

(12) PEDIDO INTERNACIONAL PUBLICADO SOB O TRATADO DE COOPERAÇÃO EM MATÉRIA DE PATENTES (PCT)

(19) Organização Mundial da
Propriedade Intelectual
Secretaria Internacional



(43) Data de Publicação Internacional
02 de Junho de 2022 (02.06.2022)

WIPO | PCT

(10) Número de Publicação Internacional
WO 2022/109706 A1

(51) Classificação Internacional de Patentes:

C05G 5/35 (2020.01) C08L 97/00 (2006.01)
C05G 5/12 (2020.01) C08L 29/00 (2006.01)

(21) Número do Pedido Internacional:

PCT/BR2021/050528

(22) Data do Depósito Internacional:

30 de Novembro de 2021 (30.11.2021)

(25) Língua de Depósito Internacional:

Português

(26) Língua de Publicação:

Português

(30) Dados Relativos à Prioridade:

BR 10 2020 024521 0

30 de Novembro de 2020 (30.11.2020) BR

(71) **Requerentes:** SUZANO S.A. [BR/BR]; Avenida Professor Magalhães Neto, nº 1.752, 10º andar, salas 1010 e 1011, Pituba, 41810-012 Salvador - BA (BR). **UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA - UFU** [BR/BR]; Avenida João Naves de Ávila, 2121, Bloco 3P, Santa Mônica, 38400-902 Uberlândia - MG (BR).

(72) **Inventores:** REIS, Miria Hespagnol Miranda; Av. Vereador Carlito Cordeiro, 2315, Jardim Botânico, 38410-665 UBERLÂNDIA - MG (BR). **HENRIQUE, Humberto Molinar**; Alameda Luís Suzigam, 230, Jardim Karaíba, 38411-214 UBERLÂNDIA - MG (BR). **DOS SANTOS, Antonio Carlos Silva**; Rua São Francisco, 124, Santos Dumont, 57075-670 MACEIÓ - AL (BR). **CARDOSO, Vivelma Luiz**; Av. Geraldo Abrão, 611 - Condomínio Royal Park, Jardim Inconfidência, 38411-229 UBERLÂNDIA - MG (BR).

(74) **Mandatário:** WEGMANN, Ana Cristina Almeida Müller; LARGO DO IBAM, 1 - 5ª ANDAR, HUMAITÁ, 20271-040 RIO DE JANEIRO (BR).

(81) **Estados Designados** (sem indicação contrária, para todos os tipos de proteção nacional existentes): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO,

(54) **Title:** RELEASE CAPSULE, POLYMER SOLUTION, METHOD FOR PRODUCING CAPSULES, ENCAPSULATED UREA FOR USE IN CORRECTING SOIL, POLYMER MATERIAL FOR RELEASING A RELEASE COMPOUND, CONTROLLED-RELEASE POLYMER SYSTEM, METHOD OF CONTROLLED RELEASE, COMPOSITION FOR APPLICATION AND SOIL-REPAIRING AGENT

(54) **Título:** CÁPSULA DE LIBERAÇÃO, SOLUÇÃO POLIMÉRICA, MÉTODO DE PRODUÇÃO DE CÁPSULAS, UREIA ENCAPSULADA PARA USO EM CORREÇÃO DE SOLO, MATERIAL POLIMÉRICO PARA LIBERAÇÃO DE UM COMPOSTO DE LIBERAÇÃO, SISTEMA POLIMÉRICO DE LIBERAÇÃO CONTROLADA, MÉTODO DE LIBERAÇÃO CONTROLADA, COMPOSIÇÃO DE APLICAÇÃO E AGENTE DE REPARAÇÃO DE SOLO

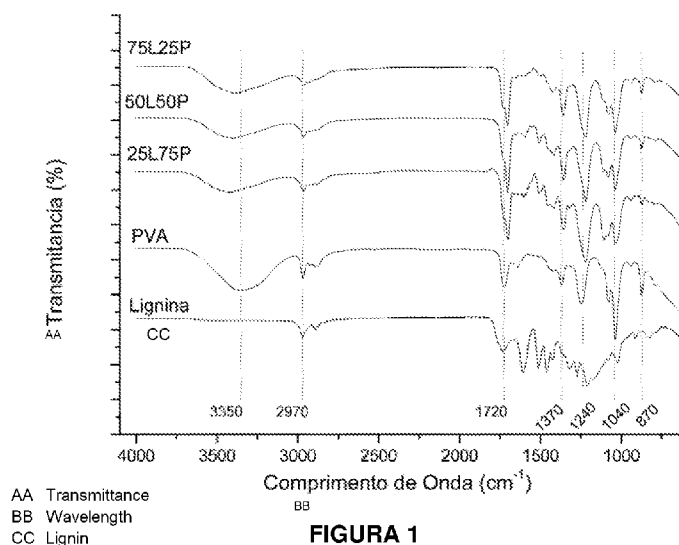


FIGURA 1

(57) **Abstract:** The present invention relates to the field of systems for controlled release of a substance in a medium, and also embodiments of capsules in which biodegradable polymers such as lignin and PVA are used.

(57) **Resumo:** A presente invenção se refere ao campo de sistemas de liberação controlada de uma substância em um meio, bem como formas de realização por cápsulas com a utilização de polímeros biodegradáveis como a lignina e PVA.

(Continua na página seguinte)



WO 2022/109706 A1

NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) Estados Designados (*sem indicação contrária, para todos os tipos de proteção regional existentes*): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasiático (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), Europeu (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publicado:

- com relatório de pesquisa internacional (Art. 21(3))
- antes da expiração do prazo para modificar as reivindicações e a republicar na eventualidade de receção de tais modificações (Regra 48.2(h))

5 **“CÁPSULA DE LIBERAÇÃO, SOLUÇÃO POLIMÉRICA, MÉTODO DE**
 PRODUÇÃO DE CÁPSULAS, UREIA ENCAPSULADA PARA USO EM
 CORREÇÃO DE SOLO, MATERIAL POLIMÉRICO PARA LIBERAÇÃO DE UM
 COMPOSTO DE LIBERAÇÃO, SISTEMA POLIMÉRICO DE LIBERAÇÃO
 CONTROLADA, MÉTODO DE LIBERAÇÃO CONTROLADA, COMPOSIÇÃO DE
10 **APLICAÇÃO E AGENTE DE REPARAÇÃO DE SOLO”**

CAMPO DA INVENÇÃO

[001] A presente invenção se refere ao campo de sistemas de liberação controlada de uma substância em um meio, bem como formas de concretização por cápsulas com a utilização de polímeros biodegradáveis como a lignina e PVA.

15 **HISTÓRICO DA INVENÇÃO**

[002] Um aspecto fundamental do uso bem-sucedido de uma substância aditiva em um meio é a entrega da substância na quantidade certa e no tempo correto para sua atuação. De maneira a minimizar a liberação excessiva ou a entrega imediata, causando danos ao meio e desperdício de substância aditiva, e ainda os custos desnecessários acarretados, e maximizar o aproveitamento da substância aditiva,
20 desnecessários acarretados, e maximizar o aproveitamento da substância aditiva, promovendo seu melhor desempenho global, é necessário lançar mão de recursos de controle de liberação da substância como, por exemplo, nas culturas de campo, em que isso pode significar colocar o aditivo em veículos formando partículas ou cápsulas.

25 [003] De maneira exemplificativa, em fertilizantes de liberação controlada (FLC) ou lenta, uma substância de liberação pode ser a ureia. Devido à sua alta solubilidade em água, a liberação excessiva de ureia facilmente leva ao excesso de nitrogênio no solo, o que acarreta perdas de fertilizante devido à lixiviação ou volatilização de nitrogênio na forma nítrica ou amoniacal, respectivamente. Os
30 fertilizantes são geralmente classificados em dois grupos, ou seja, produtos orgânicos naturais e produtos químicos sintéticos. A ureia pertence ao grupo sintético de fertilizantes. Uma vez que a ureia é muito solúvel em água, o método mais comum para obter liberação controlada de fertilizante é o controle da

5 solubilidade do fertilizante em si. Neste caso, os produtos de liberação lenta geralmente são produzidos pela reação da ureia com vários aldeídos para reduzir a capacidade de solução do material. Por exemplo, o isobutilideno diureia (IBDU) é um produto de condensação de ureia e isobutiraldeído. Contém cerca de 31 % de nitrogênio, dos quais 90 % são insolúveis em água. A ureia também pode reagir
10 com formaldeído, resultando em polímeros de metileno-ureia, variando no comprimento da cadeia polimérica e no grau de reticulação da estrutura molecular. O nitrogênio é liberado da porção insolúvel desses materiais por degradação microbiana.

[004] Outro método de regulação da liberação de uma substância de liberação é
15 a aplicação de um revestimento. Vários mecanismos de liberação são possíveis, dependendo do tipo de revestimento aplicado. Quando é utilizado um revestimento hidrofóbico sem poros, a liberação ocorre apenas após degradação parcial do revestimento como, por exemplo, por microrganismos. Os revestimentos solúveis em água geralmente retardam a liberação da substância de liberação. Após uma
20 certa absorção de água, o revestimento se torna poroso ou até mesmo se rompe e então ocorre a liberação da substância de liberação. Os revestimentos de liberação controlada ou lenta devem, por um lado, ser suficientemente hidrofílicos para absorver água e, assim, possibilitar o transporte da substância de liberação e, por outro lado, ser suficientemente hidrofóbicos para impedir a ruptura da parede do
25 revestimento. Quando ocorrem danos a um revestimento de liberação controlada, o produto perde suas propriedades de liberação controlada total ou parcialmente, uma vez que orifícios de revestimento, rachaduras ou pontos finos permitem acesso rápido à água a qual acessa a substância de liberação.

[005] A arte revela meios de liberação controlada. Li e colaboradores (LI, Jiebing
30 et al. Structural functionalization of industrial softwood kraft lignin for simple dip-coating of urea as highly efficient nitrogen fertilizer. *Industrial crops and products*, v. 109, p. 255-265, 2017.) revelam um revestimento utilizando ácido polilático (PLA) misturado com lignina de madeira macia industrial e aplicação por técnica de revestimento por imersão.

5 [006] Mulder e colaboradores (MULDER, W. J. et al. Lignin based controlled release coatings. *Industrial Crops and Products*, v. 34, n. 1, p. 915-920, 2011.) revelam revestimentos de liberação lenta pela aplicação de ligninas, como lignossulfonatos, lignina Kraft e outras.

[007] A arte não resolve o problema anterior de encapsulamento de uma
10 substância de liberação utilizando polímeros biodegradáveis que proporcionem um encapsulamento de ingredientes ativos de alta solubilidade e liberação controlada ao longo de um período desejado.

DESCRIÇÃO RESUMIDA DA INVENÇÃO

[008] A presente invenção se refere a métodos de liberação controlada baseados
15 em cápsulas obtidas de composições compreendendo soluções poliméricas, bem como o uso de cápsulas de liberação e a aplicação de métodos de liberação controlada.

[009] É um primeiro objetivo da invenção é prover uma cápsula de liberação que
compreende um interior de cápsula e uma parede de cápsula encapsulando o
20 interior que compreende uma substância de liberação, a parede de cápsula compreendendo de 20-50 % de lignina e de 50-80 % de PVA, em base mássica. A cápsula, objeto da presente invenção, pode ainda opcionalmente compreender outros polímeros, como termoplásticos, que podem formar uma blenda com a lignina, tendo preferencialmente de 20-25 % de lignina; de 75-80 % de PVA, em
25 base mássica.

[010] É um segundo objetivo da invenção prover método de produção de cápsulas compreendendo:

[011] (a) fornecer 20-50 % de lignina e de 50-80 % de PVA, em massa total da mistura;

30 [012] (b) misturar a lignina e PVA, obtendo uma mistura polimérica;

[013] (c) adicionar e misturar um agente diluente à mistura polimérica, na proporção em massa de 1:5 até 1:15, proporcionando uma solução polimérica;

- 5 [014] (d) adicionar e misturar pelo menos uma substância de liberação à solução polimérica obtendo uma mistura encapsulante compreendendo uma razão em massa de 1 a 30%, preferencialmente pelo menos 10% em base mássica de solução polimérica para a uma ou mais substâncias de liberação;
- [015] (e) adicionar um dispersante à mistura encapsulante na proporção em
10 massa de 1:5 a 1:15, obtendo cápsulas compreendendo um núcleo de cápsula e parede de cápsula formada pela combinação de lignina e PVA, e
- [016] (f) curar a mistura encapsulante para obter uma cápsula.
- [017] É um segundo objetivo da invenção prover uma ureia encapsulada para uso em correção de solo que compreende um núcleo compreendendo uma ureia,
15 e uma parede de cápsula compreendendo lignina e PVA.
- [018] É um terceiro objetivo da presente invenção prover um material polimérico para liberação de um composto de liberação.
- [019] É um quarto objetivo da presente invenção prover sistema polimérico de liberação controlada de uma substância de liberação em um meio.
- 20 [020] É um quinto objetivo da invenção prover uma composição polimérica de aplicação compreendendo uma ureia encapsulada e pelo menos um agente de reparação de solo.
- [021] É um sexto objetivo da invenção prover uma cápsula para um método de liberação controlada de uma substância de liberação em um meio de cultura.

25

BREVE DESCRIÇÃO DAS FIGURAS

- [022] A Figura 1 ilustra espectros no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) para amostras de lignina, PVA e mistura de PVA-lignina.
- [023] A Figura 2 ilustra imagem de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da superfície externa de (a) grânulos de ureia não revestidos.

- 5 [024] A Figura 3 ilustra imagem de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da superfície externa de ureia com cobertura a 10% em massa de lignina.
- [025] A Figura 4 ilustra imagem de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da superfície externa de ureia com cobertura a 10% em massa de PVA.
- [026] A Figura 5 ilustra imagem de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)
- 10 da superfície externa de ureia com cobertura a 10% em massa de mistura com 25% em massa de lignina e 75 % em massa de PVA (25L75P).
- [027] A Figura 6 ilustra imagem de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da superfície externa de grânulos de ureia com cobertura a 10% em massa de mistura com 50% em massa de lignina e 50% em massa de PVA (50L50P).
- 15 [028] A Figura 7 ilustra imagem de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da superfície externa de grânulos de ureia com cobertura a 10% em massa de mistura com 75 % em massa de lignina e 25 % em massa de PVA (75L25P).
- [029] A Figura 8 ilustra imagem de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da seção transversal de grânulo de ureia de não revestido.
- 20 [030] A Figura 9 ilustra imagem de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da seção transversal de grânulos de ureia revestido por lignina.
- [031] A Figura 10 ilustra imagem de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da seção transversal de grânulos de ureia revestido por PVA.
- [032] A Figura 11 ilustra imagem de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)
- 25 da seção transversal de grânulos de ureia revestido por mistura com 25 % em massa de lignina e 75 % em massa de PVA (25L75P).
- [033] A Figura 12 ilustra imagem de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da seção transversal de grânulos de ureia revestido por mistura com 50 % em massa de lignina e 50 % em massa de PVA (50L50P).

