

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA**  
**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**“Estudo do Processo de Liberação Lenta de Fertilizantes a partir  
de Nanocompósitos de Matriz Ureia”**

**Elaine Inácio Pereira\***

Tese apresentada como parte dos  
requisitos para obtenção do título de  
DOUTORA EM CIÊNCIAS, área de  
concentração: QUÍMICA.

**Orientador: Caue Ribeiro de Oliveira**

**\* bolsista CNPq**

**São Carlos - SP**  
**2014**

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da  
Biblioteca Comunitária/UFSCar**

P436ep      Pereira, Elaine Inácio.  
                Estudo do processo de liberação lenta de fertilizantes a  
                partir de nanocompósitos de matriz ureia / Elaine Inácio  
                Pereira. -- São Carlos : UFSCar, 2014.  
                95 f.

                Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos,  
                2014.

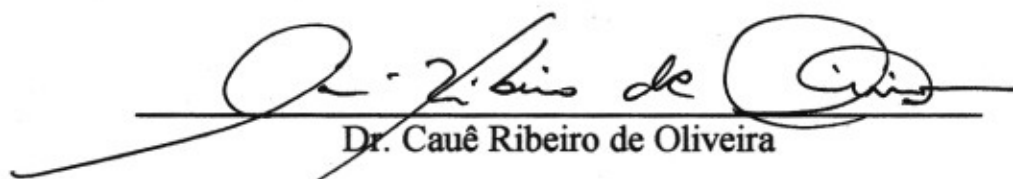
                1. Química. 2. Fertilizantes nitrogenados. 3. Ureia. 4.  
                Montmorilonita. 5. Processo de extrusão. 6. Liberação lenta.  
                I. Título.

CDD: 540 (20<sup>a</sup>)

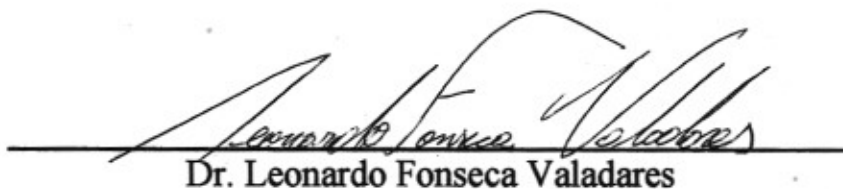
**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**  
*Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia*  
*Departamento de Química*  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**  
**Curso de Doutorado**

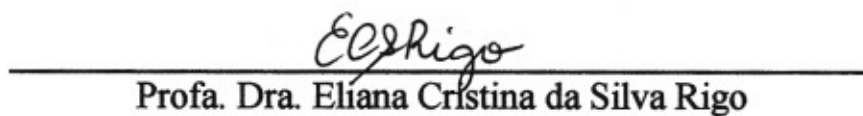
---


*Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a defesa de tese de Doutorado da candidata Elaine Inácio Pereira, realizada em 04 de abril de 2014:*

  
Dr. Cauê Ribeiro de Oliveira

  
Dra. Ana Rita de Araujo Nogueira

  
Dr. Leonardo Fonseca Valadares

  
Profa. Dra. Eliana Cristina da Silva Rigo

  
Profa. Dra. Silvia Helena Prado Bettini

*“A menos que modifiquemos a nossa maneira de pensar, não seremos capazes de resolver os problemas causados pela forma como nós acostumamos a ver o mundo”.*

*Albert Einstein*

## AGRADECIMENTOS

A Deus, por sempre me conduzir aos melhores caminhos;

Ao meu orientador, Dr. Caue Ribeiro, pela confiança e orientação na realização deste trabalho, amizade e incentivo ao longo desses quatro anos de convivência;

A todos os funcionários, sem citar nomes, da Embrapa Instrumentação, por todo auxílio na realização desta pesquisa, vocês tiveram papel importante;

Aos professores e funcionários do programa de pós-graduação do Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos por toda colaboração;

Ao grupo de pesquisa, principalmente ao Dr. Michel A. Cavigelli, do *Beltsville Agricultural Research Center (ARS/BARC)*, na sua subdivisão *Sustainable Agricultural Systems Laboratory/Animal and Natural Resources Institute*, instituto membro do *Agricultural Research Service*, órgão de pesquisa do *United States Department of Agriculture (USDA)*.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo auxílio financeiro;

Aos velhos amigos e aqueles aqui conquistados, muito obrigada pelos bons e produtivos momentos vividos juntos;

À minha família, meus pais, Dimas e Marilene, meu irmão, Hênio, e todos os demais que sempre torceram e se orgulharam das minhas conquistas;

Ao David, pelo apoio, incentivo e carinho;

A todos que contribuíram, diretamente e indiretamente, para realização desse trabalho.

A todos, meu muito obrigada!!

## LISTA DE TABELAS

TABELA 3.1 – Composição química da matéria prima montmorilonita determinada por espectroscopia de fluorescência de raios X (SGS GEOSOL LABORATÓRIOS LTDA).....	21
TABELA 4.1 – Relação de C, N, O, Al, e Si, em % atômica, presente nos nanocompósitos (marcados por números nas micrografias apresentadas na Figura 4.5) medidos por espectroscopia de energia dispersiva de raios X. ....	49
TABELA 4.2 – Valores dos parâmetros mecânicos obtidos a partir da análise dos resultados obtidos do teste de compressão simples.....	51
TABELA 4.3 – Valores dos parâmetros mecânicos obtidos a partir da análise dos resultados do teste de compressão diametral.....	65
TABELA 4.4 – Resultados obtidos das análises dos três diferentes solos utilizados no experimento de incubação. ....	78

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1 – (a) Tetraedros $ZO_4$ (em que $Z = Si, Al$ ) unidos por compartilhamento de oxigênio basais, dando origem à lâmina tetraedral; (b) Octaedros de $YO_6$ (em que $Y = Al, Mg, Fe; O = O, OH$ ) unidos por compartilhamento de arestas, formando lâminas octaedrais. Fonte: KÄMPF & CURI, 2003. ....	16
FIGURA 1.2 – Esboço da estrutura 2:1 da montmorilonita. ....	18
FIGURA 3.1 – Estruturas químicas dos polímeros HG e PCL. ....	25
FIGURA 3.2 – Compósito PCL 1%: (a) como obtido e (b) granulado. ....	26
FIGURA 3.3 – Esquema ilustrativo que mostra a diferença entre os testes de resistência à compressão simples e à compressão diametral. Na compressão simples foi utilizado o <i>pellet</i> com longo eixo na vertical, sendo que os vetores resultantes da carga gerada estão na direção vertical, ambos no sentido do centro da amostra. Na compressão diametral o longo eixo da pastilha utilizada para este teste é colocado na horizontal e os vetores resultantes da tração estão na direção horizontal, com sentido contrário ao centro da amostra. ....	29
FIGURA 3.4 – Desenho esquemático do experimento de liberação de ureia em meio aquoso utilizando um béquer como meio protetor dos materiais testados. ....	33
FIGURA 3.5 – Desenho esquemático do experimento de liberação de ureia em meio aquoso utilizando membrana de diálise como meio protetor dos materiais testados. ....	34
FIGURA 3.6 – (a) Desenho esquemático indicando a disposição das câmaras e dos compósitos no solo semeado com trigo durante a realização do experimento de determinação do fluxo de emissão de $N_2O$ ; (b) imagem da área experimental após a instalação das câmaras e aplicação dos compósitos. Nesta imagem aparecem 4 linhas com 14 câmaras paralelas cada, porém somente uma linha de cada conjunto se refere ao experimento de emissão, a segunda é referente a outro experimento que ocorreu paralelamente. ....	36
FIGURA 3.7 – Imagem da câmara e dos materiais utilizados durante a amostragem de gás: câmara para aprisionamento do ar; cronômetro para controle do tempo; seringa para sucção do ar; fracos para armazenamento das amostras de gás coletadas. ....	38
FIGURA 4.1 – Curvas de torque <i>versus</i> tempo: (a) MMT pura e (b) MMT/Ur 1:1, ambos variando a relação porcentual em massa de água adicionado para a mistura. ....	41
FIGURA 4.2 – Difrátogramas de raios X da MMT pura e da mistura com PCL na relação mássica de 1:1. ....	43

FIGURA 4.3 – Difratoformas de raios X da MMT pura e dos nanocompósitos MMT/Ur 1:1, MMT/Ur 1:2 e MMT/Ur 1:4.....	45
FIGURA 4.4 – Curva termogravimétrica (a) e sua derivada (b) da MMT pura, ureia pura, e dos nanocompósitos MMT/Ur 1:1, MMT/Ur 1:2 e MMT/Ur 1:4.	46
FIGURA 4.5 – Micrografias obtidas por MEV da ureia pura moída, MMT pura, e dos nanocompósitos MMT/Ur 1:1, MMT/Ur 1:2, e MMT/Ur 1:4. Os números 1 e 2 assinalados na micrografias estão relacionados às regiões analisadas por espectroscopia de energia dispersiva de raios X.....	48
FIGURA 4.6 – Esquema do caminho proposto para a intercalação da ureia no processo de extrusão.....	50
FIGURA 4.7 – (a) Curvas de tensão <i>versus</i> deformação obtidas a partir do teste de compressão simples para o grânulo de ureia pura, MMT pura extrudada e nanocompósitos MMT/Ur; (b) Aproximação para região de menor deformação. ....	52
FIGURA 4.8 – Percentual de ureia liberada em função do tempo para a ureia pura e cada um dos nanocompósitos, em pH neutro e temperatura ambiente. ...	55
FIGURA 4.9 – Percentual de ureia liberada em função do tempo para a ureia pura e para o nanocompósito MMT/Ur 1:1 em pH neutro e temperatura ambiente, protegidos por membrana de diálise.....	55
FIGURA 4.10 – Esquema proposto para descrição do sistema de liberação da ureia quando protegida por membrana de diálise. ....	56
FIGURA 4.11 – Difratoformas de raios X da MMT pura e dos nanocompósitos MMT/Ur 1:4, HG 1, 2 e 4% e também PCL 1, 2 e 4%.....	58
FIGURA 4.12 – Curva termogravimétrica (a) e sua derivada (b) da MMT pura, ureia pura, HG puro e dos nanocompósitos preparados com diferentes teores percentuais de HG. ....	60
FIGURA 4.13 – Curva termogravimétrica (a) e sua derivada (b) da MMT pura, ureia pura, PCL puro e dos nanocompósitos preparados com diferentes teores percentuais de PCL.....	62
FIGURA 4.14 – Micrografias obtidas por MEV da MMT pura, e dos nanocompósitos MMT/Ur 1:4, HG 1, 2 e 4% e também PCL 1, 2 e 4%. ....	63
FIGURA 4.15 – Imagens das seções transversais dos nanocompósitos obtidas por MicroTC.....	64
FIGURA 4.16 – Curvas representativas de tensão <i>versus</i> deformação obtidas a partir do teste de compressão diametral para cada composição. ....	66
FIGURA 4.17 – Percentual de ureia liberada em função do tempo para a ureia pura, nanocompósito MMT/Ur 1:4 e nanocompósitos preparados com HG (a) e	



