



UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA  
DE PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS



SINARA QUELI WELTER NARDI

**IMOBILIZAÇÃO DE FONTES DE NITROGÊNIO EM GRÂNULOS DE  
PVA E ALGINATO DE SÓDIO E ESTUDO DA INFLUÊNCIA DE  
CICLOS DE CONGELAMENTO/DESCONGELAMENTO NA  
CARACTERIZAÇÃO E IMOBILIZAÇÃO DE NITROGÊNIO**

Dissertação de Mestrado

Pato Branco, 2014

SINARA QUELI WELTER NARDI

**IMOBILIZAÇÃO DE FONTES DE NITROGÊNIO EM GRÂNULOS DE  
PVA E ALGINATO DE SÓDIO E ESTUDO DA INFLUÊNCIA DE  
CICLOS DE CONGELAMENTO/DESCONGELAMENTO NA  
CARACTERIZAÇÃO E IMOBILIZAÇÃO DE NITROGÊNIO**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Universidade Tecnológica Federal do Paraná como requisito parcial para obtenção do título de “Mestre em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos” - Área do conhecimento: Química de Materiais.

Professora Orientadora: Dr.<sup>a</sup> Cristiane Regina Budziak Parabocz.

Pato Branco, 2014

N223i Nardi, Sinara Queli Welter.  
Imobilização de fontes de nitrogênio em grânulos de PVA e alginato de sódio e estudo da influência de ciclos de congelamento/descongelamento na caracterização e imobilização de nitrogênio / Sinara Queli Welter Nardi. - 2014.  
116 f. : il. ; 30 cm.

Orientador: Profa. Dra. Cristiane Regina Budziak Parabocz  
Dissertação (Mestrado) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. Pato Branco, PR, 2014.  
Bibliografia: f. 109 – 112.

1. Alginato de sódio. 2. Ureia. 3. Imobilização de nitrogênio. I. Parabocz, Cristiane Regina Budziaki, orient. II. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. III. Título.

CDD (22. ed.) 660.281

Ficha Catalográfica elaborada por  
Suélem Belmudes Cardoso CRB9/1630  
Biblioteca da UTFPR Campus Pato Branco



**TERMO DE APROVAÇÃO Nº 19**

**Título da Dissertação**

**IMOBILIZAÇÃO DE FONTES DE NITROGÊNIO EM GRÂNDULOS DE PVA E ALGINATO DE SÓDIO E ESTUDO DA INFLUÊNCIA DE CICLOS DE CONGELAMENTO/DESCONGELAMENTO NA CARACTERIZAÇÃO E IMOBILIZAÇÃO DE NITROGÊNIO**

**Autora**

**SINARA QUELI WELTER NARDI**

Esta dissertação foi apresentada às 9 horas do dia 29 de outubro de 2014, como requisito parcial para a obtenção do título de MESTRE EM TECNOLOGIA DE PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS – Linha de pesquisa em Química de Materiais – no Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. A autora foi arguida pela Banca Examinadora abaixo assinada, a qual, após deliberação, considerou o trabalho aprovado.

Prof.<sup>a</sup>. Dra. Cristiane Regina Budziak Parabocz - UTFPR  
Presidente

Prof. Dr. Leandro Zatta - UTFPR  
Examinador

Prof. Dr. Alessandro Francisco Martins – UTFPR  
Examinador

Visto da Coordenação

Prof.<sup>a</sup> Dra. Raquel Dalla Costa da Rocha  
Coordenadora do PPGTP

**O Termo de Aprovação assinado encontra-se na Coordenação do PPGTP**

À minha mãe Hedi Rhoden Welter, que apoiou e incentivou a realização deste sonho.

À memória de meu pai, Arlindo Zeno Welter, pelo exemplo de vida.

À Cleidimar Nardi, pelo companheirismo, carinho e compreensão.

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus, que me deu saúde, determinação e força para a concretização de mais este sonho, e que, sem dúvidas, é o maior mestre que alguém pode ter.

A minha família, pelo amor e confiança depositados em mim. Mãe, seu carinho e cuidado me deram forças para continuar a trilhar este caminho.

A UTFPR Câmpus Pato Branco, por toda sua infraestrutura e apoio às atividades de pesquisa.

A minha orientadora Prof. Dra. Cristiane Regina Budziak Parabocz, por ter orientado e corrigido este trabalho. Agradeço suas palavras de incentivo, sua confiança, seus conselhos e sua amizade.

A banca examinadora, Prof. Dr. Alessandro Francisco Martins e Prof. Dr. Leandro Zatta, por suas indispensáveis contribuições.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, Capes, pela bolsa de estudos concedida.

A equipe da Central de Análises e dos Laboratórios de Química da UTFPR, pelo fornecimento de espaço, equipamentos, materiais e auxílio necessário para a conclusão da etapa experimental.

Ao Laboratório de Qualidade Agroindustrial (LAQUA), em especial a Roberta Roncatti, pela sua ajuda e amizade indispensáveis.

A Universidade Estadual do Centro-Oeste, em Guarapuava – PR, e ao professor Dr. Fauze Jaco Anaissi pela contribuição nas análises de Raios X.

A todos os professores do Curso de Química e do Programa de Pós-graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, em especial aos professores Dr.

Mario A. A. da Cunha, Dr. Vanderlei A. Lima, Dra. Elídia A. V. Ferri, Dra. Patricia Teixeira Marques, Dra. Sirlei Dias Teixeira e Dra. Raquel D. C. Rocha, que com seus conhecimentos e experiências contribuíram grandiosamente para a conclusão deste trabalho.

A todos os meus colegas de pós-graduação, que estiveram comigo em sala de aula e laboratório, dividindo alegrias, sofrimentos e dificuldades. Quero que saibam que foram indispensáveis nesta caminhada, e desejo a vocês todos, muito sucesso.

Aos meus colegas de trabalho da Coordenação de Estação Experimental da UTFPR Câmpus Francisco Beltrão, pela compreensão e paciência na reta final deste trabalho.

Ao meu esposo Cleidimar Nardi. Não há palavras que possam agradecer tudo o que fizeste por mim. Me deste seu carinho, amor, incentivo, compreensão, paciência... Deste ouvidos aos meus delírios e lamentações. Festejou comigo os momentos felizes e me deste teu ombro nos momentos tristes. Enfim, estive comigo em todos os momentos que precisei, e se hoje cheguei até aqui, o mérito também é seu.

Por último e não menos importante, agradeço a todas as pessoas que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho, e que me ofertaram sua ajuda nos momentos que precisei. Que Deus abençoe a todos. Muito obrigada!

*“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

NARDI, Sinara Q. Welter. Imobilização de fontes de nitrogênio em grânulos de PVA e alginato de sódio e estudo da influência de ciclos de congelamento/descongelamento na caracterização e imobilização de nitrogênio. 2014. 116 f. Dissertação de Mestrado (Área de concentração: Química de Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, 2014.

Neste trabalho foram imobilizadas duas fontes de nitrogênio (ureia e caulinita intercalada com ureia) em matriz polimérica de PVA e alginato de sódio na proporção de 3:1, utilizando a metodologia de gotejamento em solução de  $\text{CaCl}_2$ . Os grânulos foram submetidos ao congelamento e posterior descongelamento com o intuito de melhorar a estrutura e resistência térmica da matriz polimérica. Os grânulos foram analisados quanto a eliminação de água com o aumento dos ciclos de congelamento/descongelamento (CC/D), e caracterizados através de CHN, MEV, IVTF, DRX, TGA e DTG. Os grânulos que apresentaram as melhores formulações foram os de PVA+AS+U (PVA+alginato de sódio+ureia), pois apresentam eficiência de imobilização próximas as dos grânulos de PVA+AS+CI (PVA+alginato de sódio+caulinita intercalada com ureia), mas com maior estabilidade térmica, cerca de 200 °C. Os grânulos ainda foram submetidos à testes de lixiviação para verificar a eliminação de nitrogênio, mas sem resultados conclusivos de detecção pelo método Kjeldahl.

**Palavras-chave:** PVA. Alginato de sódio. Ureia. Imobilização de nitrogênio. Ciclos de congelamento/descongelamento.

## ABSTRACT

NARDI, Sinara Q. Welter. Immobilization of nitrogen sources into granules of PVA and sodium alginate and studying the influence of cycles of freeze / thaw characterization and immobilization of nitrogen. 2014. 116 f. Dissertação de Mestrado (Área de concentração: Química de Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, 2014.

In this work two nitrogen sources (urea and urea intercalated kaolinite) were immobilized in the PVA polymer matrix and sodium alginate in the ratio of 3:1, using the drip methodology in  $\text{CaCl}_2$ . The granules were subjected to freezing and subsequent thawing in order to improve the structure and thermal resistance of the polymer matrix. The granules were analyzed for water removal with the increase of cycles of freeze/thaw (CC/D), and characterized by CHN, SEM, FTIR, XRD, TG and DTG. The granules that showed the best formulations were those of PVA+AS+U (PVA+sodium alginate+urea), because they present efficiency of immobilization near the granules PVA+AS+CI (PVA+sodium alginate+kaolinite intercalated with urea), but with greater thermal stability, about 200 °C. The granules were further subjected to leaching tests to verify the elimination of nitrogen, but no conclusive results of detection by the Kjeldahl method.

**Keywords:** PVA. Sodium Alginate. Urea. Immobilization of nitrogen. Cycles of freeze/thawing.

## LISTA DE SIGLAS

ANOVA	Análise de Variância
AS	Alginato de sódio
C	Caulinita
CC/D	Ciclos de congelamento/descongelamento
CHN	Análise Elementar (determinação de carbono, hidrogênio e nitrogênio)
CI	Caulinita Intercalada
DMSO	Dimetilsulfóxido
DRX	Difratometria de Raios-X
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
DTG	Termogravimetria Diferencial
FLL	Fertilizantes de liberação lenta
FLLN	Fertilizantes de liberação lenta de nitrogênio
IR	Índice de reação
IVTF	Infravermelho com Transformada de Fourier
LAQUA	Laboratório de Qualidade Agroindustrial
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
NPK	Fertilizantes de nitrogênio, fósforo e potássio
PVA	Álcool polivinílico
PVA+AS	Grânulos de álcool polivinílico e alginato de sódio
PVA+AS+C	Grânulos de álcool polivinílico, alginato de sódio e caulinita
PVA+AS+CI	Grânulos de álcool polivinílico, alginato de sódio e caulinita intercalada com ureia
PVA+AS+U	Grânulos de álcool polivinílico, alginato de sódio e ureia
RPE	Ressonância Paramagnética Eletrônica
RSA	Resinas superabsorventes
TGA	Análise Termogravimétrica
U	Ureia
UFLMP	Microfases de líquido descongelado
UTFPR	Universidade Tecnológica Federal do Paraná

## LISTA DE SÍMBOLOS

$\text{Ca}^{2+}$	Íon cálcio
$[\text{Si}_4]\text{Al}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$	Fórmula molecular da caulinita
$\text{Al}(\text{OH})_3$	Fórmula molecular da gibbsita
OH	Hidroxila
Al	Alumínio
O	Oxigênio
Si	Silício
Å	Angstrom
$\text{Fe}^{3+}$	Íon ferro (III)
$\text{Al}^{3+}$	Íon alumínio
$\text{mol.L}^{-1}$	Unidade de concentração molar
nm	Unidade de medida de comprimento nanômetro
$^{\circ}\text{C}$	Unidade de medida de temperatura graus Celsius
$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	Fórmula molecular da ureia
$\text{H}_2\text{O}$	Fórmula molecular da água
$\text{NH}_3$	Fórmula molecular da amônia
$\text{CO}_2$	Fórmula molecular do dióxido de carbono
g	Unidade de medida de massa grama
L	Unidade de medida de volume litro
$\text{NH}_4^+$	Íon amônio
$\text{cm}^2$	Unidade de medida de área centímetro quadrado
$\text{PO}_4^{3-}$	Íon fosfato
$\text{KH}_2\text{PO}_4$	Fórmula molecular do hidrogenofosfato de potássio
$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	Fórmula molecular do di-hidrogenofosfato de amônio
rpm	Rotações por minuto
$\text{cm}^{-1}$	Unidade de medida de frequência
$\text{CaCl}_2$	Cloreto de cálcio
$\text{H}_2$	Gás hidrogênio
$\text{Cl}_2$	Gás cloro
mm	Unidade de medida de comprimento milímetro

$C^{13}H^{10}Cl^2NCOO^-Na^+$	Fórmula molecular do diclofenaco de sódio
$g.mol^{-1}$	Unidade de massa molar grama por mol
mL	Unidade de medida de volume mililitro
KBr	Fórmula molecular do brometo de potássio
$H_2SO_4$	Fórmula molecular do ácido sulfúrico
$SO_2$	Fórmula molecular do dióxido de enxofre
$(NH_4)_2SO_4$	Fórmula molecular do sulfato de amônio
NaOH	Fórmula molecular do hidróxido de sódio
$NH_4OH$	Fórmula molecular do hidróxido de amônio
$Na_2SO_4$	Fórmula molecular do sulfato de sódio
$H_3BO_3$	Fórmula molecular do ácido bórico
$NH_4H_2BO_3$	Fórmula molecular do borato de amônio
mg	Unidade de medida de massa miligrama
HCl	Fórmula molecular do ácido clorídrico
$^{\circ}C.min^{-1}$	Taxa de aquecimento graus Celsius por minuto
$mL.min^{-1}$	Fluxo de ar mililitros por minuto
$CuK\alpha$	Radiação utilizada em Difractometria de RaiosX
$2\theta$	Ângulo de incidência da radiação na Difractometria de RaiosX
$N_2$	Fórmula molecular do gás nitrogênio
kV	Unidade de medida de tensão quilovolt

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Proporção de reagentes utilizados para o preparo dos grânulos .....	56
Tabela 2 - Porcentagem média da massa inicial dos grânulos após os CC/D e secagem em estufa .....	58
Tabela 3 - Porcentagem média da massa inicial de grânulos sem CC/D após secagem em estufa .....	64
Tabela 4 - Porcentagem de carbono, hidrogênio e nitrogênio das quatro formulações de grânulos, determinadas por Análise Elementar.....	66
Tabela 5 - Porcentagem de nitrogênio teórico, porcentagem de nitrogênio real e eficiência de imobilização dos grânulos de PVA+AS+U e PVA+AS+CI .....	67
Tabela 6 - Massa utilizada para análise Kjeldahl, volume de HCl 0,01 mol.L <sup>-1</sup> gasto na titulação, porcentagem de nitrogênio e nitrogênio médio das réplicas determinados pela análise.....	70
Tabela 7 – Resultados da Análise Termogravimétrica (TGA) e Termogravimetria Derivada (DTG) das amostras de caulinita, ureia e caulinita intercalada com ureia .	90
Tabela 8 - Resultados da Análise Termogravimétrica (TGA) e Termogravimetria Derivada (DTG) das amostras de PVA e AS.....	93
Tabela 9 - Resultados da Análise Termogravimétrica (TGA) e Termogravimetria Derivada (DTG) das amostras de grânulos de PVA+AS sem CC/D, com 2 e 4 CC/D .....	95
Tabela 10 - Resultados da Análise Termogravimétrica (TGA) e Termogravimetria Derivada (DTG) das amostras de grânulos de PVA+AS+C sem CC/D, com 2 e 4 CC/D.....	97
Tabela 11 - Resultados da Análise Termogravimétrica (TGA) e Termogravimetria Derivada (DTG) das amostras de grânulos de PVA+AS+CI sem CC/D, com 2 e 4 CC/D.....	99
Tabela 12 - Resultados da Análise Termogravimétrica (TGA) e Termogravimetria Derivada (DTG) das amostras de grânulos de PVA+AS+U sem CC/D, com 2 e 4 CC/D.....	102
Tabela 13 - Análise de Variância dos dados de perda de massa no primeiro ciclo de congelamento/descongelamento, considerando a interação entre o tipo de grânulo e o número de ciclos .....	115

Tabela 14 - Coeficiente de variação calculado pelo Programa R indicando o nível de reprodutibilidade de cada tipo de grânulo, para a perda de massa no primeiro ciclo de congelamento/descongelamento.....	115
Tabela 15 - Análise de Variância dos dados de perda de massa no segundo ciclo de congelamento/descongelamento, considerando a interação entre o tipo de grânulo e o número de ciclos .....	115
Tabela 16 - Coeficiente de variação calculado pelo Programa R indicando o nível de reprodutibilidade de cada tipo de grânulo, para a perda de massa no segundo ciclo de congelamento/descongelamento.....	116
Tabela 17 - Análise de Variância dos dados de perda de massa no terceiro ciclo de congelamento/descongelamento.....	116
Tabela 18 - Coeficiente de variação calculado pelo Programa R indicando o nível de reprodutibilidade de cada tipo de grânulo, para a perda de massa no terceiro ciclo de congelamento/descongelamento.....	116
Tabela 19 - Análise de Variância dos dados de perda de massa no quarto ciclo de congelamento/descongelamento.....	116
Tabela 20 - Coeficiente de variação calculado pelo Programa R indicando o nível de reprodutibilidade de cada tipo de grânulo, para a perda de massa no quarto ciclo de congelamento/descongelamento.....	117
Tabela 21 - Análise de Variância dos dados de perda de massa no processo de secagem em estufa, considerando a interação entre o tipo de grânulo e o número de ciclos .....	117
Tabela 22 - Coeficiente de variação calculado pelo Programa R indicando o nível de reprodutibilidade de cada tipo de grânulo, para a perda de massa no processo de secagem em estufa .....	117
Tabela 23 - Análise de Variância dos dados de perda de massa no processo de secagem em estufa dos grânulos sem congelamento/descongelamento .....	117
Tabela 24 - Coeficiente de variação calculado pelo Programa R indicando o nível de reprodutibilidade de cada tipo de grânulo, para a perda de massa no processo de secagem em estufa dos grânulos sem congelamento/descongelamento .....	118

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - (a) estrutura de uma lâmina de gibbsita, (b) estrutura de uma lâmina de sílica, (c) o processo de montagem da estrutura ideal da caulinita, (d) e estrutura final de uma lamela de caulinita. ....	25
Figura 2 - Estrutura das moléculas hóspedes acetato de potássio, ureia e N-metilformamida utilizadas na intercalação de caulinita.....	28
Figura 3 - Modelo da estrutura de caulinita intercalada com ureia. Vista lateral de uma camada.....	29
Figura 4 - Representação esquemática da obtenção industrial do álcool polivinílico. ....	34
Figura 5 - Estrutura dos blocos homopoliméricos M- e G- e dos blocos heteropoliméricos MG-, que constituem a molécula de alginato. Em (a) tem-se uma sequência M—M; em (b) uma sequência G—G e em (c) uma sequência M—G—M. ....	35
Figura 6 - 1) macromoléculas em solução; 2) solvente; 3) solutos de baixo peso molecular; 4) policristais de solvente congelados; 5) microfase líquida descongelada; 6) estrutura polimérica do criogel; 7) macroporos; 8) solvente.....	37
Figura 7 - Esquema para o gotejamento da solução de PVA+AS em solução de $\text{CaCl}_2$ .....	42
Figura 8 - Esquema da formação do gel de alginato de cálcio.....	43
Figura 9 - Representação esquemática da (a) gelificação do AS; (b) gelificação do AS na presença de PVA; (c) gelificação do AS na presença de PVA juntamente com ciclos de congelamento/descongelamento.....	44
Figura 10 - Destilador micro-Kjeldahl .....	49
Figura 11 - Difractogramas de Raios X das amostras de (a) ureia, (b) caulinita e (c) caulinita intercalada com ureia .....	52
Figura 12 - Espectros de Infravermelho de amostras de (a) caulinita, (b) caulinita intercalada e (c) ureia.....	54
Figura 13 - Solução de PVA e alginato de sódio 3:1 .....	55
Figura 14 - Solução de PVA+alginato de sódio+caulinita intercalada 3:1:0,48 .....	56
Figura 15 - Grânulos úmidos de (a) PVA+AS, (b) PVA+AS+U, (c) PVA+AS+C e (d) PVA+AS+Cl.....	57



Figura 16 - Porcentagens médias da massa inicial dos grânulos após o primeiro CC/D, desvio padrão e teste Tukey (letras diferentes diferem e letras iguais não diferem significativamente ao nível de significância de 5%).....	59
Figura 17 - Porcentagens médias da massa inicial dos grânulos após o segundo CC/D, desvio padrão e teste Tukey (letras diferentes diferem e letras iguais não diferem significativamente ao nível de significância de 5%).....	60
Figura 18 - Porcentagens médias da massa inicial dos grânulos após o terceiro CC/D, desvio padrão e teste Tukey (letras diferentes diferem e letras iguais não diferem significativamente ao nível de significância de 5%).....	61
Figura 19 - Porcentagens médias da massa inicial dos grânulos após o quarto CC/D, desvio padrão e teste Tukey (letras diferentes diferem e letras iguais não diferem significativamente ao nível de significância de 5%).....	61
Figura 20 - Porcentagens médias da massa inicial dos grânulos após a secagem em estufa, desvio padrão e teste Tukey (letras diferentes diferem e letras iguais não diferem significativamente ao nível de significância de 5%).....	62
Figura 21 - Grânulos de (a) PVA+AS, (b) PVA+AS+U, (c) PVA+AS+C e (d) PVA+AS+CI com 2 CC/D após secagem em estufa .....	63
Figura 22 - Porcentagens médias da massa inicial dos grânulos após a secagem em estufa, desvio padrão e teste Tukey (letras diferentes diferem e letras iguais não diferem significativamente ao nível de significância de 5%).....	64
Figura 23 - Grânulos de (a) PVA+AS, (b) PVA+AS+U, (c) PVA+AS+C e (d) PVA+AS+CI sem CC/D, após secagem em estufa .....	65
Figura 24 - Coloração roxa da solução indicadora ácido bórico no destilador micro-Kjeldahl.....	69
Figura 25 - Micrografias de grânulos de PVA+AS (a) e (b) sem CC/D, (c) e (d) com 4 CC/D.....	71
Figura 26 - Micrografias de grânulos de PVA+AS+U (a) e (b) sem CC/D, (c) e (d) com 2 CC/D, (e) e (f) com 4 CC/D.....	72
Figura 27 – Micrografias de grânulos de PVA+AS+C (a) e (b) sem CC/D, (c) e (d) com 2 CC/D, (e) e (f) com 4 CC/D.....	73
Figura 28 – Micrografias de grânulos de PVA+AS+CI (a) e (b) sem CC/D, (c) e (d) com 2 CC/D, (e) e (f) com 4 CC/D.....	74
Figura 29 - Espectros de Infravermelho de amostras de (a) PVA e (b) alginato de sódio.....	76

Figura 30 - Espectros de Infravermelho de grânulos de PVA+AS (a) sem CC/D, (b) 2 CC/D e (c) 4 CC/D.....	77
Figura 31 - Espectro de Infravermelho de grânulos de PVA+AS+U (a) com 4 CC/D, (b) 2 CC/D e (c) sem CC/D.....	78
Figura 32 - Espectro de Infravermelho de grânulos de PVA+AS+C (a) sem CC/D, (b) com 2 (c) com 4 CC/D .....	80
Figura 33 - Espectro de Infravermelho de grânulos de PVA+AS+Cl (a) com 4 CC/D, (b) com 2 CC/D (c) sem CC/D .....	81
Figura 34 - Difratoograma de Raios X de amostras de (a) alginato de sódio e (b) PVA .....	82
Figura 35 - Difratoogramas de Raios X de amostras de grânulos de PVA+AS (a) com 4 CC/D, (b) com 2 CC/D e (c) sem CC/D .....	83
Figura 36 - Difratoogramas de Raios X de amostras de grânulos de PVA+AS+C (a) com 4 CC/D, (b) com 2 CC/D e (c) sem CC/D .....	84
Figura 37 - Difratoogramas de Raios X de amostras de grânulos de PVA+AS+Cl (a) com 4 CC/D, (b) com 2 CC/D e (c) sem CC/D .....	85
Figura 38 - Difratoogramas de Raios X de amostras de grânulos de PVA+AS+U (a) com 4 CC/D, (b) com 2 CC/D e (c) sem CC/D .....	86
Figura 39 - Curvas de TGA (verde) e DTG (azul) de amostras de (a) caulinita, (b) ureia e (c) caulinita intercalada com ureia.....	89
Figura 40 - Curvas de TGA (verde) e DTG (azul) de amostras de (a) PVA e (b) alginato de sódio .....	91
Figura 41 - Curvas de TGA (verde) e DTG (azul) de amostras de grânulos de PVA+AS (a) sem CC/D, (b) 2 CC/D e (c) 4 CC/D.....	94
Figura 42 - Curvas de TGA (verde) e DTG (azul) de amostras de grânulos de PVA+AS+C (a) sem CC/D, (b) 2 CC/D e (c) 4 CC/D.....	96
Figura 43 - Curvas de TGA (verde) e DTG (azul) de amostras de grânulos de PVA+AS+Cl (a) sem CC/D, (b) 2 CC/D e (c) 4 CC/D.....	98
Figura 44 - Curvas de TGA (verde) e DTG (azul) de amostras de grânulos de PVA+AS+U (a) sem CC/D, (b) 2 CC/D e (c) 4 CC/D.....	101
Figura 45 - Espectro de Infravermelho de grânulos de PVA+AS+U com 2 CC/D (a) lixiviados por 30 minutos, (b) lixiviados por 15 minutos e (c) sem lixiviação .....	103
Figura 46 - Espectro de Infravermelho de grânulos de PVA+AS+U com 4 CC/D (a) lixiviados por 30 minutos, (b) lixiviados por 15 minutos e (c) sem lixiviação .....	104

Figura 47 - Espectro de Infravermelho de grânulos de PVA+AS+Cl com 2 CC/D (a) lixiviados por 30 minutos, (b) lixiviados por 15 minutos e (c) sem lixiviação .....	105
Figura 48 - Espectro de Infravermelho de grânulos de PVA+AS+Cl com 4 CC/D (a) lixiviados por 30 minutos, (b) lixiviados por 15 minutos e (c) sem lixiviação .....	106

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>22</b>
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	<b>24</b>
2.1 OBJETIVO GERAL.....	24
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	24
<b>3 REFERENCIAL TEÓRICO</b> .....	<b>25</b>
3.1 ESTRUTURA DA CAULINITA.....	25
3.2 INTERCALAÇÃO DA CAULINITA.....	26
3.3 FERTILIZANTES DE LIBERAÇÃO LENTA .....	30
3.4 IMOBILIZAÇÃO EM SUPORTES DE PVA E ALGINATO DE SÓDIO .....	33
3.5 CRIOGEL .....	36
3.6 TÉCNICAS DE ANÁLISE E CARACTERIZAÇÃO.....	38
3.6.1 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier por Transmitância (IVTF).....	38
3.6.2 Análise Termogravimétrica (TGA) e Termogravimetria Derivada (DTG).....	39
3.6.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	39
3.6.4 Difractometria de Raios X (DRX).....	40
<b>4 MÉTODOS</b> .....	<b>41</b>
4.1 METODOLOGIA.....	41
4.1.1 Intercalação de ureia em caulinita.....	41
4.1.2 Obtenção de grânulos de PVA+AS .....	41
4.1.3 Obtenção de grânulos de PVA+AS contendo caulinita intercalada com ureia (PVA+AS+CI) .....	45
4.1.4 Obtenção dos grânulos de PVA+AS contendo caulinita (PVA+AS+C).....	45
4.1.5 Obtenção dos grânulos de PVA+AS contendo ureia (PVA+AS+U).....	45
4.1.6 Ensaios de lixiviação .....	46
4.2 TÉCNICAS DE ANÁLISE E CARACTERIZAÇÃO.....	46
4.2.1 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier por Transmitância (IVTF).....	46
4.2.2 Determinação de nitrogênio por Kjeldahl.....	47
4.2.2.1 Digestão da amostra.....	47
4.2.2.2 Determinação de nitrogênio.....	48
4.2.3 Análise Termogravimétrica (TGA) e Termogravimetria Derivada (DTG).....	50
4.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	50

4.2.5 Difractometria de Raios X (DRX).....	50
4.2.6 Análise Elementar (CHN) .....	51
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>52</b>
5.1 INTERCALAÇÃO DE UREIA EM CAULINITA.....	52
5.2 OBTENÇÃO DOS GRÂNULOS .....	55
5.3 DETERMINAÇÃO DE NITROGÊNIO DOS GRÂNULOS .....	66
5.3.1 Análise Elementar (CHN) .....	66
5.3.2 Método Clássico de Kjeldahl .....	68
5.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	70
5.5 ANÁLISES DE ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER POR TRANSMITÂNCIA (IVTF) .....	75
5.6 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX).....	82
5.7 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA) E TERMOGRAVIMETRIA DERIVADA (DTG) .....	87
5.8 TESTES DE LIXIVIAÇÃO.....	103
<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>108</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>111</b>
<b>ANEXO 1 – TABELAS DE ANÁLISE DE VARIÂNCIA (ANOVA) E COEFICIENTE DE VARIAÇÃO .....</b>	<b>115</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O nitrogênio é um dos principais nutrientes necessários para o desenvolvimento das plantas. No entanto, em muitas situações o solo não é capaz de atender toda a demanda de nitrogênio. Isso gera a necessidade da aplicação de fertilizantes nitrogenados.

Os fertilizantes nitrogenados podem sofrer degradação pela lixiviação decorrente das chuvas, e também pela alta temperatura do solo em dias quentes. Um dos fertilizantes nitrogenados mais utilizados na agricultura é a ureia. Entretanto, a ureia é altamente solúvel em água, de forma que pela ação da chuva o composto é lixiviado, ocorrendo a redução da eficiência do fertilizante.

Outro fator que pode gerar perdas deste fertilizante é a exposição ao calor excessivo do solo pela ação dos raios solares, juntamente com a umidade. A ureia se decompõe mesmo à temperatura ambiente, principalmente em atmosfera úmida, liberando amônia e dióxido de carbono. Esta reação inviabiliza o uso de ureia.

Neste contexto, o desenvolvimento de fertilizantes nitrogenados mais resistentes à lixiviação e a ação do calor, são importantes para o uso na agricultura. Estes materiais são conhecidos como fertilizantes de liberação lenta de nitrogênio (FLLN). Podem ser obtidos através da intercalação de moléculas nitrogenadas em compostos lamelares, tais como a caulinita, e o revestimento deste material com polímeros biodegradáveis. Este processo tende a minimizar a lixiviação do fertilizante.

Vários estudos vêm sendo feitos para a utilização de matrizes poliméricas na imobilização de diversos materiais. Dois dos polímeros mais utilizados em imobilização são o álcool polivinílico (PVA) e o alginato de sódio (AS) devido ao fato de apresentarem propriedade de biodegradabilidade e baixa toxicidade. Em conjunto e com a utilização de agentes reticulantes, estes polímeros podem formar estrutura para o aprisionamento de substâncias, com boas propriedades mecânicas e térmicas devido a interações ligações de hidrogênio. Outro fator a contribuir para o melhoramento da estrutura, é a utilização de ciclos de congelamento/descongelamento (CC/D) da matriz polimérica, que proporciona a eliminação de água e aproximação das cadeias, facilitando as interações entre elas.

Com o intuito de obter um material polimérico nitrogenado, resistente a lixiviação e a altas temperaturas, propõe-se a imobilização de ureia pura e caulinita intercalada com ureia, em matriz polimérica de PVA e alginato de sódio reticulada com íons  $\text{Ca}^{2+}$  e o estudo envolvendo ciclos de congelamento/descongelamento.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Obter uma matriz polimérica (PVA+AS), com fontes de nitrogênio imobilizadas, que apresente resistência à lixiviação e a temperaturas elevadas.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Realizar a intercalação da ureia em caulinita;
- Preparar e caracterizar grânulos do material polimérico (PVA+AS na razão 3:1);
- Preparar e caracterizar grânulos do material polimérico com caulinita pura;
- Preparar e caracterizar grânulos do material polimérico com caulinita intercalada com ureia;
- Preparar e caracterizar grânulos do material polimérico com ureia pura;
- Verificar a influência de ciclos de congelamento/descongelamento (CC/D) do material polimérico nas características morfológicas e térmicas;
- Realizar ensaios de lixiviação do material;
- Realizar a caracterização do material final.



### 3 REFERENCIAL TEÓRICO

#### 3.1 ESTRUTURA DA CAULINITA

A caulinita é um argilomineral extremamente abundante no Brasil, com fórmula mínima  $[\text{Si}_4]\text{Al}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$  (BUDZIAK-FUKAMACHI et al., 2007) e, comumente, é o principal mineral da fração da argila (MELO et al., 2009).

A caulinita é um composto lamelar, ou seja, formado por camadas, também denominadas lamelas. A formação da caulinita é resultante do empilhamento de lamelas ao longo da direção perpendicular às mesmas. Cada lamela é formada pela união de uma lâmina ou folha, de gibbsita ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) com uma lâmina de sílica. A lâmina de gibbsita é formada pela união de arestas e vértices dos octaedros de Al ao centro, com grupamentos OH nos vértices. Já a lâmina de sílica é formada pela união de arestas e vértices dos tetraedros de Si ao centro, com átomos de O nos vértices (MELO et al., 2009; GARDOLINSKI et al., 2003). Assim, um lado da lamela de caulinita contendo alumínio é recoberto com grupamentos hidroxila e o outro, é recoberto com átomos de oxigênio (GARDOLINSKI et al., 2001), conforme observado na Figura 1.

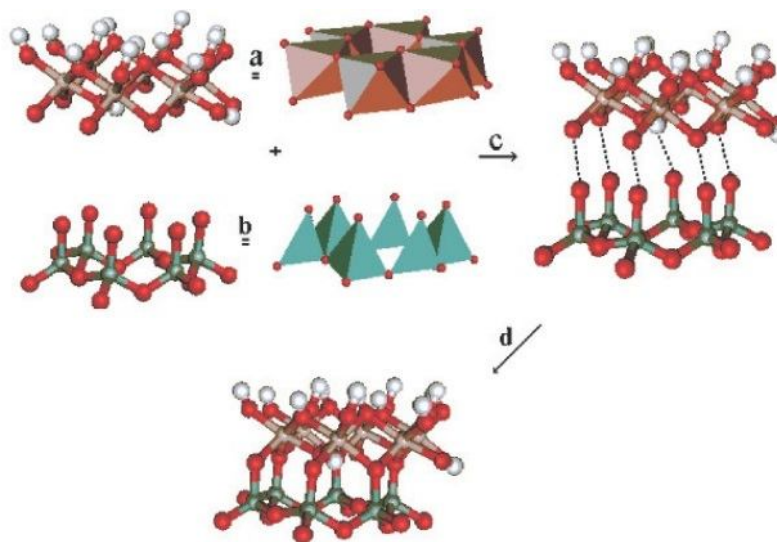


Figura 1 - (a) estrutura de uma lâmina de gibbsita, (b) estrutura de uma lâmina de sílica, (c) o processo de montagem da estrutura ideal da caulinita, (d) e estrutura final de uma lamela de caulinita.  
Fonte: GARDOLINSKI et al., 2003.