- 5 [034] A Figura 13 ilustra imagem de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da seção transversal de grânulos de ureia revestido por mistura com 75 % em massa de lignina e 25 % em massa de PVA (75L25P).
- [035] A Figura 14 é um gráfico demonstrando a curva cinética do efeito das diferentes espessuras de parede de cápsula na liberação de nitrogênio de amostra
10 de ureia revestida com lignina, com dados experimentais e ajustados ao modelo de Higuchi.
- [036] A Figura 15 é um gráfico demonstrando a curva cinética do efeito das diferentes espessuras de parede polimérica na liberação de nitrogênio de amostra de ureia revestida com PVA (dados experimentais e ajustados ao modelo de
15 Higuchi).
- [037] A Figura 16 é um gráfico demonstrando a curva cinética do efeito das diferentes espessuras de parede de cápsula na liberação de nitrogênio de amostra de ureia revestida com a blenda 20L80P com dados experimentais e ajustados ao modelo de Higuchi.
- 20 [038] A Figura 17 é um gráfico demonstrando a curva cinética do efeito das diferentes espessuras de parede de cápsula na liberação de nitrogênio de amostra de ureia revestida com a blenda 25L75P com dados experimentais e ajustados ao modelo de Higuchi.
- [039] A Figura 18 é um gráfico demonstrando a curva cinética do efeito das
25 diferentes espessuras de parede de cápsula na liberação de nitrogênio de amostra de ureia revestida com a blenda 30L70P com dados experimentais e ajustados ao modelo de Higuchi.
- [040] A Figura 19 é um gráfico demonstrando a curva cinética do efeito das diferentes espessuras de parede de cápsula na liberação de nitrogênio de amostra
30 de ureia revestida com a blenda 50L50P com dados experimentais e ajustados ao modelo de Higuchi.

5 [041] A Figura 20 é um gráfico demonstrando a curva cinética do efeito das diferentes espessuras de parede de cápsula na liberação de nitrogênio de amostra de ureia revestida com a blenda 75L25P com dados experimentais e ajustados ao modelo de Higuchi.

[042] A Figura 21 apresenta as curvas de Calorimetria Exploratória Diferencial
10 das amostras de lignina, PVA e Blendas 25L75P, 50L50P e 75L25P.

[043] A Figura 22 apresenta os resultados de tração das amostras de PVA e Blendas 25L75P e 50L50P.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

[044] A presente invenção se refere a métodos de liberação controlada baseado
15 em cápsulas obtidas em composições compreendendo soluções poliméricas para uso em cápsulas de liberação e a aplicação de métodos de liberação controlada.

[045] A cápsula de liberação, objeto da presente invenção, compreende um interior de cápsula e uma parede de cápsula encapsulando o interior, este compreendendo pelo menos uma substância de liberação, ou mais substâncias de
20 liberação, e a parede de cápsula compreendendo de 20-50 % de lignina e de 50-80 % de PVA, em que PVA é denominação comum para o poliacetato de vinila ou acetato de polivinila, em base mássica. A cápsula, objeto da presente invenção, pode ainda compreender outros polímeros, como termoplásticos, que podem formar uma blenda com a lignina. Preferencialmente, cápsula, objeto da presente
25 invenção, compreende de 20-25 % de lignina e de 75-80 % de PVA, em base mássica.

[046] A lignina é um dos materiais renováveis mais abundantes e apenas uma pequena parte da quantidade total disponível está sendo explorada, principalmente na indústria de papel e celulose. Com base em suas interessantes propriedades
30 funcionais, a lignina tem um bom potencial para várias aplicações. A lignina é amorfa e, em comparação com outros biopolímeros. As propriedades de formação de filme fazem da lignina um grupo interessante de materiais para o

- 5 desenvolvimento de revestimentos de liberação lenta para substâncias de liberação.

[047] A lignina pode ser obtida por uma série de processos, de várias plantas ou biomassa. Dentre eles, os mais notáveis são processo de polpação alcalina, processo de polpação de sulfito, processo de moagem em moinho de bolas,
10 processo de liberação enzimática, extração com solventes orgânicos e processo de explosão a vapor. As ligninas são materiais biocompatíveis de origem vegetal facilmente disponíveis, que são relativamente baratos.

[048] A cápsula de liberação, de acordo com a presente invenção, compreende uma espessura média de pelo menos 50 μm . Tal configuração é alcançada pela
15 razão em massa de pelo menos 10% de solução polimérica com relação ao material a ser recoberto.

[049] De maneira preferencial, a substância de liberação é um material fertilizante. Dentre exemplos temos fertilizantes nitrogenados como ureia, sulfato de amônio, nitrato de amônio, nitrato de cálcio, sulfonitrato de amônio, ureia-sulfato
20 de amônio; fertilizantes fosfatados como fosfato diamônico (DAP), fosfato monoamônico (MAP), superfosfato triplo (STG), superfosfato triplo amoniado, superfosfato simples (SSP), superfosfato duplo, superfosfato simples amoniado, fosfato parcialmente acidulado, fosfossulfato de amônio, termofosfato magnesiano, termofosfato magnesiano potássico, termosuperfosfato; fertilizantes potássicos
25 como sulfato de potássio, cloreto de potássio, nitrato de potássio, citrato de potássio, carbonato de potássio, nitrato duplo de sódio e potássio, hidróxido de potássio, sulfato de potássio e magnésio; cloreto de cálcio, cloreto de magnésio, ácido bórico, sulfato de zinco, sulfato de cobre, sulfato de manganês, sulfato de cobalto, fertilizantes orgânicos; fertilizantes organominerais, ou as misturas destes.

30 [050] A cápsula de liberação, objeto da presente invenção, é obtida pela cura de uma solução polimérica que compreende, em massa total da mistura, de 20-50 % de lignina e de 50-80 % de PVA, em base mássica, que serão diluídos em um agente diluente. O agente diluente está em uma proporção mássica de 1:5 a 1:15

- 5 da mistura polimérica. Preferencialmente, o agente diluente está em uma proporção mássica de 1:8 da mistura polimérica.

[051] A cura pode se dar por meio de, por exemplo, secagem em temperatura ambiente, em aproximadamente 25°C por 3 h para cada metro cúbico.

- [052] A presente invenção também provê um método de produção de cápsulas
10 compreendendo:

[053] (a) fornecer 20-50 % de lignina e de 50-80 % de PVA, em massa total da mistura;

[054] (b) misturar a lignina e PVA, obtendo uma mistura polimérica;

- [055] (c) adicionar e misturar um agente diluente à mistura polimérica, na
15 proporção em massa de 1:5 a 1:15, proporcionando uma solução polimérica;

[056] (d) adicionar e misturar a uma ou mais substâncias de liberação à solução polimérica obtendo uma mistura encapsulante compreendendo uma razão em massa de 1 a 30%, preferencialmente pelo menos 10%, em base mássica, de solução polimérica para a(s) substância(s) de liberação;

- 20 [057] (e) adicionar um dispersante à mistura encapsulante na proporção em massa de 1:5 a 1:15, obtendo cápsulas compreendendo um núcleo de cápsula e parede de cápsula formada pela combinação de lignina e PVA, e

[058] (f) curar a mistura encapsulante para obter uma cápsula.

- [059] O dispersante pode ser talco, calcário, caulim, enxofre em pó, dolomita,
25 óxidos de micronutrientes em pó, dentre outros. Preferencialmente, o dispersante é a lignina.

[060] O método de produção de cápsulas, também objeto da presente invenção, preferencialmente apresenta na etapa (a) o fornecimento de 20-25 % de lignina e de 75-80 % de PVA, em massa total da mistura.

- 5 [061] Ainda, o método preferencialmente apresenta, na etapa (c) a adição e mistura do agente diluente à mistura polimérica na proporção em massa de 1:8, para proporcionar uma solução polimérica preferencial.
- [062] O método preferencialmente apresenta, na etapa (d) a adição e mistura substância(s) de liberação à solução polimérica para uma mistura encapsulante
10 compreendendo uma razão em massa de 1 a 30%, preferencialmente de 10% de solução polimérica para a(s) substância(s) de liberação.
- [063] O método de produção de cápsulas, objeto da presente invenção, preferencialmente apresenta, na etapa (e) a adição de um dispersante à mistura encapsulante na proporção preferencial em massa de 1:10, para a obtenção de
15 cápsulas compreendendo um núcleo de cápsula e parede de cápsula formada pela combinação de lignina e PVA.
- [064] O agente diluente pode ser metanol, dimetilsulfóxido (DMSO), acetamida, glicóis, dimetilformamida (DMF) e acetona, preferencialmente acetona ou metanol.
- [065] Por exemplo, foram preparadas diversas soluções poliméricas. Dissolveu-se
20 lignina em acetona na razão mássica de 1:10. Uma solução de PVA foi obtida diluindo PVA em metanol na razão mássica de 1:8.
- [066] Ainda, foram preparadas misturas em pó variando a razão mássica de lignina e PVA, conforme apresentado na Tabela 1.
- [067] Tabela 1. Misturas em pó de lignina e PVA:

Massa percentual de lignina (%)	Massa percentual de PVA (%)	Identificação
20	80	20L80P
25	75	25L75P
30	70	30L70P
50	50	50L50P
75	25	75L25P

5

[068] Tais misturas foram diluídas em metanol na razão mássica de 1:8.

[069] Todas as soluções poliméricas foram preparadas sob agitação (aproximadamente 100 rpm) e em temperatura ambiente (aproximadamente 25°C) por aproximadamente 3 h para homogeneização adequada.

10 [070] A Figura 1 ilustram espectros no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) para amostras de lignina, PVA e misturas de PVA com lignina obtidos de um espectrofotômetro de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR, Perkin Elmer, Spectrum two) acoplado a um atenuador de reflexão total (ATR) na faixa de frequência de 4000 a 400 cm^{-1} com uma resolução de 4 cm^{-1} .

15 [071] A amostra de lignina (Figura 1) apresenta um pico intenso próximo a 1100 cm^{-1} , relativo aos grupos alcoólicos secundários. Os picos em 1210, 1450, 1520 e 1.600 cm^{-1} que estão relacionados às vibrações estruturais aromáticas de C=C e C-C. As bandas de 2.800 a 3.000 cm^{-1} podem ser atribuídas a C-H dos grupos metil e metileno presentes nas cadeias alquil e os grupos metoxila correspondem às
20 bandas de 2850 a 2960 cm^{-1} . A ampla absorção ligada a 3440 cm^{-1} na amostra de lignina está relacionada ao alongamento da vibração dos grupos hidroxila.

[072] A maioria dos picos relacionados aos grupos hidroxila e acetato é observada no espectro de FTIR da amostra de PVA, conforme apresentado na Figura 1. A banda grande observada a 3350 cm^{-1} refere-se ao alongamento O-H. A
25 banda vibracional observada em 2970 cm^{-1} refere-se ao alongamento C-H dos grupos alquil e o pico em 1720 cm^{-1} é devido ao alongamento de C = O nos grupos carbonil. As vibrações de deformação da ligação C-H apareceram na região de 1427 - 1330 cm^{-1} . Picos entre 1300 e 1000 cm^{-1} podem ser atribuídos a grupos éter (C-O) e bandas de anel acetal (C-O-C). Observaram-se bandas de deformação
30 próximas de 900-500 cm^{-1} .

[073] Para as amostras de mistura, as interações químicas entre PVA e lignina são evidenciadas pela mudança de alguns picos. O pico de estiramento O-H a 3350 cm^{-1} muda para um número de onda maior à medida que o conteúdo de lignina é

- 5 aumentado nas amostras de misturas. Na amostra de lignina esse pico foi atribuído em 3440 cm^{-1} . Possivelmente as fortes ligações de hidrogênio entre os grupos OH de PVA e lignina causaram essas mudanças de pico.

[074] Foram obtidas amostras com proporções em massa da camada de polímero revestimento em relação à ureia de aproximadamente 10, 15 e 25 % pela
 10 aplicação de diferentes quantidades de soluções poliméricas aos grânulos de ureia. A massa seca de grânulos de ureia antes e após o procedimento de revestimento foi considerada para calcular a porcentagem mássica da camada polimérica. Os grânulos de ureia e as soluções poliméricas foram adicionados a um balão Erlenmeyer que foi mantido em rotação por aproximadamente 10 min. Depois disso,
 15 o agente dispersante foi adicionado à mistura a uma razão de massa de 1:10. Pó de lignina foi usado como agente dispersante.

[075] A Tabela 2 apresenta os valores de viscosidade das soluções poliméricas e os ângulos de contato de seus respectivos filmes poliméricos.

Solução polimérica	Viscosidade (cP)	Ângulo de contato (°)
Lignina	30,19±0,55	63,10±1,39
PVA	20,40±0,25	58,57± 0,67
Blenda 25L75P	20,40±0,31	60,82±3,15
Blenda 50L50P	22,40±0,22	61,57±0,43
Blenda 75L25P	25,19±0,37	67,07±0,27

- 20 [076] A solução de PVA apresentou menor viscosidade que a solução de lignina, provavelmente relacionada ao peso molecular de ambos polímeros. Além disso, o filme polimérico preparado a partir de PVA apresentou o menor ângulo de contato, o que confirma a menor hidrofobicidade desse material em relação aos demais. O

- 5 aumento do teor de lignina na solução de PVA aumentou os valores de viscosidade e ângulo de contato.

[077] As viscosidades das soluções poliméricas foram medidas usando um viscosímetro (Brookfield, DV III - Ultra) com o Spindle SC4-34, na velocidade de rotação mais alta, que fornecerá uma leitura em escala completa (200 rpm) e à
10 temperatura ambiente (aproximadamente 25 °C). As soluções poliméricas preparadas foram espalhadas sobre lâminas plásticas e o ângulo de contato das películas poliméricas preparadas foi verificado em um instrumento óptico de medição de ângulo de contato baseado em vídeo (Dataphysics, modelo SCA20). Primeiro, as amostras foram secas ao ar à temperatura ambiente por 48 h. Os
15 valores do ângulo de contato com a água foram obtidos pela média de pelo menos 3 medições.