- PCL (b), em pH neutro e temperatura ambiente. Em (c) as curvas de liberação somente da ureia pura, MMT/Ur 1:4, HG 2% e PCL 2%..... 70
- FIGURA 4.18 – Imagem do teste de liberação de ureia em meio aquoso para os nanocompósitos HG 4% e PCL 4% após 120 h de imersão. .... 71
- FIGURA 4.19 – Emissão de  $N_2O$  medida a partir da fertilização de  $100 \text{ kg}_N \cdot \text{ha}^{-1}$  em campo semeado com trigo: (a) resultados para os 73 dias de amostragem de gás (a partir de 26 de outubro de 2012 a 09 de janeiro de 2013); (b) destaque para os primeiros dias de amostragem. Cada ponto representa a emissão de  $N_2O$  média calculada a partir de dados obtidos de quatro replicatas. .... 73
- FIGURA 4.20 – Valores de  $N_2O$  acumulados para cada tratamento ao longo dos 73 dias de experimento. Todos os valores apresentados são resultados da subtração do valor encontrado para o experimento controle do valor inicialmente encontrado para cada tratamento..... 75
- FIGURA 4.21 – Conteúdo volumétrico de água ( $\text{m}^3_{H_2O} \cdot \text{m}^3_{solo}$ ) medido em cada linha ao longo do experimento, sendo que cada linha representa uma replicata de cada tratamento. .... 77
- FIGURA 4.22 – Quantidade de ureia mineralizada na forma de  $NH_4^+$  e  $NO_3^-$  durante 105 dias de incubação dos solos testados..... 81

## RESUMO

“ESTUDO DO PROCESSO DE LIBERAÇÃO LENTA DE FERTILIZANTES A PARTIR DE NANOCOMPÓSITOS DE MATRIZ UREIA”: O uso eficiente de fertilizantes, principalmente os nitrogenados, é essencial e estratégico para a obtenção de produtividade máxima das culturas e para minimizar as perdas de nutrientes para o meio ambiente. Entre as possíveis tecnologias que podem contribuir para o uso eficaz de fertilizantes e, conseqüentemente, com soluções para os problemas ambientais acarretados estão os sistemas de liberação lenta ou controlada. Dentre esses estão os sistemas baseados na associação de materiais lamelares e/ou polímeros a fertilizantes. Dessa forma, este trabalho teve como objetivo estudar o comportamento difusional da ureia (Ur) quando associada a um argilomineral esfoliado (montmorilonita - MMT), com ou sem a presença de polímeros modificantes da interface – obtendo-se assim um nanocompósito. Os nanocompósitos, com altas cargas de nutriente (matriz compósita), foram produzidos por extrusão, um método simples e bem estabelecido que permite produção em grande escala a menores custos. Na primeira parte do trabalho, foram obtidos nanocompósitos a partir somente de MMT e ureia (fonte de nitrogênio) em diferentes relações mássicas (1:1; 1:2 e 1:4). Dos resultados de caracterização pode-se observar que a ureia atuou como um agente dispersante para a MMT, exigindo baixos teores de água para ser processada, permitindo a obtenção de materiais granulares com resistência mecânica superior ao grânulo de ureia pura. Além disso, foi observado pela cinética de liberação da ureia em água que a presença da MMT atua como uma barreira física, gerando um meio de retenção para a ureia. Na segunda parte do trabalho, foram preparados nanocompósitos com a proporção 1:4 de MMT e ureia e diferentes porcentagens (1, 2 e 4% com relação à massa total) dos polímeros hidrogel de poliacrilamida (HG) e policaprolactona (PCL). A adição de HG (hidrofílico) ao compósito gerou uma nova interface entre os seus componentes com interações mais fortes,

ocasionando melhora expressiva na resistência mecânica da mistura e um comportamento cinético de liberação da ureia mais lento, quando comparado ao compósito MMT/Ur 1:4. Por outro lado, a presença do PCL proporcionou aos compósitos uma estrutura porosa mais segregada, responsável pela interferência positiva no processo de difusão da ureia. Entretanto a adição desse polímero não promoveu melhora significativa na resistência mecânica da mistura. Os compósitos também foram capazes de diminuir a emissão de  $N_2O$  quando aplicados em solo semeado com trigo, mostrando, indiretamente, efeito sobre a difusão da ureia para o solo. Por fim, foi conduzido um teste para determinação de nitrogênio mineralizado em solo incubado, o qual mostrou mineralização comparável à ureia pura para todos os nanocompósitos, porém não foi observada diferença representativa entre os materiais. Isso indica que novos estudos são necessários para uma melhor compreensão desses resultados.

## ABSTRACT

“STUDY OF THE SLOW RELEASE FERTILIZER PROCESS FROM NANOCOMPOSITE OF UREA MATRIX”: The efficient use of fertilizers, especially nitrogen ones, is essential and strategic for the obtention of maximum economic crop yields and to minimize the loss of nutrients into the environment. Among the technologies that can possibly contribute to the effective use of fertilizers and, consequently, with solutions to the environmental problems caused, are the systems of slow or controlled release; among these systems, are the ones based on the association of lamellar materials and/or polymers to fertilizers. Thus, the objective of this study was to analyze the diffusion behavior of urea, when associated with an exfoliated clay mineral (montmorillonite – MMT) in its structure, with or without the presence of interface-modifying polymers – thus obtaining a nanocomposite. Manufacturing process used- the extrusion of a plastic mixture - is simple and can be scaled up, allowing granule production without high costs. In the first part, nanocomposites were obtained by an extrusion process, from only MMT and the fertilizer urea (nitrogen source) at different mass ratios (1:1; 1:2 and 1:4). From the results of the characterization of these materials, it is possible to observe that urea served as a dispersant for MMT, requiring lower levels of water for processing, allowing the obtention of granular materials, by extrusion, with a mechanical strength superior to the pure urea granule. Furthermore, the presence of MMT generates a retaining means for urea (Ur), through which it has to spread, acting as a physical barrier, observed by the slow release of urea in water. In the second part of the study, two other groups of nanocomposites were prepared, using the ratio 1:4 MMT/urea, adding different percentages (1, 2 and 4% in relation to the total weight) of two different polymers: polyacrylamide hydrogel (HG) and polycaprolactone (PCL). The addition of HG (hydrophilic) to the above-mentioned composite generated a new interface between these materials, with stronger interactions, resulting in a significant improvement in the mechanical

strength of the mixture, besides presenting a slower kinetic release behavior of urea, when compared to the composite 1:4 MMT/Ur. On the other hand, the presence of PCL produced composites with a more segregated porous structure, irregular surface morphology, interfered with the diffusion process of urea, but did not improve significantly the resistance of the mixture. Composites were also able to reduce the emission of  $N_2O$ , when applied to a soil planted with wheat, showing, indirectly, an effect on the diffusion of urea to the soil. In the end, a test was conducted for the determination of mineralizable nitrogen in an incubated soil, which showed a mineralization comparable with the pure urea for all nanocomposites, but a representative difference between the tested materials was not observed. This indicates that further studies are needed to better the comprehension of these results.

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
1.1 Fertilizantes nitrogenados – uma visão geral.....	2
1.2 Fertilizantes de liberação lenta ou controlada.....	8
1.3 Compósitos e nanocompósitos.....	11
1.4 Argilominerais: montmorilonita.....	14
1.5 Comentários gerais.....	19
<b>2. OBJETIVO .....</b>	<b>20</b>
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>21</b>
3.1 Materiais.....	21
3.2 Procedimentos.....	22
3.2.1 Síntese do hidrogel de poliacrilamida.....	22
3.2.2 Policaprolactona: Teste de compatibilização desse polímero com a montmorilonita.....	22
3.2.3 Teste de plasticidade utilizando reometria de torque.....	23
3.2.4 Preparação dos compósitos.....	24
3.3 Caracterizações.....	26
3.3.1 Difractometria de raios X (DRX).....	26
3.3.2 Análise termogravimétrica.....	27
3.3.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectrometria de energia dispersiva de raios X (EDX).....	27
3.3.4 Microtomografia computadorizada de raios X.....	27
3.3.5 Teste de resistência à compressão simples e à compressão diametral.....	28
3.4 Teste de liberação de ureia em meio aquoso.....	31
3.5 Determinação da emissão de óxido nitroso (N <sub>2</sub> O) em experimento de campo.....	34
3.6 Determinação de nitrogênio orgânico mineralizado em solo incubado.....	38
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>40</b>
4.1 Teste de plasticidade utilizando reometria de torque.....	40
4.2 Teste de compatibilização da policaprolactona com a montmorilonita.....	42
4.3 Resultados obtidos para os grupos de nanocompósitos – MMT/ureia e MMT/ureia + polímero.....	43

4.3.1 Nanocompósitos preparados com montmorilonita e ureia em diferentes relações mássicas.....	44
4.3.1.1 Caracterizações.....	44
4.3.1.2 Teste de liberação de ureia em meio aquoso.....	53
4.3.1.3 Sumário .....	56
4.3.2 Nanocompósitos preparados com MMT e ureia adicionando diferentes percentuais em massa dos polímeros HG e PCL .....	57
4.3.2.1 Caracterizações.....	57
4.3.2.2 Teste de liberação de ureia em meio aquoso.....	68
4.3.2.3 Sumário .....	71
4.3.3 Avaliação do comportamento da liberação de nitrogênio em solo .....	72
4.3.3.1 Determinação da emissão de óxido nitroso (N <sub>2</sub> O) em experimento de campo .....	72
4.3.3.2 Determinação de nitrogênio mineralizado em solo incubado.....	77
<b>5. CONCLUSÕES .....</b>	<b>82</b>
<b>6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>84</b>
<b>7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>85</b>
<b>8. PUBLICAÇÕES.....</b>	<b>94</b>
8.1 Publicação em periódico .....	94
8.2 Publicações em anais de congressos .....	94

## 1. INTRODUÇÃO

A indústria de fertilizantes enfrenta um desafio permanente de melhorar a eficiência de seus produtos, principalmente dos fertilizantes nitrogenados. Isso pode ser feito através da melhoria de compostos já em uso ou por meio do desenvolvimento de novos tipos de fertilizantes sendo que, o uso eficiente desses materiais é essencial e estratégico para a obtenção de produtividade máxima econômica das culturas e também para minimizar as perdas de nutrientes para o ambiente (TRENKEL, 2010).