Na formação da estrutura da caulinita, grupos OH de uma camada interagem com átomos de oxigênio outra camada por meio de interações de ligações de hidrogênio. Este tipo de vínculo torna o material bem resistente, e o processo de intercalação difícil (BUDZIAK-FUKAMACHI et al., 2007; GARDOLINSKI et al., 2001).

Alguns autores encontraram para a caulinita, um espaçamento interlamelar ou distância interlamelar de 7,1 Å (ORZECOWSKI et al., 2006), 7,12 Å (ZHU et al., 2012), 7,16 Å (GARDOLINSKI et al., 2001), 7,17 Å (GARDOLINSKI et al., 2003) e 7,2 Å (MAKÓ et al., 2009; JIA et al., 2008).

A caulinita pode apresentar impurezas na sua estrutura cristalina, como íons  $Fe^{3+}$ . Este íon é a principal impureza presente na caulinita encontrada no Brasil, podendo substituir os íons  $Al^{3+}$  em posições detectáveis por Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) (BUDZIAK-FUKAMACHI et al., 2007).

### 3.2 INTERCALAÇÃO DA CAULINITA

A caulinita é um dos minerais industriais mais utilizados, devido às suas propriedades físicas e químicas, como área superficial, troca iônica, resistência térmica, entre outras (MAKÓ et al., 2009; ZHU et al., 2012), as quais podem ser alteradas por ativação mecanoquímica e intercalação. Descobriu-se que a ativação mecanoquímica da caulinita (por exemplo, moagem a seco) pode aumentar consideravelmente sua área superficial, capacidade de troca iônica na superfície, deformação estrutural e amorfização, e ainda, pode reduzir a temperatura de desidroxilação (MAKÓ et al., 2006; MAKÓ et al., 2009).

Processos de intercalação de moléculas hóspedes (espécies orgânicas e inorgânicas) no espaço interlamelar da caulinita são conhecidos há anos, mas só recentemente o interesse nesse tipo de composto tem sido renovado devido à possibilidade de utilização industrial destes materiais (BUDZIAK-FUKAMACHI et al., 2007), como por exemplo, em revestimento de papel para gerar brilho, resistência e melhor capacidade de impressão (ZHU et al., 2012).

A intercalação da caulinita com moléculas hóspedes, como a ureia, é feita basicamente por dois processos diferentes: impregnação da caulinita em solução

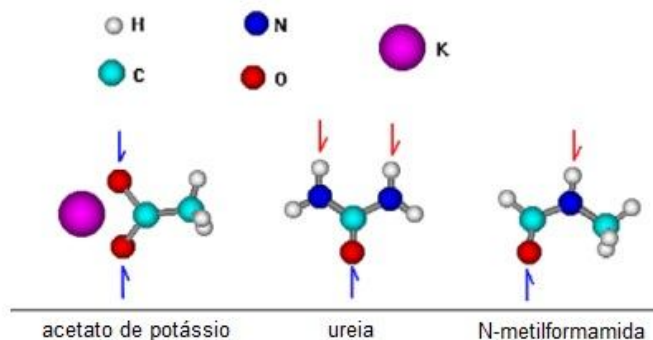
saturada de ureia por um longo tempo ou moagem mecânica da mistura de caulinita e ureia (ZHU et al., 2012).

Diversas técnicas têm sido utilizadas para intercalação de caulinita com moléculas hóspedes. Makó et al. (2009) realizaram um estudo comparativo entre dois métodos de intercalação: mecanoquímico e em solução. Para o primeiro método misturou-se caulinita e ureia, e em seguida a mistura foi moída por 1 h em moinho. Para o segundo método a caulinita foi colocada em solução de ureia  $10 \text{ mol.L}^{-1}$ , submetidas a agitação por 80 h, a caulinita foi decantada, centrifugada e seca. O autor observou que, ao contrário do método de suspensão aquosa, quase 100% da caulinita foi intercalada através do processo mecanoquímico. A intercalação por suspensão aquosa gera compostos de intercalação com defeitos estruturais menores, mas por outro lado, o processo mecanoquímico apresenta melhor rendimento e gera cristais menores.

Budziak-Fukamachi et al. (2007) e Gardolinski et al. (2001) intercalaram ureia em caulinita através de reação mecanoquímica misturando caulinita e ureia em proporção 5:1 (o que resulta em intercalação de 20% de ureia) e moendo a mistura em moinho por 7 h (BUDZIAK-FUKAMACHI et al., 2007) e 6 h (GARDOLINSKI et al., 2001). Gardolinski et al. (2001) observaram através de difratogramas de raios X, que 20% de ureia, é a quantidade máxima possível a ser intercalada em caulinita, gerando um composto com distância interplanar basal (distância entre as lamelas) de 1,076 nm, com uma expansão de 0,36 nm em relação à caulinita pura ( $d = 0,716 \text{ nm}$ ). Budziak-Fukamachi et al. (2007) concluíram que a caulinita foi totalmente intercalada por ureia e que a estabilidade térmica deste produto fica comprometida a partir de  $160 \text{ }^\circ\text{C}$ , ou seja, a partir dessa temperatura, a ureia começa a ser eliminada do interior da estrutura da caulinita.

Orzechowski et al. (2006) realizaram a intercalação da caulinita com três moléculas hóspedes: N-metilformamida, ureia e acetato de potássio. Os autores utilizaram o método de intercalação em solução no qual a caulinita foi agitada a  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  por 36 h em soluções das substâncias hóspedes, e deixada em repouso por 14 dias. Através de Difratometria de Raios X pode-se observar que, para a caulinita intercalada com acetato de potássio, a distância interbasal e a eficiência de intercalação foram de  $14,10 \text{ \AA}$  e 81%, para a intercalação com ureia obteve-se  $10,72 \text{ \AA}$  e 85% e para a N-metilformamida,  $10,67 \text{ \AA}$  e quase 100%. As razões destas

observações ficaram evidentes após comparar as estruturas das moléculas intercaladas (Figura 2).

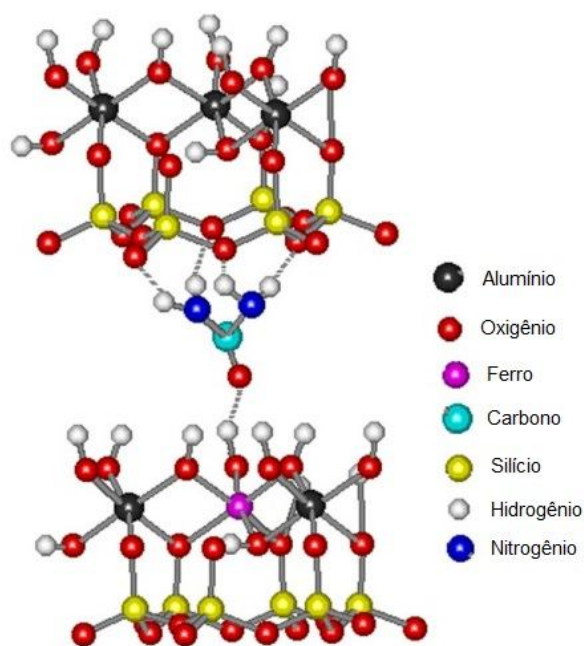


**Figura 2 - Estrutura das moléculas hóspedes acetato de potássio, ureia e N-metilformamida utilizadas na intercalação de caulinita.**

Fonte: ORZECOWSKI et al., 2006.

As moléculas podem ser intercaladas mais facilmente quando interagem por ligações de hidrogênio com a caulinita (estrutura receptora). As camadas de caulinita são constituídas por folhas de silicato, recobertas por átomos de oxigênio (sítios básicos de Brønsted - Lowry, pois são receptores de prótons), e folhas de gibbsita, recobertas de átomos de hidrogênio (sítios ácidos de Brønsted - Lowry, pois são doadores de prótons). Isto significa que as moléculas que possuem ambos os grupos doadores e receptores de prótons podem ser facilmente intercaladas. A ureia e N-metilformamida são privilegiadas, pois possuem oxigênio como receptor de prótons e NH como doador de prótons. O acetato tem apenas receptores de prótons e pode interagir por meio de ligação de hidrogênio somente com a folha de gibbsita. Isso poderia ser uma razão para o aumento da distância interlamelar e eficiência de intercalação relativamente baixa (ORZECOWSKI et al., 2006).

A Figura 3 ilustra a disposição de uma molécula de ureia intercalada em caulinita. Os átomos de hidrogênio da molécula de ureia interagem através de ligação de hidrogênio com os átomos de oxigênio que recobrem uma lamela de caulinita; e da mesma forma, o átomo de oxigênio da molécula de ureia interage através de ligação de hidrogênio com os átomos de hidrogênio das hidroxilas que recobrem a outra lamela de caulinita.



**Figura 3 - Modelo da estrutura de caulinita intercalada com ureia. Vista lateral de uma camada.**  
 Fonte: FUKAMACHI et al., 2007.

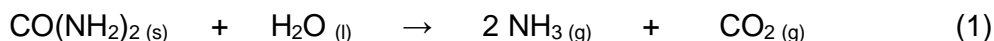
A caulinita também pode ser intercalada pelo método do deslocamento. Gardolinski et al. (2003) estudaram o processo de preparação da caulinita hidratada e a análise do seu comportamento térmico. A caulinita foi inicialmente intercalada com dimetilsulfóxido (DMSO) pela agitação de uma solução deste reagente contendo caulinita pura, durante 10 dias a 60 °C. Em seguida, a caulinita intercalada com DMSO é agitada por 24 h em solução de metanol e, posteriormente, lavada com metanol e água. As amostras foram analisadas por Difractometria de Raios X e observou-se que, para a caulinita hidratada, a distância interplanar basal foi menor do que o tamanho das moléculas de água, o que dá a entender que as mesmas podem ter ficado acomodadas na vacância hexagonal criada pela ligação dos tetraedros de silício da lamela da caulinita.

Certamente, a utilização potencial de complexos de caulinita intercalada com ureia no meio industrial depende fortemente do método de síntese, da estabilidade térmica, e da qualidade do produto final (MAKÓ et al., 2009).

### 3.3 FERTILIZANTES DE LIBERAÇÃO LENTA

O nitrogênio é um dos principais nutrientes necessário para o crescimento das plantas (XIAOYU et al., 2013; LIU et al., 2013; NI et al., 2009), sendo a ureia o fertilizante nitrogenado mais amplamente utilizado na agricultura. A ureia também é utilizada como matéria prima na produção de resinas e faz parte da composição de alimentos para bovinos e rações para animais (WANG et al., 2013).

A ureia possui ponto de fusão de 133 °C e a sua decomposição térmica, muito complexa, inicia-se em cerca de 140 °C (SCHABER et al., 2004). Quando na presença de umidade, a ureia pode sofrer hidrólise, formando amônia e dióxido de carbono (SPINELLI et al., 2013):



A ureia possui um alto teor de nitrogênio (46%), apesar disso, estima-se que apenas 30 a 50% de nitrogênio aplicado na forma de ureia é realmente aproveitado pelas plantas, conseqüentemente a lixiviação do restante deste material com as chuvas, gera conseqüencias ambientais graves, como a eutrofização de lagos e reservatórios (XIAOYU et al., 2013; HAN et al., 2009; NI et al., 2009) e toxidez para os peixes (LIU et al., 2013).

Estes inconvenientes ambientais e econômicos associados ao uso da ureia comum na agricultura, tornaram-se preocupação mundial (XIAOYU et al., 2013; CALABRIA et al., 2012). Diante deste problema muitas pesquisas vem sendo feitas com o intuito de desenvolver Fertilizantes de Liberação Lenta (FLL) para melhorar a eficiência e diminuir a frequência da aplicação do fertilizante (CALABRIA et al., 2012; HAN et al., 2009).

Uma das formas de minimizar as perdas de nitrogênio da ureia convencional é produzir ureia revestida com uma barreira portetora que irá controlar a liberação do nutriente para o solo. A ureia revestida fornece um maior tempo de liberação a uma taxa mais lenta, no entanto, é utilizada apenas em países desenvolvidos devido ao alto custo na fabricação (XIAOYU et al., 2013).

Xiaoyu et al. (2013) produziram uma ureia de liberação lenta usando bentonita e um polímero orgânico para formar uma estrutura de rede tridimensional por fusão da ureia. Os experimentos de liberação mostraram que quando 12 g de amostra são

vertidos em 1 L de água, 75% da ureia é liberada em 14 h, tempo maior do que para a ureia pura (menos de 30 minutos).

Pesquisas vêm sendo feitas para o desenvolvimento de FLL, tanto pela síntese de novos compostos com baixa solubilidade em água, através do qual a liberação de nutrientes é atingida apenas pela dissolução progressiva, quanto pelo revestimento de fertilizantes com materiais orgânicos insolúveis (CALABRIA et al., 2012; HAN et al., 2009). No último caso, a taxa de liberação de nutrientes pode ser controlada por diversos mecanismos, entre eles a difusão, fenômeno de partição, relaxamento macromolecular, entre outros; e deve ser estabelecida pelas propriedades físico-químicas do material de revestimento (CALABRIA et al., 2012). O ideal é que o material de revestimento seja proveniente de fontes renováveis para garantir a sustentabilidade e apresente baixo impacto ambiental na sua aplicação (CALABRIA et al., 2012).

Calabria et al. (2012) obtiveram misturas de proteína biodegradável de soja / poli (ácido láctico) com triacetina e fertilizantes NPK (sais de nitrogênio, fósforo e potássio) e estudaram a liberação controlada destes sais. As misturas foram processadas por fusão num misturador na presença dos fertilizantes NPK, a fim de se obter materiais compósitos com uma matriz porosa. O produto final apresentou uma liberação de íons mais lenta comparada com uma amostra pura de fertilizantes NPK, indicando o sucesso na utilização dessa matriz na produção de FLL.

Han et al. (2009) prepararam filmes de uma mistura de amido e PVA reticulados com formaldeído, para aplicação em revestimento de fertilizantes com o intuito de retardar a liberação dos mesmos. Foram investigadas a influencia da proporção de amido e PVA, a quantidade de formaldeído e as propriedades do filme. Os autores observaram que a capacidade de absorção de água, a permeabilidade à água, e a permeabilidade a íons  $\text{NH}_4^+$  dos filmes aumentaram com a adição de PVA. Isso ocorre devido ao fato de que o PVA possui maior proporção de grupos OH em relação ao amido, o que gera um aumento na polaridade e hidrofiliçidade. Ainda neste estudo, os filmes foram cortados em pequenos pedaços ( $3 \text{ cm}^2$ ) e cada amostra foi pesada e colocada num recipiente contendo solo agrícola, os quais foram expostos a condições ambientais por 50 dias. Os filmes foram degradados quando expostos ao solo.

Ni et al. (2009) estudaram o duplo revestimento de ureia com etilcelulose (revestimento interno), e com ácido poli acrílico-co-acrilamina (revestimento externo).

O objetivo deste estudo foi desenvolver um produto de liberação lenta de ureia, e alta retenção de água. As características estruturais e químicas do produto foram analisadas, bem como a sua capacidade de retenção de água e eliminação de nitrogênio. Os autores observaram que a sua capacidade de absorção de água foi de 70 vezes em relação ao seu próprio peso. Os estudos de degradação, liberação lenta e retenção de água mostraram bons resultados indicando a possível aplicação deste material como FLLN.

Liu et al. (2013) produziram resinas superabsorventes (RSA) a fim de absorver íons  $\text{NH}_4^+$  e  $\text{PO}_4^{3-}$  em excesso no solo, devido a adubação. Uma das resinas foi produzida pela copolimerização de palha de trigo, ácido acrílico e N,N'-metilenobisacrilamida, e a outra pelo mesmo processo juntamente com PVA. As RSAs apresentaram boa capacidade de absorção dos íons, sendo que a RSA contendo PVA apresentou superior absorção. Além disso, observou-se que a RSA contendo PVA pode ser utilizada como um agente de liberação controlada de fertilizantes para reduzir a liberação de nitrogênio e fósforo no processo de fertilização.

Os FLL apresentam várias vantagens em relação aos fertilizantes convencionais, tais como diminuição da lixiviação de nutrientes pela ação da chuva ou água de irrigação, fornecimento dos nutrientes de forma controlada e por um tempo prolongado, aumento da eficiência do fertilizante, menor frequência de aplicação e diminuição dos efeitos negativos associados com o excesso de nutrientes (HAN et al., 2009).

Estudos vêm sendo feitos com o intuito de utilizar caulinita intercala com substâncias hóspedes para liberação controlada de nutrientes e possível aplicação em fertilizantes de liberação controlada (SOLIHIN et al., 2011).

Solihin et al. (2011) realizaram a intercalação de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  e  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  em caulinita através de reação mecanoquímica em moinho de bolas, a fim de se obter um produto com possível aplicação como FLL. A intercalação foi feita variando a quantidade de caulinita de 25%, 50% e 75% e a velocidade de rotação entre 100 e 700 rpm. Os autores observaram que a intercalação ocorre apenas com quantidades de caulinita superiores a 50% e rotação acima de 400 rpm. Os ensaios de lixiviação para  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  apontaram que menos de 10% dos íons foram lixiviados em 24 horas, com rotação acima de 500 rpm. Já para  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ , entre 25 e 50% dos íons foram lixiviados em 24 horas, com a mesma rotação.



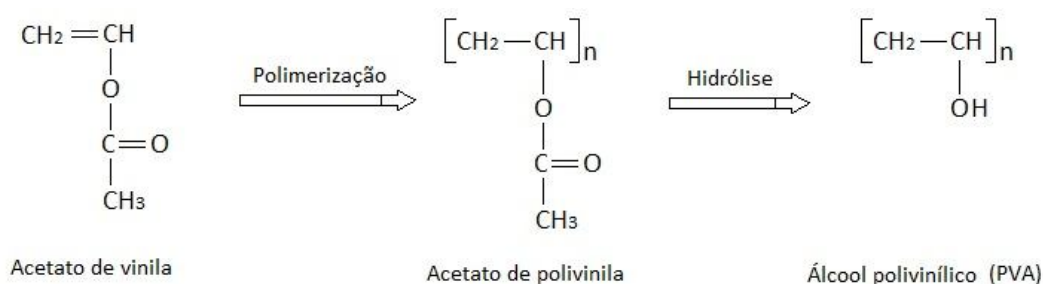
Budziak-Fukamachi et al. (2007) estudaram a intercalação de ureia em caulinita, e a estabilidade térmica do produto obtido. O estudo foi feito entre 100 e 200 °C e observou-se que o produto era estável até 150-160 °C. Já, Gardolinski et al. (2001), observaram que a eliminação total da ureia intercalada em caulinita ocorre acima de 250 °C. Estes resultados mostram que a ureia, estando intercalada no espaço interlamelar da caulinita, apresenta boa resistência a ação do calor devido as interações de ligação de hidrogênio, não sofrendo decomposição em contato com o solo quente durante o dia.

Em contrapartida, está comprovado que produtos de intercalação de ureia em caulinita são liberados rapidamente na presença de água; estudos têm sido realizados na tentativa de diminuir a velocidade de liberação da ureia (BUDZIAK-FUKAMACHI et al., 2007). Com base nestes estudos, propoe-se neste trabalho a imobilização de duas fontes de nitrogênio, ureia pura e caulinita intercalada com ureia, em matriz de PVA e alginato de sódio, com o intuito de se obter um produto para estudo de imobilização, liberação de nitrogênio e estabilidade térmica.

### 3.4 IMOBILIZAÇÃO EM SUPORTES DE PVA E ALGINATO DE SÓDIO

A utilização de polímeros para encapsulamento de diversos materiais tem sido assunto de grande interesse, nas últimas décadas. Um dos polímeros estudados é o PVA, um polímero solúvel em água, não-iônico, de baixa toxicidade e com boas propriedades de gelificação (HUA et al., 2010; ISLAM et al., 2010). É um polímero semicristalino com boa estabilidade química e térmica (ISLAM et al., 2010).

O PVA é um polímero sintético utilizado desde o início da década de 1930, em uma ampla gama de aplicações industriais, comerciais, médicas e de alimentos (DEMERLIS et al., 2003). É preparado a partir da polimerização do acetato de vinila e subsequente hidrólise parcial do acetato de polivinila, como observado na Figura 4 (RODWELL et al., 2003). As características físicas do PVA dependem do seu método de preparação a partir da hidrólise do acetato de polivinila. Pode ser classificado em dois grupos, parcialmente hidrolisado e completamente hidrolisado (DEMERLIS et al., 2003).



**Figura 4 - Representação esquemática da obtenção industrial do álcool polivinílico.**  
**Fonte: Própria.**

O PVA é um polímero que apresenta características interessantes para ser utilizado como suporte de imobilização, tais como baixo custo, baixa toxicidade, além de ser produzido em larga escala (ARIGA et al., 1994).

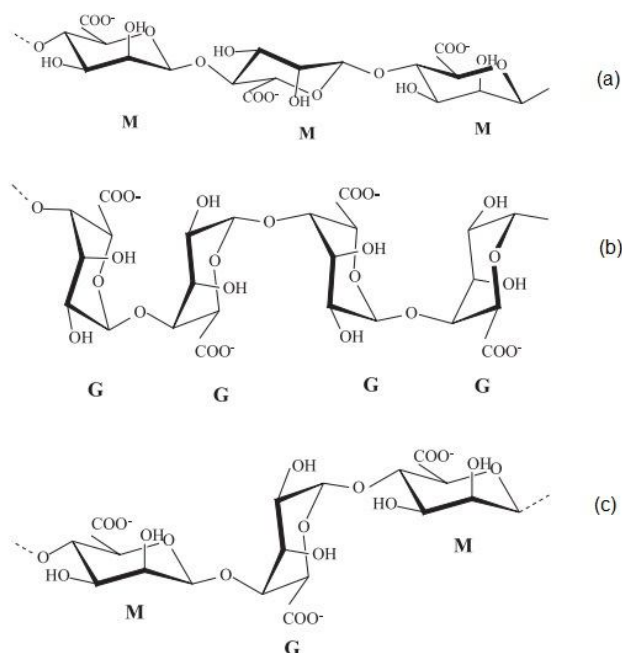
Industrialmente, o PVA é utilizado pela sua solubilidade em água e biodegradabilidade, que contribui para o seu baixo impacto ambiental. Vários microrganismos presentes em ambientes naturais ou artificiais, tais como o solo, fossas sépticas, aterros sanitários e adubos, são capazes de degradar o PVA (DEMERLIS et al., 2003).

A combinação de PVA com alginato de sódio juntamente com agente reticulante, é capaz de gerar uma melhoria na estrutura da matriz polimérica, no aprisionamento de drogas e na liberação das mesmas (HUA et al., 2010).

A utilização de polímeros em conjunto com agentes reticulantes constitui um método muito útil para a melhoria ou a modificação das propriedades físico-químicas dos materiais poliméricos. Este processo gera misturas estruturalmente diferentes, afetando as propriedades mecânicas, morfologia, permeabilidade e degradação dos polímeros iniciais, fazendo com que os mesmos interajam com forças secundárias, tais como interação de ligação de hidrogênio (ISLAM et al., 2010).

O alginato de sódio (AS) é um polímero linear polianiónico encontrado em algas castanhas. Tem sido estudado para a entrega de drogas devido a sua biodegradabilidade e baixa toxicidade (HUA et al., 2010).

A estrutura do alginato consiste de cadeias lineares de monômeros de ácido  $\beta$ -D-manurônico (M) e de ácido  $\alpha$ -L-gulurônico (G), unidos por ligações tipo (1→4) em várias proporções. Estas moléculas estão arrançadas na forma de blocos de ácidos manurônico (M) ou gulurônico (G), ligados de forma que a sequência seja alternada. O alginato é constituído por blocos homopoliméricos, M e G, e por blocos heteropoliméricos MG (Figura 5) (ISLAM et al., 2010).



**Figura 5 - Estrutura dos blocos homopoliméricos M- e G- e dos blocos heteropoliméricos MG-, que constituem a molécula de alginato. Em (a) tem-se uma seqüência M—M; em (b) uma seqüência G—G e em (c) uma seqüência M—G—M.**

**Fonte: GARCIA-CRUZ et al., 2008.**

O alginato de sódio, juntamente com íons bivalentes como  $\text{Ca}^{2+}$ , pode formar uma estrutura reticulada e, por isso, tem sido utilizado para produzir sistemas de libertação de partículas de vários fármacos, proteínas e até mesmo células. A gelificação do AS através do gotejamento em solução contendo íons  $\text{Ca}^{2+}$ , permite a formação de grânulos esféricos com forma e tamanho regulares e superfície lisa, e que podem retardar a liberação do material envolvido (HUA et al., 2010).

A utilização de PVA+AS na encapsulação de materiais tem atingido uma gama cada vez maior de aplicações, tais como imobilização de catalizadores metálicos (IDRIS et al., 2012), microrganismos (YUJIAN et al., 2007; SHINDO et al., 1990), enzimas (DAVE et al., 2006), entre outras.

Shindo et al. (1990) imobilizaram células da levedura *Saccharomyces cerevisiae* em esferas de PVA+AS por gotejamento em solução de cloreto de cálcio e estudaram sua atividade fermentativa. As esferas foram congeladas a  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  por 30 minutos e liofilizadas por 7 h. Os autores testaram concentrações de PVA de 4%, 6%, 8% e 10% para 2% de AS e observaram que a concentração que apresentou uma melhor atividade da levedura foi 8% de PVA. As esferas com concentração de

8% de PVA apresentaram uma atividade da levedura de 100%, enquanto que as esferas com 6% de PVA apresentaram atividade de 62% (SHINDO et al., 1990). Com base neste resultado, levanta-se a hipótese de que para a produção de um FLLN a concentração de 6% de PVA apresentaria um bom resultado, tendo em vista que o objetivo da intercalação de ureia em caulinita e aprisionamento em matriz de PVA+AS é proporcionar uma liberação lenta do composto nitrogenado.

Estudos mostram que a encapsulação de diclofenaco de sódio utilizando PVA+AS, a fim de se obter uma liberação lenta do medicamento, apresentou bons resultados. A proporção 3:1 de PVA+AS foi a que apresentou melhores resultados de encapsulação (98,37%) e liberação lenta (cerca de 8 horas). Quando a proporção de PVA+AS é superior a 3:1, a concentração de AS é demasiado baixa para se obter grânulos na forma esférica (HUA et al., 2010).

Outros estudos mostram a utilização de PVA+AS e ácido bórico para a imobilização de Lipase de *Candida rugosa*. Depois de imobilizada, a enzima apresentou uma estabilidade térmica dez vezes maior. Normalmente, num tratamento térmico a concentração de lipase começa a diminuir a partir de 30 °C, mas depois de revestida, começa e diminuir após 50 °C (DAVE et al., 2006).

### 3.5 CRIOGEL

Um dos novos tipos de géis poliméricos, com um considerável potencial biotecnológico é o criogel (LOZINSKY et al., 2003). Devido a sua biocompatibilidade, estrutura altamente porosa, suas boas propriedades físicas, disponibilidade e o baixo custo do agente formador de gel em questão, o criogel de PVA é de grande interesse para a medicina e para a biotecnologia, como por exemplo, imobilização de células (LOZINSKY et al., 1996). Segundo El-Hadi (2003) este tipo de gel é caracterizado pela elevada resistência mecânica e estabilidade notável ao longo de um período prolongado em meios ácidos, alcalinos e salinos.

Segundo Ariga et al. (1994), o processo de congelamento/descongelamento repetido pode aumentar a cristalinidade do polímero, possivelmente diminuindo a permeabilidade do substrato. Este processo ainda evita a utilização de agente reticulante, o qual pode causar toxicidade (HUA et al., 2010).

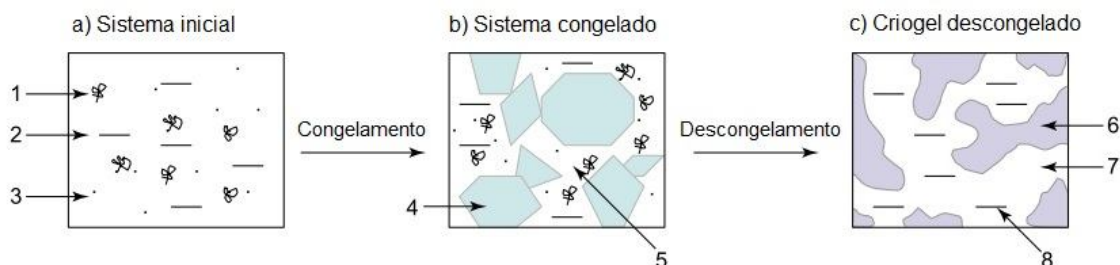
Os criogéis são formados como resultado do tratamento criogênico (congelamento, armazenamento no estado congelado por um tempo definido e descongelamento) de precursores de baixo ou alto peso molecular (LOZINSKY et al., 2003). Segundo Lozinsky et al. (1996), ciclos de congelamento/descongelamento a temperaturas de - 10 °C a - 30 °C já são suficientes para a formação do criogel.

Os criogéis assim formados são termicamente resistentes, suportando temperaturas de aproximadamente 70 °C a 80 °C, resultando na fusão do material, que submetido a novos processos de congelamento/descongelamento dá origem novamente ao criogel (LOZINSKY et al., 1996).

Para a formação de um criogel, o polímero é congelado a temperaturas abaixo do ponto de cristalização do solvente. O sistema congelado, apesar da aparência de um único bloco sólido, permanece essencialmente heterogêneo e contém as chamadas microfases de líquido descongelado (UFLMP, do inglês unfrozen liquid microphase), juntamente com os cristais do solvente congelado (LOZINSKY et al., 2003).

O polímero estará concentrado nas UFLMPs devido ao processo criogênico, isto é, ocorre a crioconcentração. Como as UFLMPs apresentam apenas uma pequena porção do volume inicial total, a concentração do polímero aumenta a formação de gel devido a alta concentração de cadeias poliméricas nesta região. Na verdade, devido à crioconcentração, a formação de gel em tais sistemas congelados procede às vezes mais rápida do que no meio líquido, quando se usa a mesma concentração de polímero (LOZINSKY et al., 2003).

Os cristais de solvente congelados funcionam como um agente de formação de poros. Quando derretidos, deixam espaços, que são os macroporos cheios com o solvente (Figura 6) (LOZINSKY et al., 2003; HATAKEYEMA et al., 2005).



**Figura 6 - 1) macromoléculas em solução; 2) solvente; 3) solutos de baixo peso molecular; 4) policristais de solvente congelados; 5) microfase líquida descongelada; 6) estrutura polimérica do criogel; 7) macroporos; 8) solvente.**

Fonte: Adaptado de LOZINSKY et al., 2003.

Com o congelamento, os cristais de solventes crescem até que eles se encontram com outros cristais e, após o descongelamento, geram-se poros interconectados. As dimensões e a forma dos poros dependem de muitos fatores, os mais importantes são a concentração de polímero e os regimes de tratamento criogênico (LOZINSKY et al., 2003).

Neste trabalho serão realizados ciclos de congelamento/descongelamento (CC/D) do material polimérico com o intuito de obter um material mais compacto e de baixa porosidade, fatores que podem contribuir com estudos futuros de liberação controlada de nitrogênio.

### 3.6 TÉCNICAS DE ANÁLISE E CARACTERIZAÇÃO

#### 3.6.1 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier por Transmitância (IVTF)

A espectroscopia no infravermelho é um tipo de espectroscopia de absorção que utiliza a região do infravermelho ( $4000$  a  $400\text{ cm}^{-1}$ ) do espectro eletromagnético (PAIVA et al., 2010; SILVERSTEIN et al., 2007).

As moléculas quando absorvem radiação do infravermelho, atingem um estado de maior energia. A energia absorvida é quantizada, ou seja, a molécula absorve apenas algumas frequências selecionadas de radiação na região do infravermelho (SILVERSTEIN et al., 2007). A radiação nessa faixa de energia corresponde as frequências vibracionais de estiramento das ligações das moléculas. Para transferir energia e produzir um sinal no espectro do infravermelho, uma ligação deve apresentar um dipolo elétrico, assim, ligações como  $\text{H}_2$  e  $\text{Cl}_2$  não absorvem radiação no infravermelho (PAIVA et al., 2010).

Para amostras sólidas, deve-se misturar a amostra, moída bem fina, com brometo de potássio em pó e comprimir a mistura sob alta pressão. Nestas condições, o brometo de potássio se funde e incorpora a amostra, formando uma pastilha que pode ser inserida no suporte do equipamento (PAIVA et al., 2010).

Um espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier apresenta maior velocidade e maior sensibilidade do que os espectrômetros convencionais. Isso porque ele pode coletar dezenas de resultados da mesma amostra e armazená-

los na memória de um computador. Quando se realiza a transformada de Fourier, a soma dos resultados guardados gera um espectro com uma razão melhor de sinal/ruído (PAIVA et al., 2010; SILVERSTEIN et al., 2007).

### **3.6.2 Análise Termogravimétrica (TGA) e Termogravimetria Derivada (DTG)**

A análise termogravimétrica (TGA) tem como base o estudo da variação de massa (perda ou ganho) de uma amostra, resultante de uma transformação física ou química, quando submetida a uma taxa controlada de aquecimento. É uma técnica muito utilizada para a caracterização do perfil térmico de degradação de diversos materiais, mostrando a estabilidade térmica dos mesmos quando submetidos a uma varredura de temperatura (MOTHÉ et al., 2009).

A Termogravimetria Derivada (DTG) nada mais é do que a derivada da curva TGA, calculadas automaticamente pelo equipamento, que gera picos no lugar dos degraus da curva TGA. Estes picos auxiliam na definição das temperaturas inicial e final de cada etapa de decomposição térmica, temperatura em que a velocidade de decomposição é máxima (pico da curva DTG), bem como o valor da massa perdida em cada etapa, pelo cálculo da área de pico (MOTHÉ et al., 2009).

### **3.6.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) é uma técnica utilizada em várias áreas de pesquisa, pois possibilita a caracterização da morfologia do material, determinação da estrutura atômica e composição química, de diferentes tipos de materiais. É utilizada para estudar a superfície de polímeros tais como plásticos, membranas, filmes e compósitos (DEDAVID et al., 2007).

“O MEV é um dos mais versáteis instrumentos disponíveis para a observação e análise de características microestruturais de objetos sólidos” (DEDAVID et al., 2007, p. 10). É muito utilizado para este fim devido ao fato de possuir alta resolução; instrumentos comerciais apresentam resolução da ordem de 2 a 5 nm, e instrumentos de pesquisa avançada possuem resoluções melhores que 1 nm (DEDAVID et al., 2007).

Dedavid et al. (2007) descrevem o princípio de funcionamento de um MEV:

“O princípio de um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) consiste em utilizar um feixe de elétrons de pequeno diâmetro para explorar a superfície da amostra, ponto a ponto, por linhas sucessivas e transmitir o sinal do detector a uma tela catódica cuja varredura está perfeitamente sincronizada com aquela do feixe incidente. Por um sistema de bobinas de deflexão, o feixe pode ser guiado de modo a varrer a superfície da amostra segundo uma malha retangular. O sinal de imagem resulta da interação do feixe incidente com a superfície da amostra” (DEDAVID et al., 2007, p. 11).