[078] A presente invenção também provê uma ureia encapsulada para uso em correção de solo que compreende um núcleo compreendendo uma ureia, e uma parece de cápsula compreendendo lignina e PVA.

20 [079] A cápsula ou a ureia encapsulada, objetos da presente invenção, podem ser utilizados em composições de aplicação. As composições de aplicação compreendendo a cápsula ou a ureia encapsulada da presente invenção podem ser corriqueiramente utilizados na aplicação a solos, plantações ou meios de cultura em geral. Qualquer ambiente que requeira a liberação prolongada de uma
25 substância de liberação e que compreenda uma substância solvente. Usualmente, quando aplicado ao solo, a água disponível, em contato com a cápsula inicia um processo de liberação da substância de liberação no meio.

[080] Foram realizados os testes de liberação, as amostras de ureia foram colocadas em um saco de nylon e imersas em água destilada na concentração de
30 10 g de ureia por 200 mL de água. Os testes foram realizados à temperatura ambiente (aproximadamente 25 °C) e sem agitação. Os recipientes foram selados com filme plástico para evitar perdas de massa. Alíquotas de 1,5 mL foram coletadas em diferentes momentos para análises.

[081] A concentração de nitrogênio foi medida de acordo com o método espectroscópico sugerido por Bortoletto-Santos e colaboradores (Bortoletto-Santos, R., Ribeiro, C., & Polito, W.L. (2016). Controlled release of nitrogen-source fertilizers by natural-oil-based poly(urethane) coatings: The kinetic aspects of urea release. *Journal of Applied Polymer Science*, 133(33).). Resumidamente, a metodologia consiste na preparação do reagente de Ehrlich (5,0 g de 4-4'-dimetilaminobenzaldeído e 20 mL de ácido clorídrico PA diluído com água destilada para 100 mL) e a solução de ácido tricloroacético a 10 %. Em seguida, 500 mL da amostra retirada foram misturados com 2,5 mL da solução de ácido tricloroacético e 500 mL do reagente Ehrlich. A absorbância desta solução preparada foi medida a 435 nm (espectrofotômetro Shimadzu, modelo 1240) e a concentração de nitrogênio foi calculada com base em uma curva de calibração. A curva de calibração foi obtida seguindo o mesmo procedimento descrito acima, mas usando concentrações conhecidas de ureia.

[082] Os dados experimentais de liberação de nitrogênio de acordo com o tempo foram ajustados ao modelo cinético de ordem zero (Equação 1), e os modelos de Korsmeyer-Peppas (Equação 2), Higuchi (Equação 3) e Peppas-Sahlin (Equação 4), conforme sugerido por Sempeho et al. (2014) e Costa e Sousa Lobo (2001). O expoente de Peppas-Sahlin foi considerado igual a 0,5 para representar a difusão em um filme (Peppas e Sahlin, 1989). O ajuste não linear dos dados experimentais aos modelos apresentados foi realizado pelo método dos mínimos quadrados.

$$[083] \quad Q = K_0 t \quad (1)$$

$$[084] \quad Q = K_{KP} t^n \quad (2)$$

$$[085] \quad Q = K_H t^{0,5} \quad (3)$$

$$[086] \quad Q = K_{PH1} t^{0,5} + K_{PH2} t \quad (4)$$

[087] Em que Q é a liberação de nitrogênio (%) no tempo t (h), K_0 é a constante de liberação de ordem zero (h^{-1}), K_{KP} é a constante de liberação de Korsmeyer-Peppas (h^{-n}), n é o expoente de liberação de Korsmeyer-Peppas (sem dimensão),

- 5 K_H é a constante de liberação de Higuchi ($h^{-0,5}$) e K_{PH1} ($h^{-0,5}$) e K_{PH2} ($h^{-0,5}$) são as constantes de liberação de Peppas-Sahlin.

[088] As investigações morfológicas das amostras de ureia foram realizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV, Carl Zeiss, modelo EVO MA10). Para imagens MEV, as amostras foram primeiro cobertas com ouro por 120 s a 50 mA
10 usando um equipamento de pulverização (LEICA EM SCD050).

[089] As Figuras 2-7 ilustram a superfície externa das amostras produzidas. A Figura 2 ilustra superfície externa do grânulo de ureia não revestido como rugosa e porosa, devido à estrutura cristalina típica da ureia.

[090] A superfície de revestimento com lignina (Figura 3) apresenta-se
15 relativamente rugosa com relevos e rachaduras, provavelmente relacionados a alguma agregação de lignina.

[091] A Figura 4 ilustra o revestimento com PVA, que apresenta superfície externa lisa e densa e não foram observadas trincas ou furos.

[092] As Figuras 5-7 revelam superfícies de revestimento das misturas de PVA e
20 lignina, que ainda se mostraram lisas e qualquer agregação não foi observada, o que indica que as moléculas de PVA e lignina foram homogeneamente misturadas. Nota-se que a adição de lignina no PVA aumentou a formação de trincas na superfície de revestimento. Observamos que o filme com 25 % em massa de lignina se mostra homogêneo, e a adição de 50 % em massa de lignina já causa formações
25 de trincas.

[093] Ainda, de fato, o revestimento polimérico de 1 a 30%, preferencialmente a 10 % em peso permite o revestimento completo, resultando em uma superfície sem descontinuidades.

[094] As Figuras 8-13 apresentam imagens de microscopia eletrônica de
30 varredura (MEV) da seção transversal de grânulos de ureia revestidos com as diferentes soluções poliméricas propostas a 25 % em massa. Embora diferentes concentrações de polímero tenham resultado em diferentes espessuras da parede

- 5 de cápsula, a morfologia das paredes de cápsula em todas as concentrações foi bastante semelhante.

[095] Figura 8 ilustra imagem MEV transversal do grânulo de ureia não revestido em que mostra que o grânulo é uniformemente formado por cristais alongados.

- [096] Conforme pode ser visto nas Figuras 9-13, todas as soluções poliméricas formaram filmes densos sobre os grânulos de ureia. Algumas bolhas podem ser visualizadas nos filmes formados com lignina, que podem ser devidas à presença de ar nas soluções poliméricas.

[097] Na Figura 9 observa-se uma trinca no filme de lignina, que se estende pela espessura do filme de lignina.

- 15 [098] Na Figura 12 observa-se que a fissura no filme formado com a mistura de 50 % em massa de lignina e 50 % em massa de PVA (50L50P) não cruza a extensão completa do filme polimérico. Assim, a liberação de nitrogênio dos grânulos de ureia pode ser preservada se a maioria das trincas não se estender totalmente. Os testes de liberação de nitrogênio estão em linha com tal configuração.

[099] De acordo, o revestimento de soluções poliméricas em diferentes proporções resulta em diferentes espessuras de camadas poliméricas, conforme apresentado na Tabela 3. Essas espessuras foram avaliadas utilizando o software Image J em imagens MEV.

- 25 [0100] Tabela 3. Espessuras das camadas poliméricas nos grânulos de ureia para todas as soluções poliméricas propostas em diferentes proporções em massa para grânulos de ureia.

M* (% em massa)	Revestimento polimérico				
	Lignina	PVA	Blenda 25L75P	Blenda 50L50P	Blenda 75L25P

10	$49,4 \pm 7,6$	$48,4 \pm 4,8$	$52,7 \pm 7,5$	$62,1 \pm 4,6$	$48,9 \pm 4,3$
15	$72,6 \pm 8,0$	$75,0 \pm 6,2$	$86,0 \pm 8,1$	$85,6 \pm 3,7$	$85,2 \pm 4,9$
25	$175,9 \pm 13,9$	$156,5 \pm 6,2$	$154,3 \pm 5,5$	$148,5 \pm 11,8$	$150,8 \pm 6,5$

* Proporção de massa da solução polimérica em grânulos de ureia

[0101] Todas as soluções poliméricas apresentam espessuras semelhantes na mesma concentração devido às semelhanças dos valores de viscosidade dessas soluções. Considerando a média de todas as soluções poliméricas, os revestimentos poliméricos a 10, 15 e 25 % em massa resultaram em filmes poliméricos nos grânulos com espessuras de $52,6 \pm 5,2$, $80,2 \pm 6,1$ e $158,9 \pm 10,6$ μm . Assim, o aumento na concentração polimérica de 10 para 15 % em massa aumentou a espessura do filme em até 1,7 vezes. A espessura do filme foi aumentada em até 2,4 vezes quando a razão mássica de solução polimérica para grânulos de ureia foi aumentada de 15 para 25 %.

[0102] Amostras de ureia revestidas por diferentes polímeros em diferentes espessuras foram imersas em água para avaliar a liberação de nitrogênio de acordo com o tempo de contato. As experiências foram realizadas até que a liberação de nitrogênio estivesse próxima a 90%. As Figuras 14-20 apresentam os dados experimentais de liberação de nitrogênio e a curva ajustada de acordo com o modelo de Higuchi (Equação 3) e exhibe o efeito de diferentes espessuras poliméricas em amostras de ureia revestidas com (a) lignina, (b) PVA, (c) mistura 20L80P, (d) mistura 25L75P, (e) mistura 30L70P, (f) mistura 50L50P e (g) mistura 75L25P. Os parâmetros ajustados para todos os modelos propostos são apresentados na Tabela 4 para dados experimentais de liberação de nitrogênio da ureia com 10 % de revestimento polimérico. Todas as outras espessuras poliméricas apresentaram resultados semelhantes para os ajustes do modelo.

- 5 [0103] Tabela 4. Parâmetros ajustados para os modelos para representar a liberação de nitrogênio da ureia revestida com diferentes polímeros com 10 % de revestimento polimérico.

[0104] Tabela 4. Parâmetros ajustados para os modelos para representar a liberação de nitrogênio da ureia revestida com diferentes polímeros.

Modelo	Parâmetro	Polímero						
		Lignina	PVA	Blenda 75L25P	Blenda 50L50P	Blenda 30L70P	Blenda 25L75P	Blenda 20L70P
Korsmeyer- Peppas	R ²	0,995	0,989	0,992	0,993	0,981	0,991	0,986
	K _{KP}	130,1	47,40	59,39	40,82	40,48	33,62	30,70
	n	0,653	0,608	0,586	0,717	0,536	0,683	0,677
Zero order	R ²	0,955	0,935	0,939	0,970	0,871	0,958	0,948
	K ₀	165,9	32,52	45,39	31,03	20,43	22,24	19,04
Higuchi	R ²	0,984	0,983	0,989	0,974	0,980	0,975	0,970
	K _H	114,7	51,95	62,20	49,11	42,48	41,77	39,04
Peppas- Sahlin	R ²	0,994	0,988	0,991	0,992	0,980	0,990	0,984
	K _{PS1}	76,27	40,20	51,48	26,01	40,67	25,01	24,11
	K _{PS2}	57,05	7,579	8,051	14,88	6,901	9,139	7,457

10

- [0105] Os resultados apresentados na Tabela 4 mostram que os modelos de Korsmeyer-Peppas e Peppas-Sahlin representam muito bem os dados experimentais da liberação de nitrogênio da ureia revestida com todos os polímeros propostos. O ajuste dos dados experimentais no modelo cinético de ordem zero resulta nos menores valores de R². O parâmetro "n" no modelo de Korsmeyer-Peppas representa o tipo de mecanismo de transporte para um determinado soluto e os valores "n" tendendo a 1 caracterizam um processo cinético de ordem zero. Conforme apresentado na Tabela 4, os valores de "n" foram menores que 1 para todos os polímeros, o que indica que a transferência de massa seguiu um modelo
- 15

- 5 não-Fickiano. Relacionados ao modelo de Peppas-Sahlin, os termos K_{PS1} e K_{PS2} representam as contribuições Fickianas e relaxacionais. Para todos os polímeros, o termo K_{PS1} foi maior que o K_{PS2} , o que indica que a difusão de Fickia é mais predominante que as contribuições relaxacionais, uma vez que os polímeros utilizados não apresentaram inchaço considerável.
- 10 [0106] A diminuição no parâmetro de curvatura representa uma diminuição da liberação de nitrogênio. A Tabela 5 apresenta o tempo necessário para liberar aproximadamente 90 % de nitrogênio dos grânulos de ureia revestidos com todos os polímeros propostos.
- [0107] Tabela 5. Tempo necessário para liberar em água aproximadamente 90 %
 15 de nitrogênio dos grânulos de ureia revestidos com todos os polímeros propostos.

Polímero	Revestimento		
	10 % em massa	15 % em massa	25 % em massa
Lignina	35	55	65
PVA	180	420	660
Blenda 20L80P	270	540	720
Blenda 25L75P	270	540	720
Blenda 30L70P	210	420	600
Blenda 50L50P	180	390	600
Blenda 75L25P	120	300	410

[0108] Conforme esperado, o aumento da espessura da parede polimérica diminui a liberação de nitrogênio no meio líquido.

[0109] O aumento na concentração de polímero de 10 para 15 % em peso causa uma diminuição mais pronunciada na liberação de nitrogênio para a ureia revestida

5 com a mistura 50L50P. Quando a concentração de polímero é aumentada de 10 para 15 % em massa, a curvatura dos dados de liberação de nitrogênio diminuiu em um fator de 1,7; de 49,1 para 28,7; para a ureia revestida com a mistura 50L50P (Figura 19).

[0110] Para todos os demais polímeros, a curvatura dos dados de liberação de
10 nitrogênio é reduzida por um fator de pelo menos 1,3 quando a concentração de polímero é aumentada de 10 para 15 % em peso. A curvatura dos dados de liberação de nitrogênio é diminuída por um fator menor que 1,33 (para o revestimento com PVA, Figura 15) se a concentração de polímero é aumentada de 15 para 25 % em peso. O aumento na concentração de polímero de 10 a 15 % em
15 massa é mais pronunciado na diminuição da liberação de nitrogênio das amostras de ureia revestidas do que de 15 a 25 % em massa. Esse comportamento pode estar associado ao fato de que o revestimento de amostras de ureia com 15 % em peso dos polímeros propostos é suficiente para controlar a liberação de nitrogênio dos grânulos de ureia. Ainda, de acordo com as imagens de MEV, os filmes
20 poliméricos se mostram densos, mas foram observadas várias trincas, que resultaram na difusão da água nos grânulos de ureia. Assim, a espessura dos polímeros é um parâmetro importante no controle da difusão da água nos grânulos de ureia revestidos com lignina e PVA, contudo, não é o mais proeminente, pois apresenta efeito na composição ponderada do sistema polimérico de liberação
25 controlada, um dos objetos da presente invenção.