O nitrogênio se destaca dentre os macronutrientes que são, essencialmente, utilizados no manejo do solo em diversos cultivos, sendo requerido e aplicado em maior quantidade na forma de diferentes compostos fertilizantes. Entre as opções comerciais disponíveis para a adubação com nitrogênio, uma das mais interessantes do ponto de vista econômico é a ureia –  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ . Porém, os fertilizantes nitrogenados são mais susceptíveis a perdas, tanto por lixiviação ou escoamento superficial de nitrato, ou através de emissões gasosas de amônia, óxido nítrico e óxido nitroso (SNYDER et al., 2009). Dessa forma, torna-se imprescindível controlar a quantidade desse nutriente no solo, a fim de se obter uma maior produção agrícola, maior lucratividade e menores impactos ao meio ambiente. Entre as possíveis tecnologias que podem contribuir para o uso mais eficiente desses fertilizantes e, conseqüentemente, com soluções para os problemas citados estão os sistemas de liberação lenta ou controlada, especialmente os baseados na associação de materiais lamelares e/ou polímeros a esses fertilizantes.



## 1.1 Fertilizantes nitrogenados – uma visão geral

Para o crescimento e desenvolvimento, as plantas necessitam de vários nutrientes, uns em maiores quantidades classificados como macronutrientes, e outros em menores quantidades, classificados como micronutrientes. Do grupo dos macronutrientes fazem parte: nitrogênio (N), fósforo (P), potássio (K), cálcio (Ca), magnésio (Mg) e o enxofre (S). O carbono (C), hidrogênio (H) e oxigênio (O) também são considerados macronutrientes porém, estão disponíveis em grande quantidade no meio ambiente e são diretamente assimilados pelas plantas. Já do grupo dos micronutrientes fazem parte o boro (B), cloro (Cl), cobalto (Co), cobre (Cu), ferro (Fe), manganês (Mg), molibdênio (Mo), níquel (Ni) e zinco (Zn) (FINCK, 1992). Todos esses nutrientes, quando não disponíveis no solo em quantidades suficientes, podem ser oferecidos na forma de fertilizantes.

Fertilizante é qualquer material orgânico ou inorgânico, de origem natural ou sintética (exceto o calcário) que é adicionado ao solo para fornecer um ou mais nutrientes essenciais para o crescimento normal e o desenvolvimento das plantas (*Glossary of Soil Science Terms*, 2008). Os fertilizantes desempenham hoje um papel primordial para a obtenção dos altos índices de produtividade agrícola alcançados mundialmente. O nitrogênio se destaca dentre os macronutrientes que são essencialmente aplicados no manejo do solo em diversos cultivos, sendo requerido e aplicado em maior quantidade na forma de diferentes compostos fertilizantes. Dados apresentados pela ANDA – Associação Nacional para Difusão de Adubos – em 2011 mostram que somente entre os anos de 1990 e 2011, no Brasil o consumo desse nutriente cresceu percentualmente cerca de 275%, passando de 0,8 para 3 milhões de toneladas consumidas.

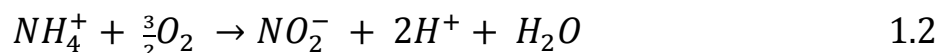
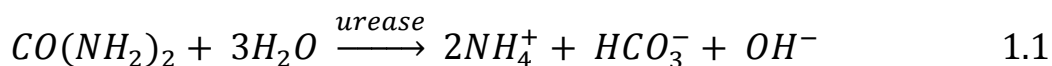
O nitrogênio, apesar de ser um dos elementos mais abundantes estruturalmente nos seres vivos, só ocupa o decimo-sétimo lugar entre os

principais elementos que compõem a crosta terrestre. Na forma molecular ( $N_2$ ), é um dos principais componentes da atmosfera, no entanto, neste estado, é um composto praticamente inerte que reage apenas com um grande gasto de energia. Por esta razão, foi chamado de *diazo* por Lavoisier, o que significa sem vida (MORA & LARA, 2000). Segundo Schepers & Run (2008), o nitrogênio presente superficialmente no sistema terrestre, aproximadamente 8,7%, é distribuído da seguinte forma: (i) cerca de 26% é N-N geológico incorporado em rochas; (ii) aproximadamente 74% é  $N_2$ , incluindo os mais de 99,9% de nitrogênio atmosférico; e o restante, (iii) cerca de 0,03%, é nitrogênio reativo (ou fixo), na atmosfera, na água e na terra. O nitrogênio presente no solo pode ser classificado de modo geral como orgânico e inorgânico. As formas orgânicas apresentam-se como: nitrogênio orgânico lentamente lábil, imobilizado na biomassa microbiana, nos resíduos vegetais e animais ou fixado nas argilas; e como aminoácidos ou proteínas, aminoácidos livres, amino açúcares, e outros complexos (VICTORIA, PICCOLO & VARGAS, 1992). Já o nitrogênio inorgânico presente no solo, apresenta-se na forma de amônio ( $NH_4^+$ ), nitrito ( $NO_2^-$ ), nitrato ( $NO_3^-$ ), óxido nitroso ( $N_2O$ ), óxido nítrico (NO) e nitrogênio elementar ( $N_2$ ). A última forma é inerte, exceto quando utilizadas por micro-organismos fixadores de nitrogênio. Sob o ponto de vista de fertilidade do solo,  $NH_4^+$ ,  $NO_2^-$  e  $NO_3^-$  são as formas mais importantes, as quais surgem da decomposição aeróbica da matéria orgânica ou da adição no solo de vários fertilizantes comerciais. Já as formas gasosas  $N_2O$  e NO são tóxicos ao meio ambiente. (TISDALE et al., 1985).

Os fertilizantes nitrogenados podem ser classificados de forma ampla em orgânicos ou químicos. As fontes orgânicas de nitrogênio tem sua importância histórica e ainda são utilizadas em menores quantidades em gramados, jardins, arbustos e em culturas de tabaco. Mas são os fertilizantes químicos ou sintéticos as fontes mais importantes de nitrogênio utilizadas em larga escala no cultivo de diversas culturas (TISDALE et al., 1985). O

nitrogênio é normalmente utilizado em formas combinadas, geralmente como nitrato de amônio, outros sais de amônio ou nitrato (sulfato de amônio, nitrato de cálcio, nitrato de potássio etc.), e ureia. A ureia ((NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO) é a fonte mais comum de nitrogênio, atendendo quase que a metade das necessidades mundiais de fertilizantes nitrogenados. É muito utilizada devido ao seu alto conteúdo de nitrogênio e facilidade de aplicação, em forma granular seca ou como uma solução aquosa (SAGGAR et al., 2013). Também chamada de carbamida, a ureia é um produto endógeno de proteína e do catabolismo de aminoácidos. Todos os processos industriais de produção desse composto reagem amônia (NH<sub>3</sub>) e dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) em elevada temperatura e pressão para formar carbamato de amônio, que é, em seguida, desidratado para formar a ureia (LEWIS, 1997). A concentração de biureto em ureia, uma impureza normalmente encontrada em baixas concentrações, merece especial devido a sua fitotoxicidade (MIKKELSEN, 1990). Níveis de biureto de até 20% podem ser tolerados na maioria dos programas de fertilizantes. Culturas de citrus e outras, incluindo abacaxi, são mais sensíveis ao biureto presente na ureia aplicada por meio da pulverização foliar, sendo que para essas culturas um produto que contém menos de 0,25% de biureto é recomendado (KAASENBROOD, VAN DEN BERG & REVALIER, 1963; REDEMANN, RIESENFELD & LA VIOLA, 1958; ALBRIGO, 2002).

Quando a ureia é adicionada ao solo, é primeiramente hidrolisada em NH<sub>4</sub><sup>+</sup> por enzimas urease (Equação 1.1). Esse processo depende do número de moléculas de urease ativas e de fatores que afetam a atividade das mesmas, como concentração de ureia, conteúdo de matéria orgânica, temperatura, umidade e pH do solo (TABATABAI & BREMNER, 1972; WANG, XING & HAN, 2004). Já numa segunda etapa, o NH<sub>4</sub><sup>+</sup> é oxidado a NO<sub>3</sub><sup>-</sup> pelo processo chamado de nitrificação (Equações 1.2 e 1.3) (CARTES et al., 2009):

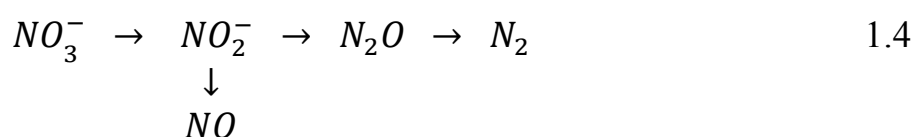


Dependendo das condições – como capacidade de troca catiônica, classe textural (teor de argila), pH e temperatura do solo – o  $NH_4^+$  pode ser convertido também em  $NH_3$ , a qual é perdida para a atmosfera (BYRNES, 2000), dessa forma nem todo composto aplicado nos cultivos na forma de fertilizante é absorvido pelas plantas, ocorrendo perdas por processos como lixiviação, evaporação, fixação ou até mesmo por erosão (AARNIO & MARTIKAINEN, 1995; RESENDE, 2002).

A proporção média de nitrogênio absorvida pelas culturas, em particular nas regiões tropicais, situa-se entre 50 a 70% (FINCK, 1992; MORTVEDT, MURPHY & FOLLETT, 1999.). Isso significa que, em média, 40% desse nutriente é perdido após sua aplicação, fazendo com que parte do investimento feito em adubação não tenha o retorno esperado. A perda de nitrogênio por volatilização de  $NH_3$  para a atmosfera é um dos principais fatores responsáveis pela baixa eficiência da ureia aplicada sobre a superfície do solo, podendo sofrer perdas de até 80% do nitrogênio aplicado (TABATABAI & BREMNER, 1972; WANG, XING & HAN, 2004). Além dos prejuízos econômicos gerados, têm-se também os prejuízos ambientais, uma vez que o excesso desses nutrientes no solo podem acarretar a contaminação tanto do sistema aquático, como da atmosfera, dependendo do material aplicado. Dessa forma, o uso eficiente dos fertilizantes é essencial e estratégico para a obtenção de produtividade máxima econômica das culturas e para minimizar as perdas de nutrientes para o ambiente.

O ciclo do nitrogênio, como os de outros elementos, está normalmente em equilíbrio. No entanto, esse ciclo pode ser impulsionado por atividades agrícolas ou industriais, ou mesmo por causas naturais. Isso resulta muitas vezes no acúmulo indesejável de produtos intermediários, dos quais muitos são tóxicos. Quando o ciclo do nitrogênio torna-se desequilibrado, quase sempre resulta em problemas ecológicos. Por exemplo, excesso de  $\text{NH}_4^+$  e de compostos nitrogenados oxidados promove a proliferação de algas, que, entre outros problemas, causam depleção de oxigênio. Foi constatado também que durante a floração de algas azuis e verdes são produzidas certas toxinas que podem envenenar animais e mesmo pessoas. Os íons  $\text{NO}_2^-$  e  $\text{NO}_3^-$  em certa medida, podem ser tóxicos aos seres humanos e têm sido relacionados com várias doenças. Têm-se também os compostos de nitrogênio que estão inseridos no problema da chuva ácida (KUENEN & ROBERTSON, 1988; RESNDE, 2002).