#### **3.6.4 Difractometria de Raios X (DRX)**

A Difractometria de Raios X é uma das técnicas mais importantes para a determinação estrutural de materiais. Este método permite a determinação das posições dos átomos e íons que constituem a substância, e assim permite a identificação de comprimentos de ligações, ângulos e posições relativas de átomos e íons dentro da célula unitária (SHRIVER, 2008).

Difração é a interferência que é ocasionada por um objeto (a substância analisada) no caminho de uma onda, neste caso, raios X. Os raios X são espalhados pelos elétrons dos átomos, e a facilidade com que esses átomos provocam o espalhamento, depende de quantos elétrons os átomos possuem e das suas posições na célula unitária. A medida dos ângulos de difração e das intensidades permite que se obtenham as informações estruturais (CIENFUEGOS et al., 2000; SHRIVER, 2008).



## **4 MÉTODOS**

Neste trabalho deseja-se obter grânulos de PVA+AS, com fontes de nitrogênio imobilizadas (ureia pura e caulinita intercalada com ureia), que apresente resistência à lixiviação e a temperaturas elevadas.

### **4.1 METODOLOGIA**

A caulinita utilizada foi proveniente do Rio Capim, no estado do Pará. A ureia (marca Próquimios) com máximo de impurezas de 0,0235%. O PVA (marca Vetec) possui grau de hidrólise de 86,5 – 89,5%, pH de 4,5 – 7,0 em solução a 4% e viscosidade de 40 – 48 mPas. O alginato de sódio (marca Próquimios) possui pH de 5,5 – 7,7. O cloreto de cálcio (marca Vetec) possui grau de pureza de 96%.

#### **4.1.1 Intercalação de ureia em caulinita**

A ureia foi intercalada por processo mecanoquímico utilizando a metodologia descrita por Gardolinski et al. (2001). A caulinita, sem purificação prévia, foi misturada a ureia (20% em massa) (GARDOLINSKI et al., 2001) e moída a seco em almofariz e pistilo de ágata por 7 horas, o que deu origem a caulinita intercalada com ureia. Este material foi caracterizado por IVTF, DRX e análise térmica para verificar se o processo de intercalação foi eficiente e em seguida, imobilizado com PVA+AS.

#### **4.1.2 Obtenção de grânulos de PVA+AS**

A metodologia utilizada para a elaboração dos grânulos foi adaptada de Hua et al. (2010). Os grânulos foram preparados em duplicata para posterior tratamento estatístico. Primeiramente foi preparada uma solução de PVA (hidrólise 86,5 – 89,5%) adicionando água quente (80 °C) à massa calculada de PVA e homogeneizando em banho maria Marconi, modelo MA156/A, até a completa dissolução. Em seguida, a massa calculada de alginato de sódio foi adicionada, aos poucos, à solução de PVA homogeneizando em banho maria. Esta mistura

permaneceu sob agitação com agitador magnético por 12 horas para a completa homogeneização e eliminação das bolhas de ar. A proporção de PVA:AS foi de 3:1 mantendo uma concentração de 8% de PVA+AS (6% de PVA e 2% de alginato de sódio) conforme Hua et al. (2010).

A solução de PVA+AS foi mantida a aproximadamente 80 °C e gotejada em solução de  $\text{CaCl}_2$  a 5% (HUA et al., 2010), estando esta em banho de gelo (SANTAGAPITA et al., 2012) e sob agitação (Figura 7). Para o gotejamento utilizou-se um bomba peristáltica da Tecnal, modelo TE-BP-01-MINI. Foram realizadas adaptações com mangueiras de silicone (Figura 7). A principal mangueira utilizada foi a de diâmetro interno de 3 mm e externo de 5 mm, a qual foi conectada a outra mangueira de diâmetro interno de 2 mm e externo de 3 mm, através de conectores. Esta parte mais fina do conjunto de mangueiras passava pelo sistema de rotação da bomba. Também foi utilizado um dispositivo para infusão simultânea de soluções parenterais (Polifix de duas vias com Clamp, com tampa Vital Gold), atuando como uma bifurcação, dividindo o fluxo da mangueira para outras duas de menor diâmetro. Na extremidade final destas duas mangueiras foram conectadas duas agulhas Hipodérmicas 40x60 (16Gx1½”) da Med Needle. Todo este material, tanto as mangueiras quanto as agulhas, foi adquiridos em farmácias.

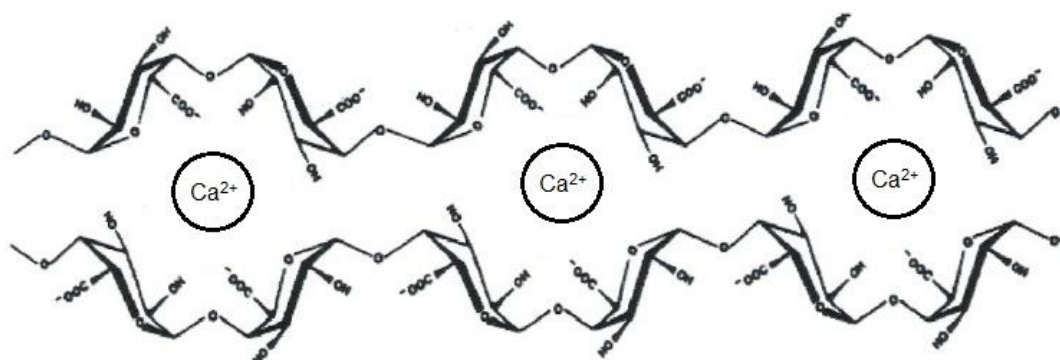


**Figura 7 - Esquema para o gotejamento da solução de PVA+AS em solução de  $\text{CaCl}_2$**   
Fonte: Própria.

Os grânulos de gel formados foram mantidos na solução de  $\text{CaCl}_2$  por 3 horas (CUNHA et al., 2009), isso faz com que haja tempo suficiente para que a reação de gelificação ocorra para todo o volume de grânulos (IDRIS et al., 2012).

Segundo Dave et al. (2006), o alginato de cálcio é formado quase instantaneamente quando o alginato de sódio entra em contato com a solução de cloreto de cálcio, e a estrutura polimérica resultante é suficiente para manter os grânulos aglomerados durante o processo de formação das ligações cruzadas do PVA.

O alginato de sódio, ao entrar em contato com íons bivalentes, como o  $\text{Ca}^{2+}$ , tem a característica de formar géis. A formação do gel é descrita em termos do modelo “caixa de ovos”, no qual os íons cálcio são envolvidos pelo alginato, como observado na Figura 8 (FANG et al., 2008).



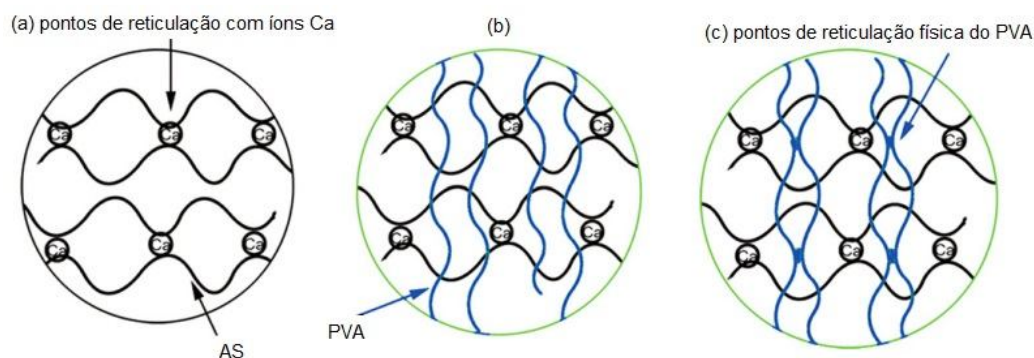
**Figura 8 - Esquema da formação do gel de alginato de cálcio**  
Fonte: Adaptado de Silva (2011).

Os grânulos de gel foram coletados com auxílio de uma peneira; parte deles foi diretamente para a estufa a 60 °C por 48 horas, e o restante submetido ao congelamento. Os grânulos separados para o congelamento foram ainda divididos em duas porções: uma porção passou por 2 ciclos e a outra por 4 ciclos de congelamento/descongelamento (CC/D). Nestes dois processos, secagem e congelamento, os grânulos foram armazenados em placas de Petri de plástico, nas quais os grânulos foram espalhados de forma que ficassem um ao lado do outro, evitando a aglomeração dos mesmos.

Os grânulos passaram por CC/D, no qual as amostras foram congeladas em freezer Cònsul, a temperatura de - 18 °C por 48 horas e posteriormente descongeladas a temperatura de 25 °C por 4 horas, o que corresponde a um CC/D (HUA et al., 2010). Os grânulos foram pesados em balança semi-analítica da

Shimadzu, antes e depois de cada CC/D, para verificar a eliminação de água através deste processo.

Os CC/D são importantes para melhorar a estrutura da matriz polimérica. A Figura 9 representa o processo de formação da estrutura reticulada de PVA+AS. Num primeiro momento (Figura 9a) há a gelificação, onde os íons  $\text{Ca}^{2+}$  se comportam como uma “ponte” que liga duas cadeias de alginato. Quando o PVA está presente no sistema, a aproximação das cadeias de alginato proporciona a formação de uma rede semi-interpenetrante de cadeias de PVA (Figura 9b). Após este sistema passar por CC/D, há a formação de uma rede interpenetrante devido às interações de ligação de hidrogênio formadas entre as cadeias de PVA (pontos de reticulação física), que é proporcionada pela aproximação das mesmas durante o processo de congelamento (Figura 9c). Este processo pode resultar na redução do tamanho dos poros do material final (HUA et al., 2010).



**Figura 9 - Representação esquemática da (a) gelificação do AS; (b) gelificação do AS na presença de PVA; (c) gelificação do AS na presença de PVA juntamente com ciclos de congelamento/descongelamento**

Fonte: HUA et al., 2010.

Hua et al. (2010) utilizaram 2 CC/D na matriz polimérica PVA+AS, para liberação controlada de diclofenaco de sódio ( $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{NCOO}^-\text{Na}^+$ , massa molar =  $318,14 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). Neste trabalho, foram feitos 2 e 4 CC/D a fim de se obter um produto com tamanho de poros menores, para a liberação controlada de ureia ( $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ , massa molar =  $60,07 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).

Após os ciclos completos, os grânulos passaram pelo processo de secagem em estufa com circulação de ar, a  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  por 48 horas. Em seguida foram armazenados em frascos de plástico em dessecador.

#### **4.1.3 Obtenção de grânulos de PVA+AS contendo caulinita intercalada com ureia (PVA+AS+CI)**

A elaboração dos grânulos de PVA+AS contendo caulinita intercalada (PVA+AS+CI) se deu da mesma forma que as esferas de PVA+AS puras (item 4.1.2). Após o preparo da solução de PVA+AS 3:1, foram misturados a esta solução uma massa de caulinita intercalada correspondente a 0,5% de nitrogênio em relação à massa seca de reagentes. Esta quantidade foi definida com base em testes realizados para verificar a consistência da solução formada, de maneira que concentrações mais elevadas de caulinita intercalada geram soluções muito espessas o que dificulta o gotejamento, pois obstruem as mangueiras. A homogeneização foi feita com bastão de vidro em banho maria. O processo de gotejamento, congelamento/descongelamento, e secagem foi idêntico ao descrito anteriormente (item 4.1.2). Os grânulos de PVA+AS+CI também foram feitos em duplicata.

#### **4.1.4 Obtenção dos grânulos de PVA+AS contendo caulinita (PVA+AS+C)**

A elaboração dos grânulos de PVA+AS contendo caulinita (PVA+AS+C) foi feita da mesma forma que os grânulos de PVA+AS+CI (item 4.1.3). Após o preparo da solução de PVA+AS 3:1, foram misturados a esta solução uma massa de caulinita igual a massa de caulinita intercalada utilizada na solução de PVA+AS+CI. A homogeneização foi feita com bastão de vidro em banho maria. O processo de gotejamento, congelamento/descongelamento, e secagem foi idêntico ao descrito anteriormente (item 4.1.2). Os grânulos de PVA+AS+C também foram feitos em duplicata.

#### **4.1.5 Obtenção dos grânulos de PVA+AS contendo ureia (PVA+AS+U)**

Também foram elaborados grânulos de PVA+AS contendo somente ureia (PVA+AS+U). O procedimento de elaboração dos grânulos foi igual ao descrito anteriormente (item 4.1.2). Após o preparo da solução de PVA+AS 3:1, foram

dissolvidos nesta solução uma massa de ureia moída correspondente a 1,0% de nitrogênio com relação a massa seca de reagentes. A dissolução foi feita com homogeneização constante em banho maria. O processo de gotejamento, congelamento/descongelamento, e secagem foi idêntico ao descrito anteriormente (item 4.1.2). Os grânulos de PVA+AS+U também foram feitos em duplicata.

#### **4.1.6 Ensaios de lixiviação**

Os ensaios de lixiviação foram feitos com os quatro tipos de grânulos. Com os grânulos de PVA+AS+U e PVA+AS+Cl, os quais deveriam conter nitrogênio, a lixiviação foi feita para o estudo da liberação de nitrogênio. Já para os grânulos de PVA+AS e PVA+AS+C foi feita a lixiviação para ser utilizada como branco nas análises de nitrogênio total. A lixiviação foi realizada em frascos Erlenmeyer de 250 mL contendo 1 g de grânulos e 100 mL de água destilada. Os frascos foram mantidos sob agitação em Incubadora Shaker da Solab, modelo SL 222, a 125 rpm por 15 e 30 minutos. Os grânulos lixiviados foram analisados quanto ao teor de nitrogênio pelo método clássico de Kjeldahl após cada intervalo de tempo, para verificar a liberação de nitrogênio. As amostras sem lixiviação também passaram por análise de nitrogênio para verificar a eficiência de aprisionamento de nitrogênio nos grânulos.

## **4.2 TÉCNICAS DE ANÁLISE E CARACTERIZAÇÃO**

### **4.2.1 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier por Transmitância (IVTF)**

Neste trabalho, os espectros de transmitância (quantidade de energia transmitida pela amostra) foram registrados em espectrômetro Perkin Elmer, modelo Frontier, utilizando partilhas de KBr obtidas por prensagem juntamente com a amostra. Para cada espectro são somadas 8 varreduras com resolução de  $2\text{ cm}^{-1}$ , na região de  $4000\text{ a }400\text{ cm}^{-1}$ . Estas análises foram realizadas na Central de

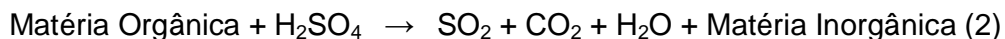
Análises da UTFPR, Câmpus Pato Branco, e tem com objetivo fornecer informações estruturais e quantificar a intercalação de ureia em caulinita.

#### 4.2.2 Determinação de nitrogênio por Kjeldahl

A determinação de nitrogênio das amostras foi feita pelo método clássico de Kjeldahl, adaptado de Tedesco et al.(1995), utilizando um bloco digestor modelo 040/25 da Tecnal, um controlador de temperatura modelo TE-007MP da Tecnal, e um destilador de nitrogênio modelo TE-0363 da Tecnal. Esta análise tem por finalidade determinar a quantidade de nitrogênio presente nas amostras dos grânulos.

##### 4.2.2.1 Digestão da amostra

Durante a digestão, a amostra passa por reações que possibilitam a quebra de ligações, liberando na forma de gás toda a matéria orgânica e obtendo como produto somente a matéria inorgânica, segundo a Equação 2, abaixo (TEDESCO et al., 1995):



##### Material:

- Bloco digestor para tubos de digestão;
- Tubos de digestão;
- Termostato automatizado;
- Capela com exaustor.

##### Reagentes:

- Ácido sulfúrico concentrado;
- Mistura catalítica de digestão: mistura-se 100 g de sulfato de sódio, 10 g de sulfato de cobre e 1 g de selênio metálico.

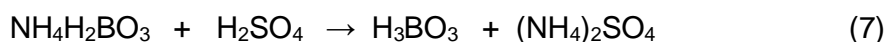
##### Procedimento:

- Pesa-se 0,2 g de amostra e coloca-se em tubo de digestão limpo e seco;
- Adiciona-se 0,7 g de mistura catalítica de digestão;

- Na capela, adapta-se o tubo de digestão ao bloco digestor;
- Adiciona-se 5 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado ao tubo de digestão;
- Aumenta-se a temperatura aos poucos (passo de 50 °C) até 375 °C. Ao chegar nessa temperatura, deve-se manter por 1 hora;
- Retiram-se os tubos de digestão e aguarda-se o resfriamento dos mesmos.

#### 4.2.2.2 Determinação de nitrogênio

O ácido sulfúrico presente na digestão transforma todas as formas de nitrogênio da amostra na forma amoniacal (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>), formando assim o sulfato de amônio (Equação 3). A destilação em meio fortemente básico faz com que ocorra a liberação da amônia na forma de hidróxido, conforme Equações 4 e 5. A solução contendo ácido bórico com indicador adquire a cor esverdeada à medida que o borato de amônio é formado (Equação 6). Por meio de titulação com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> de concentração conhecida, é possível quantificar o teor de nitrogênio da amostra (Equação 7) (TEDESCO et al., 1995).



#### Material:

- Destilador micro-Kjeldahl.

#### Soluções:

- NaOH 40%: em béquer, dissolve-se 400 g de NaOH em aproximadamente 800 mL de água destilada e aguarda-se resfriamento. Transfere-se para balão volumétrico de 1 L e completa-se o volume com água destilada. Armazena-se em recipiente plástico.



- Indicador ácido bórico: dissolve-se 200 mg de indicador vermelho de metila em 100 mL de álcool etílico 95%. Dissolve-se 100 mg de azul de metileno em 50 mL de álcool etílico 95%. Combinam-se as soluções.
- HCl 0,01 mol.L<sup>-1</sup>: em balão volumétrico de 1 L, dilui-se 0,82 mL de HCl em água destilada. Padroniza-se a solução com solução padrão de NaOH.

Procedimento:

- Adapta-se o tubo de digestão e o erlenmeyer com indicador ácido bórico, ao Destilador micro-Kjeldahl;
- Adiciona-se 10 mL de NaOH 40% e inicia-se a destilação imediatamente;
- Recebe-se o destilado em erlenmeyer contendo 10 mL de indicador ácido bórico;
- Destila-se até coletar 50 mL;
- Titula-se o destilado com HCl 0,01 mol.L<sup>-1</sup>.



Figura 10 - Destilador micro-Kjeldahl  
Fonte: Própria.

Cálculos:

- O nitrogênio total (NT) é determinado pela seguinte equação:

$$NT = \frac{(V_a - V_b) \times F \times 0,01 \times 0,014 \times 100}{m} \quad (8)$$

- Onde:

NT – teor de nitrogênio total na amostra, em porcentagem;

Va – volume da solução de ácido clorídrico gasto na titulação da amostra, em mililitros;

Vb – volume da solução de ácido clorídrico gasto na titulação do branco, em mililitros;

F – fator de correção para o ácido clorídrico 0,01 mol/L;

m – massa da amostra (em gramas).

#### **4.2.3 Análise Termogravimétrica (TGA) e Termogravimetria Derivada (DTG)**

A análise térmica (TGA e DTG) foi feita utilizando analisador térmico da marca TA Instruments, modelo SDT Q600. As amostras foram pesadas em num porta amostra de alumina e aquecidas a uma razão de 10 °C.min<sup>-1</sup> de 30 a 800 °C, sob atmosfera estática de ar com fluxo de 50 mL.min<sup>-1</sup>. Um porta amostra de alumina vazio foi usado como referência.

Estas análises podem fornecer informações sobre a estabilidade térmica do produto. Foram realizadas na Central de Análises da UTFPR, Campus Pato Branco.

#### **4.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

As amostras foram analisadas num HITACHI TM3000 na Central de Análises da UTFPR, Campus Pato Branco. Esta análise tem como objetivo verificar as características da superfície do material obtido.

#### **4.2.5 Difratometria de Raios X (DRX)**

As amostras foram analisadas num difratômetro Bruker utilizando radiação Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ). Os ângulos de varredura foram de 3 a 70° de 2 $\theta$  (FUKAMACHI et al., 2007). As análises foram realizadas na Universidade Estadual do Centro-Oeste (Unicentro), em Guarapuava - PR.

A difração de raios X tem como principal objetivo verificar o progresso da intercalação da ureia em caulinita, a cristalinidade dos polímeros e do material final e a imobilização de ureia nos grânulos de PVA+AS.

#### **4.2.6 Análise Elementar (CHN)**

Essa análise foi feita na Central Analítica da Universidade de São Paulo (USP), utilizando um analisador elementar *Elemental Analyser 2400 CHN Perkin-Elmer Series II – USA*.

Pesou-se em torno de 1 mg da amostra numa balança analítica, e introduzida no equipamento onde, ocorre combustão a 925 °C em presença de oxigênio puro. Todo carbono passa para a forma de CO<sub>2</sub>, o hidrogênio para a forma de H<sub>2</sub>O e o nitrogênio formará vários óxidos (N<sub>x</sub>O<sub>x</sub>) que, ao passar por uma coluna contendo cobre metálico (640 °C), é reduzido para N<sub>2</sub>. Os gases resultantes, (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O e N<sub>2</sub>), são arrastados pelo gás hélio puro com 99,9999% de pureza, homogeneizados e posteriormente separados através de colunas específicas (empacotadas com sílica) e detectados por um detector de condutividade térmica.

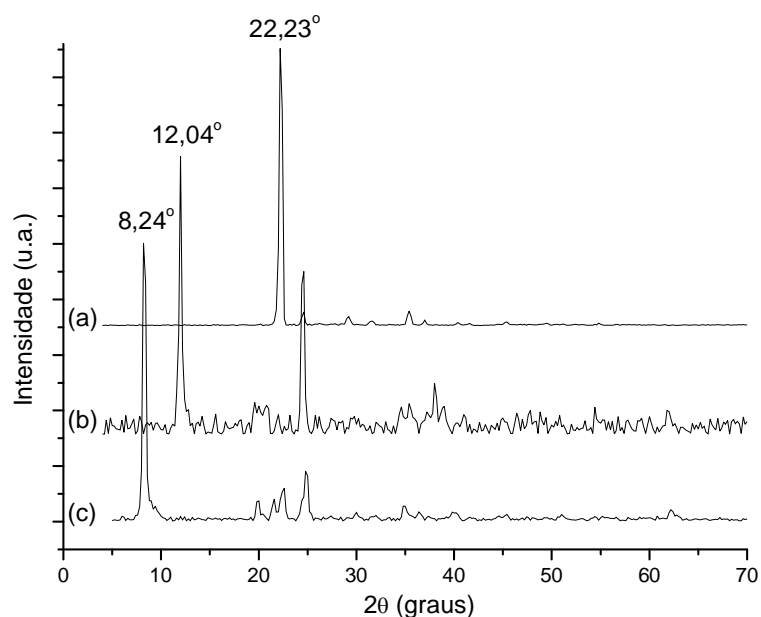
Esta análise tem como objetivo a determinação da quantidade de nitrogênio das amostras.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 INTERCALAÇÃO DE UREIA EM CAULINITA

Inicialmente, foi realizada a intercalação de ureia em caulinita através do processo mecanoquímico como descrito anteriormente. Para o acompanhamento deste processo foram realizadas análises de DRX e IVTF (Figura 11 e Figura 12).

A Figura 11 apresenta os difratogramas de raios X da ureia (U), caulinita (C) e caulinita intercalada com ureia (CI). A caulinita pura apresenta um pico de difração em  $12,04^\circ$  de  $2\theta$ , que é característico da reflexão 001 (BUDZIAK-FUKAMACHI et al., 2007; MAKÓ et al., 2009; MAKÓ et al., 2006; ZHU et al., 2012). Já a ureia apresenta um pico de difração em  $22,23^\circ$  de  $2\theta$ .



**Figura 11 - Difratogramas de Raios X das amostras de (a) ureia, (b) caulinita e (c) caulinita intercalada com ureia**  
Fonte Própria.

Após a intercalação, observa-se o surgimento de um pico de difração em  $8,24^\circ$  de  $2\theta$ , característico da caulinita intercalada (Figura 11c). Ocorre também, uma acentuada diminuição do pico em  $12,04^\circ$  de  $2\theta$ , característico da caulinita pura, indicando que praticamente toda a caulinita sofreu intercalação. Ainda pode-se

observar no difratograma da caulinita intercalada, o pico em  $22,23^\circ$  de  $2\theta$ , característico da ureia, o que indica que ainda existe ureia livre na mistura.

Pode-se calcular a distância interplanar basal da caulinita pura e da caulinita intercalada através da Lei de Bragg e das informações do difratograma. A Lei de Bragg é representada pela equação:

$$n.\lambda = 2d.\text{sen}\theta \quad (9)$$

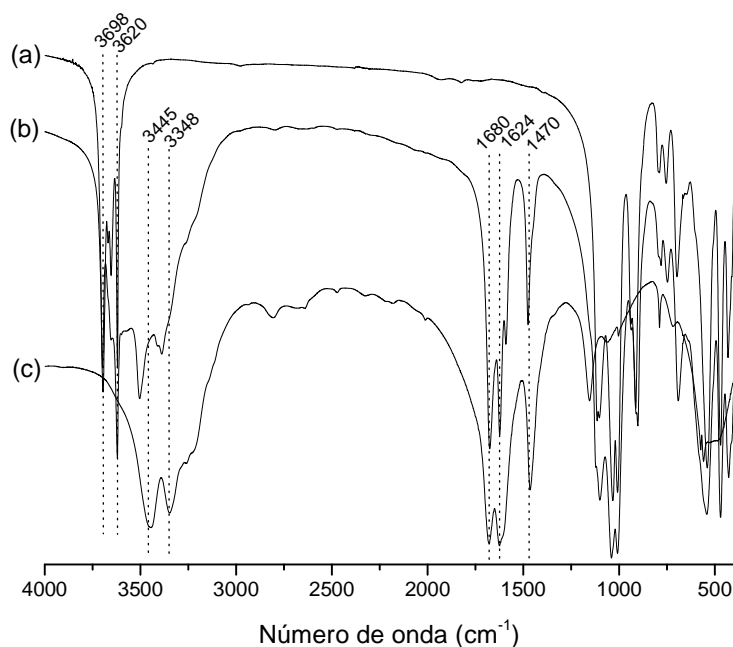
Onde  $n = 1$  é a ordem de repetição,  $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$  é o comprimento de onda da radiação do equipamento (Cu),  $d$  é a distância entre os planos e  $\theta$  é o ângulo de incidência (eixo x no difratograma). Nos difratogramas da Figura 11, observa-se o pico característico da caulinita intercalada em  $8,2371^\circ$  de  $2\theta$  e da caulinita pura em  $12,0225^\circ$  de  $2\theta$  (ZHU et al, 2012). Portanto, encontra-se para a caulinita pura uma distância interplanar basal de  $7,361 \text{ \AA}$  e para a caulinita intercalada  $10,73 \text{ \AA}$ , apresentando uma expansão de  $3,369 \text{ \AA}$  em relação à caulinita pura. Estes resultados encontram-se coerentes com os encontrados na literatura (BUDZIAK-FUKAMACHI et al., 2007; ZHU et al. 2012).

Ainda pode-se calcular o índice de reação (IR) para o produto de intercalação através da equação:

$$IR = \frac{i_{\text{produto}}}{i_{\text{produto}} + i_{\text{caulinita}}} . 100 \% \quad (10)$$

Onde  $i_{\text{produto}}$  é a intensidade do pico de caulinita intercala do difratograma e  $i_{\text{caulinita}}$  é a intensidade do pico de caulinita pura do difratograma (Figura 11). Como  $i_{\text{produto}} = 0,9904$  e  $i_{\text{caulinita}} = 0,01054$ , obtem-se  $IR = 98,95\%$ , o que indica que praticamente toda a caulinita foi intercalada com ureia.

Na Figura 12 são apresentados os espectros de infravermelho das amostras de caulinita, ureia e caulinita intercalada com ureia. Observa-se para a caulinita pura (Figura 12a), bandas relativas à deformação axial das hidroxilas externas em  $3698$ ,  $3679$  e  $3652 \text{ cm}^{-1}$ , e das hidroxilas internas em  $3620 \text{ cm}^{-1}$  (GARDOLINSKI et al., 2001). Bandas relativas às vibrações de Si-O da caulinita na região de  $1115$  a  $900 \text{ cm}^{-1}$  também são observadas (SILVERSTEIN et al., 2007).



**Figura 12 - Espectros de Infravermelho de amostras de (a) caulinita, (b) caulinita intercalada e (c) ureia**  
**Fonte: Própria.**

Para a ureia, observam-se duas bandas, em 3445 e 3348  $\text{cm}^{-1}$ , provenientes da deformação axial simétrica e assimétrica de N-H, respectivamente (SILVERSTEIN et al., 2007) (Figura 12c). Na região de 1680 e 1624  $\text{cm}^{-1}$ , observa-se duas bandas intensas podendo ser resultado da deformação axial de C=O (Banda de Amida I) ou da deformação angular de N-H (Banda de Amida II) que aparecem nesta mesma região. A deformação axial de C-N gera uma banda intensa em 1470  $\text{cm}^{-1}$  (SILVERSTEIN et al., 2007).

Após a intercalação de ureia na caulinita (Figura 12b) a região referente às hidroxilas é modificada (bandas no intervalo de 3348 a 3698  $\text{cm}^{-1}$ ). Uma das bandas relativas à deformação axial das hidroxilas externas desaparece (3670  $\text{cm}^{-1}$ ), mas a banda das hidroxilas internas em 3620  $\text{cm}^{-1}$  permanece. Houve o deslocamento de duas bandas características da ureia, em 3445 e 3348  $\text{cm}^{-1}$ , para 3505 e 3388  $\text{cm}^{-1}$  na caulinita intercalada. Essas novas bandas são associadas à interação da molécula de ureia com as hidroxilas externas da lamela da caulinita, o que é uma evidência a mais do processo de intercalação (GARDOLINSKI et al., 2001). As demais bandas não apresentaram alterações significativas.

## 5.2 OBTENÇÃO DOS GRÂNULOS

Como descrito anteriormente, foram feitos quatro tipos de grânulos: PVA+AS, PVA+AS+U, PVA+AS+C e PVA+AS+Cl. Para a elaboração destes grânulos, primeiramente fez-se a solução de PVA+AS. Esta solução se apresentou viscosa e levemente amarelada, como mostrado na Figura 13.



**Figura 13 - Solução de PVA e alginato de sódio 3:1**  
**Fonte: Própria.**

Quando adicionada ureia à solução de PVA+AS, sua aparência permaneceu inalterada. Já quando se adiciona caulinita ou caulinita intercalada com ureia, sua viscosidade aumenta devido ao fato de a caulinita não ser solúvel em água, e assim há um aumento de partículas sólidas em suspensão. A coloração também é alterada, pois a caulinita possui coloração branca, como pode ser observado na Figura 14.



**Figura 14 - Solução de PVA+alginate de sódio+caulinita intercalada 3:1:0,48**  
**Fonte: Própria.**

As soluções foram preparadas nas proporções apresentadas na Tabela 1. A solução de PVA+AS foi preparada na proporção de 3:1, mantendo uma concentração de 8% de PVA+AS (6% de PVA e 2% de alginate de sódio) (HUA et al., 2010). A proporção de ureia foi de 0,18, que corresponde a 1,0% de nitrogênio em relação a massa seca de reagentes. A proporção de caulinita intercalada foi de 0,48, que corresponde a 0,5% de nitrogênio, também em relação a massa seca de reagentes. Como já abordado anteriormente, esta proporção foi definida com base em testes realizados para verificar a consistência da solução formada. Para a caulinita pura utilizou-se a mesma proporção de caulinita intercalada, para obter a mesma aparência e consistência na solução.

**Tabela 1 - Proporção de reagentes utilizados para o preparo dos grânulos**

Tipo de grânulo	Proporção					Massa seca de reagentes
	PVA	AS	U	C	CI	
PVA+AS	3,00	1,00	-	-	-	4,00 g
PVA+AS+U	3,00	1,00	0,180	-	-	4,18 g
PVA+AS+C	3,00	1,00	-	0,480	-	4,48 g
PVA+AS+CI	3,00	1,00	-	-	0,480	4,48 g

**Fonte: Própria.**

Nota: PVA: álcool polivinílico; AS: alginate de sódio; U: ureia; C: caulinita; CI: caulinita intercalada com ureia.



Após o preparo das soluções, estas foram gotejadas em solução de cloreto de cálcio, através de uma bomba peristáltica. Esse processo é lento, pois a solução sendo viscosa, leva mais tempo (comparado com água pura) para passar ao longo de todo o trajeto das mangueiras (Figura 7). Para preparar grânulos correspondentes a 1,0 L de solução de PVA+AS leva-se em média 12 horas, levando em conta o tempo de montagem do aparato até a distribuição dos grânulos nas placas para o congelamento.

A Figura 15 apresenta o aspecto dos grânulos ainda úmidos. As quatro formulações apresentaram grande semelhança entre si, exceto pelo fato de os grânulos que contém caulinita apresentarem coloração branca.

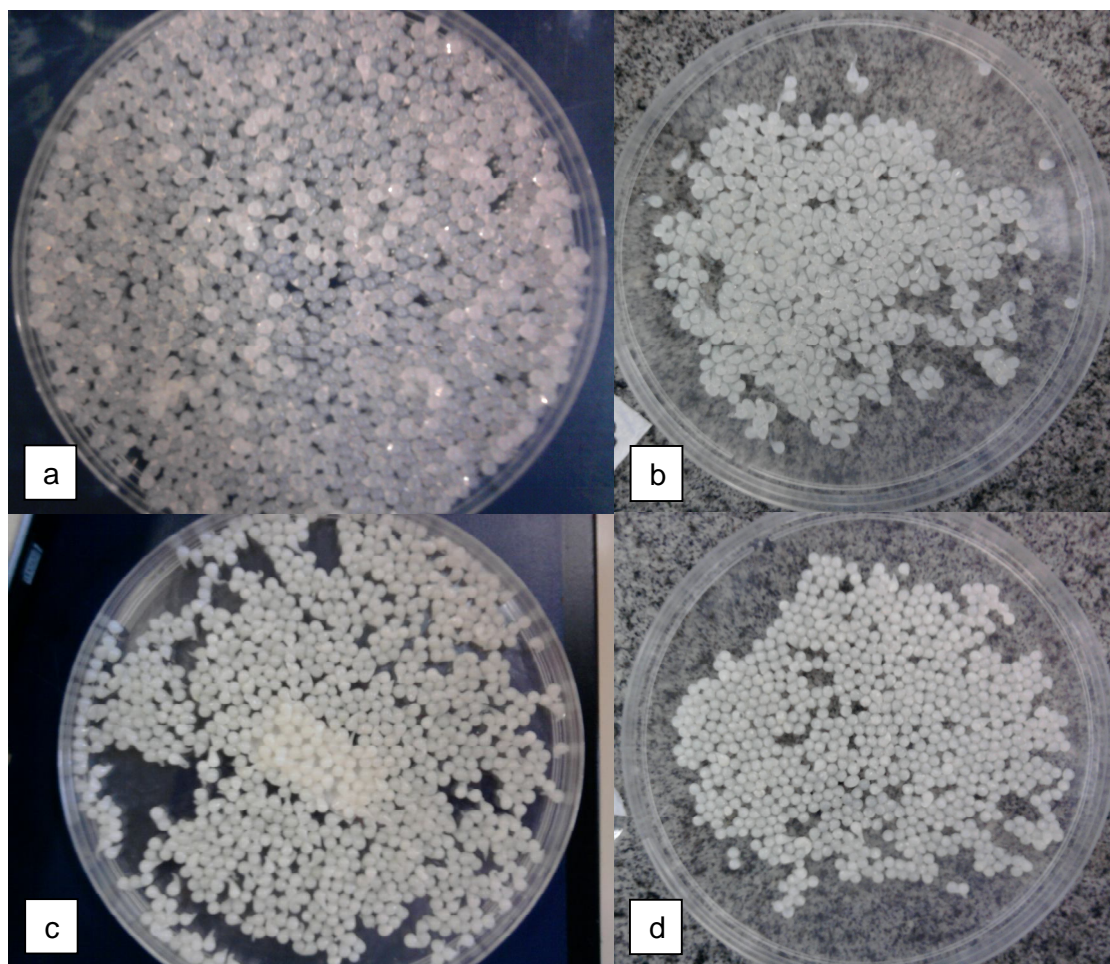


Figura 15 - Grânulos úmidos de (a) PVA+AS, (b) PVA+AS+U, (c) PVA+AS+C e (d) PVA+AS+Cl  
Fonte: Própria.