[0111] O tempo necessário para liberar aproximadamente 90 % de nitrogênio da ureia não revestida foi de 20 min. Todos os polímeros propostos melhoraram o tempo de liberação (Tabela 5).

[0112] O tempo de liberação de 90% do nitrogênio presente na ureia aumentou
30 para até 65 min quando a ureia foi revestida com lignina com revestimento de 25% em massa. O revestimento com PVA ocasionou um aumento mais pronunciado que a lignina, chegando a 660 min com revestimento de 25% em massa. Esse comportamento deve-se ao fato do filme de PVA apresentar menor ângulo de contato (Tabela 2) que o filme de lignina e, portanto, o filme de PVA é mais

- 5 hidrofílico que o de lignina. Além disso, o filme de PVA apresentou morfologia mais densa que o de lignina (Figuras 3 e 4).

[0113] A presente invenção sugere a mistura de PVA com lignina para melhorar as características do filme formado em termos de aumento do tempo de liberação de uma ou mais substâncias. Os dados apresentados na Tabela 5 mostram que as
10 blendas com 20 a 30% de lignina aumentaram o tempo de liberação do nitrogênio presente na ureia. O tempo de liberação da blenda com 50% de lignina foi similar ao do PVA. Então, deve-se ressaltar que de maneira inédita e surpreendente as blendas formadas com lignina e PVA com até 30% em massa de lignina apresentaram tempos de liberação de nitrogênio superiores ao PVA e lignina.

15 [0114] A fim que melhor caracterizar o comportamento positivo das misturas de lignina com PVA, a Figura 21 apresenta uma caracterização dos polímeros e blendas por calorimetria diferencial exploratória (DSC).

[0115] Os padrões de DSC na Figura 21 mostram picos endotérmicos de temperatura de transição vítrea (T_g) e temperatura de fusão (T_f). A temperatura de
20 transição vítrea de misturas poliméricas é uma característica típica que é usada no estudo da miscibilidade e interação entre polímeros. Já a temperatura de fusão é usada principalmente na investigação da cristalização de polímeros. O PVA e as blendas (25L75P e 50L50P) apresentaram dois principais picos endotérmicos característicos, sendo um relacionado à temperatura de transição vítrea e o outro
25 referente à temperatura de fusão.

[0116] O PVA teve uma temperatura de transição vítrea de 95,7°C, enquanto as blendas 25L75P e 50L50P obtiveram valores para T_g de 67,1 e 114,1°C, respectivamente. Além disso, a blenda 75L25P teve dois picos principais relacionados à T_g sendo localizados a 96,0 e 121,3°C.

30 [0117] Já para a lignina, a temperatura de transição vítrea se deu a 86,7°C.

[0118] Nota-se que a blenda 25L75P apresenta temperatura de transição vítrea menor que as dos materiais, sendo evidenciado o processo de plastificação da

- 5 lignina através da mistura de 25 % em massa da mesma com o PVA, com uma melhora no comportamento mecânico desse material. Já para as blendas com 50 e 75 % de lignina, transição vítrea (T_g) é maior que a do PVA e da lignina, o que mostra uma maior fragilidade destas blendas. Assim, a adição de 25 % de lignina no PVA se mostra com características mecânicas melhores para o filme polimérico.
- 10 Este comportamento corrobora os resultados de aumento de tempo de liberação apresentados na Tabela 5.

[0119] O comportamento mecânico não linear dos filmes de PVA e das misturas de PVA com lignina (25L75P e 50L50P) foi caracterizado pelos ensaios de tração realizados à temperatura ambiente. As curvas de resistência à tensão versus

15 deformação são mostradas na Figura 22. Além disso, os valores da tensão máxima ($\sigma_{\max}$) e do módulo de elasticidade (E) em relação a taxa de deformação para os filmes poliméricos produzidos estão dispostos na Tabela 6.

[0120] Tabela 6 - Tensão máxima e módulo de elasticidade dos filmes poliméricos.

20

Amostra	$\sigma_{\max}$ (MPa)	E (MPa)
PVA	$16,92 \pm 3,1$	$1832,70 \pm 155,22$
Blenda 25L75P	$15,14 \pm 2,4$	$1292,59 \pm 105,35$
Blenda 50L50P	$10,08 \pm 2,3$	$1229,61 \pm 122,12$

[0121] Todos os materiais sólidos podem ser deformados quando submetidos a cargas externas. Quando um corpo deformado é capaz de recuperar suas dimensões originais quando a carga é removida, seu comportamento é dito elástico, sendo a região anterior à tensão máxima sofrida pelo material chamada de região

25 elástica. A partir da carga limite o material não se comporta mais elasticamente, atingindo então o limite elástico. Desta forma, as deformações sofridas após o valor máximo de tensão são denominadas de deformação plástica, sendo esta região conhecida como região plástica.

[0122] A curva tensão versus deformação para o PVA mostrou que este possui

30 um comportamento essencialmente dúctil e resistente. Os filmes formados com a mistura de lignina e PVA apresentaram valores de tensão máxima menores que o filme de PVA, além da diminuição no parâmetro elasticidade. Dessa forma, para um

5 mesmo valor de tensão foi evidenciado que a blenda 25L75P apresentou uma resistência maior à deformação em relação ao PVA. Materiais considerados plastificantes reduzem o módulo de elasticidade, pois enfraquecem a ligação que mantém as moléculas de polímero juntas e, sendo assim, o material se torna menos rígido apresentando uma maior elasticidade. Ademais a inserção de lignina na
10 composição do PVA aumentou a elasticidade dos materiais, porém a blenda 50L50P se comportou como um material rígido, não sendo evidenciada a região plástica do material como mostra a Figura 22.

[0123] A aplicação do sistema polimérico de liberação controlada, ou da cápsula da presente invenção, ao meio de cultura compreende a aplicação a um solo, um
15 canteiro, vasos, plantação, rúmen, proteção de proteína by-pass para nutrição animal, liberação controlada de ureia para ruminantes, cápsulas de biocidas, etc.

[0124] A presente invenção também provê um material polimérico para liberação de um composto de liberação que compreende um material de matriz polimérica compreendendo pelo menos 50 %, em massa, da combinação de lignina e PVA; e
20 uma ou mais substâncias de liberação dentro da matriz polimérica; em que o material da matriz polimérica é um material polimérico com características hidrofóbicas e uma(s) substância(s) de liberação incorporada à matriz polimérica é um material hidrofílico.

[0125] De maneira particular, o material de matriz polimérica forma a parede de
25 cápsula e é composto pela combinação de lignina e PVA. Tal combinação compreende pelo menos 50 % da parede de cápsula. Desta maneira, outros compostos podem estar presentes sem afetar o desempenho de liberação da parede de cápsula, como inclusões, materiais aditivos ou eventuais impurezas de processo.

30 [0126] Sendo o objetivo da parede de cápsula encapsular, pelo menos parcialmente, uma(s) substância(s) de liberação incorporada à matriz polimérica, em virtude de protegê-lo da água, tem-se que este é um material preferencialmente

- 5 hidrofóbico. Ainda mais preferencialmente, o uso de tal proteção se dá para substâncias de liberação hidrofílicas.

[0127] O uso ainda proporciona o agente de reparação de solo que compreende a cápsula da presente invenção, em que a parede de cápsula compreende lignina e PVA e o interior da cápsula compreende uma ou mais substâncias de liberação.

- 10 A aplicação da cápsula ao meio de cultura, preferencialmente um solo, proporciona a liberação controlada da substância de liberação que pode proporcionar a correção de solo, de acordo com o desejado. Como sabido pela arte, a liberação imediata de substâncias de liberação é muito inferior à liberação controlada, que proporciona maior aproveitamento das substâncias de liberação e evitam desperdícios e
- 15 superdosagens. Neste sentido, o tempo de liberação pode ser controlado de acordo com a massa da parede em porcentagem de massa da composição total, bem como a proporção entre a lignina e o PVA. Por exemplo, conforme a Tabela 5, o aumento da proporção de PVA na blenda acarreta maior tempo de liberação, enquanto o aumento da espessura da parede de cápsula (e consequente aumento
- 20 de sua razão de massa na cápsula) também acarretam maior tempo de liberação, com aumento de parâmetro de curvatura da curva de liberação.

- [0128] Tomando-se de maneira exemplificativa a Figura 5, é possível identificar a superfície da cápsula da invenção livre de trincas. Ainda, as Figuras 6 e 7 ilustram o aparecimento progressivo de trincas. Sem estarmos presos à teoria, os inventores
- 25 acreditam que as trincas presentes nas cápsulas proporcionam a penetração de água na parede de cápsula, sem alcançar o material de liberação e alcançando o material de liberação, proporcionando uma relação de causa e efeito entre a composição da blenda e criação da rachadura, que é evidenciada na Tabela 5, provendo uma modulação na curva de liberação (Figuras 14 a 20). Tal modulação
- 30 é constitui um sistema polimérico de liberação controlada de uma substância de liberação em um meio. No sistema polimérico de liberação controlada, o efeito de liberação é controlado pela (i) espessura da parede formada; (ii) composição da parede, que são determinados de acordo com o meio, provendo assim um método de liberação controlada e liberação controlada da substância de liberação, pois as

5 paredes de cápsulas podem assim manter certa integridade sem a solvência imediata da substância de liberação, proporcionando a liberação de acordo com a exposição ao meio. Desta maneira, a presente composição proporciona o balanço ideal entre a retenção da substância de liberação e sua exposição ao meio e o processo de liberação, quando uma vez iniciado, é progressivo e com boa
10 distribuição no tempo.

[0129] Adicionalmente, o sistema polimérico de liberação controlada da presente invenção prevê a constituição de multicamadas de diferentes composições de blendas. A título de exemplo, poder-se-ia ter uma primeira camada com 28 % de lignina e 72 % de PVA e uma segunda camada com 10 % de lignina e 90 % de
15 PVA, a depender da dinâmica do meio de aplicação ou cultura. Por exemplo, em uma aplicação que seja prevista fortes chuvas, poder-se-ia ter uma combinação de duas ou mais camadas que resistiriam ao desgaste inicial por mais tempo e produzissem a liberação mais rápida quando o meio de cultura já estivesse menos úmido.

20 [0130] Desta maneira, o sistema polimérico de liberação controlada proporciona um método de liberação controlada de uma substância de liberação em um meio de cultura que compreende a modulação dentre 20-50 % de lignina e de 50-80 % de PVA em uma parede de cápsula e uma espessura média de pelo menos 50 μ m.

[0131] Finalmente, a aplicação da solução polimérica, objeto da presente
25 invenção, a superfícies ou objetos particularizados pode proporcionar sua exposição, ou liberação, prolatada no tempo. Como exemplo, a aplicação da solução polimérica a um material hidrofílico pode proporcionar sua contenção durante um determinado período que, ao final, ao ganhar a penetração de água, iniciará um processo de exposição do material contido, que passará a ser liberado.
30 Neste sentido, não é necessária a formação da cápsula em si, mas a vedação proporcionada por um filme produzido pela solução polimérica, quando curado, formará tal vedação. Tal solução polimérica, e filme, tornam-se uma parede de liberação prolongada, que na presente invenção compreende lignina e PVA, e a

- 5 liberação da substância de liberação, ou até mesmo exposição da superfície sob a parede, ser promovida pelo contato de água na parede de liberação prolongada.

5

REIVINDICAÇÕES

1. CÁPSULA DE LIBERAÇÃO, compreendendo um interior de cápsula e uma parede de cápsula encapsulando o interior, o interior de cápsula compreendendo um composto que contém uma ou mais substâncias de liberação; **caracterizada** pela parede de cápsula compreender:
 - a) de 20-50 % de lignina;
 - b) de 50-80 % de PVA.
2. CÁPSULA DE LIBERAÇÃO, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizada** pela lignina estar preferencialmente presente de 20-25 %.
3. CÁPSULA DE LIBERAÇÃO, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizada** pelo PVA estar preferencialmente presente de 75-80 %.
4. CÁPSULA, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizada** por apresentar uma espessura média de no mínimo 50 µm.
5. CÁPSULA DE LIBERAÇÃO, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizada** por apresentar uma razão em massa de 1 a 30%, preferencialmente de 10-25% de parede de cápsula, após cura.
6. CÁPSULA DE LIBERAÇÃO, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizada** pelo composto que contém a(s) substância(s) de liberação ser um fertilizante.
7. CÁPSULA DE LIBERAÇÃO, de acordo com a reivindicação anterior, **caracterizada** pelo composto que contém a(s) substância(s) de liberação ser um ou mais de fertilizantes nitrogenado, fosfatado, potássicos, orgânicos ou organominerais.
8. CÁPSULA DE LIBERAÇÃO, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizada** pelo composto que contém a(s) substância(s) de liberação ser uma ureia.
9. SOLUÇÃO POLIMÉRICA para uso em cápsulas de liberação, **caracterizada** por compreender, em massa total da mistura:
 - (a) de 20-50 % (base mássica) de lignina;
 - (b) de 50-80 % (base mássica) de um PVA; e

5 (c) um agente diluente;

em que o agente diluente está em uma proporção de 1:5 a 1:15 dos componentes (a) e (b).

10. MÉTODO DE PRODUÇÃO DE CÁPSULAS caracterizado por compreender:

10 (a) fornecer 20-50 % de lignina e de 50-80 % de um PVA, em massa total da mistura;

(b) misturar a lignina e PVA, obtendo uma mistura polimérica;

(c) adicionar e misturar um agente diluente à mistura polimérica, na proporção em massa de 1:5 a 1:15, proporcionando uma solução polimérica;

15 (d) adicionar e misturar pelo menos uma substância de liberação à solução polimérica obtendo uma mistura encapsulante compreendendo uma razão em massa de pelo menos 10 % em base mássica de solução polimérica para o composto que contém uma ou mais substâncias de liberação;

20 (e) adicionar um dispersante à mistura encapsulante na proporção em massa de 1:5 a 1:15, obtendo cápsulas compreendendo um núcleo de cápsula e parede de cápsula formada pela combinação de lignina e PVA, e

(f) curar a mistura encapsulante para obter uma cápsula.