Outro problema enfrentado pelo desequilíbrio do ciclo do nitrogênio no solo é a liberação de gases, como o  $\text{N}_2\text{O}$  e  $\text{NO}$ , que também podem causar problemas ambientais. No solo esses gases são produzidos principalmente por meio do processo de desnitrificação, que consiste na conversão de  $\text{NO}_3^-$  a  $\text{N}_2$ , podendo produzir  $\text{NO}$  e  $\text{N}_2\text{O}$  como intermediários (Equação 1.4), sempre na presença de enzimas específicas. Esse processo ocorre principalmente em condições anaeróbias, porém pode também ocorrer em condições parcialmente anaeróbias (existência de sítios anaeróbios no solo), o que indica que durante o processo de nitrificação também pode haver formação de  $\text{N}_2\text{O}$  (BREMNER, 2007; KOOL et al., 2011).



A produção desses gases é particularmente importante tendo em vista o efeito que podem ter sobre a química da atmosfera, contribuindo efetivamente com o efeito estufa e com a depleção de ozônio (SNYDER et al., 2009; SERRANO-SILVA et al., 2011). A concentração de  $N_2O$  na atmosfera é substancialmente mais baixa do que a de  $CO_2$ , porém, o impacto sobre o aquecimento global em uma base de massa é 298 vezes maior do que o  $CO_2$  em um horizonte de tempo de 100 anos. Isso considerando que a contribuição efetiva de cada substância ao aquecimento global deve ser ponderada pelo peso molecular, pelo tempo de permanência médio na atmosfera e pelo efeito de aquecimento cumulativo de cada gás (USEPA, 2011). Além disso, é esperado que as emissões de  $N_2O$  provenientes da agricultura em uma base global possam aumentar em 35 a 60% até 2030 (FAO, 2003; IPCC, 2007), tendo em vista a necessidade da produção agrícola em suprir a demanda da crescente população global. Dessa forma, torna-se necessário a utilização de medidas que controlem a presença de nutrientes no solo, a fim de minimizar os danos ambientais e econômicos gerados pelo mau aproveitamento dos fertilizantes aplicados. Porém, este não é um desafio simples, pois as perdas, não só de nitrogênio, mas de outros nutrientes de origem agrícola, variam principalmente com o tipo de clima e solo, dois parâmetros que estão além do controle de qualquer produtor rural (CAVIGELLI, 2005).

Muitas estratégias podem ser adotadas para o melhor aproveitamento dos nutrientes contidos nos fertilizantes, bem como para a maximização dos seus benefícios no sistema solo – planta – atmosfera. O conceito de uso eficiente de fertilizantes é aquele que reflete o aumento de produção por unidade de nutriente aplicado, sendo que, em contrapartida, a baixa eficiência significa baixa produtividade e baixos lucros (LOPES & GUILHERME, 2000). De um modo geral, a implementação de algumas medidas podem aumentar a eficiência no uso de fertilizantes nitrogenados: incorporação adequada no solo; parcelamento da adubação; irrigação controlada; ajuste da

adubação com base no monitoramento do teor de nitrogênio nos tecidos vegetais; remoção de limitantes ao crescimento das plantas, tais como erva daninhas, que causam danos por competição, pragas e limitação por outros nutrientes; utilização de culturas de cobertura para fixar o nitrogênio residual presente no solo durante períodos em que não há colheita; utilização de tecnologias melhoradas em trabalhos com os agricultores; e por último otimização da taxa de aplicação e tempo do fertilizante, utilizando formas específicas de compostos nitrogenados em casos particulares para reduzir as perdas (fertilizantes de liberação lenta ou controlada e inibidores de nitrificação) (LOPES & GUILHERME, 2000; CAVIGELLI, 2005; NI et al., 2011). No caso do uso de materiais de liberação lenta ou controlada é considerável o esforço científico que vem sendo feito no sentido de desenvolver novos materiais para aumentar a eficiência dos fertilizantes nitrogenados, principalmente a ureia. Isso tem sido feito através, por exemplo, de recobrimento do grânulo de ureia com polímeros (GAGNON, ZIADI & GRANT, 2012), com enxofre (COSTA DO NASCIMENTO et al., 2013), utilização de inibidores da urease (SINGH et al., 2013) etc. Porém, estes produtos têm sua utilização limitada devido aos custos adicionais gerados no processo de fabricação, elevando o valor final do produto e, conseqüentemente, também do custo de produção.

## **1.2 Fertilizantes de liberação lenta ou controlada**

Diante das perdas registradas durante e após a aplicação de agroquímicos, as quais provocam diminuição de produtividade, dos lucros e, principalmente, danos ao meio ambiente, várias formas de manejo e também tecnologias vem sendo exploradas para mitigar ou até mesmo anular esses efeitos. Uma das alternativas para aumentar a eficiência do uso de fertilizantes é a utilização de fontes que apresentam uma liberação mais lenta ou controlada dos nutrientes.

Conceitualmente fertilizantes de liberação controlada e lenta, também chamados de “fertilizantes inteligentes”, são materiais preparados para liberar seu conteúdo de nutrientes de forma gradual, e se possível, coincidente com os requisitos nutricionais de uma planta; ou que estendam a sua disponibilidade significativamente mais do que um produto de referência, como um fertilizante de alta solubilidade, que disponibilize rapidamente os nutrientes (HANAFI et al., 2000; TRENKEL, 2010). Não há uma diferenciação oficial entre o conceito de fertilizantes de liberação controlada e de liberação lenta. Shaviv (2005) fez a seguinte distinção: o termo “fertilizante de liberação controlada” é aceitável quando aplicado a fertilizantes em que os fatores que dominam a taxa, o tipo e duração de liberação são bem conhecidos e controláveis, durante a preparação dos mesmos; “fertilizantes de liberação lenta” envolvem a liberação do nutriente em um ritmo mais lento do que o habitual mas, a taxa, o tipo e duração da liberação não estão bem controlados. No entanto, a diferenciação entre os termos não é determinante para sua aplicação, sendo que um fertilizante de liberação lenta poderia ser, por estes critérios, enquadrado como de liberação controlada – caso se investigue seus parâmetros de liberação – e vice-versa, caso modifique-se, por exemplo, as condições externas do meio. Assim, estas definições ainda estão abertas e passíveis de modificação.

Os fertilizantes de liberação lenta ou controlada, quando manejados adequadamente, podem ser uma boa alternativa quando comparados a fertilizantes convencionais. A utilização desse material pode eliminar os parcelamentos das adubações por cobertura, reduzir o uso de mão-de-obra, ocasionar economia de combustível, trazer a minimização da compactação do solo, evitar danos às raízes e danos físicos à cultura provenientes do processo de aplicação, além de diminuir a contaminação do meio ambiente (SHAVIV, 2001; TRENKEL, 2010).



Como exemplo, Zhao et al. (2013) avaliaram os efeitos da aplicação de fertilizantes comerciais de liberação controlada sobre a produção, volatilização de amônia, eficiência do uso de nitrogênio e taxa fotossintética no cultivo milho (cultivar híbrida *Zhengdan 958*). Esses autores observaram que o uso desses materiais (formulações de NPK recobertas com resina ou com enxofre) forneceu melhores resultados em todos os parâmetros avaliados, comparados aos fertilizantes de uso comum.

Gagnon, Ziadi & Grant (2012), em um estudo de 3 anos (2008-2010), realizado em solo argiloso perto da cidade de Quebec - Canadá, compararam o efeito da ureia revestida com polímero, ureia com inibidor de nitrificação, ureia seca e ureia/nitrato de amônio 32%, sobre o rendimento do plantio de milho, nitrogênio acumulado na planta e  $\text{NO}_3^-$  restante do solo na colheita. Os autores observaram que a ureia revestida com polímero apresentou comportamento superior para dois dos três parâmetros avaliados, principalmente em anos úmidos - de forma a sugerir que esse material possa ser uma opção complementar para os agricultores na fertilização do milho cultivado no leste do Canadá nas condições avaliadas.

Sistemas de liberação controlada ou lenta podem ser preparados por meio de: (a) modificações químicas - geralmente de compostos de nitrogênio orgânico, por exemplo, condensados de aldeídos com ureia que são muito menos solúveis em água que a ureia; (b) mudança no tamanho físico dos fertilizantes granulados, com uso de grânulos bem maiores de ureia, usualmente chamados de supergrânulos. A combinação do maior tamanho da partícula com uma aplicação em profundidade do fertilizante diminui as perdas por lixiviação e evaporação; (c) uso de compostos inorgânicos de baixa solubilidade, como fosfatos metálicos amoniacais (por exemplo, fosfato amoniacal de magnésio,  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$ ), e rocha fosfatada parcialmente acidificada; (d) através do uso de barreiras físicas, no qual o fertilizante pode ser como comprimidos ou grânulos

revestidos (encapsulados) por polímeros hidrofóbicos ou minerais ou (e) como matrizes, em que o material ativo solúvel é disperso num meio contínuo que restringe a dissolução do nutriente.

Muitos dos produtos já disponíveis comercialmente como, por exemplo, Basacote® e Osmocote®, referem-se ao recobrimento superficial de grânulos convencionais, que oferecem uma barreira à solubilização, porém, quando do seu rompimento, perdem a efetividade de retenção. Assim, muitos estudos vêm sendo conduzidos na tentativa de desenvolver novos meios de proteção dos compostos fertilizante, como, por exemplo, sua incorporação na estrutura de um compósito.

### **1.3 Compósitos e nanocompósitos**

Materiais compósitos são todos aqueles nos quais dois materiais distintos cooperam numa estrutura híbrida, de forma que a propriedade final do material corresponda à sinergia das propriedades dos constituintes, não sendo apenas a soma das propriedades isoladas. Por exemplo, em materiais poliméricos, a incorporação de um argilomineral pode conferir significativos ganhos em termos de propriedades mecânicas, térmicas ou mesmo difusionais diferenciadas neste sistema (JIE, TAO & HANG, 2008). Compósitos são basicamente compostos por uma fase contínua (matriz) e uma fase dispersa (reforço ou modificador), contínua ou não. Quando a fase dispersa apresenta pelo menos uma dimensão de ordem nanométrica esses materiais são chamados de nanocompósitos (WANG et al., 2001).

Ma et al. (2013) estudaram a preparação de compósitos anticorrosivos a partir de poli (2,3-dimetilanilina) e montmorilonita sódica, um argilomineral da família das esmectitas que apresenta excelentes propriedades de dispersão, além de uma estrutura composta de lamelas de espessura da ordem

de 1 nm, que favorecem sua alta área específica. Os resultados mostraram que o compósito contendo 5% da carga de argila apresentou melhor resultado do que outras amostras de anticorrosivo. O efeito da argila sobre a proteção contra corrosão foi relacionado ao efeito de barreira das nanocamadas da montmorilonita dispersas no compósito, que colaboraram para aumentar a tortuosidade do caminho de difusão das moléculas de água e de oxigênio. Nanocompósitos adsorventes à base de polianilina e montmorilonita também foram estudados por Chen et al. (2013), os quais exibiram alta capacidade adsorção de Cr (VI) ( $167,5 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ).