Todos os grânulos foram preparados em duplicata. Mediu-se a massa dos grânulos antes e depois de cada CC/D e após a secagem em estufa. A Tabela 2

apresenta os dados da porcentagem média da massa inicial de grânulos após cada CC/D e após a secagem em estufa a 60 °C por 48 h, levando em conta as duas réplicas.

**Tabela 2 - Porcentagem média da massa inicial dos grânulos após os CC/D e secagem em estufa**

Tipo de grânulo		1º ciclo (%)	2º ciclo (%)	3º ciclo (%)	4º ciclo (%)	Secagem (%)
PVA+AS	2 CC/D	69,99 ±2,093	50,56 ±0,04950	-	-	7,788 ±0,01839
	4 CC/D	61,09 ±1,329	53,72 ±1,605	44,09 ±1,945	39,64 ±1,124	7,583 ±0,02404
PVA+AS+U	2 CC/D	64,08 ±2,242	52,24 ±0,9829	-	-	8,259 ±0,2715
	4 CC/D	62,88 ±2,440	56,65 ±0,5798	51,54 ±0,8061	41,54 ±5,954	7,928 ±0,4752
PVA+AS+C	2 CC/D	55,60 ±3,677	52,98 ±0,6223	-	-	8,236 ±0,3988
	4 CC/D	55,98 ±2,751	52,55 ±3,246	48,43 ±2,503	43,39 ±7,007	8,191 ±0,2857
PVA+AS+CI	2 CC/D	56,19 ±0,8768	46,88 ±2,729	-	-	8,851 ±0,1266
	4 CC/D	59,32 ±1,223	51,61 ±1,881	44,96 ±4,851	41,74 ±7,191	8,348 ±0,3239

**Fonte: Própria.**

Nota: 2 CC/D: 2 ciclos de congelamento/descongelamento; 4 CC/D: 4 ciclos de congelamento/descongelamento.

Através da Tabela 2 pode-se observar que na medida em que os CC/D aumentam a porcentagem de massa inicial diminui, indicando a perda de água neste processo, para todas as formulações de grânulos. Nota-se ainda que, a maior parte da massa foi perdida no primeiro CC/D. Quando os grânulos são retirados do congelador para o primeiro ciclo, percebeu-se visualmente que a quantidade de água liberada foi grande, pois os grânulos ficaram totalmente envoltos em água. Já nos seguintes CC/D isso não ocorria.

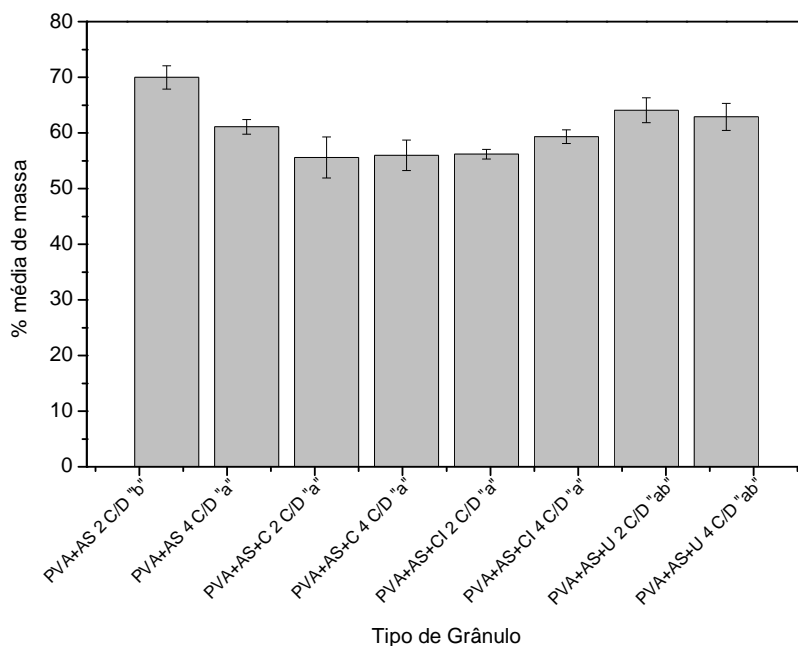
Quando os grânulos são formados, eles se encontram em solução aquosa, isso faz com que retenham uma grande quantidade de água. Ao serem congeladas, as cadeias de PVA presentes nos grânulos sofrem maior aproximação devido ao congelamento, formando assim interações de ligação de hidrogênio entre si. Essa aproximação tem a capacidade de eliminar os bolsões de líquidos presentes na estrutura (HUA et al., 2010). Neste processo são eliminados resquícios de solução aquosa de CaCl<sub>2</sub> e também cadeias de polímeros não reticulados.

Ainda na Tabela 2, comparando os grânulos de 2 e 4 CC/D da mesma formulação, pode-se observar que em todos os casos os grânulos que passaram por 4 ciclos apresentam uma massa menor do que os que passaram apenas por 2 ciclos, comprovando a eliminação de água através deste processo.

Os dados da Tabela 2 foram submetidos à Análise de Variância (ANOVA), teste Tukey e cálculo do coeficiente de variação, realizados através do Programa R.

A Tabela de ANOVA destes dados é apresentada no Anexo A, juntamente com os coeficientes de variação, indicando uma boa reprodutibilidade do experimento.

A Figura 16 apresenta o gráfico das porcentagens médias da massa inicial após o primeiro CC/D. Pelos resultados pode-se observar que os grânulos que apresentam a maior massa média são os de PVA+AS com 2 CC/D, indicando que este tipo de grânulo foi o que eliminou uma menor quantidade de água. Pelo teste Tukey (letras apresentadas na nomenclatura dos tipos de grânulos), observa-se entre quais grânulos existe diferença estatística significativa ao nível de significância de 5%. Observa-se claramente a diferença existente entre os grânulos que possuem caulinita (intercalada ou não) e os demais, pois apresentam uma menor massa indicando uma maior eliminação de água no primeiro CC/D.

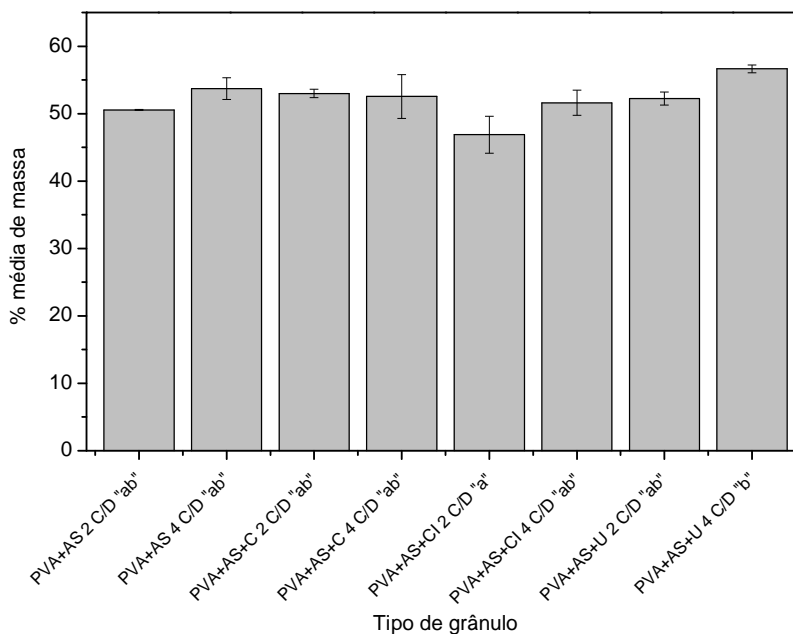


**Figura 16 - Porcentagens médias da massa inicial dos grânulos após o primeiro CC/D, desvio padrão e teste Tukey (letras diferentes diferem e letras iguais não diferem significativamente ao nível de significância de 5%)**

Fonte: Própria.

Já a Figura 17 apresenta o gráfico das porcentagens médias da massa inicial após o segundo CC/D. Após o segundo CC/D, os grânulos que apresentam maior massa são os de PVA+AS+U com 4 CC/D. Observa-se ainda, que existe diferença estatística significativa ao nível de significância de 5% apenas entre os grânulos de PVA+AS+CI com 2 CC/D e PVA+AS+U com 4 CC/D. Observa-se que, levando em

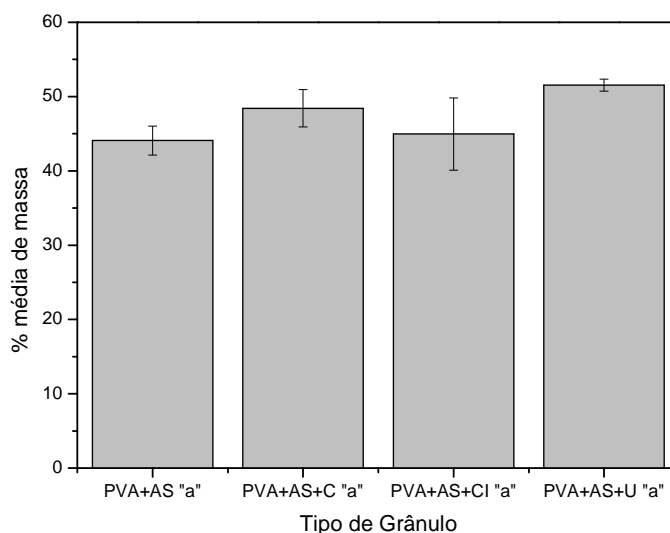
conta os desvio padrão, a quantidade de água perdida no segundo CC/D tende a homogeneidade, tendo valores muito próximos entre as diferentes amostras.



**Figura 17 - Porcentagens médias da massa inicial dos grânulos após o segundo CC/D, desvio padrão e teste Tukey (letras diferentes diferem e letras iguais não diferem significativamente ao nível de significância de 5%)**

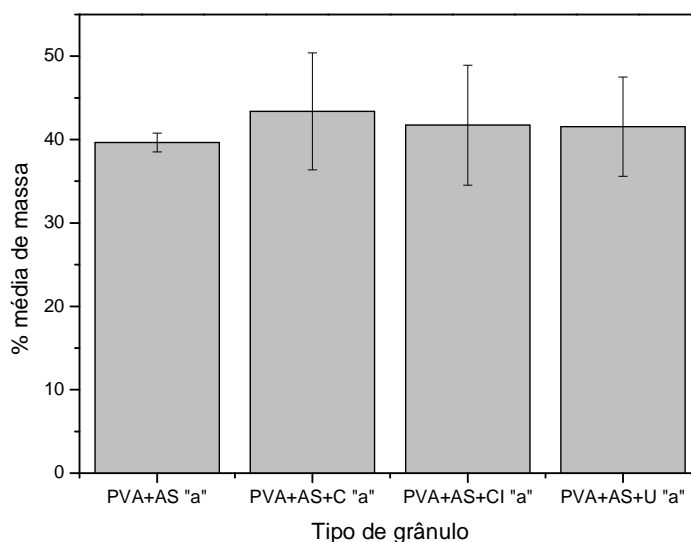
Fonte: Própria.

A Figura 18 apresenta o gráfico das porcentagens médias da massa inicial após o terceiro CC/D. Os grânulos que apresentam maior massa após três CC/D são os de PVA+AS+U, e os que apresentaram menor massa foram os de PVA+AS, mas não existe diferença estatística significativa entre todos os tipos de grânulos ao nível de significância de 5%. Já a Figura 19 apresenta o gráfico das porcentagens médias da massa inicial após o quarto CC/D. Os grânulos que apresentam maior massa após três CC/D são os de PVA+AS+C, e os que apresentaram menor massa foram os de PVA+AS, mas também não há diferença estatística significativa entre todos os tipos de grânulos ao nível de significância de 5%.



**Figura 18 - Porcentagens médias da massa inicial dos grânulos após o terceiro CC/D, desvio padrão e teste Tukey (letras diferentes diferem e letras iguais não diferem significativamente ao nível de significância de 5%)**

Fonte: Própria.



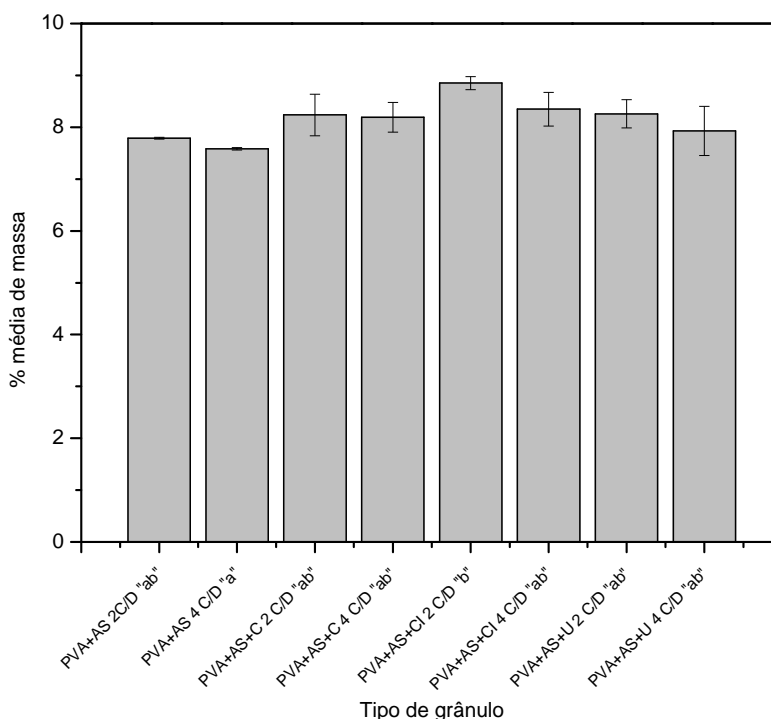
**Figura 19 - Porcentagens médias da massa inicial dos grânulos após o quarto CC/D, desvio padrão e teste Tukey (letras diferentes diferem e letras iguais não diferem significativamente ao nível de significância de 5%)**

Fonte: Própria.

Através do teste Tukey realizado com as perdas de massa do terceiro e quarto ciclo, observa-se que a partir do terceiro ciclo de CC/D, já não existe mais diferença estatística significativa, indicando uma homogeneidade da perda de massa dos diferentes tipos de grânulos. Esta ausência de diferença estatística significativa,

significa que o tipo de formulação dos grânulos não interfere na eliminação de água com o aumento dos CC/D.

Com relação a secagem (Tabela 2 e Figura 20), observa-se que os grânulos que apresentam maior massa após a secagem são os de PVA+AS+Cl com 2 CC/D, e os que apresentaram menor massa foram os de PVA+AS com 4 CC/D; entre os quais há diferença estatística significativa ao nível de significância de 5%.



**Figura 20 - Porcentagens médias da massa inicial dos grânulos após a secagem em estufa, desvio padrão e teste Tukey (letras diferentes diferem e letras iguais não diferem significativamente ao nível de significância de 5%)**

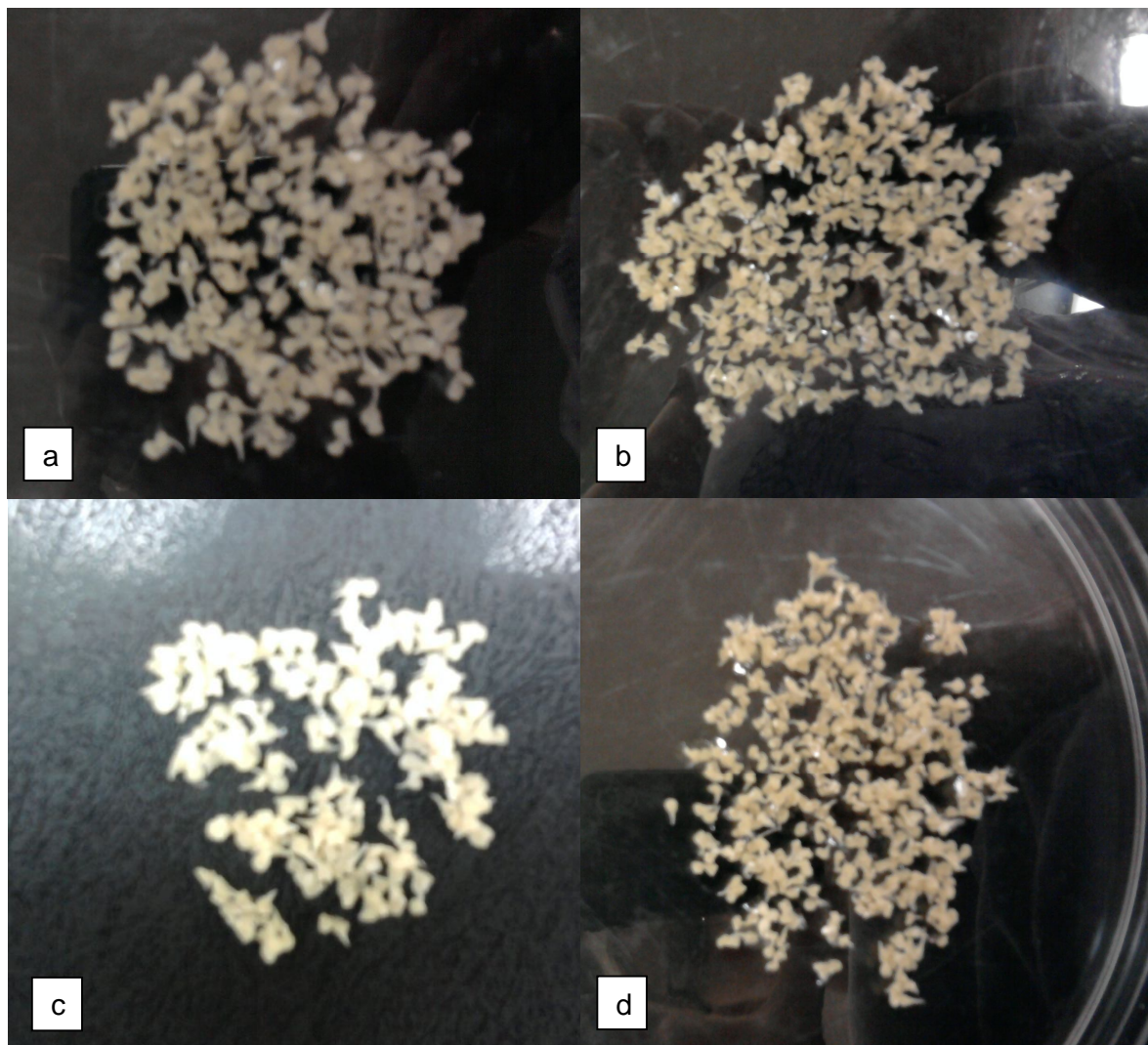
Fonte: Própria.

Observa-se também, uma porcentagem de massa maior em grânulos que possuem caulinita em sua formulação. Isso porque esses grânulos foram preparados com soluções que continham uma quantidade maior de massa seca de reagentes (Tabela 1), resultando numa massa maior após a secagem.

Entre os grânulos de mesma formulação, mas com números de CC/D diferentes, nota-se que os grânulos com 4 CC/D apresentam massa menor do que os com 2 CC/D, o que comprova a contribuição dos CC/D na eliminação de água.

A Figura 21 mostra os grânulos com 2 CC/D após secagem em estufa. As quatro formulações apresentam características muito semelhantes, grânulos de

aspecto rugoso, arredondado e tamanho reduzido devido a secagem. Os grânulos com 4 CC/D, também apresentam essas características.



**Figura 21 - Grânulos de (a) PVA+AS, (b) PVA+AS+U, (c) PVA+AS+C e (d) PVA+AS+Cl com 2 CC/D após secagem em estufa**  
Fonte: Própria.

Na elaboração dos grânulos, parte deles foi separada para dar origem a grânulos sem CC/D. Estes grânulos, depois de formados em solução de  $\text{CaCl}_2$ , foram diretamente colocados em estufa a  $60\text{ }^\circ\text{C}$  por 48 horas, ainda úmidos. A Tabela 3 apresenta a porcentagem média da massa inicial (grânulos úmidos) sem CC/D após secagem em estufa.

**Tabela 3 - Porcentagem média da massa inicial de grânulos sem CC/D após secagem em estufa**

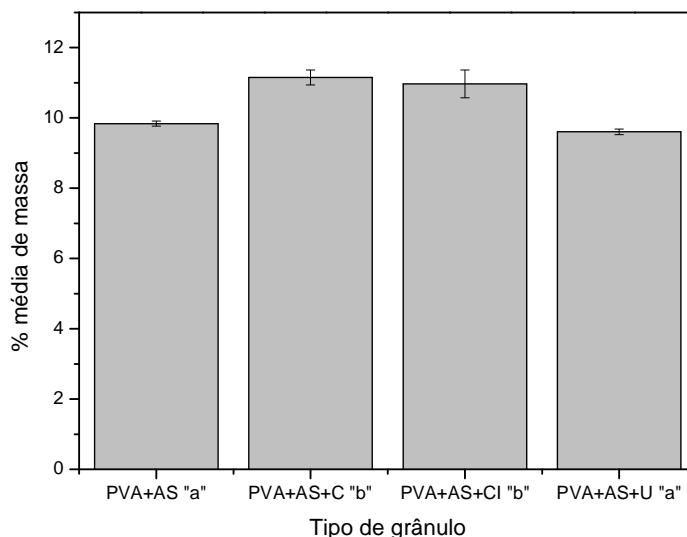
	PVA+AS (%)	PVA+AS+U (%)	PVA+AS+C (%)	PVA+AS+CI (%)
<b>Média da massa</b>	9,839±0,07071	9,605±0,07990	11,15±0,2121	10,97±0,3960

**Fonte: Própria.**

Nota: Números precedidos de ± indicam o desvio padrão.

Os dados da Tabela 3 também foram submetidos à Análise de Variância (ANOVA), teste Tukey e cálculo do coeficiente de variação, realizados através do Programa R. A Tabela de ANOVA destes dados encontra-se no Anexo A, juntamente com os coeficientes de variação, indicando uma boa reprodutibilidade do experimento.

Pelos dados apresentados, observa-se que a porcentagem de massa é maior para grânulos que contém caulinita em sua formulação, pois, como já explicado anteriormente, esses grânulos foram feitos com soluções que continham uma quantidade maior de massa seca de reagentes (Tabela 1), resultando numa massa maior após a secagem. Isso também pode ser observado na Figura 22, a qual ainda mostra pelo teste Tukey, que existe diferença estatística significativa ao nível de significância de 5%, entre os grânulos que contém caulinita (intercalada ou não) e os que não contém.



**Figura 22 - Porcentagens médias da massa inicial dos grânulos após a secagem em estufa, desvio padrão e teste Tukey (letras diferentes diferem e letras iguais não diferem significativamente ao nível de significância de 5%)**

**Fonte: Própria.**



Comparando as porcentagens de massa após a secagem dos grânulos (Tabela 2 e Tabela 3), pode-se observar que a massa dos grânulos sem CC/D é maior do que nos grânulos que contém os ciclos. Isso porque os CC/D contribuem efetivamente para a eliminação de água e soluções aquosas que possam estar presentes na estrutura dos grânulos.

Pela morfologia dos grânulos sem CC/D (Figura 23), pôde-se notar que estes apresentam um formato de concha devido a secagem direta, realizada em estufa. Já os grânulos que possuem CC/D permanecem com aspecto arredondado, devido a eliminação de água mais branda, feita através dos ciclos.

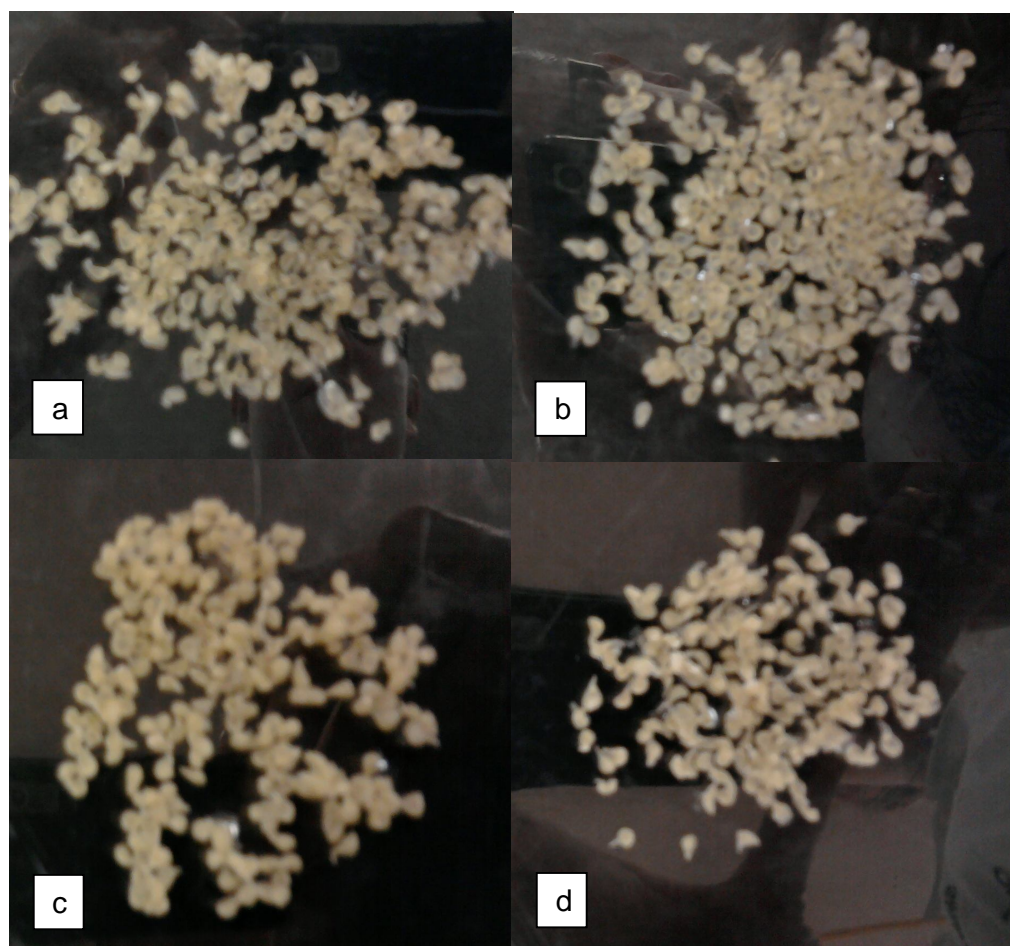


Figura 23 - Grânulos de (a) PVA+AS, (b) PVA+AS+U, (c) PVA+AS+C e (d) PVA+AS+CI sem CC/D, após secagem em estufa  
Fonte: Própria.

### 5.3 DETERMINAÇÃO DE NITROGÊNIO DOS GRÂNULOS

A determinação de nitrogênio dos grânulos foi feita através de duas técnicas: a Análise Elementar (CHN) e o método clássico de Kjeldahl.

#### 5.3.1 Análise Elementar (CHN)

Foram analisadas amostras das 4 formulações de grânulos. Para os grânulos sem ureia (PVA+AS e PVA+AS+C) foram feitas análises de amostras com 2 e 4 CC/D. Já para os grânulos contendo ureia (PVA+AS+U e PVA+AS+CI) foram feitas análise das amostras sem CC/D, com 2 e com 4 ciclos.

A tabela abaixo mostra o resultado das análises da quantidade de carbono, hidrogênio e nitrogênio presentes nas amostras dos grânulos. A maioria dos resultados são apresentados em duplicata.

**Tabela 4 - Porcentagem de carbono, hidrogênio e nitrogênio das quatro formulações de grânulos, determinadas por Análise Elementar**

Tipo de grânulo		Carbono (%)	Hidrogênio (%)	Nitrogênio (%)
PVA+AS	2 CC/D	31,37±1,570	6,665±0,04950	0,0 ±0,0
	4 CC/D	31,37	6,665	0,0
PVA+AS+C	2 CC/D	25,58	5,485	0,0
	4 CC/D	25,58±2,956	5,485±0,4738	0,0 ±0,0
PVA+AS+U	S CC/D	23,63±1,096	6,215±0,03536	0,4600±0,04243
	2 CC/D	30,99±1,336	6,280±0,05657	0,3550±0,1061
	4 CC/D	29,55±0,3253	6,205±0,07778	0,1900±0,1556
PVA+AS+CI	S CC/D	24,27±0,3606	5,995±0,1768	0,2350±0,02121
	2 CC/D	23,42±3,811	5,540±0,07071	0,1450±0,02121
	4 CC/D	24,57±1,683	6,100±0,4101	0,09500±0,03536

**Fonte: Própria.**

Nota: S CC/D: sem ciclos de congelamento/descongelamento; 2 CC/D: 2 ciclos de congelamento/descongelamento; 4 CC/D: 4 ciclos de congelamento/descongelamento; números precedidos de ± indicam o desvio padrão.

As amostras de PVA+AS com 4 CC/D e PVA+AS+C com 2 CC/D não apresentam desvio padrão, pois uma das réplicas apresentou problema no decorrer da análise.

Através destes resultados pode-se observar que os grânulos de PVA+AS e PVA+AS+C, nos quais não foram inseridas fontes de nitrogênio, realmente não é detectada a presença deste nutriente.

Já para as amostras de PVA+AS+U observa-se a presença de nitrogênio nestes grânulos. Estes grânulos, tanto os sem CC/D quanto os com 2 e 4 CC/D, foram formulados com uma quantidade de nitrogênio igual a 1,0%. As amostras sem CC/D apresentaram um valor médio de 0,46% de nitrogênio. Com isso, pode-se calcular a eficiência de imobilização pela Equação 11 (HUA et al., 2010), através da qual se obtém o resultado de 46%, indicando que 54% do nitrogênio adicionado na solução de PVA+AS foram perdidos.

$$\text{Eficiência de imobilização} = \frac{\text{Valor prático}}{\text{Valor teórico}} \times 100\% \quad (11)$$

Essa perda pode ter ocorrido no processo de produção dos grânulos, pois os mesmos são feitos através do gotejamento da solução de PVA+AS+U em solução aquosa de  $\text{CaCl}_2$ . Como a ureia é altamente solúvel em água, no momento em que os grânulos eram formados, a ureia já poderia estar sendo lixiviada.

A Tabela 5 apresenta a porcentagem de nitrogênio real e teórica, e a eficiência de imobilização dos grânulos de PVA+AS+U e PVA+AS+CI.

**Tabela 5 - Porcentagem de nitrogênio teórico, porcentagem de nitrogênio real e eficiência de imobilização dos grânulos de PVA+AS+U e PVA+AS+CI**

Tipo de grânulo	Nitrogênio teórico (%)	Nitrogênio real (%)	Eficiência de Imobilização (%)
PVA+AS+U S CC/D	1,00	0,460	46,0
2 CC/D	1,00	0,355	35,5
4 CC/D	1,00	0,190	19,0
PVA+AS+CI S CC/D	0,500	0,235	47,0
2 CC/D	0,500	0,145	29,0
4 CC/D	0,500	0,0950	19,0

**Fonte: Própria.**

Nota: S CC/D: sem ciclos de congelamento/descongelamento; 2 CC/D: 2 ciclos de congelamento/descongelamento; 4 CC/D: 4 ciclos de congelamento/descongelamento.

A perda de nitrogênio também é observada nas amostras com 2 e 4 CC/D. Para os grânulos com 2 CC/D a quantidade de nitrogênio é de 0,355% em média, com eficiência de imobilização de 35,5% e uma perda de 64,5%. Já para os grânulos com 4 CC/D a porcentagem média do nutriente é de 0,19%, o que gera uma eficiência de imobilização de 19% e uma perda de 81%. Essa redução da quantidade de nitrogênio imobilizado com o aumento dos CC/D, é devido a eliminação de água no processo. Como explicado anteriormente, quando o grânulo é

descongelado a água e/ou soluções aquosas presentes na estrutura, são eliminadas. Neste processo, a ureia por ser muito solúvel em água, é carregada para fora da matriz polimérica, sendo eliminada do grânulo, gerando assim, uma diminuição da porcentagem de nitrogênio.

Para os grânulos de PVA+AS+CI observam-se as mesmas características. Estes grânulos, tanto os sem CC/D quanto os com 2 e 4 CC/D, foram formulados com uma quantidade de nitrogênio igual a 0,5%. As amostras sem CC/D apresentaram um valor médio de 0,235% de nitrogênio, gerando uma eficiência de imobilização de 47%, e conseqüentemente, 53% do nitrogênio foi perdido.

Para os grânulos com 2 CC/D a quantidade de nitrogênio é de 0,145% em média, com uma eficiência de imobilização de 29% e uma perda de 71%. Já para os grânulos com 4 CC/D a porcentagem média do nutriente é de 0,095%, o que indica uma eficiência de imobilização de 19% e uma perda de 81%.

A perda de nitrogênio, tanto para os grânulos sem CC/D, quanto para os com 2 e 4 CC/D, também se justifica pelos mesmos motivos discutidos para os grânulos de PVA+AS+U: pelo gotejamento ser feito em solução aquosa e pela eliminação de água nos CC/D.

### **5.3.2 Método Clássico de Kjeldahl**

Os quatro tipos de grânulos foram analisados em triplicata, pela metodologia clássica de Kjeldahl adaptada de Tedesco et al., (1995).

Para os grânulos de PVA+AS, PVA+AS+C e PVA+AS+CI não foi detectada a presença de nitrogênio nos grânulos, pois a solução de indicador ácido bórico não alterou sua coloração de roxo para verde (Figura 24). A não detecção de nitrogênio por Kjeldahl nas amostras de grânulos de PVA+AS+CI, pode ter ocorrido devido à baixa concentração de nitrogênio nestas amostras.