11. MÉTODO DE PRODUÇÃO DE CÁPSULAS, de acordo com a reivindicação 10, **caracterizado** pela etapa (a) fornecer 20-25 % de lignina e 75-80 % de um PVA, em massa total da mistura

25 **12. MÉTODO DE PRODUÇÃO DE CÁPSULAS**, de acordo com a reivindicação 10, **caracterizado** pela etapa (c) adicionar e misturar um agente diluente à mistura polimérica, na proporção em massa de 1:5 a 1:15, proporcionando uma solução polimérica.

30 **13. MÉTODO DE PRODUÇÃO DE CÁPSULAS**, de acordo com a reivindicação 10, **caracterizado** pela etapa (d) adicionar e misturar um composto que contém uma ou mais substâncias de liberação à solução polimérica obtendo uma

- 5 mistura encapsulante compreendendo uma razão em massa de pelo menos 10
 % de solução polimérica para a substância de liberação.
14. MÉTODO DE PRODUÇÃO DE CÁPSULAS, de acordo com a reivindicação 10,
 caracterizado pela etapa (e) adicionar um dispersante à mistura encapsulante
 na proporção em massa de 1:5 a 1:15, obtendo cápsulas compreendendo um
10 núcleo de cápsula e parede de cápsula formada pela combinação de lignina e
 PVA.
15. MÉTODO DE PRODUÇÃO DE CÁPSULAS, de acordo com a reivindicação 10,
 caracterizado pelo dispersante ser lignina.
16. MÉTODO DE PRODUÇÃO DE CÁPSULAS, de acordo com a reivindicação 10,
15 **caracterizado** pelo agente diluente ser metanol, dimetilsulfóxido (DMSO),
 acetamida, glicóis e dimetilformamida (DMF).
17. MÉTODO DE PRODUÇÃO DE CÁPSULAS, de acordo com a reivindicação 10,
 caracterizado pelo agente de dissolução pode ser metanol.
18. UREIA ENCAPSULADA PARA USO EM CORREÇÃO DE SOLO
20 **caracterizada** por compreender:
 - um núcleo compreendendo uma ureia, e
 - uma parede de cápsula compreendendo lignina e um PVA.
19. MATERIAL POLIMÉRICO PARA LIBERAÇÃO DE UM COMPOSTO DE
 LIBERAÇÃO, **caracterizado** por compreender:
- 25 - um material de matriz polimérica compreendendo mais de 50 % da
 combinação de lignina e PVA; e
- composto que contém uma ou mais substâncias de liberação incorporada à
 matriz polimérica;
- em que:
- 30 • o material da matriz polimérica é um material polimérico com
 características hidrofóbicas e

- 5 • composto que contém uma ou mais substâncias de liberação incorporado à matriz polimérica é um material hidrofílico.

20.SISTEMA POLIMÉRICO DE LIBERAÇÃO CONTROLADA de composto que contém uma ou mais substâncias de liberação em um meio **caracterizado** por compreender uma matriz polimérica compreendendo:

- 10 **a)** de 20-50 % de lignina;
- b)** de 50-80 % de PVA;
- c)** outros polímeros que possam substituir o PVA.

15 **21.MÉTODO DE LIBERAÇÃO CONTROLADA** de composto que contém uma ou mais substâncias de liberação em um meio de cultura **caracterizado** por compreender a modulação dentre 20-50 % de lignina e de 50-80 % de PVA em uma parede de cápsula e uma espessura média de pelo menos 50 µm.

22.COMPOSIÇÃO DE APLICAÇÃO caracterizada por compreender a cápsula da reivindicação 1.

20 **23.AGENTE DE REPARAÇÃO DE SOLO caracterizado** por compreender a cápsula da reivindicação 1, em que a parede de cápsula compreende lignina e um PVA e o interior da cápsula compreende uma ou mais substâncias de liberação.

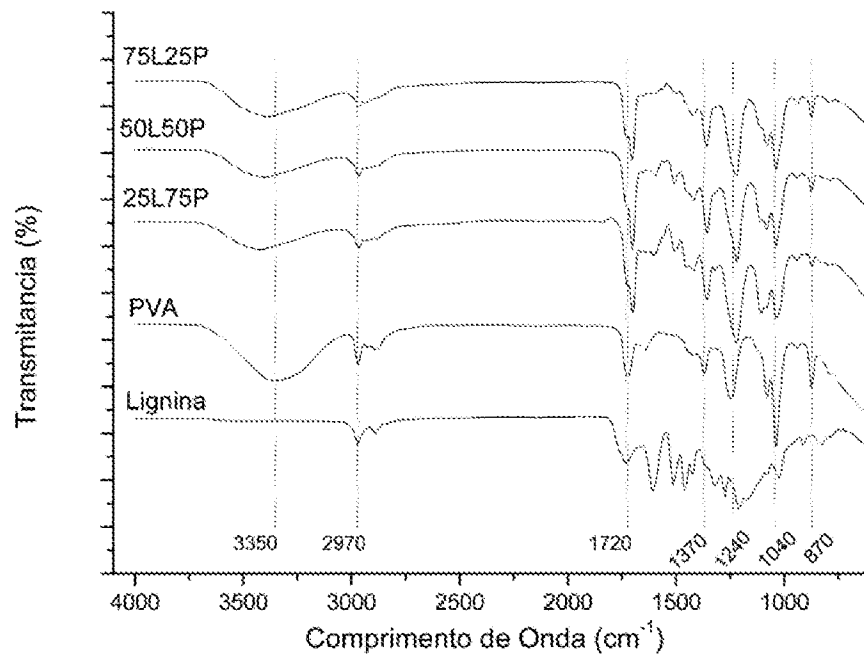


FIGURA 1

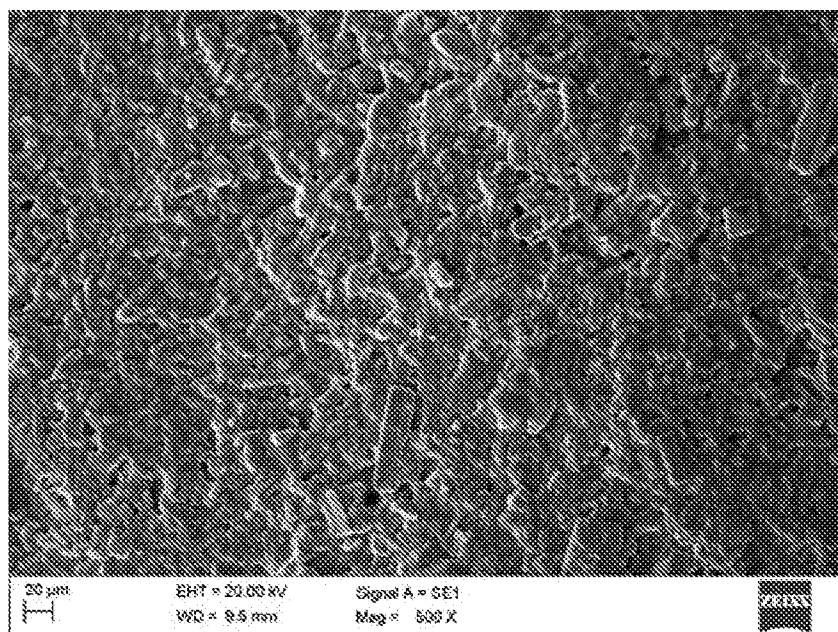
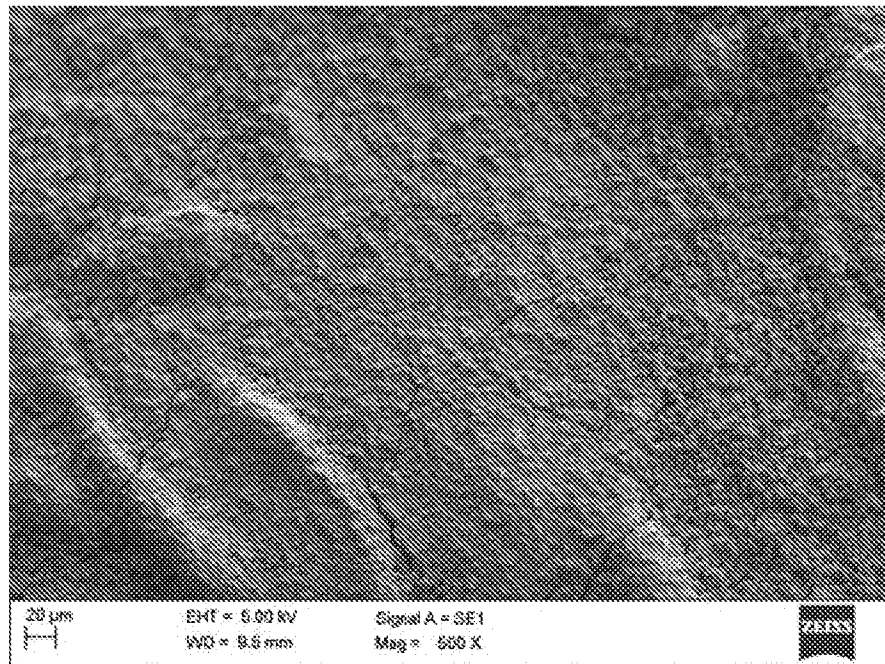
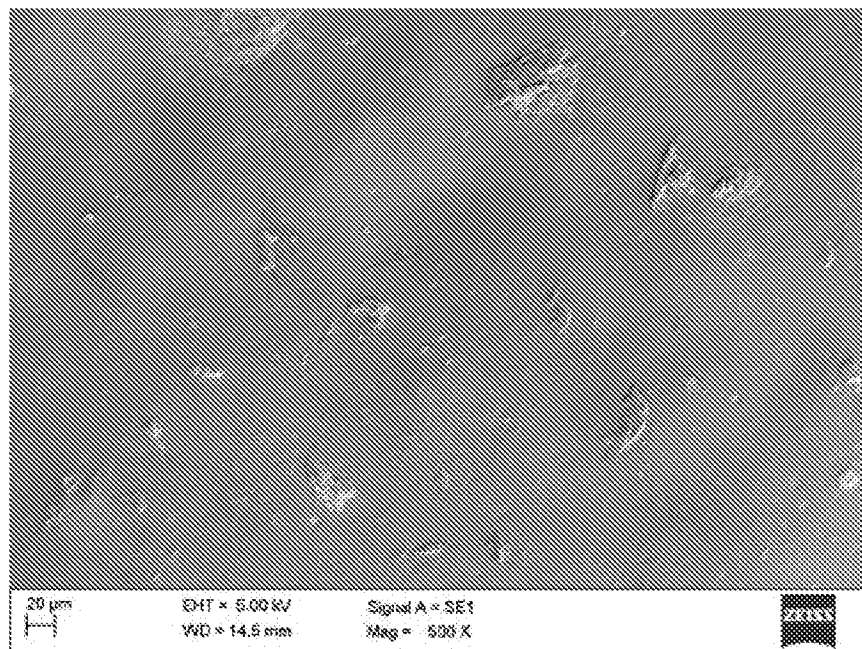