No entanto, um grande interesse da classe de nanocompósitos a partir de montmorilonita está na sua reduzida permeabilidade a gases e líquidos, quando comparados aos materiais constituintes da matriz. Song et al. (2012) avaliou entre outros parâmetros, a permeabilidade do gás oxigênio em nanocompósito polimérico produzido pela dispersão de montmorilonita em matriz de polipropileno, para o qual observou-se uma redução de aproximadamente 73% na permeabilidade do gás. Filmes nanocompósitos foram preparados a partir da mistura por fusão do poli-ácido láctico (PLA) e montmorilonita organomodificada (O-MMT) utilizando mini extrusora. Além de favorecer a cristalização da matriz polimérica, a presença da O-MMT permitiu a diminuição da permeabilidade de oxigênio com relação ao filme de referência - PLA amorfo (PICARD, ESPUCHE & FULCHIRON, 2011). Du et al. (2013) observaram a diminuição da permeabilidade de água em compósitos produzidos à base também de poli-ácido láctico (PLA) e montmorilonita. Especificamente, a uma concentração de 10% em peso de montmorilonita, a permeação de água foi 34% menor que no polímero puro. Os autores também observaram que a adição do argilomineral aumenta a absorção de água, porém diminui a taxa de permeação no polímero. Baseado no modelo de difusão em solução, pode-se afirmar que o coeficiente de difusão da água nos compósitos é menor que no

polímero puro devido ao aumento da tortuosidade causada pela presença de plaquetas do argilomineral.

Muitos estudos também vêm sendo conduzidos no que diz respeito ao desenvolvimento de materiais compósitos aplicados à liberação controlada ou lenta de fertilizantes, na sua maioria nitrogenados. Yang et al. (2013) sintetizaram uma poliuretana de base biológica utilizando palha de milho, isocianato, e dietilenotriamina, a qual foi utilizada para revestimento de grânulos de ureia produzindo assim, um fertilizante de liberação controlada. No mesmo trabalho, um novo composto superabsorvente também foi formulado a partir de proteína de penas de galinha, ácido acrílico, e N, N' - metilenobisacrilamida, também testado no revestimento exterior granular para retenção de água. Os materiais obtidos mostraram-se eficientes na redução de perdas de nitrogênio por lixiviação e no aumento da capacidade de retenção de água no solo frente ao fertilizante convencional testado.

Liang & Liu (2006) apresentaram a preparação de compostos fertilizantes de liberação lenta a base de grânulos de ureia duplamente revestidos por poli(ácido acrílico) (revestimento exterior) e poliestireno (revestimento interior). Tao et al. (2011) obtiveram sucesso em preparar um fertilizante nitrogenado de liberação controlada e com capacidade de retenção de água. Porém, isso só foi possível com o triplo revestimento do grânulo de ureia sendo, o revestimento interior polietileno, o revestimento do meio poli (ácido acrílico-co-acrilamida) superabsorvente e o revestimento exterior a base de poli (metacrilato de butilo). Costa et al. (2013) estudaram grânulos de ureia revestidos com poli-hidroxibutirato e etilcelulose em várias condições, na presença de emulsificantes, mostrando que os polímeros testados são eficazes para o revestimento de grânulos, levando à redução da taxa de dissolução da ureia em água.

Outro estudo realizado por Kim et al. (2011) propôs a intercalação em grande quantidade de ureia complexada com magnésio em montmorilonita. A eficiência do produto obtido foi medida e comprovada pela supressão considerável da emissão tanto de  $\text{NH}_3$ , quanto de  $\text{N}_2\text{O}$ . Também foi observado que tais efeitos melhoraram a absorção de N pelas culturas e, conseqüentemente, a produtividade das mesmas. No entanto, os autores estudaram o material com enfoque puramente agronômico, ou seja, os materiais (preparados pela mistura física dos constituintes e fusão a  $105\text{ }^\circ\text{C}$ ) não foram detalhados e nem se associou o histórico de processamento às propriedades finais. Ressalte-se que os dados agronômicos são motivantes, e permitem supor que maior rigor nas etapas de produção do compósito podem maximizar seus resultados finais – além de permitir compreender quais fenômenos físico-químicos governam o processo de liberação.

Bortolin et al. (2013) sintetizaram uma nova série de hidrogéis composta de poliacrilamida, metilcelulose e montmorilonita sendo que, a presença do argilomineral proporcionou a melhora de algumas propriedades dos hidrogéis. Em testes de liberação de ureia (adsorção-dessorção) foi observado que a presença da montmorilonita no hidrogel permitiu que o sistema liberasse ureia de forma mais controlada do que com o hidrogel puro e quase 200 vezes mais lenta do que a ureia pura convencional. Estes dados demonstram o grande potencial de argilominerais, especialmente da montmorilonita, como base para novos fertilizantes de liberação lenta ou controlada.

#### **1.4 Argilominerais: montmorilonita**

É importante diferenciar o termo argila, que refere-se à matéria prima natural, de argilomineral, que corresponde à fase cristalina majoritária. Sousa Santos (1975a) definiu fundamentalmente argila como um material natural, terroso, composto principalmente de minerais finos, que geralmente

adquire, quando umedecido com água, certa plasticidade; quimicamente, são formadas essencialmente por silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio. Outros podem se referir às argilas como um grupo de partículas do solo de dimensões menores que  $2\mu\text{m}$ . O conceito de argila pode apresentar algumas variações dependendo da área onde estas estão sendo estudadas e/ou aplicadas (geologia, pedologia, química, agronomia, engenharia etc). As argilas são essencialmente compostas por argilominerais, no entanto, pode conter em menores quantidades matéria orgânica, sais solúveis, óxidos, hidróxidos, minerais como quartzo, calcita, dolomita, feldspato e outros, e podem conter também minerais não cristalinos ou amorfos (GUGGENHEIM & MARTIN, 1995; SOUSA SANTOS, 1975a).

O termo argilomineral usualmente refere-se aos silicatos hidratados de rede cristalina em camadas (lamelar ou folhado) ou de estrutura fibrosa que ocorrem predominantemente em argilas (KÄMPF & CURI, 2003; SOUSA SANTOS, 1975a). Uma definição mais abrangente considera que os argilominerais compreendem minerais filossilicatos e quaisquer outros minerais que confirmam plasticidade à argila e que endureçam por secamento ou calcinação (GUGGENHEIM & MARTIN, 1995). Estruturalmente os argilominerais, mais especificamente os filossilicatos, são constituídos por lâminas (ou folhas) tetraedrais ajustadas a lâminas octaedrais, formando camadas empilhadas sucessivamente em número variável. As lâminas tetraedrais são formadas por tetraedros individuais (grupos de coordenação tetraédrica  $ZO_4$ , em que  $Z = \text{Si}, \text{Al}$ ) ligados entre si pelo compartilhamento de oxigênios basais (Figura 1.1a). A lâmina octaedral é constituída de octaedros individuais (grupos de coordenação octaédrica  $YO_6$ , sendo  $Y = \text{Al}, \text{Fe}, \text{Mg}$  etc;  $O = \text{O}, \text{OH}$ ) unidos lateralmente por compartilhamento de arestas octaedrais (Figura 1.1b) (KÄMPF & CURI, 2003; LEE & TIWARI, 2012). Quando há a união de uma lâmina de tetraedro e uma de octaedro é formada uma camada do tipo 1:1. Já quando duas lâminas tetraedrais se sobrepõem a uma lâmina central de octaedro é formada uma

camada do tipo 2:1. Essas estruturas podem ser vistas na Figura 1.1. Durante a formação desses argilominerais podem ocorrer estruturalmente substituições isomórficas na rede cristalina.

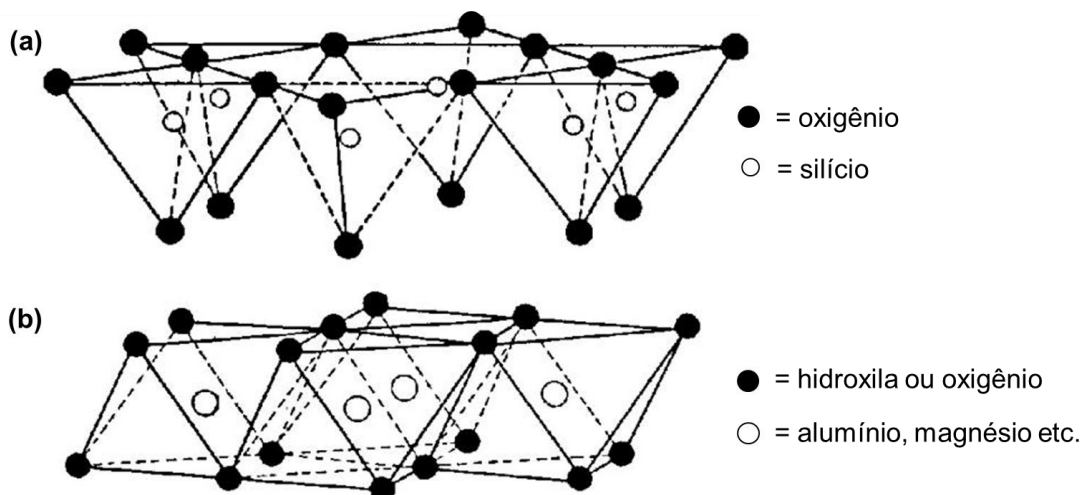


FIGURA 1.1 – (a) Tetraedros  $ZO_4$  (em que  $Z = Si, Al$ ) unidos por compartilhamento de oxigênio basais, dando origem à lâmina tetraedral; (b) Octaedros de  $YO_6$  (em que  $Y = Al, Mg, Fe$ ;  $O = O, OH$ ) unidos por compartilhamento de arestas, formando lâminas octaedrais. Fonte: KÄMPF & CURI, 2003.

Os argilominerais são classificados em grupos, dentre os quais destaca-se o grupo das esmectitas, que são estruturalmente do tipo 2:1 e um dos mais importantes grupos de argilominerais presente nos solos e sedimentos. Fazem parte do grupo das esmectitas os argilominerais montmorilonita, nontronita, saponita, hectorita, sauconita, beidelita e volconscoíta (SOUSA SANTOS, 1975; BORCHARDT, 1977). A montmorilonita, principal e mais comum argilomineral do grupo das esmectitas, possui as duas folhas dos sítios tetraédricos, essencialmente, ocupadas por íons  $Si^{4+}$  e dois terços dos sítios octaédricos são preenchidos por  $Al^{3+}$  e  $Mg^{2+}$  (Figura 1.2). A presença do magnésio está relacionada a substituições isomórficas que ocorrem no interior dos cristais, podendo também ocorrer para o ferro. Estas substituições

isomórficas dentro das camadas geram um desequilíbrio de carga nas superfícies externas e nas regiões intercamadas, ocasionando um excesso de carga negativa. Esse excesso de carga negativa é então compensado pela adsorção de cátions hidratados ( $K^+$ ,  $Na^+$  e  $Ca^{2+}$ ) nos espaços interlamelares, os quais podem ser trocados por outros de mesma carga. Assim, as lamelas desses argilominerais são inerentemente hidrofílicas (SARIER, ONDER & ERSOY, 2010; BIDADI, SCHROEDER & PINNAVAIA, 1988). Se o cátion permutável predominante é o  $Na^+$ , a montmorilonita é nomeada de sódica, ou se ele é predominantemente  $Ca^{2+}$  a montmorilonita é chamada de cálcica. Quando argilominerais montmoriloníticos anidros, principalmente as montmorilonita sódicas, são colocados em água ou até mesmo em ambientes úmidos, os cátions trocáveis se hidratam e o espaçamento basal aumenta pela entrada de água. Nessas condições os cátions interlamelares são susceptíveis de serem trocados, estequiometricamente, por outros cátions compensadores de cargas, propriedade esta denominada “capacidade de troca catiônica” (SOUSA SANTOS, 1975; MALLA et al., 1993). Esse processo de entrada de água provoca o inchamento (o aumento do volume) do argilomineral.