**Figura 24 - Coloração roxa da solução indicadora ácido bórico no destilador micro-Kjeldahl**  
Fonte: Própria.

Na Tabela 6 são apresentados os resultados da massa de grânulos utilizada para a digestão, o volume de  $\text{HCl } 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$  gasto na titulação, a porcentagem de nitrogênio das amostras calculada pela Equação 8 e a porcentagem média de nitrogênio das duas réplicas de grânulos. As análises de branco utilizadas nesta análise foram feitas com amostras de PVA+AS, as quais não possuíam o analito em questão (nitrogênio). Portanto, para o cálculo feito com a Equação 8, foi utilizado como valor de branco, o volume gasto na titulação proveniente de amostras de PVA+AS, ou seja, 0,0 mL.

Através destes resultados observa-se que com o aumento dos CC/D a quantidade de nitrogênio presente nas amostras diminui, resultado este, coerente com o obtido por análise elementar.

As porcentagens de nitrogênio determinadas pelo método clássico de Kjeldahl apresentam grande diferença, em relação às determinadas por análise elementar. Isso indica que o método clássico de Kjeldahl não é indicado para este tipo de amostra, pois não apresenta boa sensibilidade na detecção de quantidades pequenas de nitrogênio.

**Tabela 6 - Massa utilizada para análise Kjeldahl, volume de HCl 0,01 mol.L<sup>-1</sup> gasto na titulação, porcentagem de nitrogênio e nitrogênio médio das réplicas determinados pela análise**

Tipo de grânulo		m (g)	V (mL)	Nitrogênio (%)	Nitrogênio Médio (%)
PVA+AS+U (Réplica 1)	S CC/D	0,2032	0,4000	0,03063	0,03070 ±9,192.10 <sup>-5</sup>
		0,2023	0,4000	0,03076	
PVA+AS+U (Réplica 2)	S CC/D	0,2019	0,4000	0,03082	0,03077 ±7,071.10 <sup>-5</sup>
		0,2026	0,4000	0,03072	
PVA+AS+U (Réplica 1)	2 CC/D	0,2065	0,3000	0,02260	0,02273 ±1,838.10 <sup>-4</sup>
		0,2042	0,3000	0,02286	
PVA+AS+U (Réplica 2)	2 CC/D	0,2064	0,3000	0,02261	0,02279 ±2,475.10 <sup>-4</sup>
		0,2033	0,3000	0,02296	
PVA+AS+U (Réplica 1)	4 CC/D	0,2008	0,2000	0,01550	0,01539 ±1,556.10 <sup>-4</sup>
		0,2036	0,2000	0,01528	
PVA+AS+U (Réplica 2)	4 CC/D	0,2009	0,2000	0,01549	0,01522 ±3,889.10 <sup>-4</sup>
		0,2083	0,2000	0,01494	

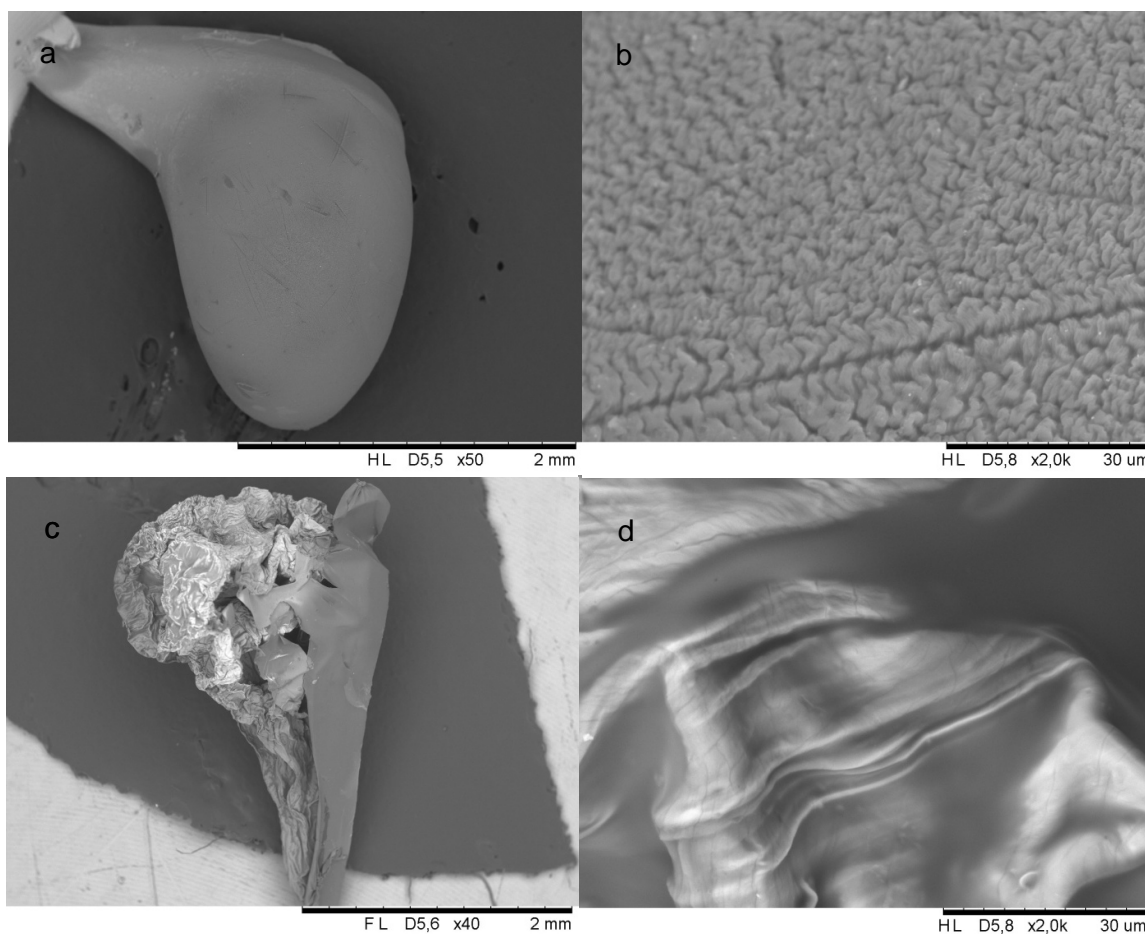
**Fonte: Própria.**

Nota: S CC/D: sem ciclos de congelamento/descongelamento; 2 CC/D: 2 ciclos de congelamento/descongelamento; 4 CC/D: 4 ciclos de congelamento/descongelamento; números precedidos de ± indicam o desvio padrão.

#### 5.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

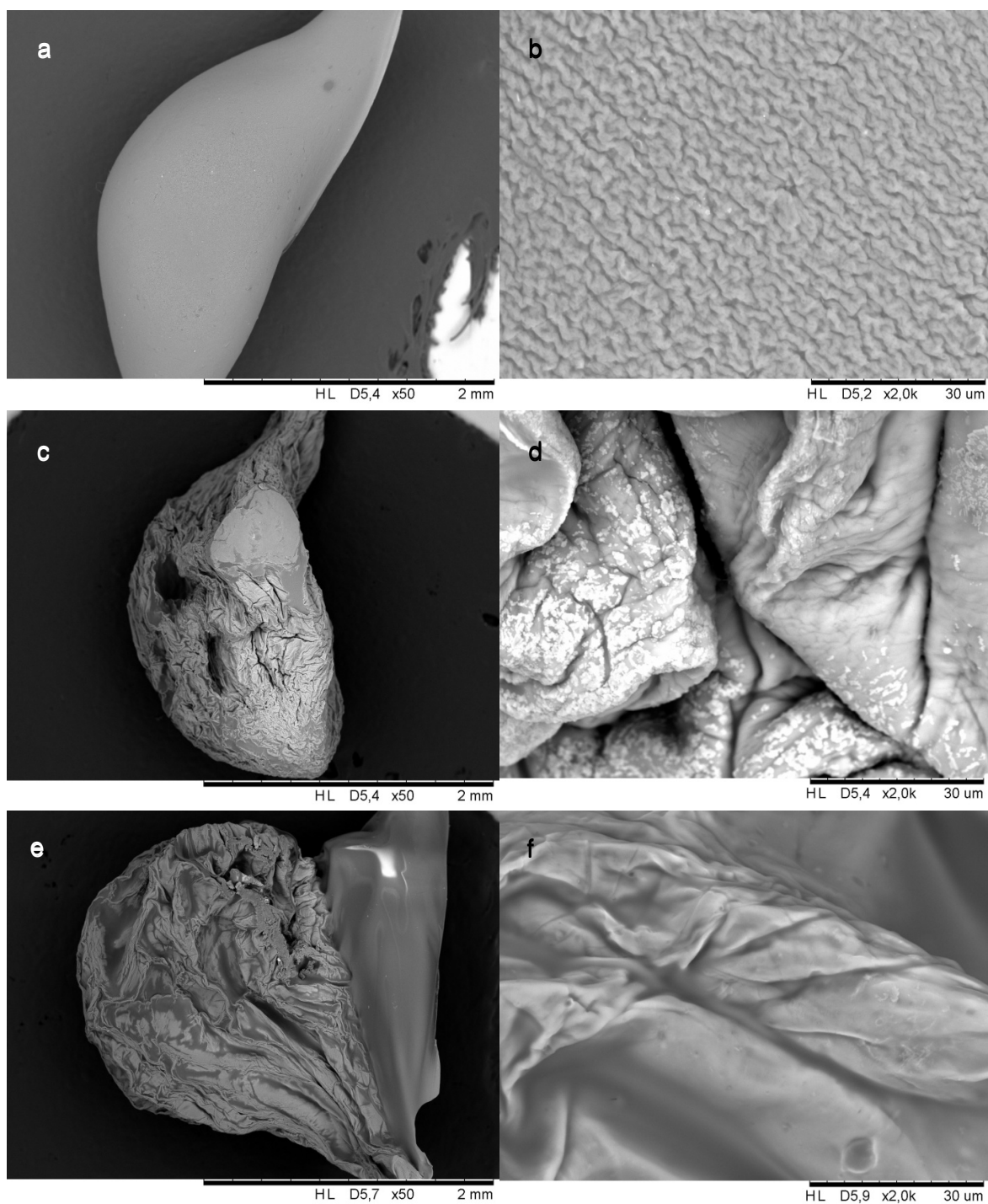
Todos os tipos de grânulos foram submetidos à Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para a averiguação da morfologia dos grânulos. A Figura 25 apresenta as imagens de MEV de amostras de grânulos de PVA+AS sem CC/D e com 4 CC/D.

O grânulo sem CC/D, mantém a forma de “gota” após a secagem em estufa, mas apresenta superfície altamente rugosa. Já a amostra com 4 CC/D, com o passar dos ciclos, se deforma devido a eliminação de água. A Figura 25d mostra que com CC/D a superfície do grânulo se apresenta rugosa, mas sua superfície é muito mais compacta e menos porosa, comparada com a amostra sem CC/D. Este dado poderia ser significativo no estudo da liberação de ureia, pois uma estrutura mais compacta e menos porosa poderia dificultar a eliminação de nitrogênio da estrutura, contribuindo para estudos de liberação controlada de nitrogênio.



**Figura 25 - Micrografias de grânulos de PVA+AS (a) e (b) sem CC/D, (c) e (d) com 4 CC/D  
Fonte: Própria.**

Na Figura 26 são apresentadas imagens de MEV de amostras de grânulos de PVA+AS+U sem CC/D, com 2 e com 4 CC/D. Para os grânulos de PVA+AS+U são observadas as mesmas características que as discutidas para os grânulos de PVA+AS. Para o grânulo sem CC/D observa-se a permanência da forma de “gota” e superfície rugosa. Com o passar dos CC/D o grânulo sofre deformação e apresenta superfície mais compacta, características observadas com maior intensidade na amostra com 4 CC/D.

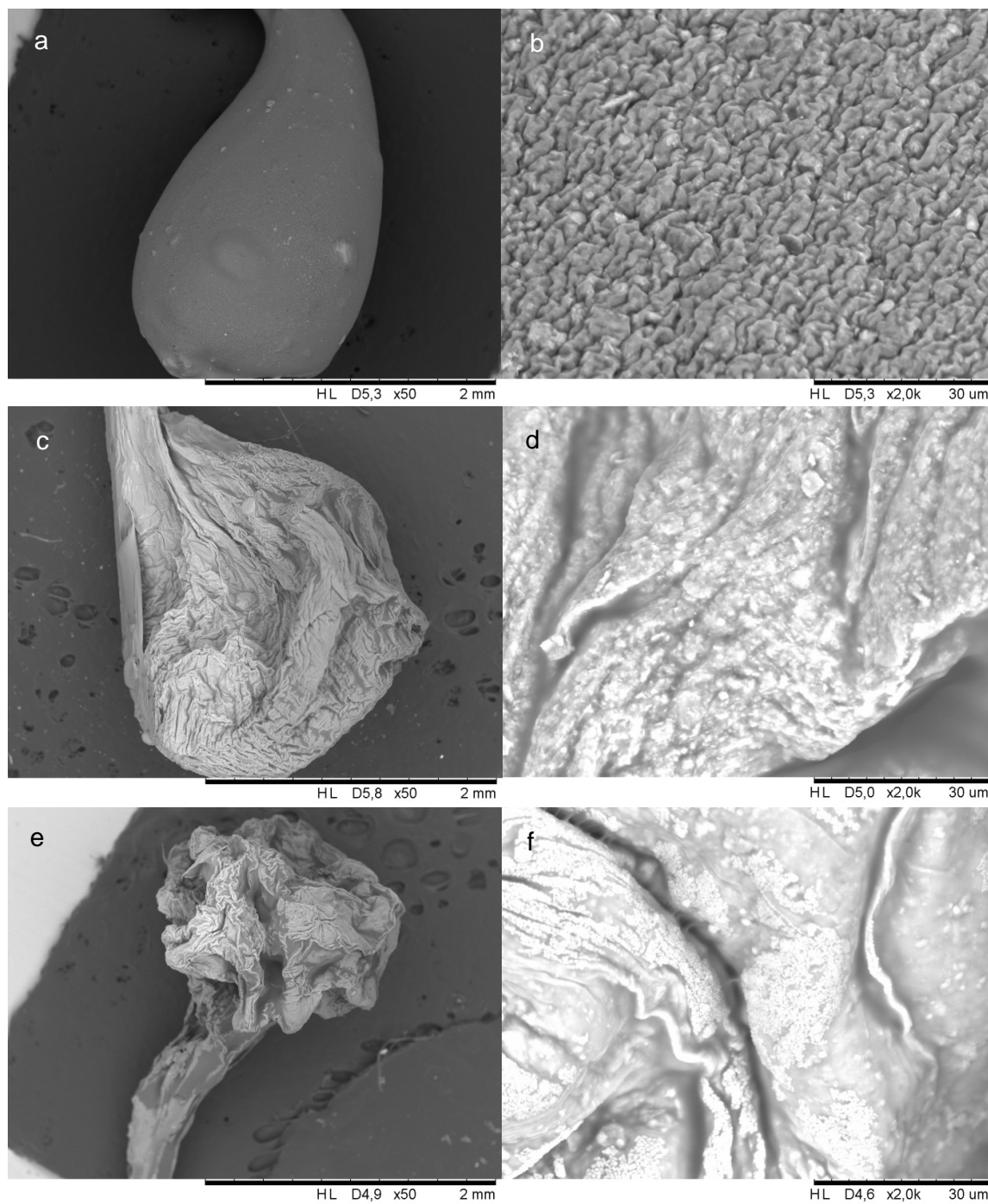


**Figura 26 - Micrografias de grânulos de PVA+AS+U (a) e (b) sem CC/D, (c) e (d) com 2 CC/D, (e) e (f) com 4 CC/D**  
Fonte: Própria.

Na Figura 27 são apresentadas imagens de MEV de amostras de grânulos de PVA+AS+C sem CC/D, com 2 e com 4 CC/D. Além das características discutidas até agora, nestes grânulos pode-se observar a presença de pontos brancos em sua

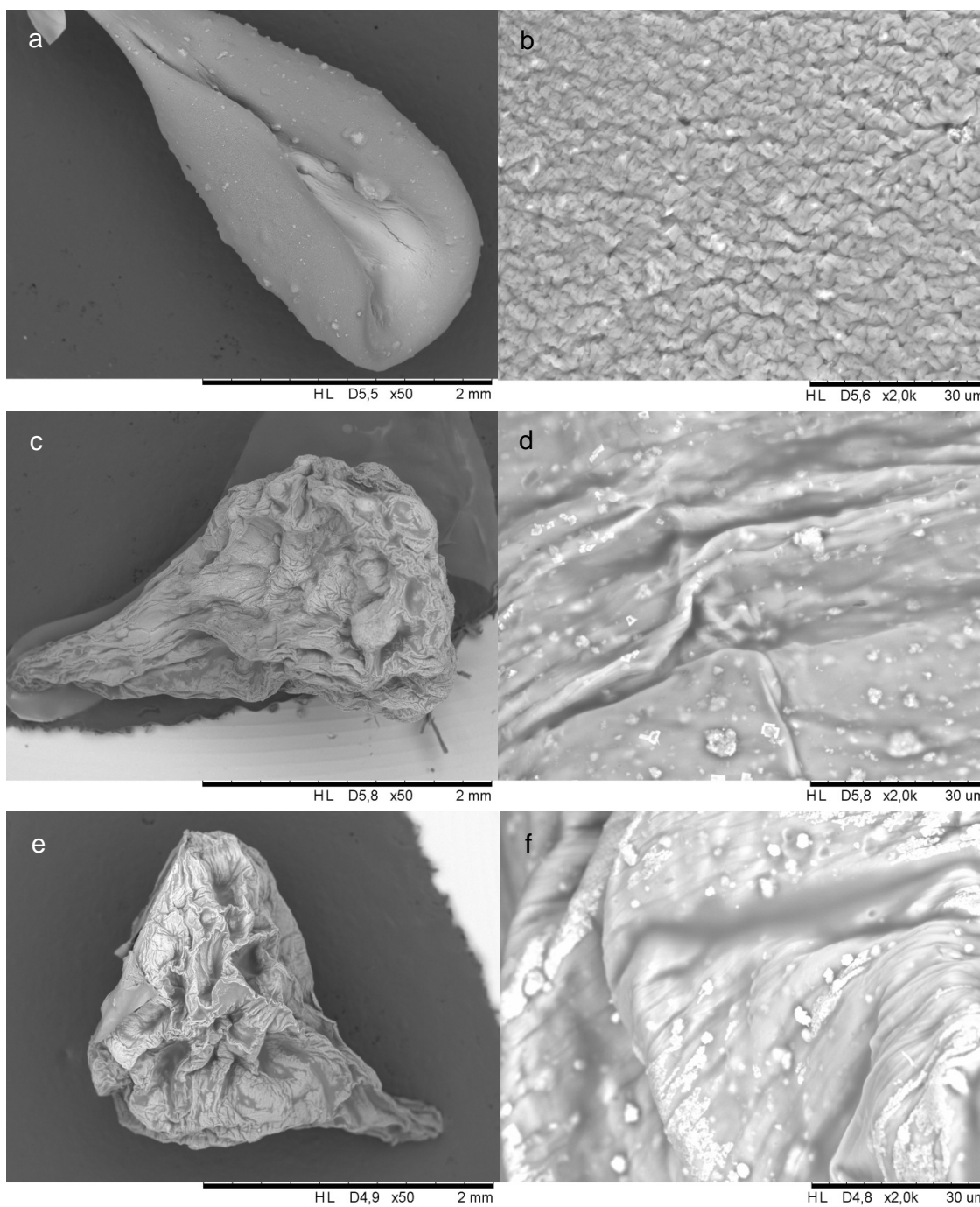


superfície devido a presença de caulinita, a qual não foi possível a completa dissolução na solução de PVA+AS.



**Figura 27 – Micrografias de grânulos de PVA+AS+C (a) e (b) sem CC/D, (c) e (d) com 2 CC/D, (e) e (f) com 4 CC/D**  
Fonte: Própria.

Na Figura 28 são apresentadas imagens de MEV de amostras de grânulos de PVA+AS+CI sem CC/D, com 2 e com 4 CC/D. Nestes grânulos também são observados pontos brancos, provenientes da caulinita intercalada.



**Figura 28 – Micrografias de grânulos de PVA+AS+CI (a) e (b) sem CC/D, (c) e (d) com 2 CC/D, (e) e (f) com 4 CC/D**  
Fonte: Própria.

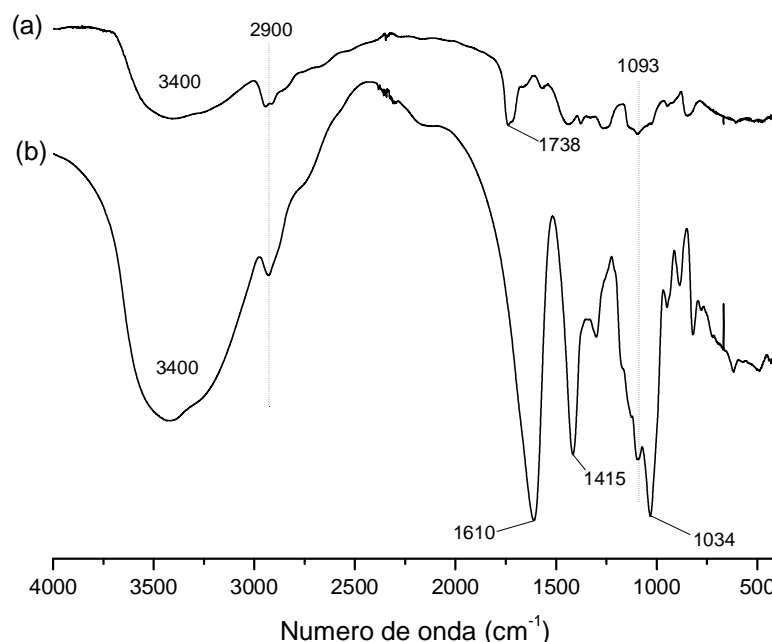
Pela Microscopia Eletrônica de Varredura pôde-se observar a compactação da estrutura e redução de fissuras com o aumento dos CC/D. Este resultado já era esperado, pois Hua et al. (2010) obteve resultado muito semelhante ao analisar por MEV amostras de grânulos de AS com diclofenaco de sódio imobilizado e grânulos de PVA+AS com diclofenaco de sódio imobilizado. O autor citado, assim como neste trabalho, observou a compactação da estrutura e redução das fissuras nas amostras que continham PVA e passavam por CC/D. Portanto, os resultados de MEV deste trabalho estão de acordo com o esperado e encontrado na literatura, os quais podem contribuir para estudos futuros de liberação controlada de nitrogênio.

## 5.5 ANÁLISES DE ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER POR TRANSMITÂNCIA (IVTF)

As análises de IVTF são importantes, pois podem contribuir para determinação de ligações e, neste caso, a detecção de grupos funcionais pode indicar a imobilização ou não das fontes nitrogenadas na matriz polimérica.

Foram realizadas análises das matérias primas utilizadas no processo. A Figura 12, já discutida anteriormente, mostra os espectros de IVTF das amostras de caulinita, ureia e caulinita intercalada com ureia, indicando a efetiva intercalação de ureia em caulinita.

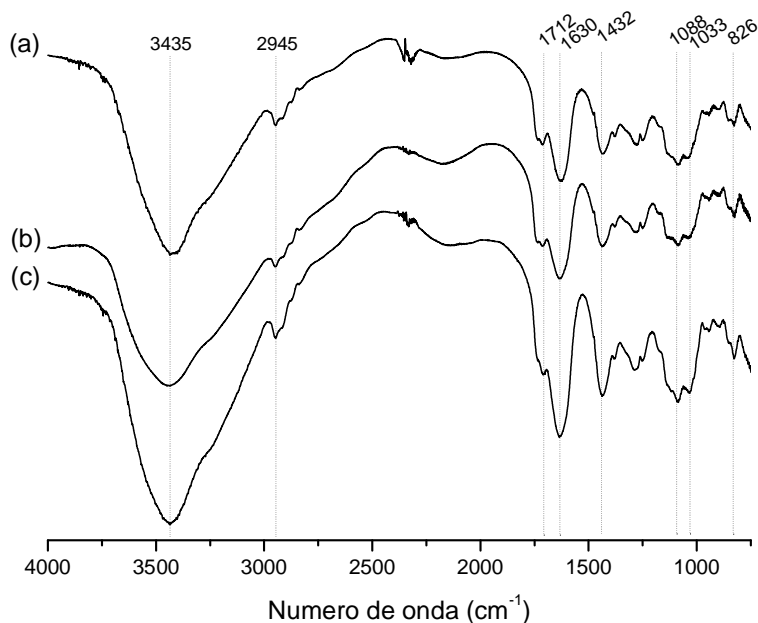
A Figura 29 apresenta os espectros de amostras de PVA e alginato de sódio. No espectro de infravermelho da amostra de PVA (Figura 29a) pode-se observar uma banda larga na região de  $3400\text{ cm}^{-1}$ , proveniente da deformação axial de OH, também observada no espectro de alginato de sódio (Figura 29b) (HUA et al., 2010; ISLAM et al., 2010; SILVERSTEIN et al., 2007). Ainda no espectro de PVA, observa-se uma banda na região de  $2900\text{ cm}^{-1}$ , devido a deformação axial da ligação C-H (também observada no espectro de alginato de sódio), e em  $1093\text{ cm}^{-1}$  devido a deformação axial da ligação C-O (HUA et al., 2010; ISLAM et al., 2010; SILVERSTEIN et al., 2007). A banda em  $1738\text{ cm}^{-1}$ , é característica do grupo C=O, e se deve a presença dos grupos acetato remanecentes do PVA. Como o PVA é derivado da hidrólise do acetato de polivinila, e o PVA utilizado possui grau de hidrólise de 86,5 – 89,5%, ainda existem grupos acetato remanecentes que geram o sinal na região de  $1738\text{ cm}^{-1}$ .



**Figura 29 - Espectros de Infravermelho de amostras de (a) PVA e (b) alginato de sódio**  
**Fonte: Própria.**

Para o espectro de alginato de sódio (Figura 29b), além das bandas já citadas, observa-se que a deformação do íon  $\text{-COO}^-$  dá origem a duas bandas, uma em  $1415 \text{ cm}^{-1}$  e outra de maior intensidade em  $1610 \text{ cm}^{-1}$ , provenientes das deformações axiais simétrica e assimétrica, respectivamente (HUA et al., 2010; ISLAM et al., 2010; PAVIA et al., 2010; SANTAGAPITA et al., 2012; SILVERSTEIN et al., 2007). Ainda pode-se observar uma banda na região de  $1034 \text{ cm}^{-1}$  devido a deformação axial simétrica de C-O-C (HUA et al., 2010; SANTAGAPITA et al., 2012; SILVERSTEIN et al., 2007).

Na Figura 30 são apresentados os espectros de infravermelho das amostras de grânulos de PVA+AS sem CC/D (Figura 30a), com 2 (Figura 30b) e com 4 CC/D (Figura 30c).



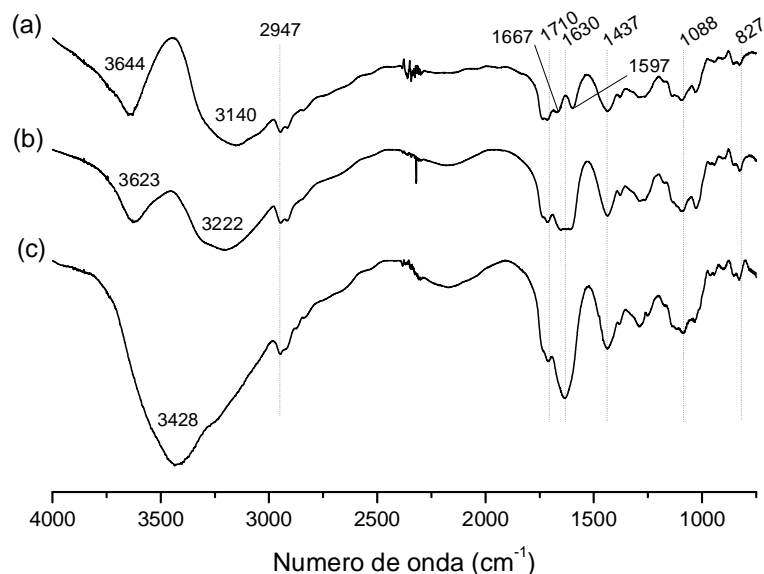
**Figura 30 - Espectros de Infravermelho de grânulos de PVA+AS (a) sem CC/D, (b) 2 CC/D e (c) 4 CC/D**  
**Fonte: Própria.**

Observa-se que a reticulação física que ocorre no processo de elaboração dos grânulos não altera significativamente as estruturas dos polímeros envolvidos, pois os espectros das amostras de grânulos apresentam as bandas nas mesmas regiões. As bandas nas regiões de 3400 e 2928  $\text{cm}^{-1}$  características dos dois polímeros, estão presentes nos espectros dos grânulos, sendo que a última se apresenta com um leve deslocamento para 2945  $\text{cm}^{-1}$ .

A banda característica de deformação axial simétrica de C-O-C do alginato permanece (1033  $\text{cm}^{-1}$ ), indicando que a estrutura da cadeia do polímero não foi alterada. As bandas nas regiões de 1415 e 1610  $\text{cm}^{-1}$ , provenientes da deformação simétrica e assimétrica do íon carboxilato, embora deslocadas para 1432 e 1630  $\text{cm}^{-1}$ , ainda permanecem. Este deslocamento para frequências maiores é devido a reticulação com íons  $\text{Ca}^{2+}$ , os quais interagem com os íons carboxilato unindo as cadeias de alginato, este resultado também é observado por Hua et al. (2010).

O pico na região de 1738  $\text{cm}^{-1}$  da vibração C=O, proveniente dos grupos acetato remanentes do PVA, também aparece nos espectros dos grânulos de PVA+AS, com um deslocamento para 1712  $\text{cm}^{-1}$ . Segundo Paiva et al. (2010), ligações de hidrogênio com o grupo carbonila, alongam as ligações, diminuindo o frequência de absorção.

Na Figura 31 são apresentados os espectros de infravermelho de grânulos de PVA+AS+U com 4 CC/D (Figura 31a), com 2 (Figura 31b) e sem CC/D (Figura 31c). Através destes espectros pode-se dizer que os grânulos de PVA+AS+U apresentaram algumas mudanças estruturais.



**Figura 31 - Espectro de Infravermelho de grânulos de PVA+AS+U (a) com 4 CC/D, (b) 2 CC/D e (c) sem CC/D**  
**Fonte: Própria.**

A banda característica da deformação axial de O-H ( $3400\text{ cm}^{-1}$ ) é deslocada para frequências mais baixas com o aumento dos CC/D. Segundo Paiva et al. (2010) ligações de hidrogênio intermoleculares acabam enfraquecendo a ligação O-H e deslocando a banda para frequências menores. Esse fato ocorre apenas nos grânulos com ureia, a qual possui grandes possibilidades de se acomodar entre as cadeias poliméricas, devido ao seu tamanho reduzido, e gerar interações de ligação de hidrogênio com as hidroxilas dos polímeros, o que pode ter provocado o deslocamento da banda da região de  $3428\text{ cm}^{-1}$ . Este deslocamento se intensifica com o aumento dos CC/D, através dos quais há uma aproximação ainda maior das cadeias poliméricas, formando uma rede interpenetrante devido às interações de ligação de hidrogênio formadas entre as cadeias de PVA (pontos de reticulação física). Este aumento no grau de reticulação aumenta a aproximação das cadeias poliméricas com as moléculas de ureia, facilitando a interação de ligação de hidrogênio.

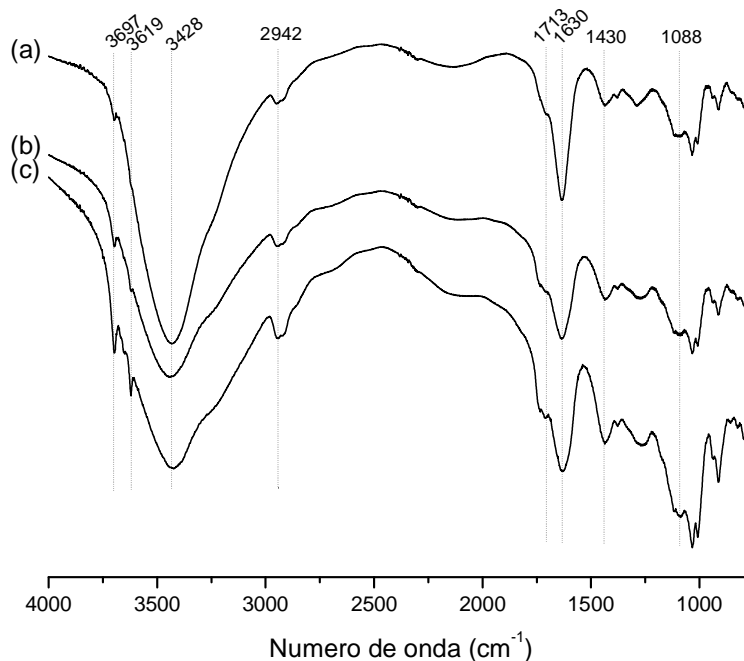
O deslocamento das bandas nas regiões de 1610, 1415 e 1738  $\text{cm}^{-1}$ , também é notável nos espectros dos grânulos de PVA+AS+U, pelos mesmos motivos discutidos para os espectros de PVA+AS.

Outra característica pertinente é a diminuição da intensidade da banda na região de 1630  $\text{cm}^{-1}$  com o aumento dos CC/D e o surgimento de duas novas bandas em 1667 e 1597  $\text{cm}^{-1}$ , nos grânulos com 4 CC/D. A banda na região de 1630  $\text{cm}^{-1}$  é proveniente da deformação assimétrica de  $-\text{COO}^-$ , a qual pode estar sofrendo influencia da presença de ureia na estrutura com o aumento da reticulação pelos CC/D.

O surgimento das duas novas bandas pode estar relacionado com a formação de amidas secundárias, as quais apresentam sinal de dobramento N-H na região de 1640 – 1550  $\text{cm}^{-1}$  (PAVIA et al., 2010). Outra possibilidade é a formação de oximas (R-CH=N-O-H) as quais possuem absorção de C=N na região de 1690 – 1640  $\text{cm}^{-1}$ , e ainda uma absorção larga de O-H em 3650 – 2600  $\text{cm}^{-1}$ . Este último fator, enquadra a absorção detectada em 3623 e 3644  $\text{cm}^{-1}$  nos grânulos de PVA+AS+U com 2 e 4 CC/D, respectivamente (PAVIA et al., 2010).

Os grânulos de PVA+AS+U foram os que apresentaram maior influencia dos CC/D na sua reticulação e na sua estrutura, devido a contribuição da ureia nas interações de ligação de hidrogênio, possivelmente em vários sítios do hidrogel.