FIGURA 2

**FIGURA 3****FIGURA 4**

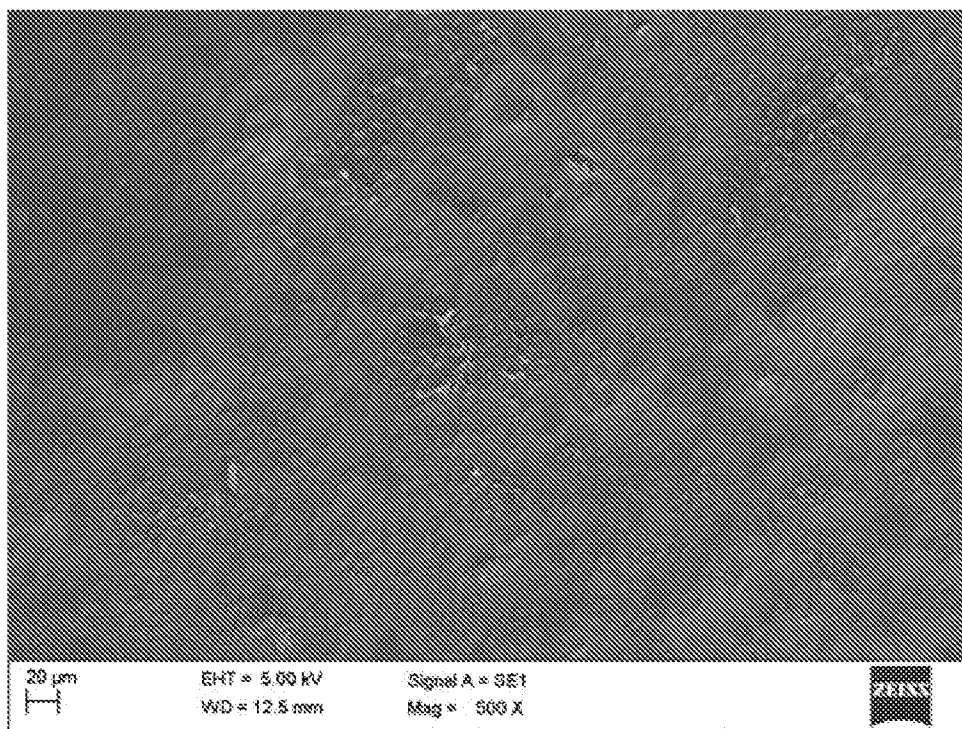


FIGURA 5

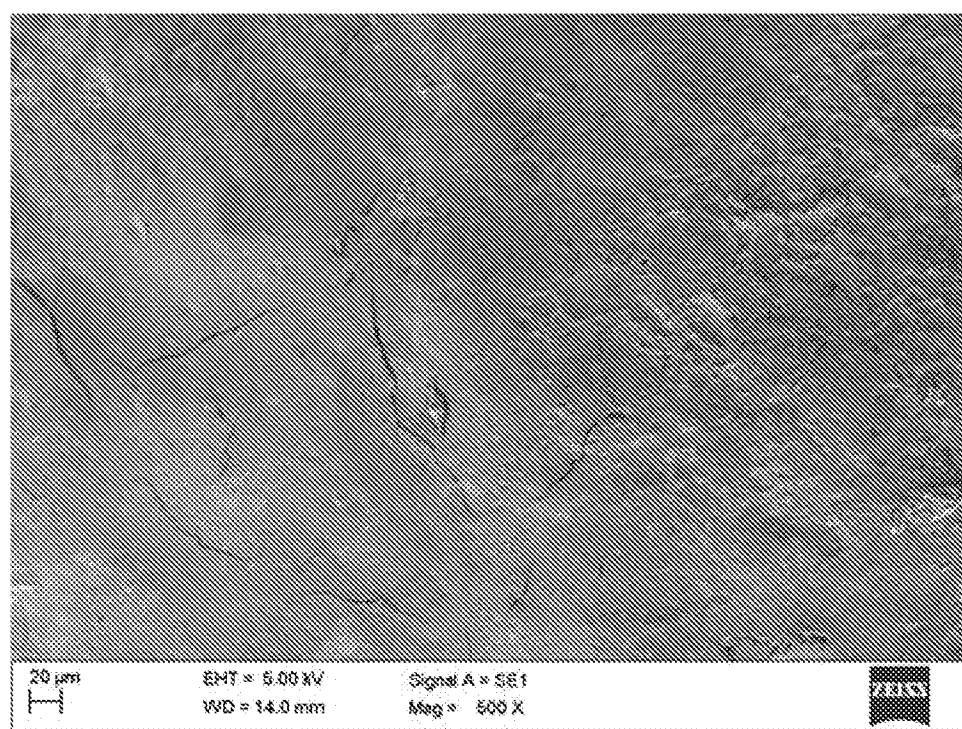


FIGURA 6

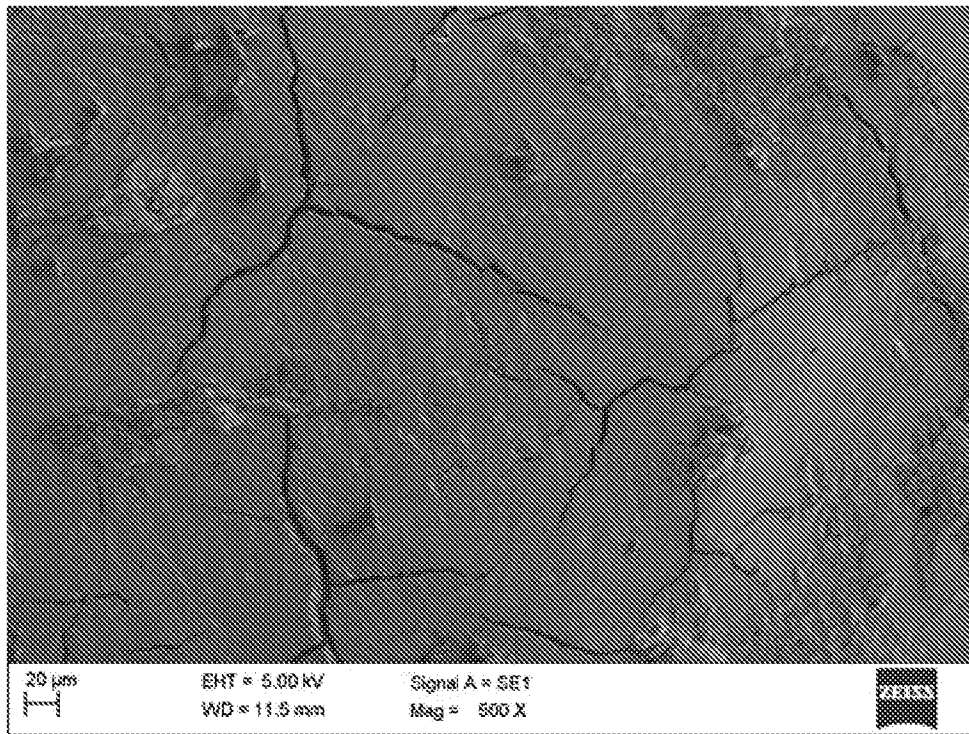


FIGURA 7

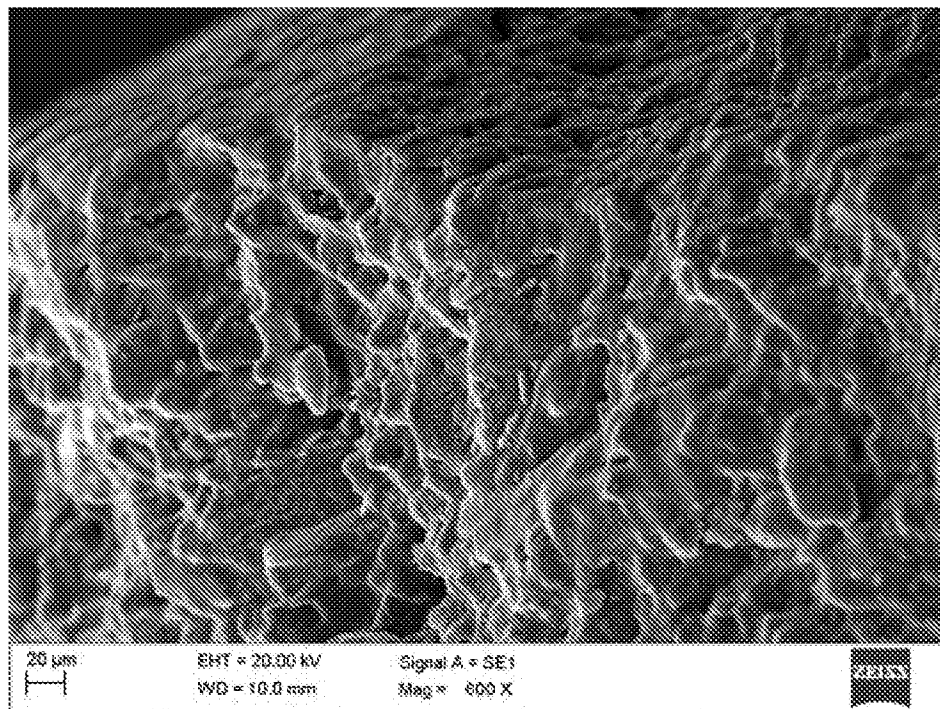


FIGURA 8

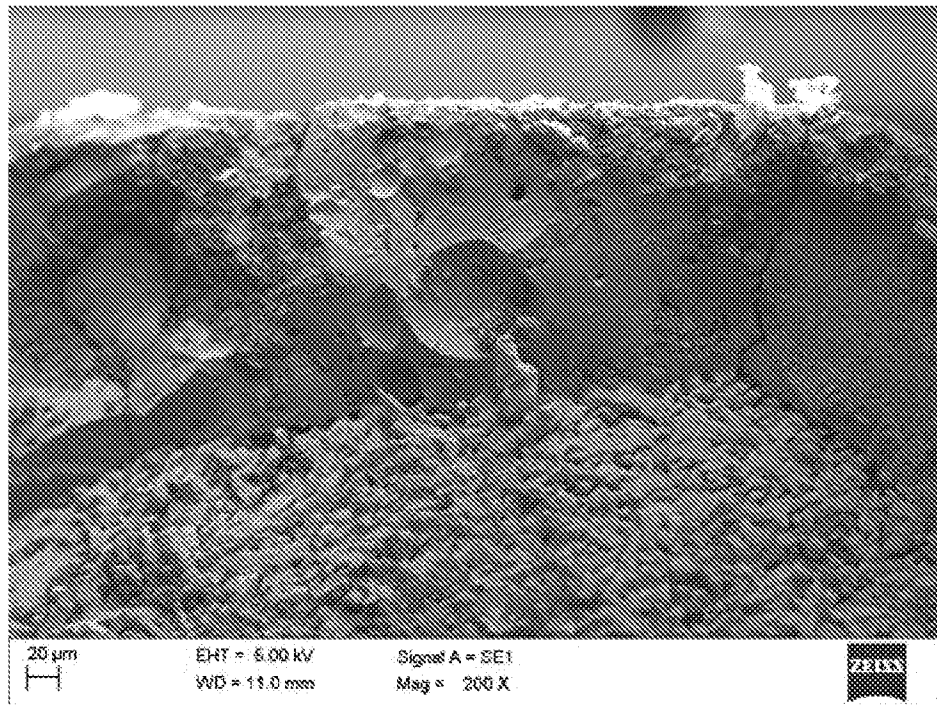


FIGURA 9

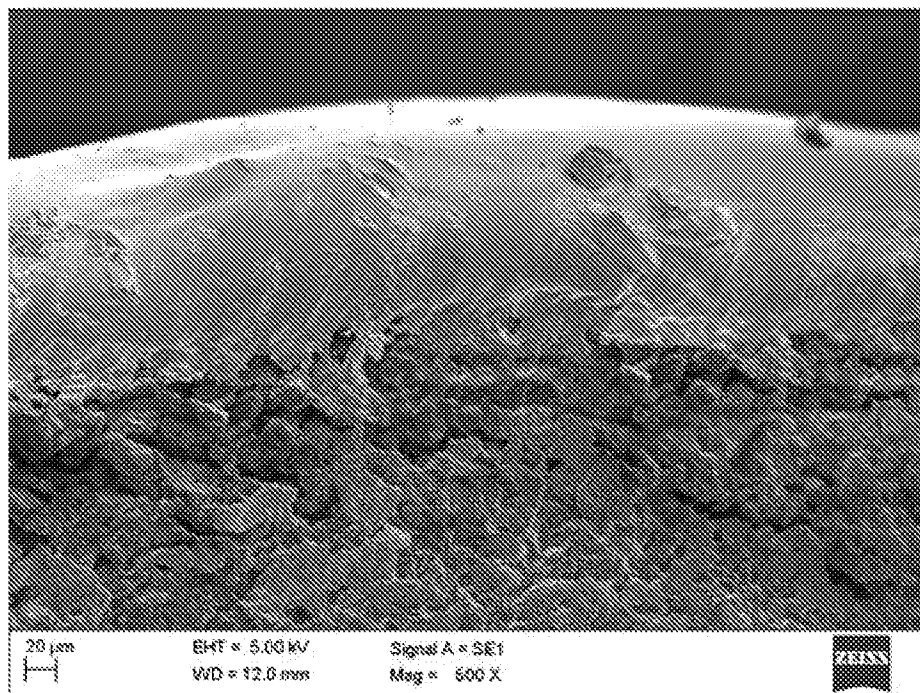


FIGURA 10

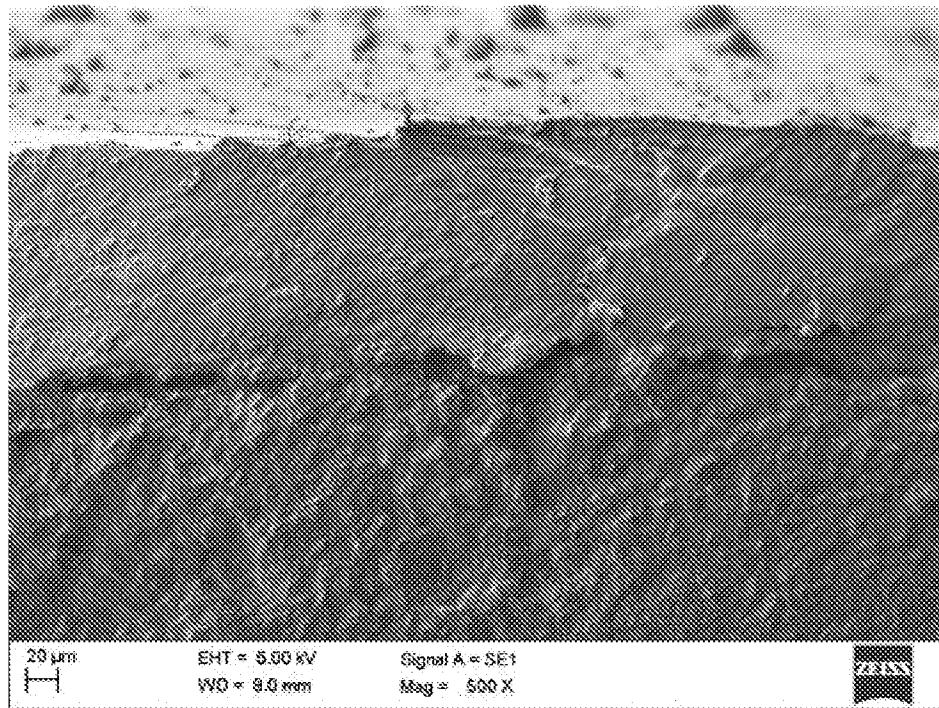


FIGURA 11

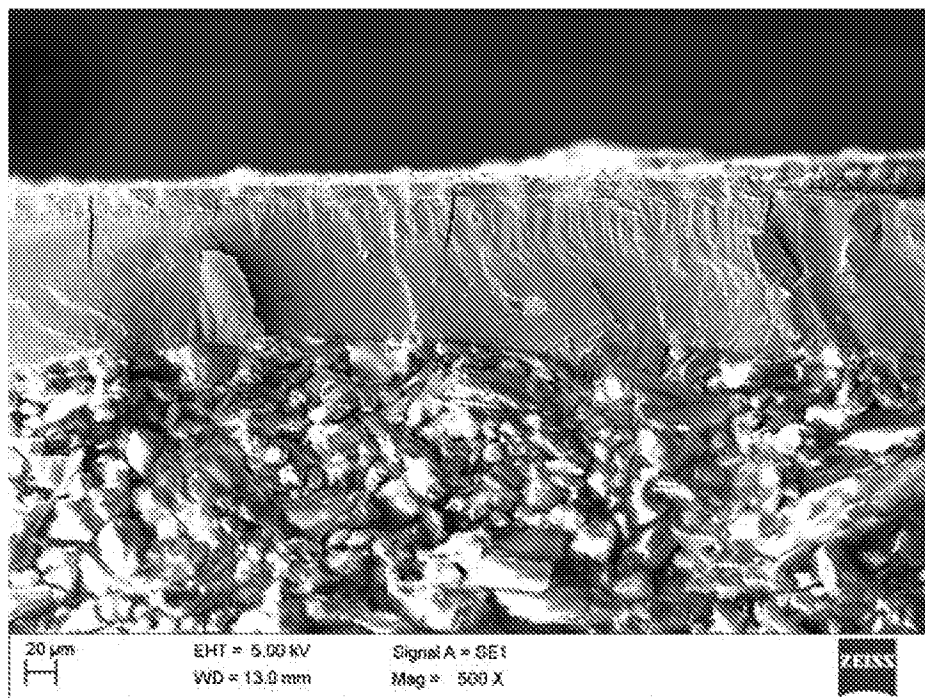


FIGURA 12

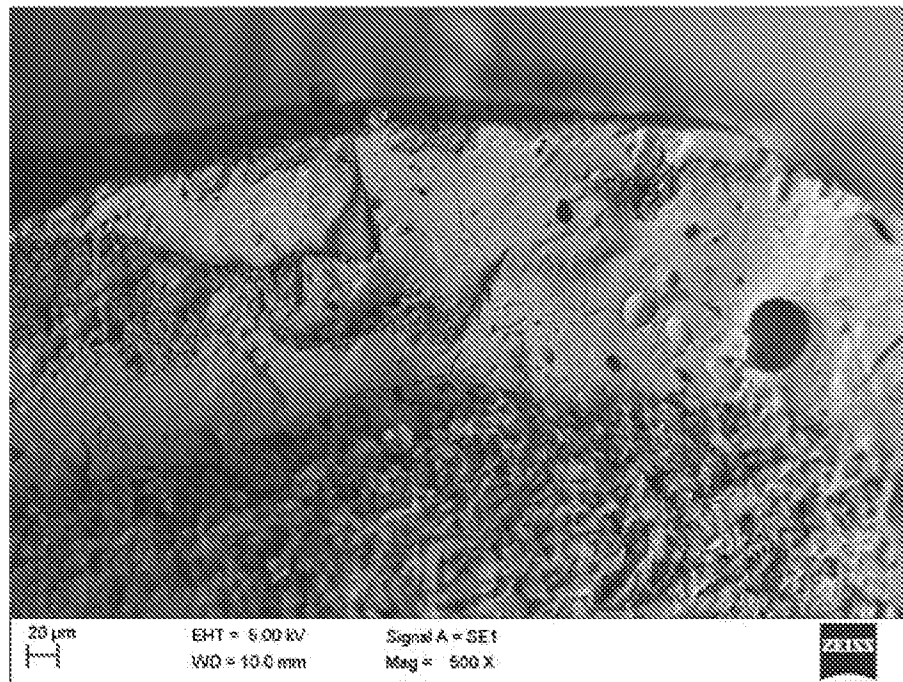


FIGURA 13

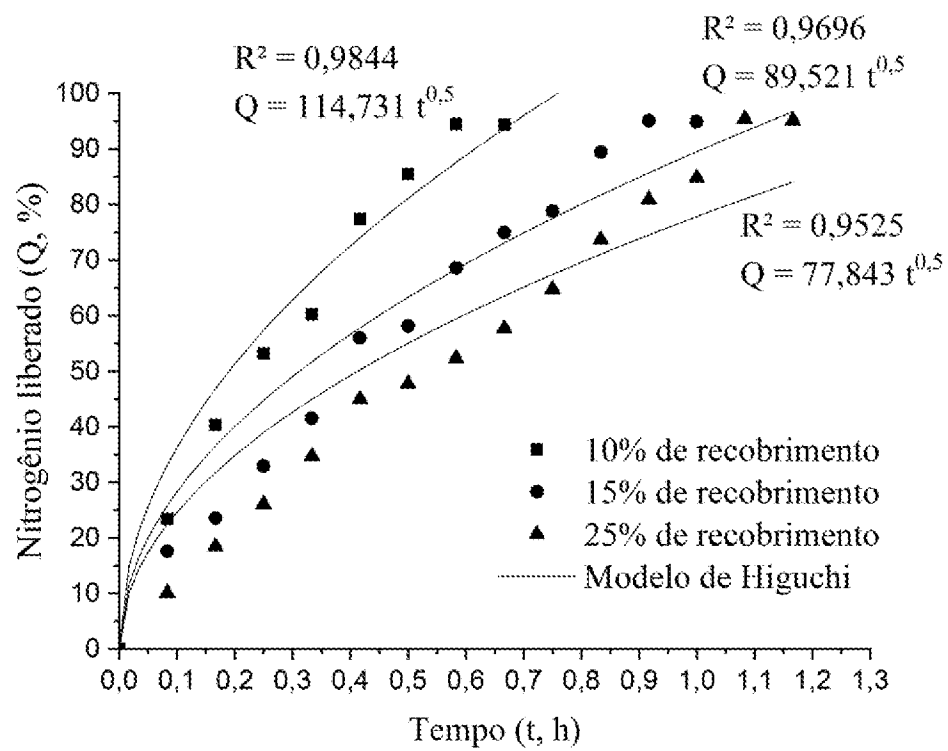


FIGURA 14

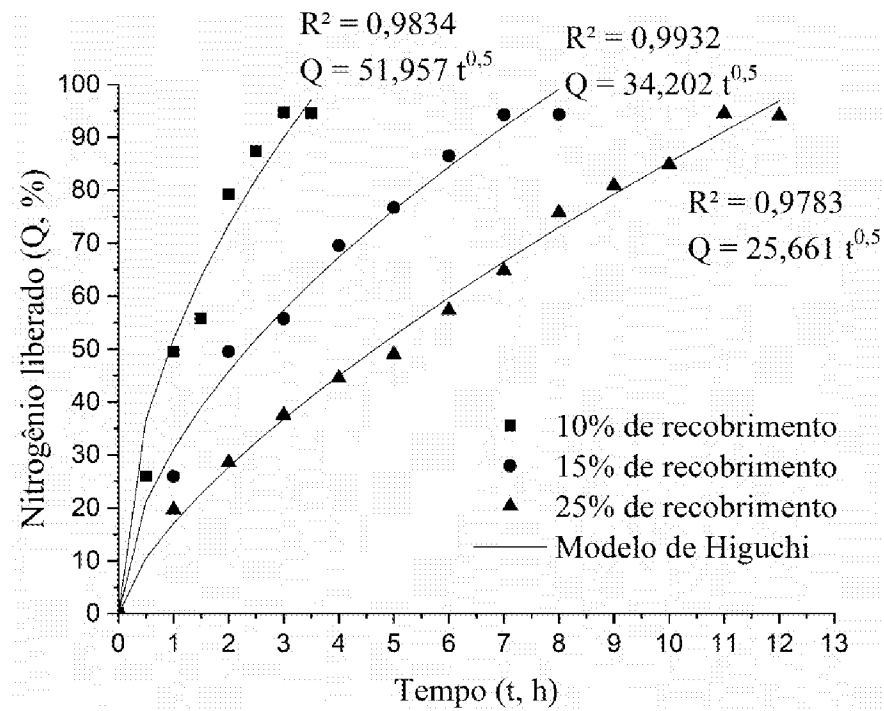


FIGURA 15

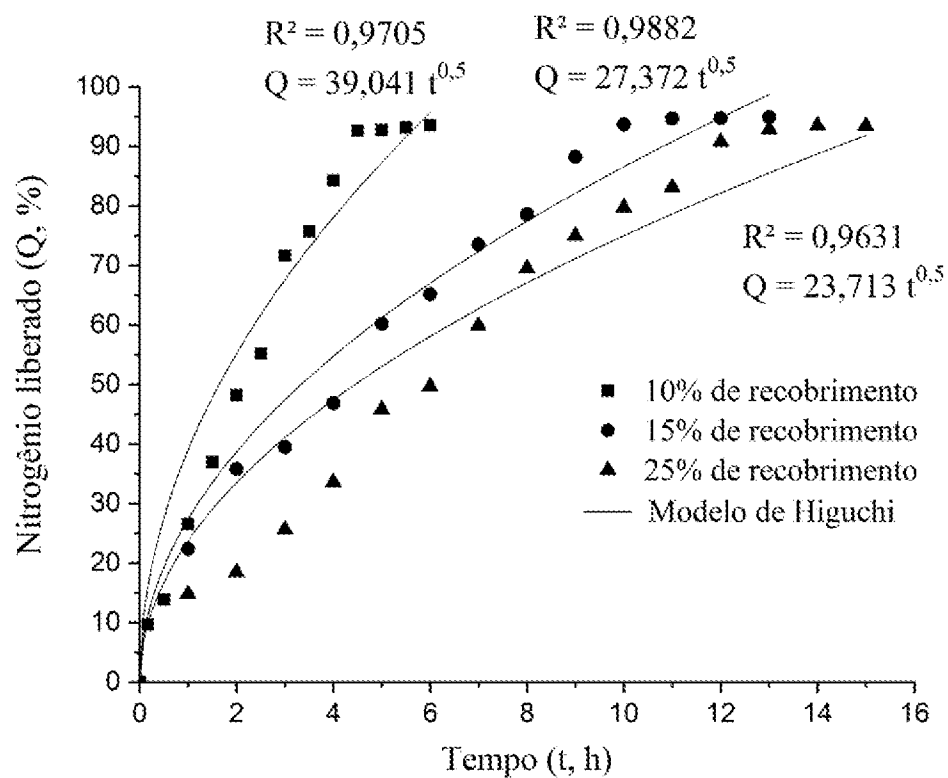


FIGURA 16

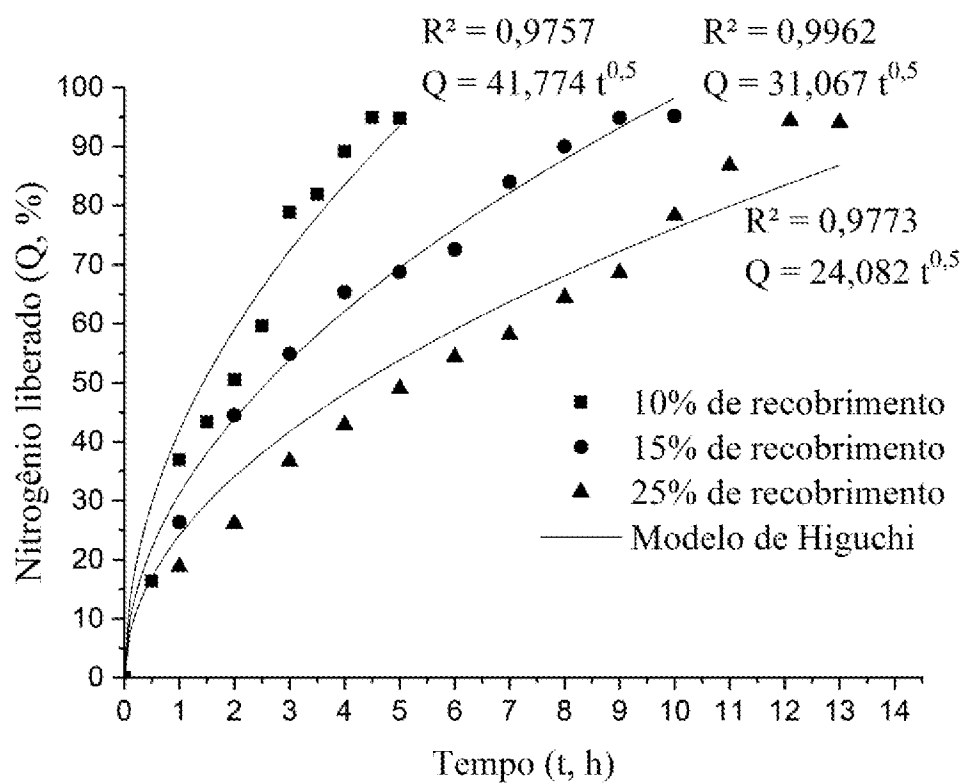


FIGURA 17

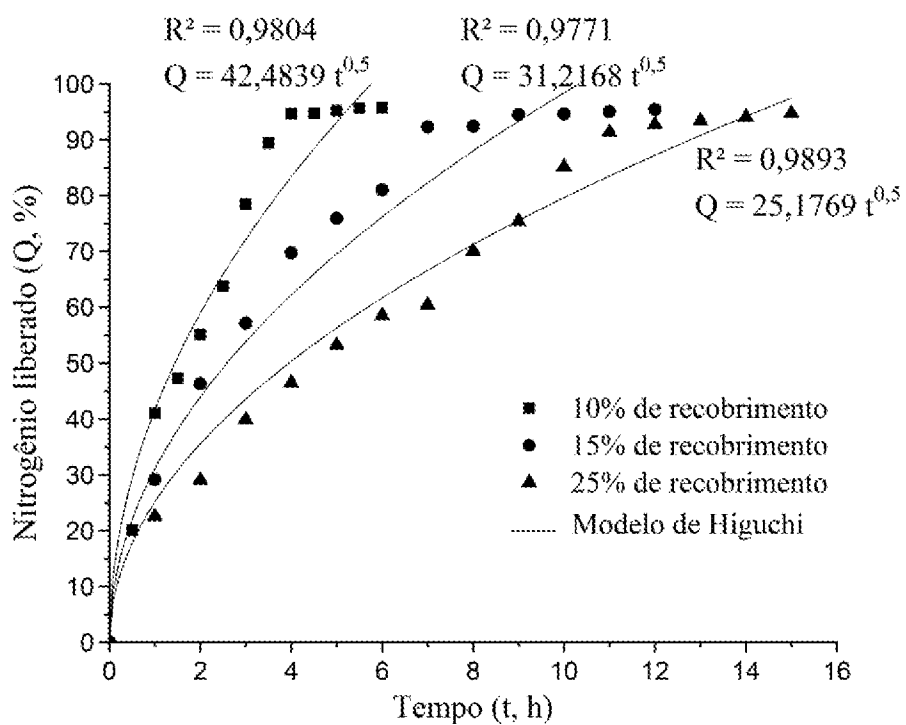


FIGURA 18

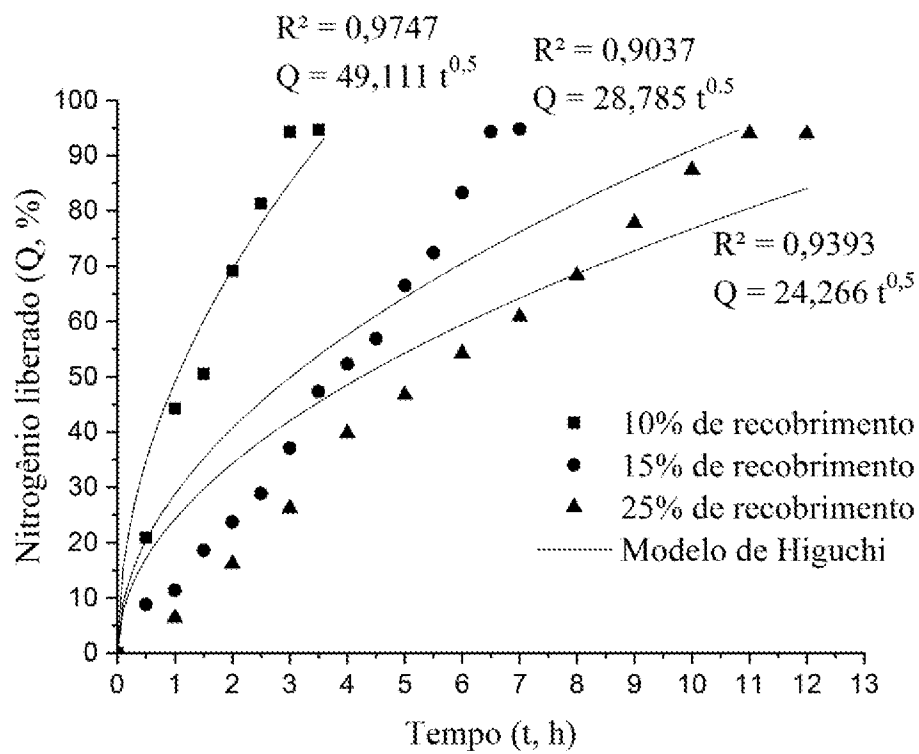


FIGURA 19

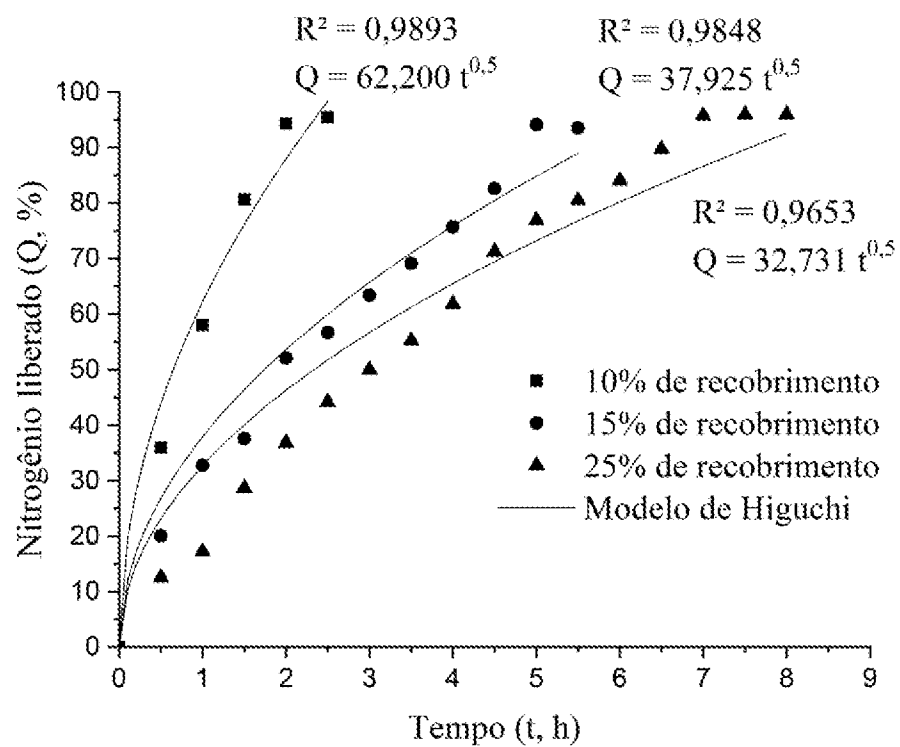


FIGURA 20

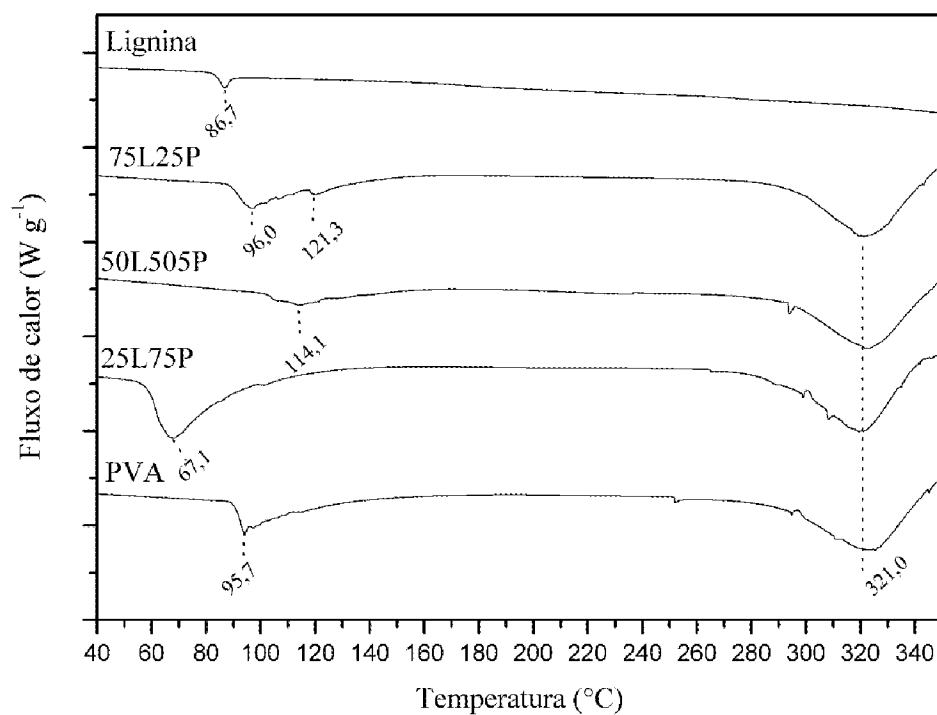


FIGURA 21

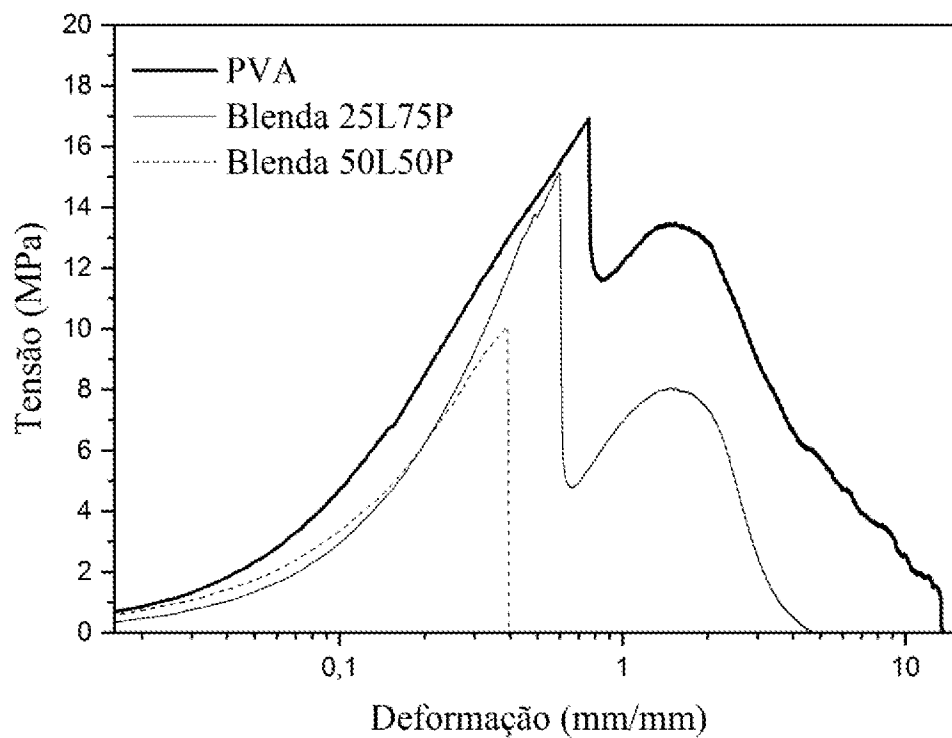


FIGURA 22

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/BR2021/050528

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC: C05G 5/35, C05G 5/12, C08L 97/00, C08L 29/00**CPC: C05G 5/35, C05G 5/12, C05G 5/37, C08L 97/00, C08L 97/005, C08L 29/00**

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC: C05G 5/35, C05G 5/12, C08L 97/00, C08L 29/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Banco de Patentes Brasileiro INPI-Br

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

Derwent Innovation

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	SANTOS, Antônio Carlos Silva dos. Revestimento de ureia com materiais poliméricos para produção de fertilizantes de liberação controlada. 12 July 2019. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2019. DOI http://dx.doi.org/10.14393/ufu.di.2019.2181 (Abstract, pages 1-4, pages 5-25, pages 27-28, pages 30, 35, pages 44-45, 53-55, 59-77, 81-83)	1 to 23
A	EP 0918045 AI (MATSUSHITA MITSUHIRO [JP]) 26 May 1999 (1999-05-26) (the whole document)	1 to 23
A	CN 109476561 A (BASF SE) 15 March 2019 (2019-03-15) (the whole document)	1 to 23

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 March 2022

Date of mailing of the international search report

22 March 2022

Name and mailing address of the ISA/

BR