Os argilominerais não são encontrados isoladamente na natureza. A montmorilonita é encontrada como o principal componente da argila chamada bentonita. Além da montmorilonita, minerais como quartzo, cristobalita, feldspato, pirita, carbonatos, clorita, caulinita, mica e ilita ocorrem com frequência (KAUFHOLD et al., 2002). A bentonita é um mineral abundante no território nacional, sendo que as reservas estão assim distribuídas geograficamente: Paraná (44,2%), São Paulo (24,1%), Paraíba (21,2%), Bahia (8,5%) e Rio Grande do Sul (2,0%) (SILVA, 2013).



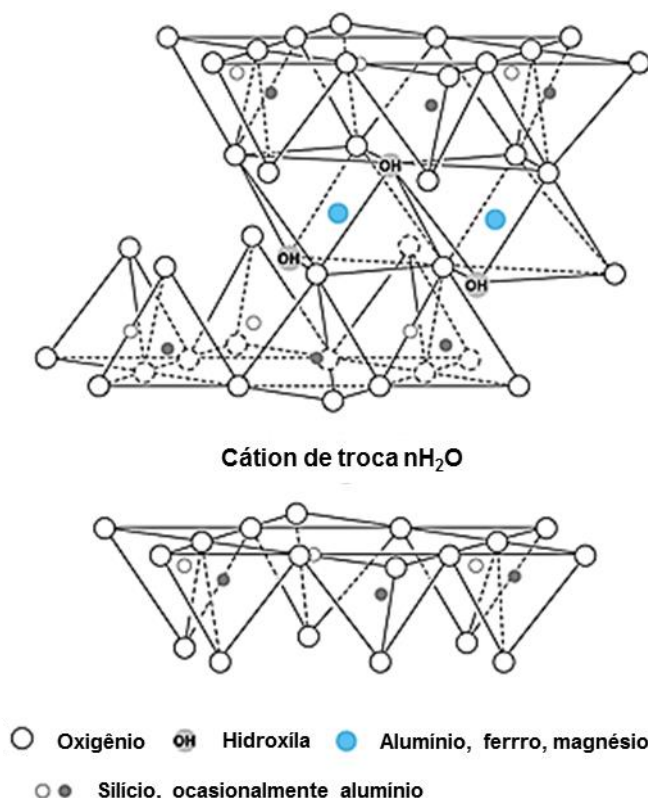


FIGURA 1.2 – Esboço da estrutura 2:1 da montmorilonita.

A montmorilonita especificamente apresenta como principais características: elevada capacidade de troca catiônica (CTC); elevada área superficial; alta capacidade de adsorção; e alta plasticidade, resultante das forças de atração entre partículas de argilominerais e a ação lubrificante da água presente nos espaços interlamelares (MURRAY, 2000). São essas propriedades químicas que determinam as diversas aplicações industriais, das quais podemos citar: (1) como agente tixotrópico para perfuração rotativa de poços; (2) como aditivo para cimentos, concretos e argamassas; (3) como agente descolorante de óleos; (4) na alimentação animal, na aglomeração e extrusão de vários tipos de alimentos para obtenção de rações granuladas funcionando como lubrificante da extrusão; (5) nos fertilizantes, como agente estabilizador e suspensor; (6) em cosméticos, como aglomerantes; (7) adsorventes em caixas de gato etc (SOUSA SANTOS, 1975b; MURRAY, 2000). Além das inúmeras aplicações já

existentes para esse material, existem também muitos estudos atuais que investigam novos materiais e novas aplicações que utilizam a montmorilonita como componente principal ou secundário.

## **1.5 Comentários gerais**

Como discutido ao longo desta introdução, estudos de novas tecnologias para a produção de compósitos aplicados à liberação lenta ou controlada de fertilizantes vêm sendo amplamente difundidos. A aplicação mais eficiente de fertilizantes por meio de materiais compósitos é desejada, pois tem como consequência a redução de possíveis prejuízos econômicos e, principalmente, de danos ambientais. No entanto, ainda são necessários estudos para localizar os melhores materiais para comporem esses compósitos, criar rotas alternativas (mais econômicas) de preparação, e estudar melhorias nas propriedades dos materiais obtidos por meio da comparação de diferentes compostos de modificação em função da aplicação como fertilizantes. Muitos trabalhos relatados na literatura sugerem materiais compósitos com baixa carga de fertilizante, o que torna sua aplicação inviável economicamente. Em contrapartida, o presente trabalho propõe o estudo de nanocompósitos com altas cargas de nutriente, sendo este próprio a matriz compósita, o que favorece sua aplicação comercial. Além disso, para a obtenção desses materiais, sugere-se também o uso de um método simples e bem estabelecido, a extrusão, que permite produção em grande escala, sem agregar altos custos de produção.

## 2. OBJETIVO

O presente trabalho teve como objetivo estudar o comportamento difusional da ureia, quando associada a um argilomineral esfoliado em sua estrutura, com ou sem a presença de polímeros modificantes da interface – obtendo-se assim um nanocompósito – de forma a verificar se a presença do argilomineral no interior do material solúvel é capaz de gerar um meio de retenção para o mesmo, modificando significativamente seu comportamento difusional para fora da estrutura granular formada.

Na busca de se atingir tal objetivo, o trabalho foi dividido em duas partes que se relacionam em torno deste:

i) A primeira parte consistiu no estudo da obtenção, por extrusão, de estruturas granulares através da mistura, em diferentes relações mássicas, de montmorilonita e ureia. Isso foi feito através da análise das características dos compósitos obtidos e o comportamento difusional da ureia para o meio aquoso quando em presença do argilomineral;

ii) A segunda parte consistiu no estudo da obtenção, também por extrusão, de estruturas granulares através da mistura de montmorilonita e ureia adicionando diferentes percentuais dos polímeros hidrogel de poliacrilamida e policaprolactona, separadamente, a fim de avaliar a melhoria na estrutura granular formada no que se diz respeito às características mecânicas e ao comportamento difusional da ureia.

Estes estudos permitiram projetar um sistema nanocompósito fertilizante de liberação lenta, à base de montmorilonita modificada ou não com hidrogel de poliacrilamida ou policaprolactona, para aplicação do composto fertilizante ureia.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Materiais

A montmorilonita (MMT, tamanho de partícula de 230 nm - Drescon S/A - Produtos de Perfuração) foi utilizada como recebida. A composição química desse argilomineral, obtida por espectroscopia de fluorescência de raios X (SGS GEOSOL Laboratórios Ltda, Brasil) é apresentada na Tabela 3.1. A ureia comercial utilizada foi previamente moída em moinho de martelo (Tecnal, TE-330) e peneirada em peneira granulométrica de 32 mesh (0,5 mm de abertura). Os polímeros, hidrogel de poliacrilamida e policaprolactona, foram utilizados como obtidos a partir dos procedimentos descritos nos itens 3.1.1 e 3.1.2. O monômero de acrilamida (Aam) foi obtido da Vetec. O N,N,N',N'-tetrametil-etilenodiamina (TEMED), N'-N-metileno-bisacrilamide (MBAAm), persulfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ) e o 4-dimetilaminobenzaldeído foram obtidos da empresa Sigma-Aldrich. Todos esses reagentes utilizados são de grau analítico e utilizados como recebido. Foram utilizados também ácido clorídrico (Quemis) e ácido tricloroacético (Synth).

TABELA 3.1 – Composição química da matéria prima montmorilonita determinada por espectroscopia de fluorescência de raios X (SGS GEOSOL LABORATÓRIOS LTDA).

Componente	% component
SiO <sub>2</sub>	57,50
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18,30
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,23
CaO	0,71
MgO	2,62
Na <sub>2</sub> O	2,49
Traço	1,89
Perda por ignição	7,18

## **3.2 Procedimentos**

### **3.2.1 Síntese do hidrogel de poliacrilamida**

O hidrogel de poliacrilamida, denominado aqui de HG, utilizado na preparação de parte dos compósitos foi sintetizado baseado na metodologia proposta por Aouada et al. (2011). O HG foi obtido por meio da polimerização química do monômero de Aam em suspensão aquosa de MMT. Nesse caso, a MMT (a mesma utilizada na preparação dos compósitos) foi utilizada como modificante do HG com o objetivo de aumentar a homogeneidade desse polímero junto aos demais componentes durante a preparação dos compósitos.

Após a mistura de 1,12g de Aam em suspensão aquosa contendo MMT (1,171g de MMT em 29,85 mL de água), foi adicionado 0,026g de MBAAm (agente de reticulação) e 0,1 mL de TEMED  $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Após a mistura, foi realizada a desoxigenação por borbulhamento de  $\text{N}_2$  durante 20 minutos. Em seguida foi adicionada solução aquosa de persulfato de sódio (0,025g dissolvidos em 1 mL de água) com o intuito de iniciar a reação de polimerização via radical livre. A mistura foi deixada em repouso por 24 h para gelificação. O HG formado foi deixado em água destilada por 4 dias para remoção de possíveis excessos de reagentes (monômeros, catalisadores e iniciador). A água de lavagem foi trocada a cada 24 h. Após a lavagem, o HG foi seco em estufa a  $35 \text{ }^\circ\text{C}$  por 48 h, moído em moinho de bolas (SERVITHECH, CT 242) e peneirado em peneira granulométrica de 45 mesh (0,35 mm de abertura).

### **3.2.2 Policaprolactona: Teste de compatibilização desse polímero com a montmorilonita**

Antes da preparação dos compósitos, foi realizado um teste de compatibilização entre a policaprolactona (PCL, M. Cassab Comércio e

Indústria Ltda) e a MMT. Isso foi feito misturando-se o PCL e a MMT, na proporção 1:1 em massa, em reômetro de torque (PolyLab Reomix OS4). A mistura foi conduzida a 60 °C com os rotores operando a 60 rpm, por 5 minutos. Vale ressaltar que a temperatura utilizada é suficiente para fundir o polímero em questão. Após a homogeneização a composição foi moída em moinho criogênico (cedido pelo Laboratório de Polímeros do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos) e peneirada em peneira granulométrica de 20 mesh (0,84 mm de abertura). A compatibilização foi verificada por análise de difratometria de raios X (informações sobre o equipamento e rotina de análise descritos do item 3.3.1).