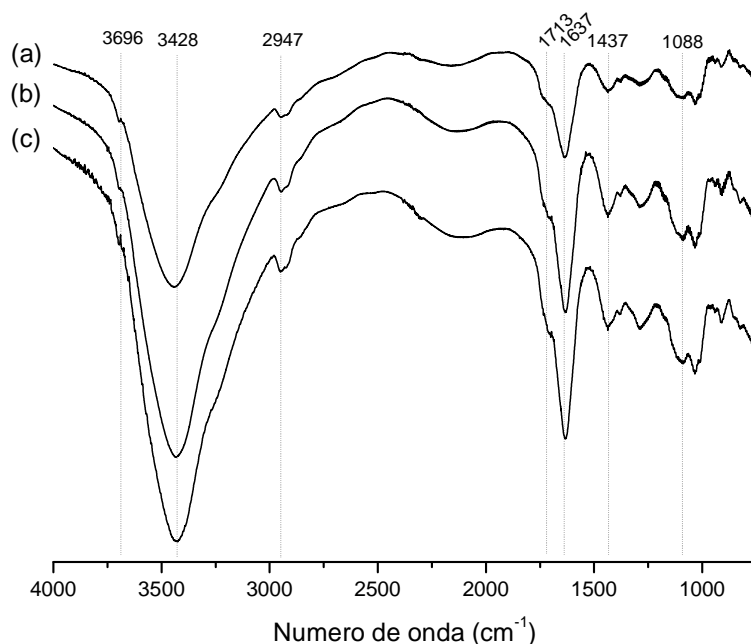
A Figura 32 apresenta os espectros de infravermelho de grânulos dos PVA+AS+C sem CC/D (Figura 32a), com 2 (Figura 32b) e com 4 CC/D (Figura 32c). Pode-se observar que os espectros de IVTF conservaram as bandas características dos polímeros utilizados. Os espectros apresentam também, as bandas vistas anteriormente no espectro de infravermelho da caulinita (Figura 12), na região de 3697 e 3619  $\text{cm}^{-1}$  relativas à deformação axial das hidroxilas externas e internas, respectivamente; e ainda, na região de 1030 e 910  $\text{cm}^{-1}$  devido as vibrações de Si-O, presente na estrutura da caulinita. A banda em 827  $\text{cm}^{-1}$  observada nos grânulos de PVA+AS e PVA+AS+U, não é observada nos grânulos de PVA+AS+C, pois fica sobreposta pela mesma região de picos intensos da caulinita.



**Figura 32 - Espectro de Infravermelho de grânulos de PVA+AS+C (a) sem CC/D, (b) com 2 (c) com 4 CC/D**  
**Fonte: Própria.**

Na Figura 33 são apresentados os espectros de infravermelho de grânulos de PVA+AS+CI com 4 (Figura 33a), com 2 (Figura 33b) e sem CC/D (Figura 33c). Os espectros de infravermelho dos grânulos que contém caulinita intercalada apresentam grande semelhança aos que contém apenas caulinita, apesar de apresentarem as bandas características da caulinita encobertas pela banda do grupo hidroxila dos polímeros. Essa semelhança indica que por espectroscopia na região do infravermelho não foi possível visualizar se houve o aprisionamento da ureia nos grânulos de PVA+AS+CI.





**Figura 33 - Espectro de Infravermelho de grânulos de PVA+AS+CI (a) com 4 CC/D, (b) com 2 CC/D (c) sem CC/D**  
**Fonte: Própria.**

Apenas a técnica de IVTF não é suficiente para a afirmação de que houve a imobilização de nitrogênio nos grânulos, principalmente os de PVA+AS+CI, devido a presença das bandas características de ureia apresentarem-se encobertas por algumas bandas de PVA e AS. A ureia apresenta duas bandas intensas em 3445 e 3348  $\text{cm}^{-1}$  devido a deformação simétrica e assimétrica de N-H, as quais apresentam-se encobertas pela banda larga em 3435  $\text{cm}^{-1}$ , característica da deformação axial de OH presente tanto no PVA como no alginato de sódio.

Outras bandas características da ureia que aparecem na região de 1680 e 1624  $\text{cm}^{-1}$  devido a deformação axial de C=O ou deformação angular de N-H, as quais também ficaram encobertas pela banda mais larga da deformação axial simétrica do íon  $-\text{COO}^-$  referente ao alginato de sódio que aparece na região de 1630  $\text{cm}^{-1}$ .

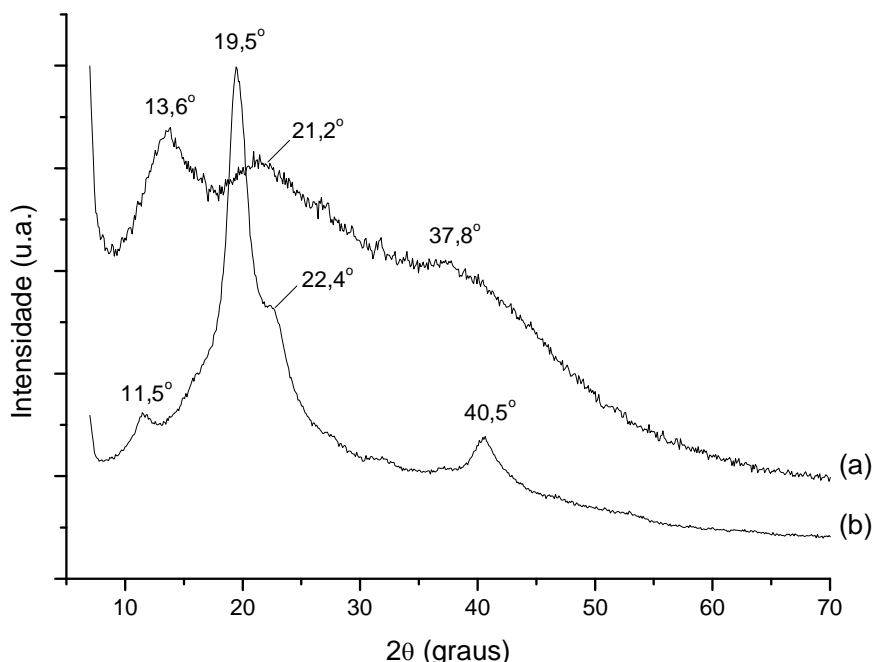
Outra banda da ureia que pode ter ficado encoberta é referente a deformação axial de C-N, na região de 1464  $\text{cm}^{-1}$ , pois existe uma banda do alginato de sódio em 1432  $\text{cm}^{-1}$  obtida pela deformação axial assimétrica íon  $-\text{COO}^-$ .

Os grânulos que mais apresentaram mudanças estruturais comparados com os polímeros puros foram os de PVA+AS+U com 2 e 4 CC/D, devido a grande possibilidade de interações de ligação de hidrogênio facilitadas pela presença de

ureia. Estas modificações não foram observadas para os grânulos com caulinita intercalada com ureia, o que pode ser devido ao fato de a quantidade de ureia ser menor do que nos grânulos com ureia pura.

## 5.6 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX)

Todas as amostras foram submetidas a análise de Raios X, bem como amostras puras dos polímeros, com o intuito de verificar a cristalinidade dos materiais e a interação entre os mesmos após a elaboração dos grânulos. A Figura 34 mostra os difratogramas de raios X de amostras de alginato de sódio e PVA.

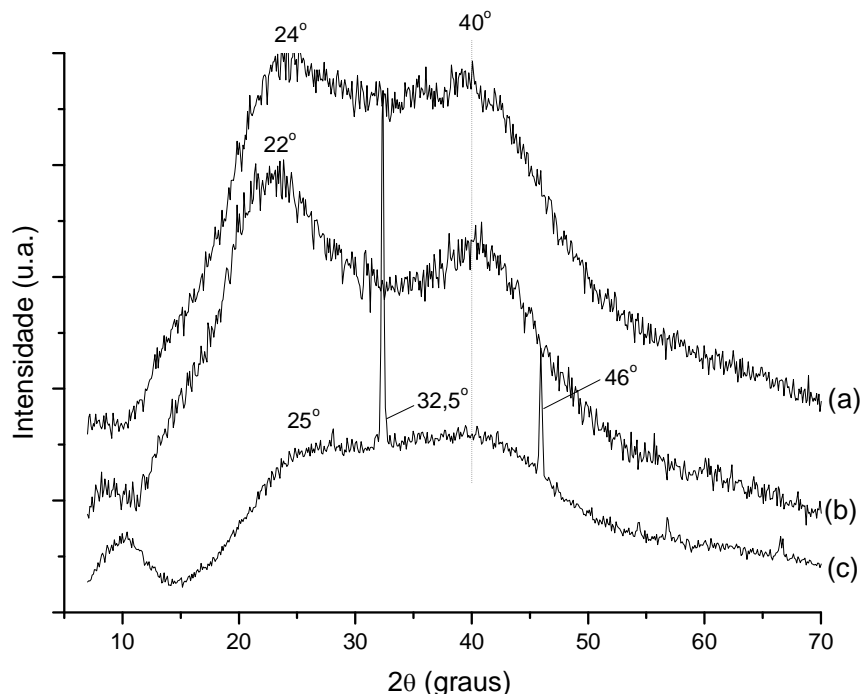


**Figura 34 - Difratograma de Raios X de amostras de (a) alginato de sódio e (b) PVA**

**Fonte: Própria.**

No difratograma de raios X de alginato de sódio (Figura 34a) é possível observar três picos característicos deste polímero, em aproximadamente  $13,6^\circ$  de  $2\theta$  (HUA et al., 2010; LI et al., 2013),  $21,2^\circ$  de  $2\theta$  (KUILA et al., 2014; LI et al., 2013) e  $37,8^\circ$  de  $2\theta$  (KUILA et al., 2014) observados também, em outros trabalhos. Para o PVA (Figura 34b) observa-se picos de difração em  $11,5^\circ$  de  $2\theta$ ,  $19,5^\circ$  de  $2\theta$  com um ombro em  $22,4^\circ$  de  $2\theta$  e outro pico em  $40,5^\circ$  de  $2\theta$ . Outros autores, como Li et al. (2013), Kuila et al. (2014) e Jia et al. (2008) obtiveram resultados semelhantes.

A Figura 35 apresenta os difratogramas de raios X de amostras de PVA+AS sem CC/D, com 2 e com 4 CC/D.

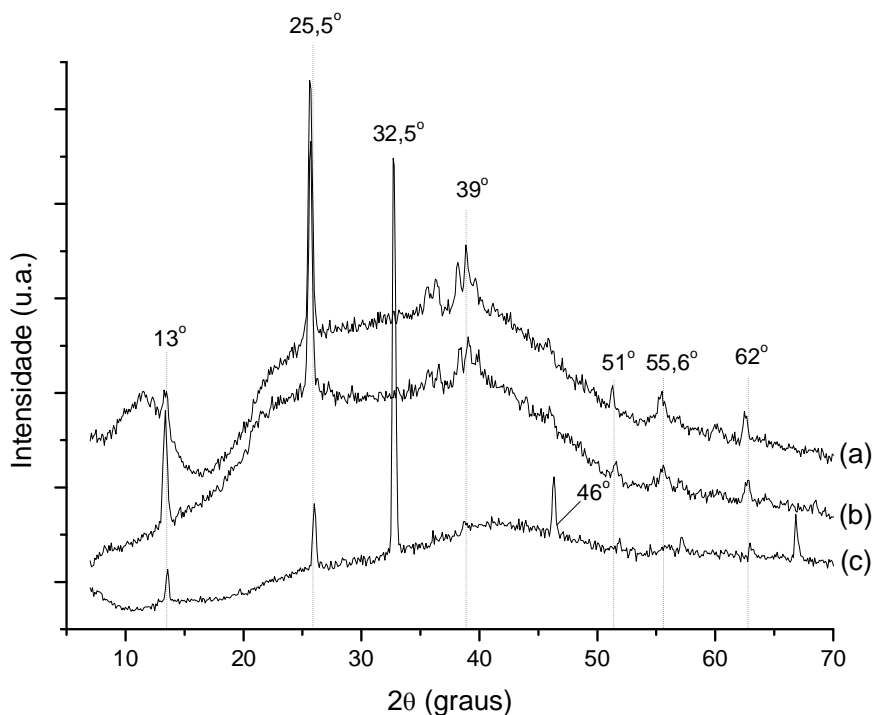


**Figura 35 - Digratogramas de Raios X de amostras de grânulos de PVA+AS (a) com 4 CC/D, (b) com 2 CC/D e (c) sem CC/D**  
**Fonte: Própria.**

Os difratogramas de amostras de PVA+AS com 4 e com 2 CC/D (Figura 35 a e b respectivamente) apresentam características muito semelhantes. Picos de difração nas regiões de 22 a 24° de 2θ e 40° de 2θ são característicos da presença de PVA. Com os CC/D estes picos apresenta-se mais definidos indicando aumento de cristalinidade devido a organização da estrutura pelas interações de ligação de hidrogênio.

Hua et al. (2010) preparou grânulos de PVA+AS em diversas concentrações, imobilizando diclofenaco de sódio. O autor também realizou CC/D nos grânulos e obteve difratogramas de raios X muito semelhantes ao deste trabalho, com picos nas regiões de 25°, 32°, 40° e 45° de 2θ. A ausência dos picos na região de 32° de 2θ e 46° de 2θ nas amostras com CC/D pode ser devido à mudança de disposição das cadeias, ocorrida durante este processo.

A Figura 36 apresenta os difratogramas de raios X de amostras de grânulos de PVA+AS+C sem CC/D, com 2 e com 4 CC/D.

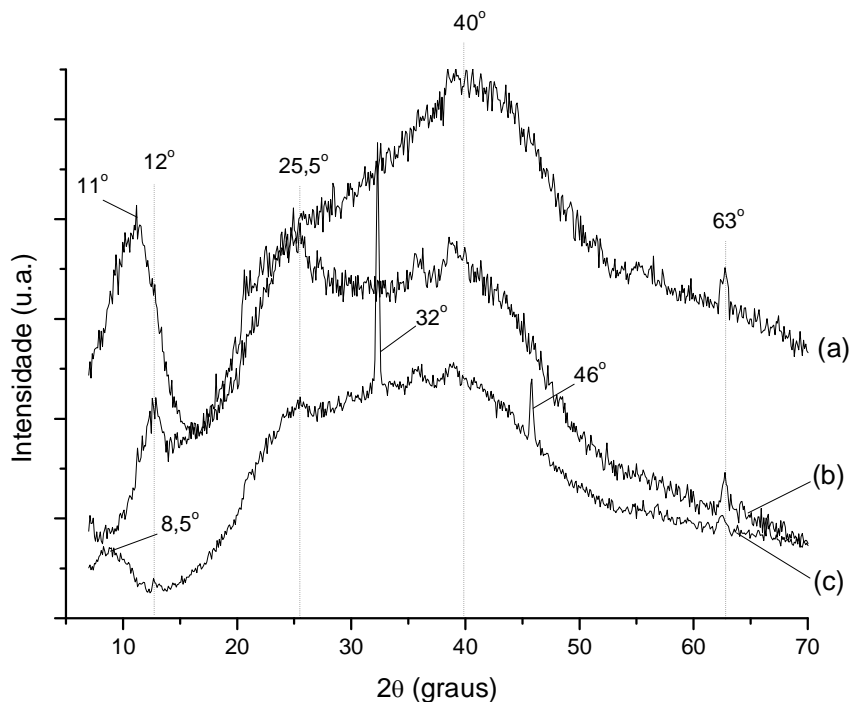


**Figura 36 - Difratoformas de Raios X de amostras de grânulos de PVA+AS+C (a) com 4 CC/D, (b) com 2 CC/D e (c) sem CC/D**  
 Fonte: Própria.

Pelos difratogramas da Figura 36, pode-se observar que muitos dos picos característicos dos polímeros em estudo ficaram sobrepostos devido a forte detecção da presença de caulinita na matriz polimérica, como em  $25,5$  e  $39^\circ$  de  $2\theta$ . Os picos nas regiões de  $32,5^\circ$  de  $2\theta$  e  $46^\circ$  de  $2\theta$  para os grânulos sem CC/D ainda prevalecem, e os mesmos não são detectados nos grânulos com CC/D, o que já foi discutido anteriormente.

Jia et al. (2008) obteve nanocompósitos de PVA e caulinita via polimerização *in situ*, com o intuito de obter um material com características orgânicas e a boa estabilidade térmica de materiais inorgânicos. O autor obteve difratogramas com características semelhantes aos das amostras de PVA+AS+C. Os picos nas regiões de  $13^\circ$ ,  $25^\circ$  e  $62^\circ$  de  $2\theta$  são característicos da presença de caulinita na estrutura (JIA et al., 2008; ZHU et al., 2012). Os picos nas regiões de  $51$  e  $55,6^\circ$  de  $2\theta$  possivelmente estão relacionados com interações de ligação de hidrogênio e com o rearranjo da matriz polimérica.

A Figura 37 apresenta os difratogramas de raios X de amostras de grânulos de PVA+AS+CI sem CC/D, com 2 e com 4 CC/D.



**Figura 37 - Difratogramas de Raios X de amostras de grânulos de PVA+AS+Cl (a) com 4 CC/D, (b) com 2 CC/D e (c) sem CC/D**  
**Fonte: Própria.**

Pode-se observar que os picos característicos de PVA e AS nas regiões de  $25,5^\circ$  de  $2\theta$  e  $40^\circ$  de  $2\theta$  ainda permanecem. Também permanecem os picos nas regiões de  $32^\circ$  de  $2\theta$  e  $46^\circ$  de  $2\theta$  característicos dos grânulos sem CC/D.

Com relação à caulinita intercalada, pode-se observar que para os grânulos de PVA+AS+Cl sem CC/D existe um pico na região de  $8,5^\circ$  de  $2\theta$ , região característica do aparecimento de pico devido a presença de caulinita intercalada. Este pico existe apenas para os grânulos sem CC/D, e para os grânulos com CC/D surge novamente um pico na região de  $11^\circ$  de  $2\theta$  a  $12^\circ$  de  $2\theta$ , região característica da presença de caulinita pura. Isso indica que após os CC/D, parte da ureia foi removida dos espaçamentos interlamelares da caulinita.

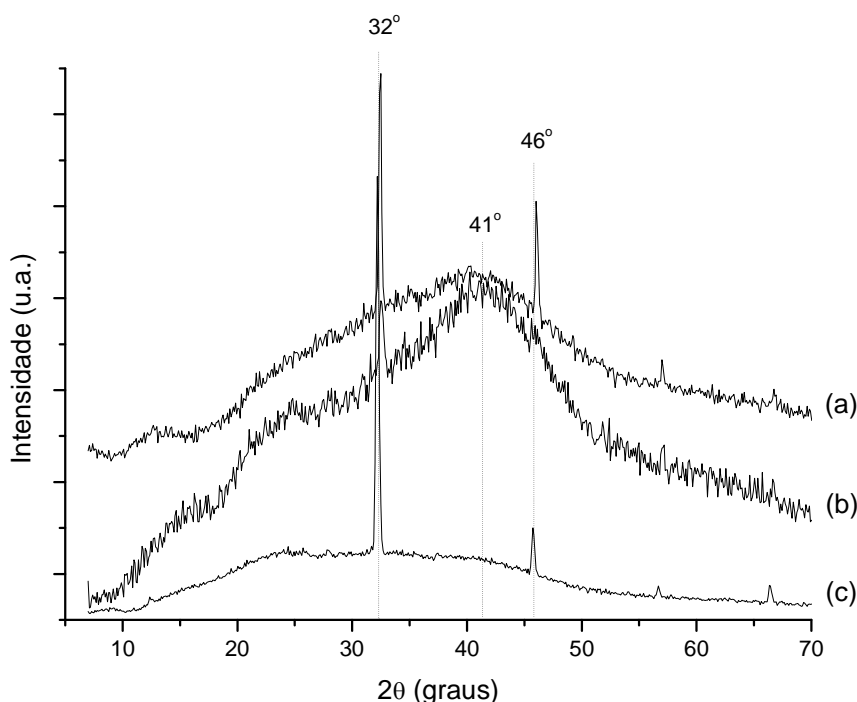
Os picos característicos da caulinita na região de  $11^\circ$  de  $2\theta$  a  $12^\circ$  de  $2\theta$ , que aparecem no grânulos com 2 e 4 CC/D, são largos em relação ao pico observado para a caulinita pura (Figura 11b). Isso se deve a perda de cristalinidade ocorrida no processo de moagem para a intercalação da ureia.

Esse fato pode indicar que durante os CC/D, a ureia é eliminada do interior das lamelas de caulinita e também da matriz polimérica, restando quantidades indetectáveis por raios X. Este resultado é comprovado pela Análise Elementar, já

discutida anteriormente, que comprova uma diminuição da quantidade de nitrogênio com o aumento dos CC/D.

A ureia eliminada não permanece na matriz polimérica em quantidades detectáveis, pois não é observado o pico característico da presença de ureia na região de  $22^\circ$  de  $2\theta$ . No processo de eliminação de água, a ureia, por ser muito solúvel, é facilmente arrastada para fora do grânulo. Portanto, a técnica de Raios X comprova o fato observado por CHN, de que com o aumento dos CC/D, diminui a porcentagem de ureia aprisionada nos grânulos.

A Figura 38 apresenta os difratogramas de raios X de amostras de grânulos de PVA+AS+U sem CC/D, com 2 e com 4 CC/D.



**Figura 38 - Difratogramas de Raios X de amostras de grânulos de PVA+AS+U (a) com 4 CC/D, (b) com 2 CC/D e (c) sem CC/D**  
 Fonte: Própria.

Os difratogramas dos grânulos de PVA+AS+U apresentam-se muito semelhantes entre si. Os grânulos com CC/D apresentam o pico largo na região de  $40^\circ$  de  $2\theta$  bem definido, característico do PVA.

Pode-se observar que não é detectada a presença de ureia na estrutura, a qual apresentaria um pico na região de  $22^\circ$  de  $2\theta$ , apesar da técnica CHN comprovar a existência de ureia nestes grânulos.

Assim como em IVTF, a técnica de DRX mostrou características diferentes para os grânulos de PVA+AS+U. Para os grânulos com CC/D surgem os picos nas regiões de  $32^\circ$  de  $2\theta$  e  $46^\circ$  de  $2\theta$ , picos estes que para os outros tipos de grânulos não eram evidentes. Isso pode ser devido ao fato de que a ureia pode estar interagindo através de ligação de hidrogênio com as cadeias poliméricas, fato que já foi sugerido através dos resultados de IVTF, pois houve um deslocamento da banda característica da deformação axial de O-H. Ainda pode estar relacionado com o surgimento dos dois novos picos no espectro de IVTF em  $1667$  e  $1597\text{ cm}^{-1}$ , para os grânulos de PVA+AS+U com 4 CC/D (Figura 31), os quais podem ter sido gerados pela formação de amidas secundárias, ou oximas, como discutido anteriormente.

## 5.7 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA) E TERMOGRAVIMETRIA DERIVADA (DTG)

Os grânulos, bem como a caulinita, ureia e os polímeros precursores foram submetidos a Análise Térmica. A Figura 39 apresenta as curvas de TGA e DTG de amostras de caulinita, ureia e caulinita intercalada.

Para a caulinita (Figura 39a) pode-se observar duas regiões de perdas de massa na curva TGA. A primeira, de 1,83% até  $200\text{ }^\circ\text{C}$  é devido à eliminação de água adsorvida; a segunda, de 14,87% até  $800\text{ }^\circ\text{C}$  é proveniente da desidroxilação térmica da caulinita, com um pico na curva de DTG em  $494,4\text{ }^\circ\text{C}$ . O pico na curva DTG indica a temperatura na qual a velocidade de decomposição é máxima. Os resultados encontrados são semelhantes aos apresentados na literatura. Gardolinski et al. (2001), realizou a intercalação de ureia em caulinita através do processo mecanoquímico e estudou a hidratação do material intercalado. O autor também observou uma perda de massa até  $200\text{ }^\circ\text{C}$  referente a umidade (1,05%), e ainda a desidroxilação da matriz observada através do pico na curva de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) em aproximadamente  $530\text{ }^\circ\text{C}$ .

Makó et al. (2009) realizou a intercalação de ureia em dois tipos de caulinita através dos processos mecanoquímico e em solução. O autor também observou as duas etapas de perda de massa na caulinita pura: na faixa de  $25$  a  $350\text{ }^\circ\text{C}$  eliminação de água (7,7%) e na faixa de  $350$  a  $800\text{ }^\circ\text{C}$  a desidroxilação da caulinita (13%).

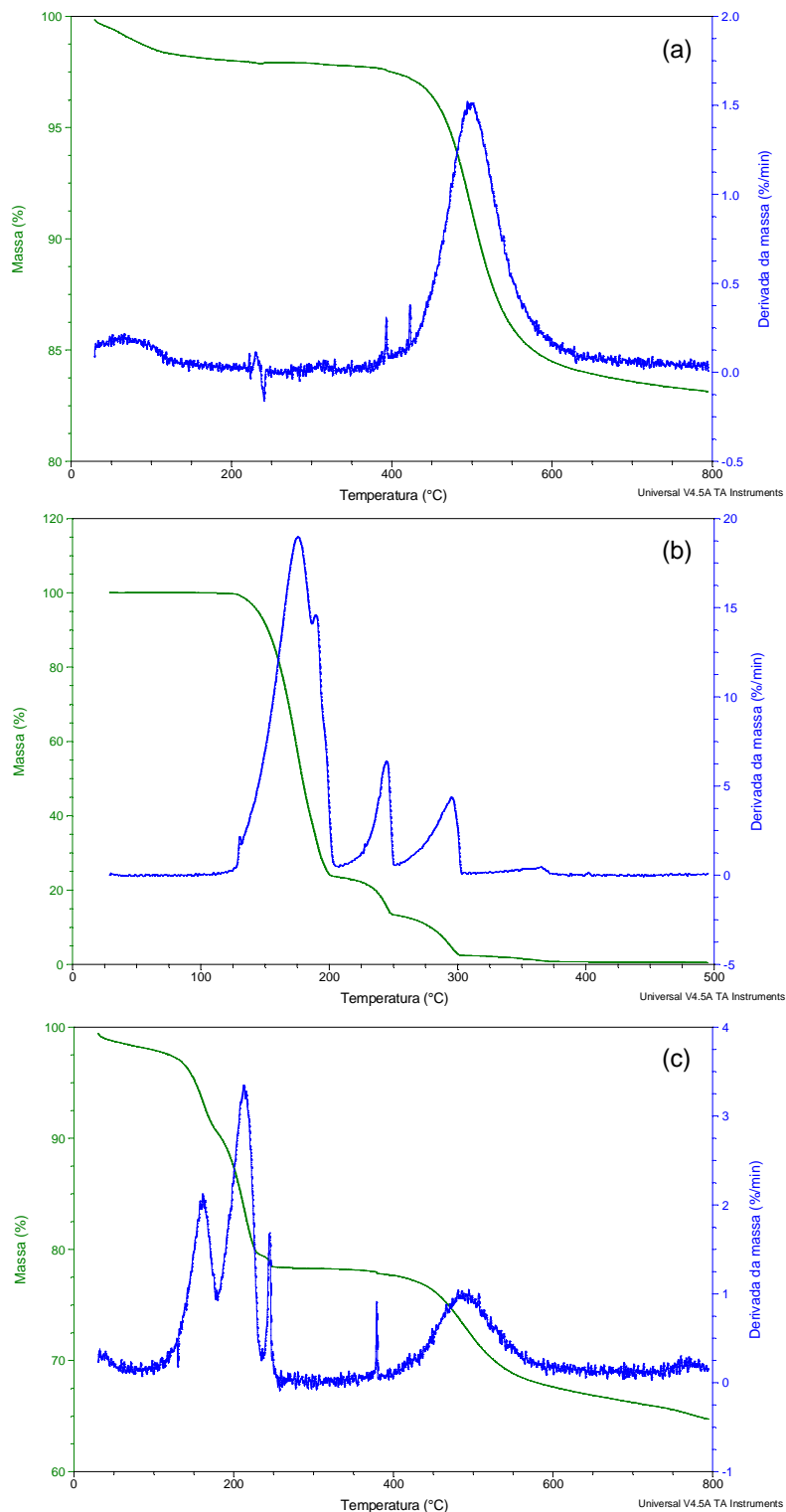
Orzechowski et al. (2006) obteve a caulinita intercalada em solução aquosa com diversos materiais, entre eles a ureia, e realizou o estudo das propriedades dielétricas do material final. Este autor obteve uma perda de massa de 2,5% até 200 °C devido a desidratação e outra perda de 12% até 700 °C decorrente da desidroxilação da caulinita.

A ureia (Figura 39b) apresenta um perfil de decomposição complexo. A análise termogravimétrica mostra pelo menos, quatro etapas de perda de massa devido à decomposição da ureia. A primeira no intervalo de 130 a 205 °C, com perda de massa de 75,87%, com pico na curva DTG em 175,5 °C; a segunda no intervalo de 205 a 250 °C, com perda de massa de 10,25%, com pico em 244,7 °C; a terceira no intervalo de 250 a 300 °C, com perda de massa de 10,87%, com pico na curva DTG em 295,4 °C; e a quarta no intervalo de 300 a 370 °C, com perda de massa de 1,643%, com um leve pico em 365,0 °C na curva DTG. Os resultados encontrados são coerentes com os encontrados por Shaber et al. (2004) e Gardolinski et al. (2001), para amostras de ureia.

Segundo Shaber et al. (2004), esta complexidade da decomposição térmica da ureia é devido a grande quantidade de substâncias formadas na sua decomposição, dentre elas o ácido cianúrico, amelida e amelina.

Referente a caulinita intercalada (Figura 39c) , através das curvas de TGA e DTG pode-se observar claramente a decomposição da ureia, nas suas várias etapas, e em seguida a decomposição da caulinita. A primeira etapa de eliminação de massa ocorre no intervalo de 30 a 130 °C, com perda de massa de 2,325%, referente a eliminação de água adsorvida. As próximas etapas de decomposição são referentes à ureia, sendo a primeira no intervalo de 130 a 180 °C, com perda de massa de 6,554% e pico na curva de DTG em 161,0 °C; a segunda no intervalo de 180 a 235 °C, com perda de massa de 11,10%, com pico na curva DTG 212,3 °C; e a terceira no intervalo de 235 a 250 °C, com perda de massa de 1,070%, e pico na curva DTG em 245,0 °C. Estas três etapas de decomposição de ureia também foram detectadas, com certa variação de temperatura, por Orzechowski et al. (2006).





**Figura 39 - Curvas de TGA (verde) e DTG (azul) de amostras de (a) caulinita, (b) ureia e (c) caulinita intercalada com ureia**  
Fonte: Própria.

A última etapa de decomposição do material é referente a caulinita, que ocorre no intervalo de 350 a 800 °C, com perda de massa de 13,43% e pico na curva

DTG em 494,4 °C. Deste modo, houve a eliminação da matéria orgânica (ureia) sem a destruição da matriz em questão (caulinita). Resultado este, coerente com o apresentado por Gardolinski et al. (2001) que detectou a desidroxilação da caulinita no intervalo de 370 a 1000 °C, com perda de massa de 12,37%.

Os resultados discutidos até o momento são apresentados resumidos na Tabela 7.

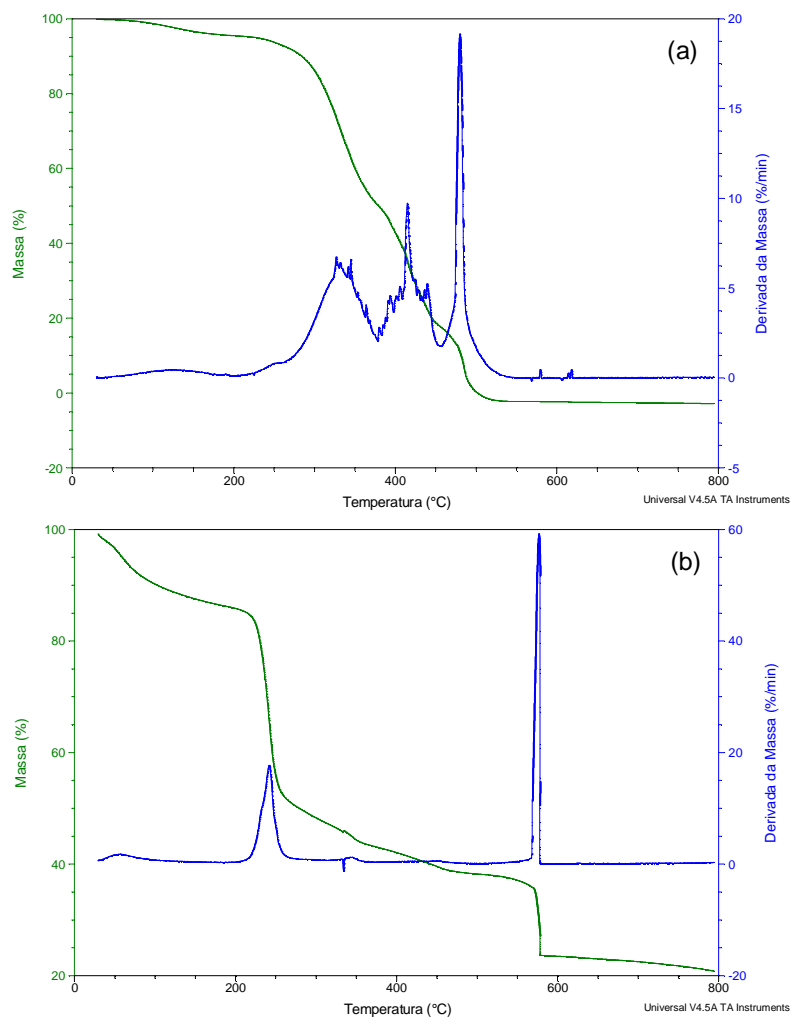
**Tabela 7 – Resultados da Análise Termogravimétrica (TGA) e Termogravimetria Derivada (DTG) das amostras de caulinita, ureia e caulinita intercalada com ureia**

Amostra	Intervalo aproximado de temperatura (°C)	Temperatura de pico (DTG) (°C)	% de perda de massa	% de massa residual
Caulinita	30,00 – 200,0	66,28	1,830	83,14
	380,0 – 800,0	494,4	14,87	
Ureia	130,0 – 205,0	175,5	75,87	0,5264
	205,0 – 250,0	244,7	10,25	
	250,0 – 300,0	295,4	10,87	
	300,0 – 370,0	365,0	1,643	
Caulinita Intercalada	30,00 – 130,0	ND	2,325	64,75
	130,0 – 180,0	161,0	6,554	
	180,0 – 235,0	212,3	11,10	
	235,0 – 250,0	245,0	1,070	
	350,0 – 800,0	494,4	13,43	

**Fonte: Própria.**

Nota: ND: Não definido. A porcentagem de massa residual é obtida sem o desconto da massa referente a umidade.