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/BR2021/050528

EP 0918045 A1	1999-05-26	AU 1673697 A JP H10182264 A WO 9730952 A1	1997-09-10 1998-07-07 1997-08-28
-----	-----	-----	-----
CN 109476561 A	2019-03-15	AR 108517 A1 AU 2017267129 A1 BR 112018073298 A2 CA 3024100 A1 CL 2018003267 A1 EP 3458433 A1 JP 2019520293 A MX 2018014176 A RU 2018143590 A US 2019276376 A1 WO 2017198588 A1 ZA 201808345 B	2018-08-29 2018-11-22 2019-02-19 2017-11-23 2019-01-04 2019-03-27 2019-07-18 2019-02-28 2020-06-18 2019-09-12 2017-11-23 2020-02-26
-----	-----	-----	-----

A. CLASSIFICAÇÃO DO OBJETO

IPC: C05G 5/35, C05G 5/12, C08L 97/00, C08L 29/00

CPC: C05G 5/35, C05G 5/12, C05G 5/37, C08L 97/00, C08L 97/005, C08L 29/00

De acordo com a Classificação Internacional de Patentes (IPC) ou conforme a classificação nacional e IPC

B. DOMÍNIOS ABRANGIDOS PELA PESQUISA

Documentação mínima pesquisada (sistema de classificação seguido pelo símbolo da classificação)

IPC: C05G 5/35, C05G 5/12, C08L 97/00, C08L 29/00

Documentação adicional pesquisada, além da mínima, na medida em que tais documentos estão incluídos nos domínios pesquisados

Banco de Patentes Brasileiro INPI-Br

Base de dados eletrônica consultada durante a pesquisa internacional (nome da base de dados e, se necessário, termos usados na pesquisa)

Derwent Innovation

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoria*	Documentos citados, com indicação de partes relevantes, se apropriado	Relevante para as reivindicações Nº
X	SANTOS, Antônio Carlos Silva dos. Revestimento de ureia com materiais poliméricos para produção de fertilizantes de liberação controlada. 12 de julho de 2019. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2019. DOI http://dx.doi.org/10.14393/ufu.di.2019.2181 (Resumo, páginas 1-4, páginas 5-25, páginas 27-28, páginas 30, 35, páginas 44-45, 53-55, 59-77, 81-83)	1 a 23
A	EP 0918045 A1 (MATSUSHITA MITSUHIRO [JP]) 26 maio 1999 (1999-05-26) (todo o documento)	1 a 23
A	CN 109476561 A (BASF SE) 15 março 2019 (2019-03-15) (todo o documento)	1 a 23

☐ Documentos adicionais estão listados na continuação do quadro C☒ Ver o anexo de famílias das patentes

* Categorias especiais dos documentos citados:

“A” documento que define o estado geral da técnica, mas não é considerado de particular relevância.