### **3.2.3 Teste de plasticidade utilizando reometria de torque**

O conteúdo ideal de água a ser adicionado para o desenvolvimento de plasticidade, propriedade necessária para permitir o processamento por extrusão, foi determinado por um teste baseado na reometria de torque. Diferentes quantidades percentuais de água foram adicionadas à MMT pura e também às diferentes misturas de MMT e ureia e, em seguida, colocadas na câmara de mistura de forma que a resistência ao cisalhamento (a qual é apresentada em termos de torque) pudesse ser medida em função do tempo de mistura. O teste foi realizado usando um misturador de câmara interna Rheomix OS acoplada a um reômetro de torque System 90 da Haake equipado com rotores tipo *roller*, com uma unidade de base PolyLab Rheodrive 4. A massa total dentro da câmara de mistura foi mantida constante em 70g para todas as composições. As formulações foram processadas a 35 °C, com os rotores operando a 60 rpm durante cerca de 5 minutos. Os perfis das curvas de torque foram registrados durante o processamento usando o software Polysoft OS. Em seguida, foram construídas curvas de torque estável *versus* porcentagem de água

para cada material, a partir das quais foi determinada a quantidade de água a ser adicionada para se obter o ponto ideal de plasticidade das misturas.

### **3.2.4 Preparação dos compósitos**

Foram sintetizados três grupos de compósitos: um primeiro grupo de materiais preparados somente com MMT e ureia em diferentes relações mássicas, e dois outros grupos preparados adicionando os polímeros HG e PCL à mistura 1:4 de MMT e ureia, em diferentes relações mássicas.

Para a obtenção dos compósitos inicialmente fez-se a pré-mistura em reômetro de torque (PolyLab Reomix OS4) da composição argilomineral, ureia e água, podendo a proporção em massa variar entre 1:1, 1:2 e 1:4 de MMT e ureia. Já a quantidade de água a ser adicionada foi estabelecida em relação à massa total de materiais secos, sendo de 8%, a qual foi estabelecida com base no teste de plasticidade descrito no item 3.2.3. Em seguida à pré-mistura, a massa de baixa coesão obtida foi extrudada em extrusora dupla rosca (Coperion Werner and Pfeleiderer) a 120 rpm e aproximadamente 40 °C. Optou-se por utilizar a extrusão como método de conformação, pois o cisalhamento envolvido promove a esfoliação do argilomineral necessária para possibilitar e aumentar a incorporação do nutriente, além de dar ao produto geometria apropriada para a aplicação agrônômica. Os materiais obtidos nesta etapa apresentam formato cilíndrico (diâmetro controlado pela matriz utilizada - 3 mm), e, em seguida, foram secos em temperatura ambiente. Os compósitos preparados somente com MMT e ureia foram assim denominados: MMT/Ur 1:1, MMT/Ur 1:2 e MMT/Ur 1:4.

Para estudo da importância da compatibilização entre a matriz ureia com a MMT, foi proposta a modificação desses materiais utilizando polímeros, sendo escolhido para tal um polímero fortemente hidrofílico (hidrogel de

poliacrilamida - HG), portanto compatível com o caráter também hidrofílico de ambos os materiais (MMT e ureia); e um polímero hidrofóbico (poli-caprolactona - PCL), compatível com a ureia, porém pouco compatível com o argilomineral. A estrutura química de cada um desses polímeros é mostrada na Figura 3.1.

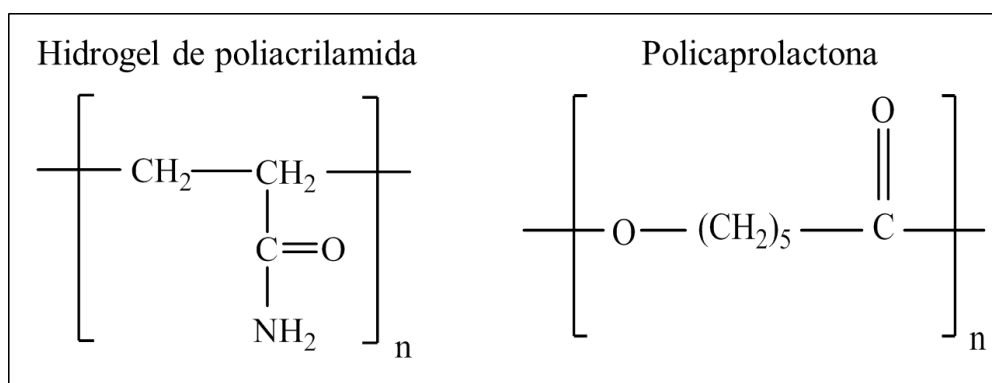


FIGURA 3.1 – Estruturas químicas dos polímeros HG e PCL.

O procedimento de preparação utilizado foi o mesmo descrito anteriormente, porém adicionando, já na etapa de pré-mistura, os diferentes percentuais mássicos dos polímeros, HG e PCL. Para a preparação desses compósitos partiu-se da relação mássica 1:4 de MMT e ureia, fundamentado nos resultados obtidos na primeira etapa desse estudo e principalmente no alto carregamento de ureia. As proporções em massa de polímero testadas foram 1, 2 e 4%, calculadas em relação à massa total de argilomineral e ureia. Esses compósitos foram assim denominados: HG 1%, HG 2%, e HG 4% aqueles que contêm HG; e PCL 1%, PCL 2% e PCL 4% aqueles que contêm PCL. Uma imagem do compósito PCL 1% é apresentada na Figura 3.2, ressaltando que todos os compósitos são visivelmente iguais.





FIGURA 3.2 – Compósito PCL 1%: (a) como obtido e (b) granulado.

### 3.3 Caracterizações

#### 3.3.1 Difratometria de raios X (DRX)

Os difratogramas de raios X dos compósitos foram obtidos por um difratômetro SHIMADZU XRD 6000. A intensidade relativa foi registrada em uma faixa de dispersão ( $2\theta$ ) de 3 a  $40^\circ$ , utilizando radiação Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 0,1546$  nm). A velocidade de escaneamento foi de  $1^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ , a voltagem e correntes dos tubos de raios X foram de 30 kV e 30 mA, respectivamente.

A distância interplanar “d” da MMT e da mesma presente nos compósitos foi calculada conforme a posição dos picos por meio da equação de Bragg (Equação 3.1):

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (3.1)$$

Em que “n” (= 1) é a ordem de reflexão e “ $\theta$ ” é o ângulo de difração. Uma descrição detalhada sobre essa técnica pode ser encontrada no livro *Elements of X-Ray Diffraction* (CULLITY & STOCK, 2001).

### **3.3.2 Análise termogravimétrica**

As análises termogravimétricas dos compósitos e seus materiais precursores foram realizadas em equipamento TGA Q-500 (TA Instruments, USA). As amostras foram aquecidas da temperatura ambiente até 600 °C, a uma taxa de 10 °C·min<sup>-1</sup>, sob fluxo de ar. Informações mais aprofundadas sobre essa técnica e também sobre suas aplicações podem ser encontradas no livro *Thermal methods of analysis: principles, applications and problems* (HAINES, 1995).

### **3.3.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectrometria de energia dispersiva de raios X (EDX)**

A morfologia e a concentração elementar foram analisadas utilizando um microscópio eletrônico de varredura (JEOL Microscope - model JSM 6510) equipado com sistema de análise de energia dispersiva de raios X (Thermo Scientific NSS). As amostras foram dispersas sobre fita de carbono colada sobre um disco de superfície metálica (*stub*), revestidas com ouro em uma câmara de evaporação (Leica EM SCD 050) e analisadas. Para os compósitos, a superfície analisada foi a superfície de fratura, obtida pela quebra manual dos grânulos. Mais informações sobre esta técnica podem ser encontradas no livro “Princípios de Análise Instrumental” (SKOOG, HOLLER & NIEMAN, 2002).

### **3.3.4 Microtomografia computadorizada de raios X**

A microtomografia computadorizada de raios X (Micro TC) é uma técnica que permite a obtenção de imagens de alta resolução (na escala micrométrica) de seções transversais de um objeto, de forma não destrutiva. O princípio de funcionamento do microtomógrafo de raios X baseia-se na propriedade dos materiais absorverem esta radiação de forma diferenciada

dependendo de sua composição química e densidade. A Micro TC divide virtualmente o objeto de estudo em fatias (tomos) nas quais são mapeados parâmetros físicos como a densidade e a porosidade de cada região interna do objeto que são apresentadas na forma de imagens bidimensionais que podem ser compostas de modo a se obter objetos virtuais 3D, por meio de algoritmos computacionais. (LASSO, VAZ, & NAIME, 2008). Mais informações sobre essa técnica podem ser encontradas no livro *Microcomputed tomography: Methodology and applications* (STOCK, 2008).

Para esta análise, um *pellet* de cada compósito foi colocado em um suporte de aço rotativo e analisado utilizando um microtomógrafo (modelo 1172, SkyScan). No processo de aquisição das imagens foram adotados os seguintes parâmetros: sem filtro, resolução espacial (tamanho do *voxel*) de 2 $\mu$ m, passo de rotação de 0,3°, rotação de 180° e 6 quadros (*frames*) para processo de média (*averaging*). O processo de reconstrução das imagens dos cortes tomográficos foi realizado por meio do *software* NRecon da SkyScan no qual foram adotados os seguintes parâmetros: *smoothing*: 5; *ring artifact correction*: 5 e *beam hardening correction*: 60%.

### **3.3.5 Teste de resistência à compressão simples e à compressão diametral**

A resistência mecânica de materiais cerâmicos, principalmente quando não submetidos à etapa de sinterização, é significativamente baixa – o que dificulta a execução de testes de avaliação de propriedades mecânicas. A princípio, a resistência mecânica de um *pellet* como os produzidos neste trabalho pode ser aferida por um teste de compressão simples, no qual o material é comprimido até a falência estrutural – que ocorre normalmente pelo desenvolvimento de tensões de cisalhamento internas. Este teste, apesar de simples, é capaz de comparar diferentes materiais, porém, apresenta um

inconveniente, que é negligenciar a resistência à tração do produto. Solicitações mecânicas por tração são bastante comuns e críticas para materiais cerâmicos. Assim, pode-se avaliar indiretamente a resistência mecânica à tração por um teste de compressão diametral, na qual a aplicação de carga se dá na lateral de um corpo de prova cilíndrico. No ensaio de compressão diametral para determinação indireta da resistência à tração, a aplicação de duas forças de compressão concentradas e diametralmente opostas em um cilindro gera, ao longo do diâmetro solicitado, tensões de tração uniformes perpendiculares a este diâmetro (FALCÃO & SOARES, 2002). A Figura 3.3 mostra esquematicamente a diferença entre os testes citados.