A Figura 40 apresenta as curvas de TGA e DTG de amostras de PVA e AS. Para o PVA (Figura 40a), pode-se observar que até aproximadamente 214 °C há uma leve perda de massa de 4,553% devido a perda de água adsorvida, e um pico na curva DTG em 120,4 °C. Em 214 °C inicia-se a decomposição do polímero com perda de 45,13% da massa e um leve pico na curva DTG em 326,8 °C. Outra etapa de decomposição ocorre entre 379 °C e 455 °C com uma série de picos também observado por Yang et al. (2014), com máximo em 415,0 °C, e perda de 32,29% da massa. Na faixa de 455 a 533 °C ocorre a quebra da cadeia principal e a carbonização dos produtos (LI et al., 2013; YANG et al., 2014), com perda de massa de 20,02% e um pico na curva DTG em 479,6 °C. Os resultados encontrados para a decomposição térmica do PVA são próximos dos apresentados na literatura.



**Figura 40 - Curvas de TGA (verde) e DTG (azul) de amostras de (a) PVA e (b) alginato de sódio**  
**Fonte: Própria.**

Yang et al. (2014) estudaram a formação de membranas de PVA+AS através da reticulação química com glutaraldeído. O autor observou o ponto de fusão do PVA em 227 °C e a eliminação de água entre 50 e 150 °C. Observou duas etapas de degradação: 290 a 460 °C proveniente da eliminação de grupos laterais, e 500 a 570 °C referente a quebra da cadeia principal.

Li et al. (2013) preparou nanofibras de PVA+AS+rectorita (tipo de silicato) por eletrofiação em soluções aquosas com diferentes razões de mistura. O autor, ao analisar termicamente o PVA utilizado, observou três etapas de perda de massa: entre 20 e 100 °C devido a perda de água, de 250 a 380 °C devido a decomposição do PVA, e de 400 a 500 °C na qual ocorre a carbonização dos produtos degradados.

Islam et al. (2010) também preparou nanofibras de PVA+AS por eletrofiação através da passagem da solução PVA+AS, de diversas proporções, por agulha submetida a tensão de 15 KV e recolhida em folha de alumínio aterrada. Para o PVA, o autor detectou o ponto de fusão em 222,5 °C, a vaporização de água entre 25 e 60 °C, a degradação térmica do PVA entre 230 a 380 °C, e a formação dos subprodutos do PVA entre 230 a 480 °C.

Para o alginato de sódio (Figura 40b), pode-se observar três etapas de perda de massa bem definidas. A primeira etapa é relacionada a perda de água da amostra, na faixa de temperatura de 30 a 190 °C, com perda de massa de 13,0% e um leve pico na curva DTG em 57,65 °C. A segunda etapa, corresponde ao início da degradação térmica do polímero na temperatura de 200 °C chegando a 285 °C, com perda de 36,32% da massa inicial, e um pico na curva DTG em 241,7 °C. A terceira etapa, no intervalo de 535 a 578 °C corresponde a clivagem da cadeia principal do polímero (YANG et al., 2014), com perda de massa de 13,96%, e um pico na curva DTG em 576,5 °C.

Alguns autores também encontraram faixas de temperatura semelhantes para a decomposição térmica do AS. Yang et al. (2014) determinou duas fases de degradação: eliminação de grupos laterais de 240 a 300 °C, e a quebra do esqueleto principal de 620 a 670 °C; e ainda, observou um resíduo de aproximadamente 25% a 670 °C. Li et al. (2013) também determinou a primeira etapa de degradação ocorrendo na faixa de 225 a 290 °C. Kuila et al. (2014) também detectou uma desidratação inicial e o início da decomposição térmica do AS em torno de 240 °C, com pico exotérmico em 257 °C na curva de DSC. Santagapita et al. (2012) também submeteu amostra de AS à análise térmica e observou desidratação entre 50 e 170 °C, e início de decomposição térmica em torno de 210 a 220 °C.

A Tabela 8 apresenta os resultados da análise térmica de amostras de PVA e AS de forma resumida.

**Tabela 8 - Resultados da Análise Termogravimétrica (TGA) e Termogravimetria Derivada (DTG) das amostras de PVA e AS**

Amostra	Intervalo aproximado de temperatura (°C)	Temperatura de pico (DTG) (°C)	% de perda de massa	% de massa residual
PVA	30,00 – 214,0	120,4	4,553	
	214,0 – 379,0	326,8	45,13	
	379,0 – 455,0	415,0	32,29	
	455,0 – 533,0	479,6	20,02	0,0
AS	30,00 – 190,0	57,65	13,00	
	200,0 – 285,0	241,7	36,32	
	535,0 – 578,0	576,5	13,96	20,80

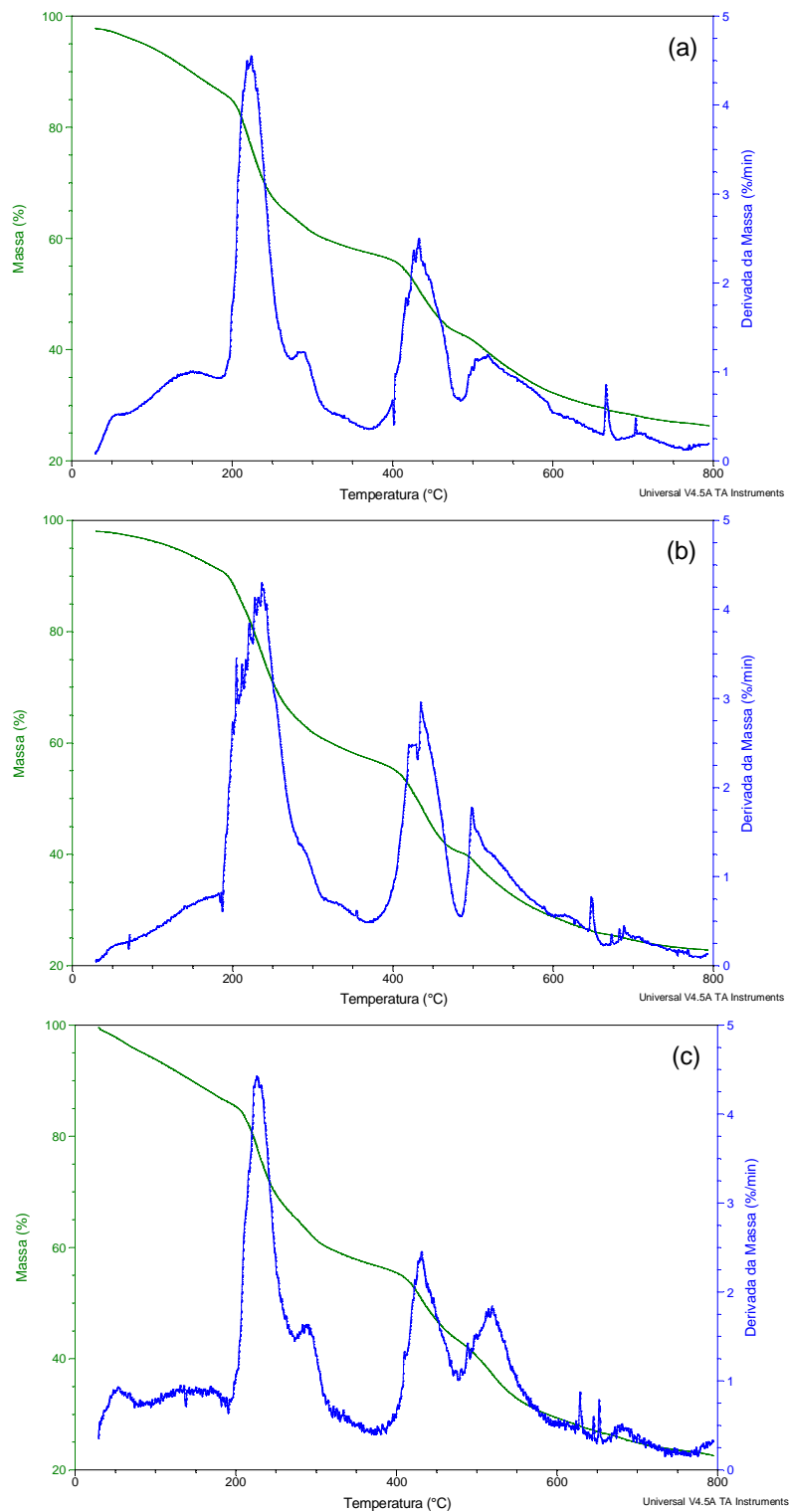
**Fonte: Própria.**

Nota: A porcentagem de massa residual é obtida sem o desconto da massa referente a umidade.

As quatro amostras preparadas também foram submetidas à análise térmica. Na Figura 41 são apresentadas as curvas de TGA e DTG de uma amostra de grânulos de PVA+AS sem CC/D, com 2 e 4 CC/D.

Para os grânulos de PVA+AS sem CC/D (Figura 41a), pode-se observar a eliminação da umidade na região de 30 a 188 °C, com um pico na curva de DTG em 54,17 °C, com perda de massa de 11,55%. A decomposição térmica deste tipo de grânulo apresenta-se em três etapas definidas pela DTG, provavelmente derivadas das diferentes temperaturas de decomposição observadas para cada um dos polímeros. Pela curva TGA, nota-se uma tendência linear, decomposição lenta e uma temperatura final de decomposição maior que os polímeros individuais, o que indica um aumento de resistência térmica, comparado com os polímeros originais. Essa característica também é encontrada por Kuila et al. (2014) em análise térmica de membranas de PVA+AS reticuladas com glutaraldeído. O autor remete este fato à interações de ligação de hidrogênio entre os grupos OH de PVA e COOH de alginato, que restringem o movimento das cadeias durante o tratamento térmico.

O início da decomposição térmica ocorre em 188 °C com um pico na curva DTG em 223,6 °C e uma perda de massa de 28,85%. A segunda etapa ocorre no intervalo de 371 a 486 °C, com perda de 14,58% da massa e um pico na curva DTG em 432,6 °C. A terceira etapa inicia-se em 486 °C e vai até 800 °C, com pico na curva DTG em 518,4 °C e perda de massa de 16,58%. A massa residual é de 26,33%, valor este maior do que os encontrados para os polímeros puros, o que pode ser mais um indício da forte interação existente entre os polímeros. Estes resultados apresentam-se resumidos na Tabela 9.



**Figura 41 - Curvas de TGA (verde) e DTG (azul) de amostras de grânulos de PVA+AS (a) sem CC/D, (b) 2 CC/D e (c) 4 CC/D**  
Fonte: Própria.

**Tabela 9 - Resultados da Análise Termogravimétrica (TGA) e Termogravimetria Derivada (DTG) das amostras de grânulos de PVA+AS sem CC/D, com 2 e 4 CC/D**

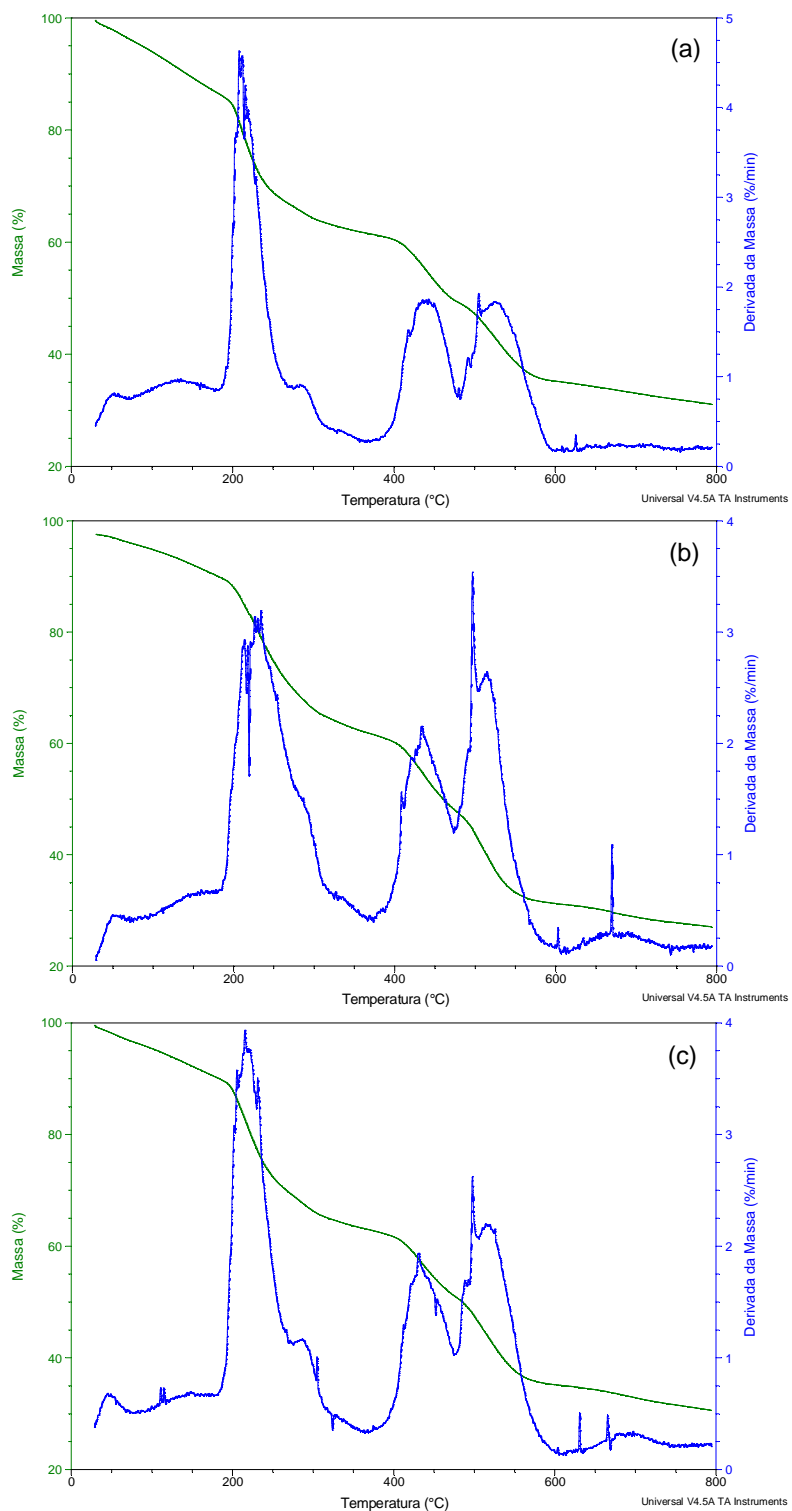
Amostra	Intervalo aproximado de temperatura (°C)	Temperatura de pico (DTG) (°C)	% de perda de massa	% de massa residual
PVA+AS Sem CC/D	30,00 – 188,0	54,17	11,55	
	188,0 – 371,0	223,6	28,85	
	371,0 – 486,0	432,6	14,58	
	486,0 – 800,0	518,4	16,47	26,33
PVA+AS 2 CC/D	30,00 – 195,0	50,13	11,47	
	195,0 – 379,0	236,2	33,63	
	379,0 – 477,0	434,9	16,89	
	477,0 – 800,0	498,5	21,96	13,87
PVA+AS 4 CC/D	30,00 – 196,0	53,63	13,74	
	196,0 – 376,0	226,1	29,07	
	376,0 – 478,0	431,1	13,48	
	478,0 – 800,0	519,1	20,60	22,61

**Fonte: Própria.**

Nota: A porcentagem de massa residual é obtida sem o desconto da massa referente a umidade.

Pelas curvas de análise térmica e dos dados da Tabela 9 pode-se observar que a decomposição térmica dos grânulos de PVA+AS sem CC/D, com 2 e 4 CC/D são muito semelhantes. Todos apresentam desidratação no início do aquecimento e se decompõem termicamente em três etapas. Os grânulos com CC/D apresentam uma temperatura inicial de decomposição maior do que os grânulos sem CC/D (sem CC/D inicia-se em 188 °C, com 2 CC/C inicia-se em 195 °C e com 4 CC/D inicia-se em 196 °C). Este fato indica que os ciclos de CC/D contribuem para uma melhora da estabilidade térmica do produto.

Na Figura 42 são apresentadas as curvas de TGA e DTG de uma amostra de grânulos de PVA+AS+C sem CC/D, com 2 e 4 CC/D. Para os grânulos de PVA+AS+C sem CC/D (Figura 42a) observa-se a eliminação da umidade na região de 30 a 185 °C, com um pico na curva DTG em 53,09 °C, e com perda de massa de 13,25%. A decomposição térmica deste tipo de grânulo é muito semelhante à dos grânulos de PVA+AS, com três etapas de decomposição. O início da decomposição térmica ocorre em 185 °C com um pico na curva DTG em 214,0 °C e uma perda de massa de 24,78%. A segunda etapa ocorre no intervalo de 370 a 481 °C, com perda de 12,33% da massa e um pico na curva DTG em 438,5 °C. A terceira etapa inicia-se em 481 °C e vai até 595 °C, com pico na curva DTG em 525,5 °C e perda de massa de 13,87%.



**Figura 42 - Curvas de TGA (verde) e DTG (azul) de amostras de grânulos de PVA+AS+C (a) sem CC/D, (b) 2 CC/D e (c) 4 CC/D**  
Fonte: Própria.

Através dos dados observados nas curvas de análise térmica das amostras de grânulos contendo caulinita pura, juntamente com os resultados resumidos na



Tabela 10, observa-se grande semelhança entre os grânulos com e sem CC/D. Todos apresentam desidratação na faixa de temperatura de 30 à aproximadamente 185 °C. Não foi observado aumento significativo na resistência térmica dos grânulos com a adição de caulinita.

**Tabela 10 - Resultados da Análise Termogravimétrica (TGA) e Termogravimetria Derivada (DTG) das amostras de grânulos de PVA+AS+C sem CC/D, com 2 e 4 CC/D**

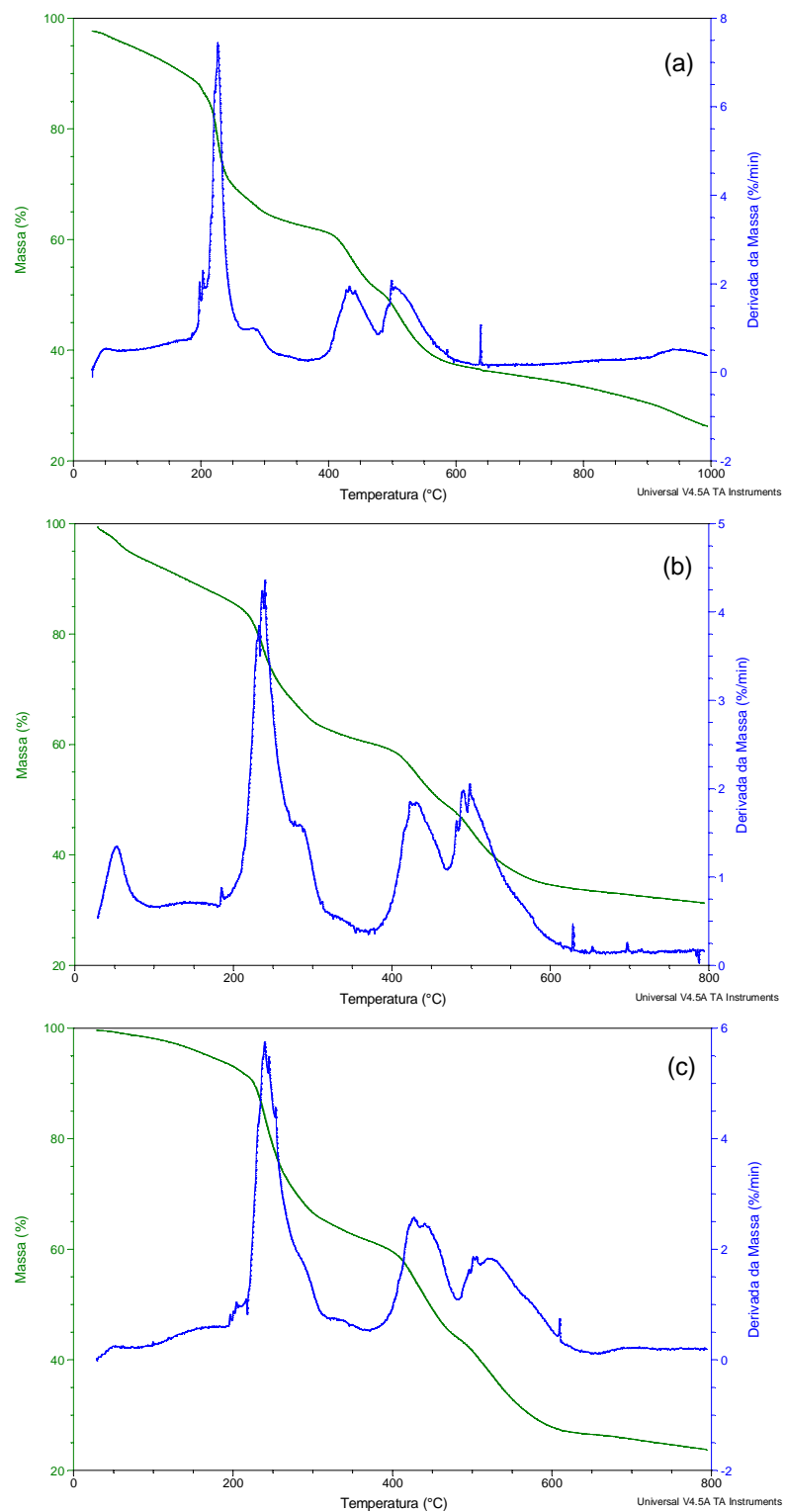
Amostra	Intervalo aproximado de temperatura (°C)	Temperatura de pico (DTG) (°C)	% de perda de massa	% de massa residual
PVA+AS+C Sem CC/D	30,00 – 185,0	53,09	13,25	31,08
	185,0 – 370,0	214,0	24,78	
	370,0 – 481,0	438,5	12,33	
	481,0 – 595,0	525,5	13,87	
PVA+AS+C 2 CC/D	30,00 – 184,0	49,78	7,739	27,05
	184,0 – 374,0	227,0	28,22	
	374,0 – 474,0	434,1	13,44	
	474,0 – 606,0	513,4	17,04	
PVA+AS+C 4 CC/D	30,00 – 181,0	44,96	9,344	30,62
	181,0 – 368,0	216,4	27,18	
	368,0 – 476,0	431,3	11,96	
	476,0 – 605,0	515,8	15,94	

**Fonte: Própria.**

Nota: A porcentagem de massa residual é obtida sem o desconto da massa referente a umidade.

Um dado a ser observado é a perda de massa em cada etapa de decomposição térmica. Comparado com os grânulos de PVA+AS, os grânulos com caulinita apresentam uma perda de massa menor em cada uma das três etapas de decomposição térmica, gerando massas maiores ao final do processo. Isso porque, pouco mais de 10% da massa dos grânulos é de caulinita, a qual é mais estável termicamente.

Na Figura 43 pode-se observar as curvas de TGA e DTG de uma amostra de grânulo de PVA+AS+CI sem CC/D, com 2 e 4 CC/D. Para os grânulos de PVA+AS+CI sem CC/D (Figura 43a) também observa-se a eliminação da umidade na região de 30 a 183 °C, com um leve pico na curva DTG em 50,87 °C, com perda de massa de 8,376%.



**Figura 43 - Curvas de TGA (verde) e DTG (azul) de amostras de grânulos de PVA+AS+Cl (a) sem CC/D, (b) 2 CC/D e (c) 4 CC/D**  
Fonte: Própria.

A decomposição térmica deste tipo de grânulo é muito semelhante à dos grânulos de PVA+AS e PVA+AS+C, com três etapas de decomposição. O início da decomposição térmica ocorre em 183 °C com um pico na curva DTG em 226,3 °C e uma perda de massa de 26,06%. A segunda etapa ocorre no intervalo de 379 a 477 °C, com perda de 10,99% da massa e um pico na curva DTG em 432,8 °C. A terceira etapa inicia-se em 477 °C e vai até 623 °C, com pico na curva DTG em 505,6 °C e perda de massa de 14,08%.

A partir das curvas de análise térmica das amostras de grânulos com 2 e 4 CC/D (Figura 43b e Figura 43c), juntamente com os dados da Tabela 11, nota-se que as curvas apresentam comportamentos semelhantes entre si. Observa-se um aumento na estabilidade térmica dos grânulos com o aumento dos CC/D, pois a temperatura na qual a velocidade de decomposição é máxima (pico da curva de DTG) da primeira etapa de decomposição dos grânulos com 4 CC/D (240,0 °C) é maior do que dos grânulos com 2 CC/D (235,8 °C), que por sua vez, é superior a dos grânulos sem CC/D (226,3 °C). Outro indício de aumento de estabilidade térmica é que quanto maior o número de ciclos, maior é a temperatura final de decomposição (623 °C para grânulos sem CC/D, 636 °C para grânulos com 2 CC/D e 642 °C para grânulos com 4 CC/D).

**Tabela 11 - Resultados da Análise Termogravimétrica (TGA) e Termogravimetria Derivada (DTG) das amostras de grânulos de PVA+AS+CI sem CC/D, com 2 e 4 CC/D**

Amostra	Intervalo aproximado de temperatura (°C)	Temperatura de pico (DTG) (°C)	% de perda de massa	% de massa residual
PVA+AS+CI Sem CC/D	30,00 – 183,0	50,87	8,376	
	183,0 – 366,0	226,3	26,06	
	379,0 – 477,0	432,8	10,99	
	477,0 – 623,0	505,6	14,08	28,62
PVA+AS+CI 2 CC/D	30,00 – 183,0	52,80	12,42	
	183,0 – 362,0	235,8	26,30	
	362,0 – 470,0	428,7	11,72	
	470,0 – 636,0	494,8	15,18	31,31
PVA+AS+CI 4 CC/D	30,00 – 191,0	52,32	5,849	
	191,0 – 367,0	240,0	32,02	
	367,0 – 483,0	433,5	17,74	
	483,0 – 642,0	520,7	17,36	23,79

**Fonte: Própria.**

Nota: A porcentagem de massa residual é obtida sem o desconto da massa referente a umidade.

Este aumento da resistência térmica com o aumento do número de CC/D, pode ser resultado da formação de uma rede de interações de ligação de hidrogênio

entre as cadeias de PVA (pontos de reticulação física), gerada pela aproximação das mesmas durante o congelamento (HUA et al., 2010), dificultado a mobilidade das cadeias dos polímeros e a quebra de ligações.

Comparando as amostras de grânulos de PVA+AS+C e PVA+AS+Cl, os que contém ureia em sua formulação apresentam um leve aumento de estabilidade térmica. Este fato pode ser observado comparando uma a uma as temperaturas de pico da curva de DTG da primeira etapa de decomposição, dos grânulos com diferentes CC/D (grânulos de PVA+AS+Cl sem CC/D apresentam aumento de 12,30 °C, com 2 CC/D aumento de 8,80 °C e com 4 CC/D aumento de 23,6 °C, em relação aos grânulos de PVA+AS+C). Outro indício é o aumento das temperaturas finais de decomposição com a adição de ureia (grânulos de PVA+AS+Cl sem CC/D apresentam aumento de 27,6 °C, com 2 CC/D aumento de 29,6 °C e com 4 CC/D aumento de 36,6 °C, em relação aos grânulos de PVA+AS+C).

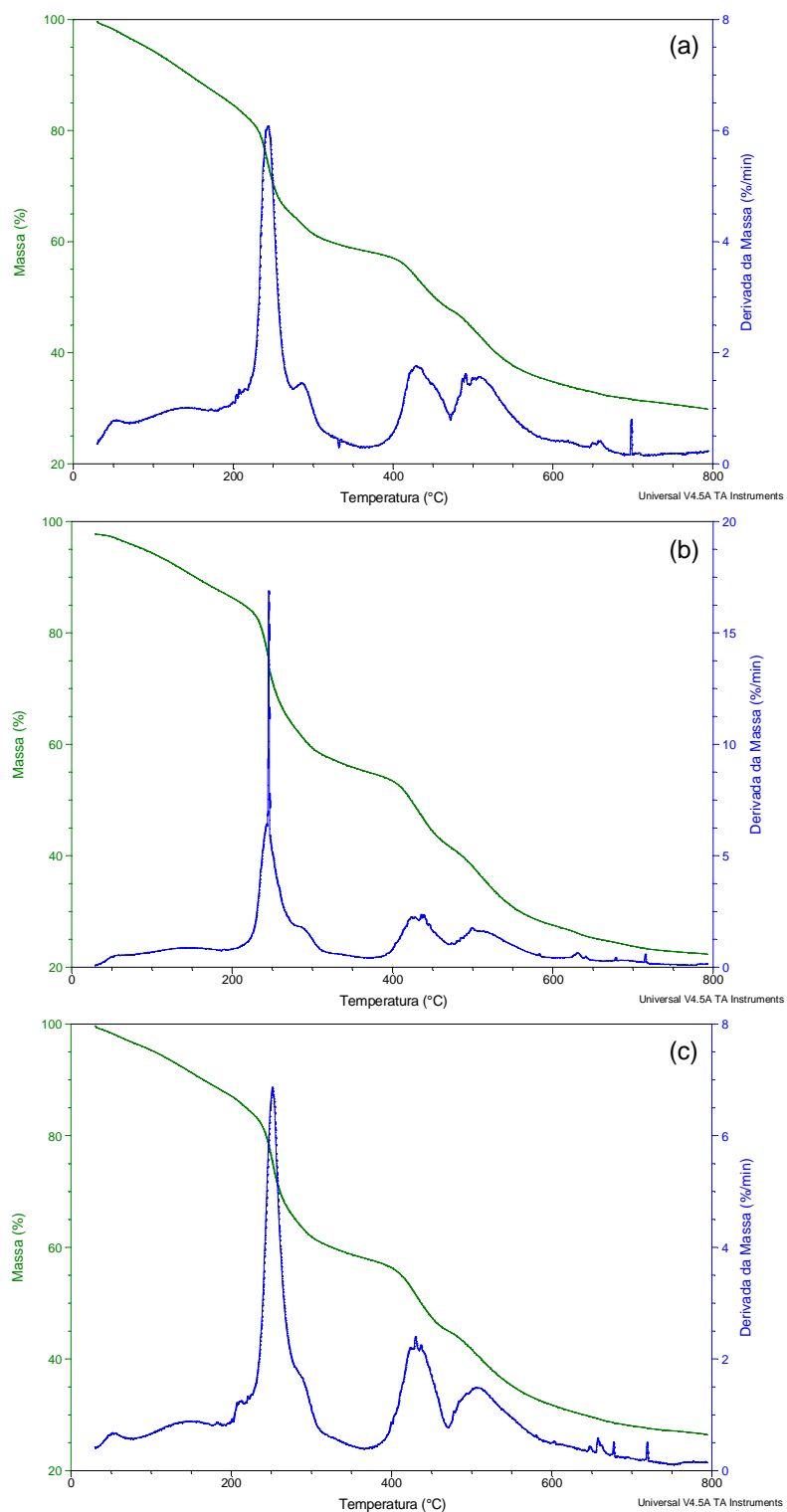
Isso pode ter ocorrido devido as diferentes possibilidades de formação de ligações de hidrogênio envolvendo as moléculas de ureia, tanto com as moléculas de caulinita quanto com as dos polímeros envolvidos.

A Figura 44 apresenta as curvas de TGA e DTG de amostra de grânulos de PVA+AS+U sem CC/D, com 2 e 4 CC/D. Para os grânulos de PVA+AS+U sem CC/D (Figura 44a) observa-se a eliminação de água adsorvida na região de 30 a 195 °C, com um pico na curva DTG em 54,07 °C, com perda de massa de 14,46%.

O início da decomposição térmica ocorre em 195 °C com um pico na curva DTG em 243,7 °C e perda de massa de 26,85%. A segunda etapa ocorre entre 366 °C e 473 °C, com um pico na curva DTG em 428,7 °C e perda de massa de 10,54%. A última etapa ocorre no intervalo de 473 a 714 °C, com um pico na curva DTG em 506,1 °C e perda de massa de 16,46%.

Através das curvas das Figura 44b e Figura 44c, e dos dados apresentados na Tabela 12, também observa-se um aumento na estabilidade térmica deste tipo de grânulos com o aumento do número de CC/D. Isto é visível observando as temperaturas iniciais da primeira etapa de decomposição dos grânulos, a qual vai aumentando com o aumento dos ciclos. Este aumento também é observado nas temperaturas nas quais a velocidade de decomposição é máxima (picos das curvas de DTG) da primeira etapa de decomposição. Mas a maior diferença observada é na temperatura final de decomposição: os grânulos com 4 CC/D (742 °C) apresentam

temperatura maior do que os grânulos com 2 CC/D (735 °C), que por sua vez apresentam temperatura maior do que a dos grânulos sem CC/D (714 °C).



**Figura 44 - Curvas de TGA (verde) e DTG (azul) de amostras de grânulos de PVA+AS+U (a) sem CC/D, (b) 2 CC/D e (c) 4 CC/D  
Fonte: Própria.**

**Tabela 12 - Resultados da Análise Termogravimétrica (TGA) e Termogravimetria Derivada (DTG) das amostras de grânulos de PVA+AS+U sem CC/D, com 2 e 4 CC/D**

Amostra	Intervalo aproximado de temperatura (°C)	Temperatura de pico (DTG) (°C)	% de perda de massa	% de massa residual
PVA+AS+U Sem CC/D	30,00 – 195,0	54,07	14,46	
	195,0 – 366,0	243,7	26,85	
	366,0 – 473,0	428,7	10,54	
	473,0 – 714,0	506,1	16,46	29,85
PVA+AS+U 2 CC/D	30,00 – 200,0	50,90	11,40	
	200,0 – 370,0	245,6	31,35	
	370,0 – 477,0	430,3	13,91	
	477,0 – 735,0	510,2	18,08	22,33
PVA+AS+U 4 CC/D	30,00 – 200,0	51,46	12,53	
	200,0 – 367,0	251,2	29,10	
	367,0 – 471,0	429,8	13,01	
	471,0 – 742,0	506,1	17,78	26,52

**Fonte: Própria.**

Nota: A porcentagem de massa residual é obtida sem o desconto da massa referente a umidade.

Em comparação com os grânulos de PVA+AS+Cl, os grânulos de PVA+AS+U apresentam temperaturas nas quais a velocidade de decomposição é máxima (picos das curvas de DTG) maiores na primeira etapa de decomposição térmica. As temperaturas finais de decomposição são consideravelmente maiores para os grânulos de PVA+AS+U, indicando maior lentidão na decomposição térmica para estes grânulos. A diferença na temperatura final de decomposição entre os grânulos de PVA+AS+Cl e PVA+AS+U é de 91 °C para os grânulos sem CC/D, de 99 °C para os com 2 CC/D e 100 °C para os com 4 CC/D, sendo as temperaturas maiores as dos grânulos de PVA+AS+U.