“E” pedido ou patente anterior, mas publicada após ou na data do depósito internacional

“L” documento que pode lançar dúvida na(s) reivindicação(ões) de prioridade ou na qual é citado para determinar a data de outra citação ou por outra razão especial

“O” documento referente a uma divulgação oral, uso, exibição ou por outros meios.

“P” documento publicado antes do depósito internacional, porém posterior a data de prioridade reivindicada.

“T” documento publicado depois da data de depósito internacional, ou de prioridade e que não conflita como depósito, porém citado para entender o princípio ou teoria na qual se baseia a invenção.

“X” documento de particular relevância; a invenção reivindicada não pode ser considerada nova e não pode ser considerada envolver uma atividade inventiva quando o documento é considerado isoladamente.

“Y” documento de particular relevância; a invenção reivindicada não pode ser considerada envolver atividade inventiva quando o documento é combinado com outro documento ou mais de um, tal combinação sendo óbvia para um técnico no assunto.

“&” documento membro da mesma família de patentes.

Data da conclusão da pesquisa internacional

11/03/2022

Data do envio do relatório de pesquisa internacional:

22/03/2022

Nome e endereço postal da ISA/BR



INSTITUTO NACIONAL DA
PROPRIEDADE INDUSTRIAL
Rua Mayrink Veiga nº 9, 6º andar
cep: 20090-910, Centro - Rio de Janeiro/RJ

Nº de fax:

+55 21 3037-3663

Funcionário autorizado

Luis Carlos Oliveira da Silva

Nº de telefone:

+55 21 3037-3493/3742

RELATÓRIO DE PESQUISA INTERNACIONAL
 Informação relativa a membros da família de patentes

Depósito internacional Nº

PCT/BR2021/050528

Documentos de patente citados no relatório de pesquisa	Data de publicação	Membro(s) da família de patentes	Data de publicação
EP 0918045 A1	1999-05-26	AU 1673697 A JP H10182264 A WO 9730952 A1	1997-09-10 1998-07-07 1997-08-28
-----	-----	-----	-----
CN 109476561 A	2019-03-15	AR 108517 A1	2018-08-29
		AU 2017267129 A1	2018-11-22
		BR 112018073298 A2	2019-02-19
		CA 3024100 A1	2017-11-23
		CL 2018003267 A1	2019-01-04
		EP 3458433 A1	2019-03-27
		JP 2019520293 A	2019-07-18
		MX 2018014176 A	2019-02-28
		RU 2018143590 A	2020-06-18
		US 2019276376 A1	2019-09-12
		WO 2017198588 A1	2017-11-23
		ZA 201808345 B	2020-02-26
-----	-----	-----	-----