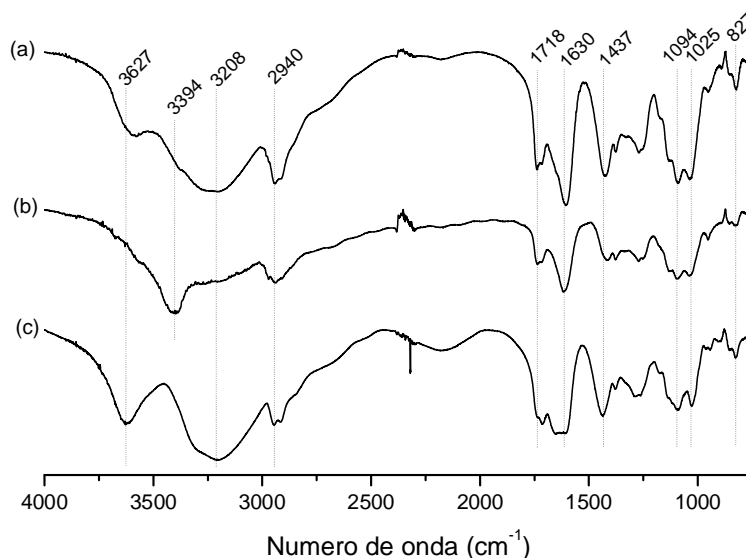
Esta observação pode ser justificada pelo fato de que as moléculas de ureia podem facilmente estabelecer interações de ligação de hidrogênio com os grupos hidroxila de grupamentos COOH dos polímeros formadores dos grânulos. Já a caulinita, por apresentar estrutura volumosa, é acomodada na matriz polimérica com maior dificuldade, mesmo também apresentando grupos passíveis de interações de ligação de hidrogênio. O fato de a caulinita estar intercalada contribui para o aumento do espaço ocupado pela molécula na matriz polimérica, pois a intercalação aumenta o espaçamento basal entre as lamelas deste argilomineral.

Portanto, pode-se dizer que dentre todos os grânulos analisados, os que apresentaram melhor estabilidade térmica foram os de PVA+AS+U, seguidos por PVA+AS+Cl, pelo fato de possuírem ureia em sua formulação; e ainda que os CC/D

também contribuem para o aumento da resistência térmica destes grânulos, por motivos já discutidos anteriormente.

## 5.8 TESTES DE LIXIVIAÇÃO

As amostras foram lixiviadas conforme descrito na seção 6.1.6. Todas as formulações de grânulos foram lixiviadas em triplicata por 15 e 30 minutos. Após a lixiviação, os grânulos foram secos em estufa a 60 °C por 48 horas, e submetidos à IVTF e análise de nitrogênio por Kjeldahl. A Figura 45 apresenta os espectros de infravermelho de amostras de grânulos de PVA+AS+U com 2 CC/D lixiviados por 15 e 30 minutos, e sem lixiviação.



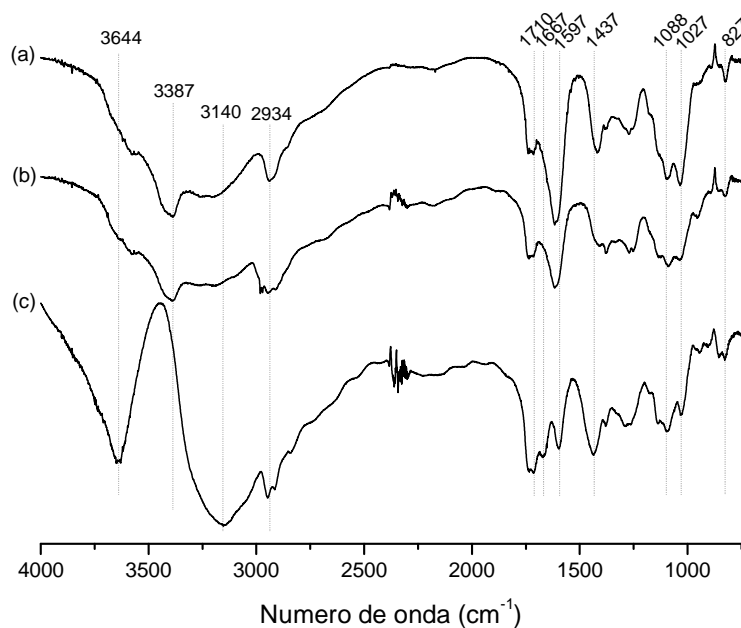
**Figura 45 - Espectro de Infravermelho de grânulos de PVA+AS+U com 2 CC/D (a) lixiviados por 30 minutos, (b) lixiviados por 15 minutos e (c) sem lixiviação**  
 Fonte: Própria.

Para os grânulos lixiviados observa-se a diminuição da banda na região de 3627  $\text{cm}^{-1}$  gerada pela forte interação entre a molécula de ureia e os polímeros em questão, e que aparece apenas para os grânulos que passam por CC/D. Este fato pode indicar a eliminação de parte das moléculas de ureia do interior dos grânulos, indicando a possível presença da mesma após a lixiviação por 30 minutos.

A lixiviação faz com que os espectros de infravermelho voltem a ter as mesmas características dos espectros de grânulos sem ureia (Figura 30), indicando a gradativa eliminação de ureia com a lixiviação.

Outro indício da gradativa eliminação de ureia dos grânulos é o surgimento da banda em torno de  $1630\text{ cm}^{-1}$ , característica da deformação assimétrica do íon carboxilato e sua interação com os íons  $\text{Ca}^{2+}$ . Para os grânulos de PVA+AS+U com 2 CC/D sem lixiviação, esta banda aparece com início de separação em duas novas bandas (o que acontece nos grânulos com 4 CC/D). Esta banda desaparece com 15 minutos de lixiviação e a banda em  $1630\text{ cm}^{-1}$  é intensificada com 30 minutos de lixiviação. Isto indica que a ureia, juntamente com os CC/D, que exerce grande influencia na estrutura dos grânulos, possa estar sendo eliminada com a lixiviação, fazendo com que o sinal de interação do íon carboxilato com a ureia, diminua.

A Figura 46 apresenta os espectros de infravermelho de amostras de grânulos de PVA+AS+U com 4 CC/D lixiviados por 15 e 30 minutos, e sem lixiviação.



**Figura 46 - Espectro de Infravermelho de grânulos de PVA+AS+U com 4 CC/D (a) lixiviados por 30 minutos, (b) lixiviados por 15 minutos e (c) sem lixiviação**  
**Fonte: Própria.**

Assim como nos grânulos com 2 CC/D, nos grânulos com 4 CC/D também pode-se observar a eliminação da banda na região de  $3644\text{ cm}^{-1}$ , já discutido anteriormente. Com a lixiviação há o surgimento de uma banda na região de  $3387$

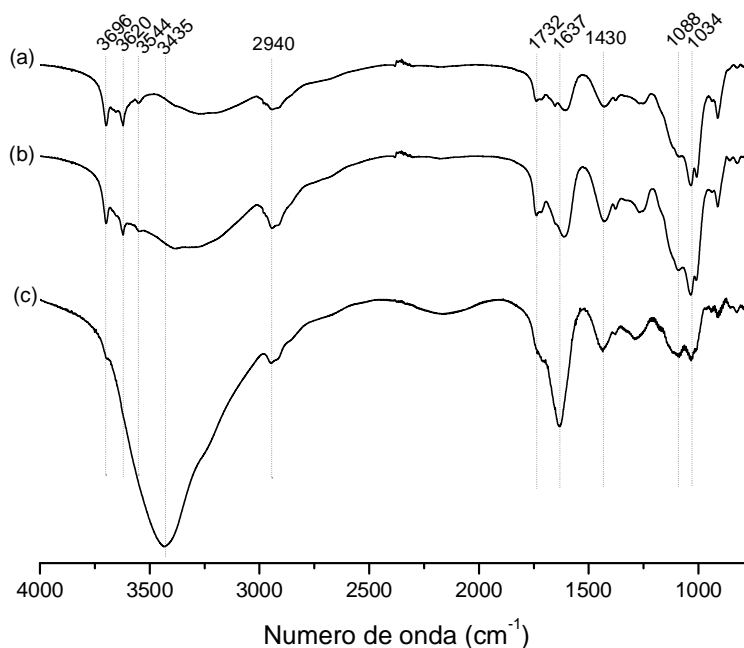


$\text{cm}^{-1}$ , a qual pode ser derivada da deformação axial assimétrica de N-H da ureia, a qual agora está evidente devido a diminuição da interação entre o grupo N-H da ureia e OH das cadeias poliméricas, com a presença de água.

Outro indicio da eliminação gradativa da ureia é a eliminação das bandas na região de  $1667$  e  $1597 \text{ cm}^{-1}$  e o surgimento da banda na região de  $1610 \text{ cm}^{-1}$  (deformação assimétrica do íon carboxilato). O surgimento das bandas em  $1667$  e  $1597 \text{ cm}^{-1}$  foram atribuídas a possível formação de amidas secundárias, indicando que a falta destas bandas após a lixiviação, é devido a eliminação de ureia da estrutura.

Portanto, a ureia é eliminada gradativamente da matriz polimérica, tanto nos grânulos de PVA+AS+U com 2 CC/D, quanto nos com 4 CC/D. Isto se deve ao fato de a ureia estar aprisionada na matriz polimérica por interações de ligação de hidrogênio, as quais são desfeitas pela ação da água no processo de lixiviação devido a grande solubilidade da ureia em água.

A Figura 47 apresenta os espectros de infravermelho de amostras de grânulos de PVA+AS+CI com 2 CC/D lixiviados por 15 e 30 minutos, e sem lixiviação.



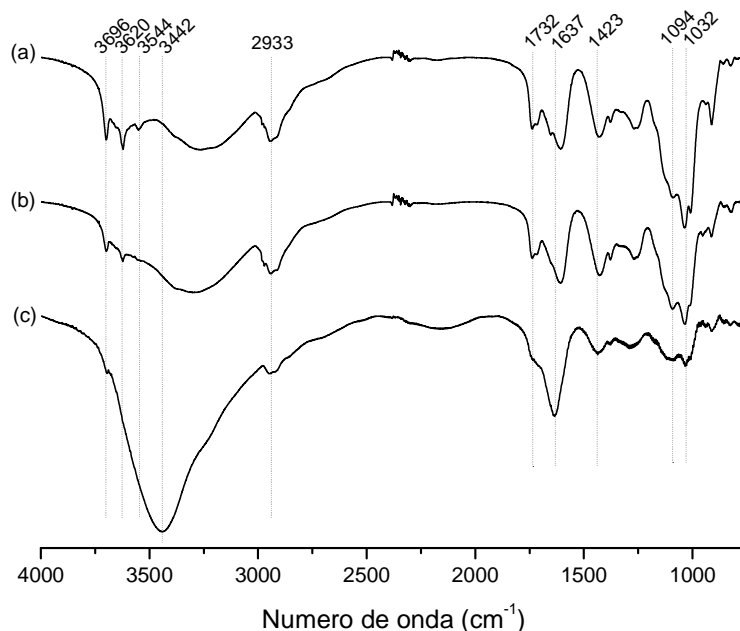
**Figura 47 - Espectro de Infravermelho de grânulos de PVA+AS+CI com 2 CC/D (a) lixiviados por 30 minutos, (b) lixiviados por 15 minutos e (c) sem lixiviação**

Fonte: Própria.

Com o processo de lixiviação pode-se observar o surgimento das bandas características da caulinita em  $3696$  e  $3620\text{ cm}^{-1}$ , decorrentes da deformação axial das hidroxilas externas e internas, respectivamente; e ainda, a banda na região de  $3544\text{ cm}^{-1}$ , característica da presença de caulinita intercalada.

Estas bandas são mais intensas nos espectros dos grânulos com 30 minutos de lixiviação, do que nos com 15 minutos, que por sua vez, são mais intensos do que nos espectros sem lixiviação. Isto indica que, com a lixiviação, tanto as moléculas de caulinita, quanto as de ureia, vão ganhando liberdade de movimento na estrutura da matriz polimérica, devido à rompimentos nas interações de ligação de hidrogênio. Isto também pode ser um indício de liberação gradativa de ureia, sendo que após 30 minutos de lixiviação, ainda é possível detectar a banda na região de  $3544\text{ cm}^{-1}$ , característica da presença de caulinita intercalada.

Na Figura 48 são apresentados os espectros de infravermelho de amostras de grânulos de PVA+AS+Cl com 4 CC/D lixiviados por 15 e 30 minutos, e sem lixiviação.



**Figura 48 - Espectro de Infravermelho de grânulos de PVA+AS+Cl com 4 CC/D (a) lixiviados por 30 minutos, (b) lixiviados por 15 minutos e (c) sem lixiviação**  
Fonte: Própria.

Os espectros de IVTF dos grânulos de PVA+AS+Cl com 4 CC/D lixiviados, apresentam características semelhantes aos grânulos com 2 CC/D. Também é observado o surgimento das bandas características da caulinita e caulinita intercalada, indicando a presença de ureia, mesmo após 30 minutos de lixiviação, como observado na região de 3696 a 3544  $\text{cm}^{-1}$ .

Outro detalhe observado, tanto nos grânulos lixiviados de PVA+AS+Cl, quanto nos de PVA+AS+U, foi o surgimento da banda em torno de 1610  $\text{cm}^{-1}$  característica do alginato puro, a qual em todos os grânulos aparecia deslocada para cerca de 1630  $\text{cm}^{-1}$  devido a reticulação com íons  $\text{Ca}^{2+}$ , como explicado anteriormente. O surgimento da banda característica pode indicar que, devido à ação da água durante a lixiviação, esta reticulação pode ter diminuído devido à eliminação de parte dos íons  $\text{Ca}^{2+}$ , deixando as cadeias de AS novamente mais soltas e afastadas umas das outras.

Através de análises de IVTF não é possível afirmar o quanto de ureia é eliminada na lixiviação e nem se há a influencia dos CC/D no processo.

Com isso, as amostras lixiviadas foram submetidas a análise de nitrogênio através do método de Kjeldahl, mas em nenhum dos testes realizados foi possível a detecção de nitrogênio nas amostras. Isso se deve ao fato de que a quantidade de nitrogênio presente nas amostras é muito pequena, como foi visto nos resultados da análise elementar. Com os ensaios de lixiviação, mesmo no menor tempo, não foi possível a detecção de nitrogênio.

Em estudos futuros, as amostras lixiviadas serão submetidas a determinação de nitrogênio através da análise elementar para a determinação exata da quantidade de nitrogênio liberada nos testes de lixiviação, e a tomada de resultados conclusivos. Opta-se pela Análise Elementar devido a sua alta sensibilidade, a qual foi suficiente para a detecção do nitrogênio nas amostras não lixiviadas.

## CONCLUSÕES

Pelos dos resultados obtidos, pode-se observar que o método utilizado na obtenção dos grânulos para a imobilização das duas fontes de nitrogênio (ureia pura e caulinita intercalada com ureia), foi satisfatório em partes, pois a imobilização ocorreu, mas com menos de 50% de eficiência.

A eficiência de imobilização para os grânulos sem CC/D, foi de 46% para os grânulos de PVA+AS+U, e de 47% para os grânulos de PVA+AS+Cl. Esta baixa eficiência pode estar relacionada com o método utilizado, o qual faz com que os grânulos de PVA+AS sejam formados em solução aquosa de  $\text{CaCl}_2$  e fiquem em agitação nesta solução, fazendo com que grande parte da ureia, por ser muito solúvel, acabe sendo solubilizada na solução, como observado nos resultados de Análise Elementar.

A eficiência de imobilização diminui com o aumento dos CC/D, como mostrado na Tabela 5. Este resultado foi obtido através da Análise Elementar dos grânulos e comprovado por análises de Difração de Raios X, através da qual observou-se uma diminuição da caulinita intercalada com o aumento dos CC/D. Os CC/D contribuem para a eliminação de água e soluções aquosas armazenadas no interior da matriz polimérica, devido a aproximação das cadeias durante o congelamento. Neste processo de eliminação de água, parte da ureia, por ser muito solúvel, é eliminada, o que também contribui para a redução da eficiência de imobilização.

Em contrapartida, os CC/D contribuem para a obtenção de grânulos mais resistentes termicamente. A estabilidade térmica também é resultado da utilização dos polímeros em conjunto, pois os grânulos de PVA+AS tiveram um leve aumento na estabilidade térmica, em comparação com os polímeros separados. Portanto, a utilização dos polímeros em conjunto e o uso dos CC/D, contribuem visivelmente para a obtenção de um material mais resistente termicamente.

Com Microscopia Eletrônica de Varredura também observou-se a contribuição dos CC/D com relação a morfologia dos grânulos. A existência dos CC/D faz com que os grânulos apresentem superfície visivelmente menos rugosa e compactação da estrutura. Este fato poderá contribuir em estudos futuros de liberação controlada de nitrogênio, em ensaios de lixiviação com acompanhamento de Análise Elementar.

A utilização da caulinita e da ureia na elaboração dos grânulos também contribuiu na estabilidade térmica do material. Grânulos de PVA+AS+C tiveram um leve aumento na estabilidade térmica, comparados com grânulos de PVA+AS. O aumento foi maior nos grânulos de PVA+AS+Cl, seguido pelos grânulos de PVA+AS+U. Portanto, a ureia aumenta o grau de reticulação, o que gera um aumento na temperatura de degradação. Os grânulos mais resistentes termicamente foram os grânulos de PVA+AS+U com 4 CC/D, com sua decomposição iniciando em 200 °C, e com pico no qual a velocidade de decomposição é máxima em 251,2 °C. Com a imobilização de ureia nestes grânulos, tem-se a ureia numa forma mais estável termicamente, tendo em vista que sua temperatura de decomposição é cerca de 130 °C.

Os grânulos de PVA+AS+U apresentam vantagens sobre os grânulos de PVA+AS+Cl, pois além de serem mais resistentes termicamente, são mais baratos, pois não levam caulinita em sua formulação, o que elevaria os custos do processo.

Quanto à lixiviação dos grânulos, através de análises em IVTF foi possível visualizar a eliminação gradativa de ureia com a lixiviação, e indícios de presença de ureia após 30 minutos de lixiviação, mesmo não sendo detectada a presença de nitrogênio através da metodologia Kjeldahl, por ser um método pouco sensível. Com isso, também não foram obtidos resultados conclusivos quanto a influência da presença de caulinita na estrutura e a utilização dos CC/D, na liberação de nitrogênio. Resultados concretos serão obtidos em trabalhos futuros com Análise Elementar dos grânulos lixiviados.

Portanto, o objetivo principal do trabalho foi atingido através da obtenção de um material polimérico, com nitrogênio imobilizado, e com boas características estruturais e térmicas. As melhores formulações foram as dos grânulos de PVA+AS+U, pois apresentam eficiência de imobilização muito próxima a dos grânulos de PVA+AS+Cl, e possuem melhor estabilidade térmica, cerca de 200 °C.

Propõe-se para estudos futuros, a verificação da liberação de nitrogênio destes grânulos, com acompanhamento de Análise Elementar para a quantificação do nutriente liberado, estudo este, que não pôde ser concretizado com a metodologia Kjeldahl. Outra sugestão, para uma melhor eficiência de imobilização de nitrogênio, é a utilização de um método de elaboração de grânulos a seco, como por exemplo, a formação de grânulos de PVA+AS sem gotejamento em solução aquosa, e sim, pela secagem da mistura de polímeros já na forma de lentilhas. Este

método evitaria o contato com soluções aquosas e conseqüentemente a lixiviação do nitrogênio. Esta sugestão visa a contribuição na obtenção de um material de liberação lenta de nitrogênio, com futura aplicação como fertilizante de liberação controlada.

## REFERÊNCIAS

- ARIGA, Osamu; KUBO, Taketoshi; SANO, Yoshiki. Effective Diffusivity of Glucose in PVA Hydrogel. **Journal of Fermentation and Bioengineering**, v. 78, p. 200-201, 1994.
- BUDZIAK-FUKAMACHI, Cristiane R.; WYPYCH, Fernando; MANGRICH, Antonio S. Use of Fe<sup>3+</sup> ion probe to study the stability of urea-intercalated kaolinite. **Journal of Colloid and Interface Science**, p. 537-541, 2007.
- CALABRIA, Luciane et al. Soy protein isolate/poly(lactic acid) injection-molded biodegradable blends for slow release of fertilizers. **Industrial Crops and Products**, v. 36, p. 41-46, 2012.
- CIENFUEGOS, Freddy; VAITSMAN, Delmo. **Análise Instrumental**. Rio de Janeiro: Interciência, 2000.
- CUNHA, Mário A. A. et al. PVA-Hydrogel Entrapped *Candida Guilliermondii* for Xylitol Production from Sugarcane Hemicellulose Hydrolysate. **Appl Biochem Biotechnol**, v. 157, p. 527 – 537, 2009.
- DAVE, Rachna; MADAMWAR, Datta. Esterification in organic solvents by lipase immobilized. **Process Biochemistry**, v. 41, p. 951-955, 2006.
- DEDAVID, Berenice A.; GOMES, Carmem I.; MACHADO, Giovanna. **Microscopia Eletrônica de Varredura: Aplicações e preparação de amostras**. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007.
- DEMERLIS, C. C.; SCHONEKER, D. R. Review of the oral toxicity of polyvinyl alcohol (PVA). **Food and Chemical Toxicology**, v. 41, p. 319-326, 2003.
- EL-HADI, Abeer A. Factors affecting the production of prednisolone by immobilization of *Bacillus pumilus* E601 cells in poly(vinyl alcohol) cryogels produced by radiation polymerization. **Process Biochemistry**, v. 38, p. 1659-1664, 2003.
- FANG, Yapeng et al. Binding behavior of calcium to polyuronates: Comparison. **Carbohydrate Polymers**, v. 72, p. 334-341, 2008.
- GARCIA-CRUZ, Crispin H.; FOGGETTI, Ulisses; SILVA, Adriana N. Alginato bacteriano: Aspectos tecnológicos, características e produção. **Química Nova**, v. 31, p. 1800-1806, 2008.
- GARDOLINSKI, José E.; MARTINS FILHO, Harley P.; WYPYCH, Fernando. Comportamento térmico da caulinita hidratada. **Química Nova**, v. 26, n. 1, p. 30-35, 2003.
- GARDOLINSKI, José E.; WYPYCH, Fernando. Esfoliação e hidratação da caulinita após intercalação com uréia. **Química Nova**, v. 24, n. 6, p. 761-767, 2001.

HAN, Xiaozhao; CHEN, Sensen; HU, Xianguo. Controlled-release fertilizer encapsulated by starch/polyvinyl alcohol coating. **Desalination**, v. 240, p. 21-26, 2009.

HATAKEYEMA, Tatsuko et al. Gel–sol transition of poly(vinyl alcohol) hydrogels formed by freezing and thawing. **Thermochimica Acta**, v. 431, p. 144–148, 2005.

HUA, Shuibo et al. pH-sensitive sodium alginate/poly(vinyl alcohol) hydrogel beads prepared by. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 46, p. 517-523, 2010.

IDRIS, Ani et al. Modified PVA-alginate encapsulated photocatalyst ferro photo gels for Cr(VI). **Journal of Hazardous Materials**, v. 227-228, p. 309-316, 2012.

ISLAM, Md. S.; KARIM, Mohammad R. Fabrication and characterization of poly(vinyl alcohol)/alginate blend nanofibers by electrospinning method. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, v. 366, p. 135–140, 2010.

JIA, Xin et al. Preparation of poly(vinyl alcohol)/kaolinite nanocomposites via in situ polymerization. **Materials Research Bulletin**, v. 43, p. 611–617, 2008.

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

LI, Wei et al. Poly(vinyl alcohol)/sodium alginate/layered silicate based nanofibrous mats for bacterial inhibition. **Carbohydrate Polymers**, v. 92, n. 2, p. 2232 – 2238, 2013.

LIU, Jia et al. Preparation of wheat straw based superabsorbent resins and their applications as adsorbents for ammonium and phosphate removal. **Bioresource Technology**, v. 143, p. 32-39, 2013.

LOZINSKY, Vladimir I. et al. Polymeric cryogels as promising materials of biotechnological interest. **TRENDS in Biotechnology**, v. 21, p. 445-451, 2003.

LOZINSKY, Vladimir I.; ZUBOV, Alexander L.; TITOVA, Elena F. Swelling behavior of poly(vinyl alcohol) cryogels employed as matrices for cell immobilization. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 18, p. 561-569, 1996.

MAKÓ, Éva et al. Surface modification of mechanochemically activated kaolinites by selective leaching. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 294, p. 362–370, 2006.

MAKÓ, Éva et al. Kaolinite–urea complexes obtained by mechanochemical and aqueous suspension techniques—A comparative study. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 330, p. 367–373, 2009.

MARINHO, Jean R. D. **Macromoléculas e Polímeros**. 1ª. ed. Barueri - SP: Manole, 2005.



MELO, Vander D. F.; WYPYCH, Fernando. **Química e Mineralogia do Solo**. 1. ed. Viçosa: SBCS, v. 1, 2009.

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

NI, Boli; LIU, Mingzhu; LU, Shaoyu. Multifunctional slow-release urea fertilizer from ethylcellulose and superabsorbent coated formulations. **Chemical Engineering Journal**, v. 155, p. 892–898, 2009.

ORZECOWSKI, K.; SLONKA, T.; GLOWINSKI, J. Dielectric properties of intercalated kaolinite. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 67, p. 915–919, 2006.

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

RODWELL, D. E. et al. Effects of polyvinyl alcohol administered in the diet to rats on. **Food and Chemical Toxicology**, v. 41, p. 729-737, 2003.

SANTAGAPITA, Patricio R.; MAZZOBRE, María F.; BUERA, María D. P. Invertase stability in alginate beads: Effect of trehalose and chitosan inclusion and of drying methods. **Food Research International**, v. 47, p. 321–330, 2012.

SCHABER, Peter M. et al. Thermal decomposition (pyrolysis) of urea in an open reaction vessel. **Thermochimica Acta**, v. 424, p. 131–142, 2004.

SHINDO, Sho; KAMIMURA, Minoru. Immobilization of Yeast with Hollow PVA Gel Beads. **Journal of Fermentation and Bioengineering**, v. 70, n. 4, p. 232-234, 1990.

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

SILVA, Maria C. C. P. **Tratamento terciário de efluente secundário, usando a microalga *Chlorella sp.* imobilizada em matriz de alginato de cálcio**. 2011. 79p.[s.n.], Campina Grande, 2011.

SILVERSTEIN, Robert M.; WEBSTER, Francis X.; KIEMLE, David J. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007.

SOLIHIN et al. Mechanochemical synthesis of kaolin–KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> and kaolin–NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> complexes for application as slow release fertilizer. **Powder Technology**, v. 212, p. 354–358, 2011.

SPINELLI, D. et al. Environmental analysis of sunflower production with different forms of mineral nitrogen fertilizers. **Journal of Environmental Management**, v. 129, p. 302 - 308, 2013.

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

WANG, Zhenjiong et al. Effects of urea on freeze-thaw stability of starch-based wood adhesive. **Carbohydrate Polymers**, v. 95, n. 1, p. 397-403, 2013.

XIAOYU, Ni et al. A novel slow-release urea fertiliser: Physical and chemical analysis of its structure and study of its release mechanism. **Biosystems Engineering**, v. 115, p. 274-282, 2013.

YANG, Jen-Ming; WANG, Nian-Ci; CHIU, Hsien-Chih. Preparation and characterization of poly(vinyl alcohol)/sodium alginate blended membrane for alkaline solid polymer electrolytes membrane. **Journal of Membrane Science**, v. 457, p. 139 – 148, 2014.

YUJIAN, Wang et al. High-rate ferrous iron oxidation by immobilized *Acidithiobacillus*. **Journal of Microbiological Methods**, v. 68, p. 212-217, 2007.

ZHU, Xiaoyan; YAN, Chunjie; CHEN, Jieyu. Application of urea-intercalated kaolinite for paper coating. **Applied Clay Science**, v. 55, p. 114–119, 2012.

## ANEXO 1 – TABELAS DE ANÁLISE DE VARIÂNCIA (ANOVA) E COEFICIENTE DE VARIAÇÃO

**Tabela 13 - Análise de Variância dos dados de perda de massa no primeiro ciclo de congelamento/descongelamento, considerando a interação entre o tipo de grânulo e o número de ciclos**

	Graus de liberdade	Soma dos quadrados	Quadrados médios	Valor de F	Valor de p
Interação	7,000	346,3	49,47	9,778	0,002260 **
Resíduo	8,000	40,50	5,060		

**Fonte: Própria.**

Nota: O símbolo \*\* indica que existe diferença estatística significativa ao nível de significância de 5 e 1% entre pelo menos dois tipos de grânulos.

**Tabela 14 - Coeficiente de variação calculado pelo Programa R indicando o nível de reprodutibilidade de cada tipo de grânulo, para a perda de massa no primeiro ciclo de congelamento/descongelamento**

Tipo de grânulo	Coeficiente de variação (%)
PVA+AS 2 C/D	2,990
PVA+AS 4 C/D	2,176
PVA+AS+C 2 C/D	6,613
PVA+AS+C 4 C/D	4,914
PVA+AS+CI 2 C/D	1,560
PVA+AS+CI 4 C/D	2,062
PVA+AS+U 2 C/D	3,498
PVA+AS+U 4 C/D	3,880

**Fonte: Própria.**

Nota: Valores a baixo de 10% indicam uma boa reprodutibilidade do experimento.

**Tabela 15 - Análise de Variância dos dados de perda de massa no segundo ciclo de congelamento/descongelamento, considerando a interação entre o tipo de grânulo e o número de ciclos**

	Graus de liberdade	Soma dos quadrados	Quadrados médios	Valor de F	Valor de p
Interação	7,000	108,3	15,47	4,800	0,02120 *
Resíduo	8,000	25,79	3,224		

**Fonte: Própria.**

Nota: O símbolo \* indica que existe diferença estatística significativa ao nível de significância de 5% entre pelo menos dois tipos de grânulos.

**Tabela 16 - Coeficiente de variação calculado pelo Programa R indicando o nível de reprodutibilidade de cada tipo de grânulo, para a perda de massa no segundo ciclo de congelamento/descongelamento**

<b>Tipo de grânulo</b>	<b>Coeficiente de variação (%)</b>
PVA+AS 2 C/D	0,09791
PVA+AS 4 C/D	2,988
PVA+AS+C 2 C/D	1,175
PVA+AS+C 4 C/D	6,177
PVA+AS+CI 2 C/D	5,822
PVA+AS+CI 4 C/D	3,644
PVA+AS+U 2 C/D	1,882
PVA+AS+U 4 C/D	1,024

**Fonte: Própria.**

Nota: Valores a baixo de 10% indicam uma boa reprodutibilidade do experimento.

**Tabela 17 - Análise de Variância dos dados de perda de massa no terceiro ciclo de congelamento/descongelamento**

	<b>Graus de liberdade</b>	<b>Soma dos quadrados</b>	<b>Quadrados médios</b>	<b>Valor de F</b>	<b>Valor de p</b>
Tratamento	3,000	70,12	23,37	2,731	0,1780
Resíduo	4,000	34,23	8,557		

**Fonte: Própria.**

Nota: A inexistência do símbolo \* no valor de p indica que não existe diferença estatística significativa ao nível de significância de 5% entre pelo menos dois tipos de grânulos.

**Tabela 18 - Coeficiente de variação calculado pelo Programa R indicando o nível de reprodutibilidade de cada tipo de grânulo, para a perda de massa no terceiro ciclo de congelamento/descongelamento**

<b>Tipo de grânulo</b>	<b>Coeficiente de variação (%)</b>
PVA+AS	4,411
PVA+AS+C	5,169
PVA+AS+CI	10,79
PVA+AS+U	1,564

**Fonte: Própria.**

Nota: Valores a baixo de 10% indicam uma boa reprodutibilidade do experimento, entre 10 e 20% indicam uma reprodutibilidade média do experimento.

**Tabela 19 - Análise de Variância dos dados de perda de massa no quarto ciclo de congelamento/descongelamento**

	<b>Graus de liberdade</b>	<b>Soma dos quadrados</b>	<b>Quadrados médios</b>	<b>Valor de F</b>	<b>Valor de p</b>
Tratamento	3,000	14,13	4,710	0,1370	0,9330
Resíduo	4,000	137,5	34,38		

**Fonte: Própria.**

Nota: A inexistência do símbolo \* no valor de p indica que não existe diferença estatística significativa ao nível de significância de 5% entre pelo menos dois tipos de grânulos.

**Tabela 20 - Coeficiente de variação calculado pelo Programa R indicando o nível de reprodutibilidade de cada tipo de grânulo, para a perda de massa no quarto ciclo de congelamento/descongelamento**

Tipo de grânulo	Coeficiente de variação (%)
PVA+AS	2,837
PVA+AS+C	16,15
PVA+AS+CI	17,23
PVA+AS+U	14,33

**Fonte: Própria.**

Nota: Valores a baixo de 10% indicam uma boa reprodutibilidade do experimento, entre 10 e 20% indicam uma reprodutibilidade média do experimento.

**Tabela 21 - Análise de Variância dos dados de perda de massa no processo de secagem em estufa, considerando a interação entre o tipo de grânulo e o número de ciclos**

	Graus de liberdade	Soma dos quadrados	Quadrados médios	Valor de F	Valor de p
Interação	7,000	2,105	0,3008	3,635	0,04540 *
Resíduo	8,000	0,6620	0,08275		

**Fonte: Própria.**

Nota: O símbolo \* indica que existe diferença estatística significativa ao nível de significância de 5% entre pelo menos dois tipos de grânulos.

**Tabela 22 - Coeficiente de variação calculado pelo Programa R indicando o nível de reprodutibilidade de cada tipo de grânulo, para a perda de massa no processo de secagem em estufa**

Tipo de grânulo	Coeficiente de variação (%)
PVA+AS 2 C/D	0,2361
PVA+AS 4 C/D	0,3170
PVA+AS+C 2 C/D	4,842
PVA+AS+C 4 C/D	3,488
PVA+AS+CI 2 C/D	1,430
PVA+AS+CI 4 C/D	3,879
PVA+AS+U 2 C/D	3,288
PVA+AS+U 4 C/D	5,994

**Fonte: Própria.**

Nota: Valores a baixo de 10% indicam uma boa reprodutibilidade do experimento.

**Tabela 23 - Análise de Variância dos dados de perda de massa no processo de secagem em estufa dos grânulos sem congelamento/descongelamento**

	Graus de liberdade	Soma dos quadrados	Quadrados médios	Valor de F	Valor de p
Tratamento	3,000	3,669	1,223	22,95	0,005550 **
Resíduo	4,000	0,2130	0,05330		

**Fonte: Própria.**

Nota: O símbolo \*\* indica que existe diferença estatística significativa ao nível de significância de 5 e 1% entre pelo menos dois tipos de grânulos.

**Tabela 24 - Coeficiente de variação calculado pelo Programa R indicando o nível de reprodutibilidade de cada tipo de grânulo, para a perda de massa no processo de secagem em estufa dos grânulos sem congelamento/descongelamento**

<b>Tipo de grânulo</b>	<b>Coeficiente de variação (%)</b>
PVA+AS	0,7187
PVA+AS+C	1,903
PVA+AS+CI	3,610
PVA+AS+U	0,8319

**Fonte: Própria.**

Nota: Valores a baixo de 10% indicam uma boa reprodutibilidade do experimento.