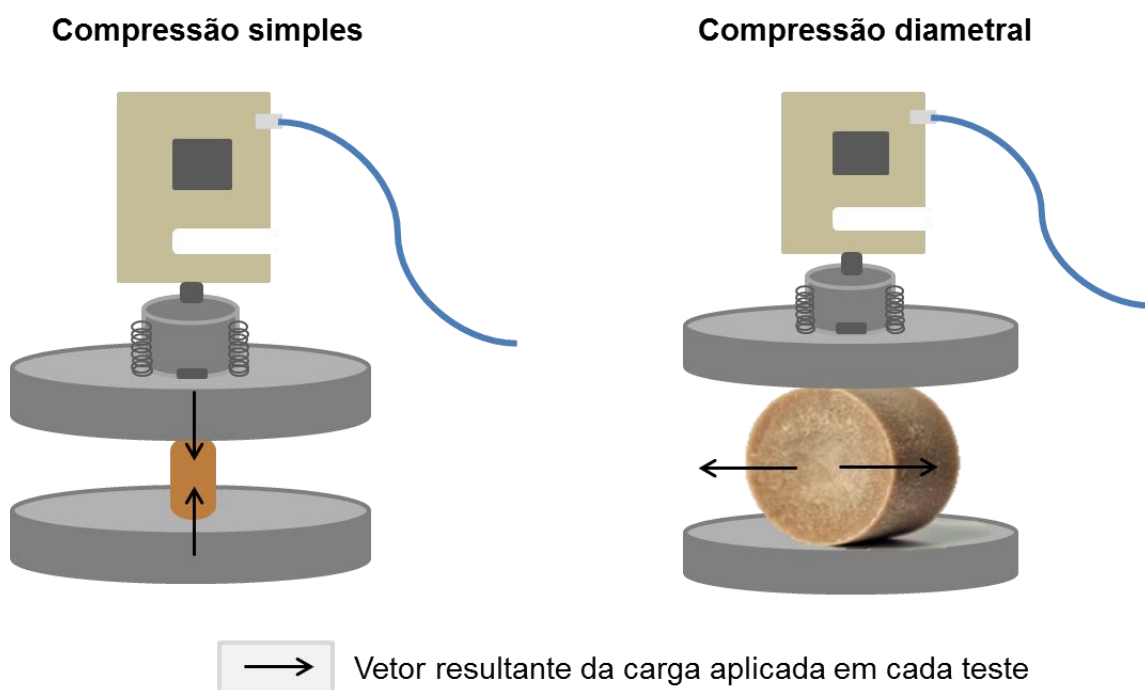


FIGURA 3.3 – Esquema ilustrativo que mostra a diferença entre os testes de resistência à compressão simples e à compressão diametral. Na compressão simples foi utilizado o *pellet* com longo eixo na vertical, sendo que os vetores resultantes da carga gerada estão na direção vertical, ambos no sentido do centro da amostra. Na compressão diametral o longo eixo da pastilha utilizada para este teste é colocado na horizontal e os vetores resultantes da tração estão na direção horizontal, com sentido contrário ao centro da amostra.

Para realização do teste de compressão simples foi utilizada uma máquina de ensaios mecânicos (EMIC/DL - 3000) para aplicar compressão às amostras, a uma taxa de carregamento constante de  $10 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$  até uma deformação máxima de cerca de 70% ou até o limite máximo da célula de carga. Durante o carregamento, o deslocamento e a força aplicada foram registrados digitalmente na unidade de controle. Os testes foram realizados à temperatura ambiente e os resultados foram obtidos a partir de uma média de 15 amostras. Para este ensaio a ureia comercial em grânulos foi utilizada como referência e os *pellets* obtidos do processo de extrusão como corpos de prova. São obtidas curvas representativas de tensão à compressão simples ( $\sigma$  em MPa) *versus* deformação, sendo a tensão calculada pela Equação 3.2:

$$\sigma = \frac{4F}{\pi d^2} \quad (3.2)$$

Em que  $F$  é a carga de ruptura em N,  $d$  o diâmetro, ambos em milímetro. Foram obtidos também valores de módulo de elasticidade ( $E$ ) através da inclinação da fase elástica (linear) das curvas de tensão por deformação. E no limite máximo também da fase linear foi extraído o valor de tensão de compressão para cada material.

Diferentemente do teste de resistência à compressão simples, para o qual os *pellets* foram utilizados como corpos de prova, para o teste de resistência à compressão diametral foram confeccionados corpos de prova cilíndricos de maiores dimensões. Este experimento foi baseado na norma proposta pelo Departamento Nacional de Infraestrutura e Transporte - 136/2010 (DNIT, 2010). As mesmas formulações utilizadas na preparação dos compósitos (MMT, ureia e polímero) foram pesadas e misturadas em reômetro (PolyLab Reomix OS4). Após a mistura, as massas obtidas foram divididas em partes de 5g, e cada uma

dessas partes foi moldada em dimensões cilíndricas de aproximadamente 20 por 10 mm com o auxílio de um molde e uma prensa hidráulica (Oxi-Maq, 50t). Os testes foram conduzidos também a uma taxa de carregamento constante de  $10 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$  até que a deformação máxima de 70% fosse atingida. A célula de carga utilizada foi de 30 KN e a máquina a já citada anteriormente. Os testes foram realizados à temperatura ambiente e os valores de carga foram registados digitalmente na unidade de controle. Os resultados foram obtidos a partir da média de 18 corpos de prova de cada composição. São obtidas curvas representativas de tensão de ruptura à compressão diametral ( $\sigma_F$  em MPa) *versus* deformação, sendo a tensão calculada pela Equação 3.3:

$$\sigma_F = \frac{2F}{100\pi DH} \quad (3.3)$$

Em que F é a carga de ruptura em N, D o diâmetro e H a altura do corpo de prova, ambos em centímetro. Foram obtidos valores de módulo de elasticidade (E) através da inclinação da fase elástica (linear) das curvas de tensão por deformação. No limite máximo também da fase linear foi extraído o valor de tensão máxima de ruptura à compressão diametral para cada material.

### 3.4 Teste de liberação de ureia em meio aquoso

A liberação da ureia presente nos compósitos foi avaliada por meio de um teste cinético em meio aquoso, adaptado do proposto por Fu et al. (2011) utilizado para a avaliação da liberação lenta de medicamentos. Dessa forma, foi montado um aparato onde massas conhecidas dos compósitos foram colocadas em béqueres imersos em meio aquoso sob agitação externa ao béquer. A forma de agitação proposta foi para garantir que o teor do componente ativo medido no

meio líquido fosse correspondente à difusão para o meio e não à ação mecânica do agitador. Um desenho esquemático do experimento é mostrado na Figura 3.4.

Os experimentos foram realizados em pH neutro, à temperatura ambiente e em triplicata. Alíquotas foram coletadas em diferentes intervalos de tempo, até o limite de 120 h. Vale ressaltar que o teor de componente ativo adicionado em cada experimento foi o mesmo, ou seja, os valores de massa pesados foram calculados de modo que cada experimento tivesse a mesma quantidade de ureia. Concomitantemente, também foi realizado um teste com ureia pura como experimento controle. A determinação da concentração do nitrogênio em solução foi feita por análise em espectrofotômetro de UV-visível (SHIMADZU - modelo UV-1601 PC), segundo metodologia adaptada da proposta por With, D. Petersen & K. Petersen (1961). A metodologia consiste em preparar o reagente de Ehrlich (solução de 4-dimetilaminobenzaldeído  $0,36 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  em  $\text{HCl } 2,4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) e uma solução 10% de ácido tricloroacético. Para realização da leitura no espectrofotômetro de UV-visível ( $\lambda = 435 \text{ nm}$ ) adicionou-se 1 mL da amostra a ser analisada (alíquotas retiradas em diferentes intervalos de tempo) com 4 mL da solução ácida e 1 mL do reagente de Ehrlich. Dessa forma, curvas de concentração de nitrogênio em solução *versus* tempo de liberação foram obtidas.

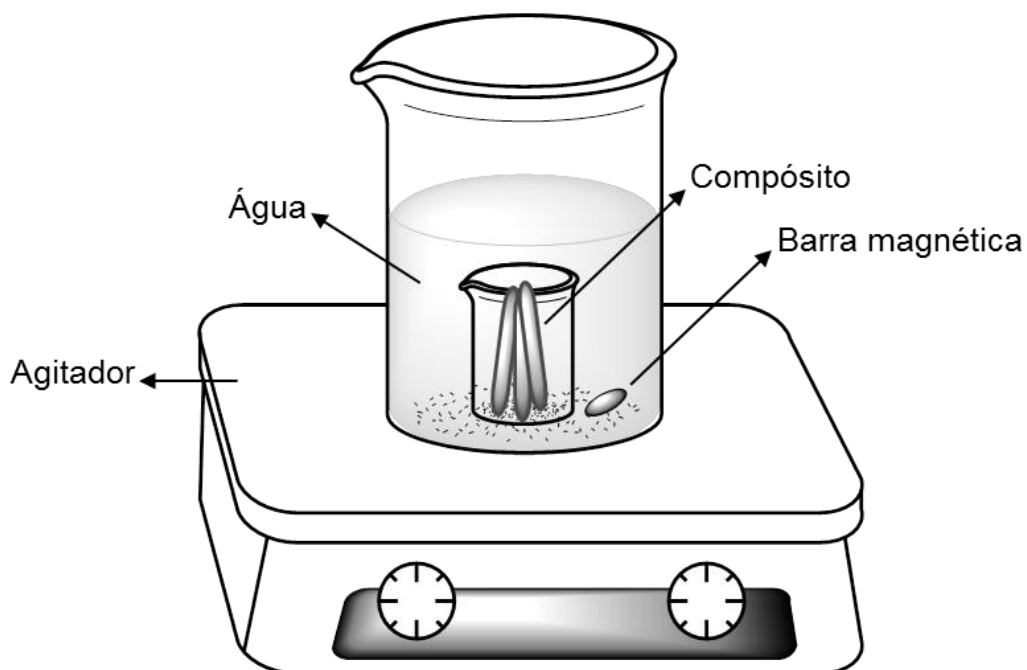


FIGURA 3.4 – Desenho esquemático do experimento de liberação de ureia em meio aquoso utilizando um béquer como meio protetor dos materiais testados.

Para investigar a melhor forma de testar os compósitos com relação à liberação da ureia em meio aquoso, foi realizado um segundo teste, o qual se difere do proposto anteriormente somente no que se diz respeito ao meio utilizado para proteger os materiais. Neste caso, o béquer pequeno central que continha os compósitos foi substituído por uma membrana de diálise (Sigma-Aldrich) permeável à água e também à ureia, como mostrado na Figura 3.5. Os demais pontos do experimento, como rotina para retirada de alíquotas e determinação da ureia liberada, foram os mesmos aplicados ao teste anterior.



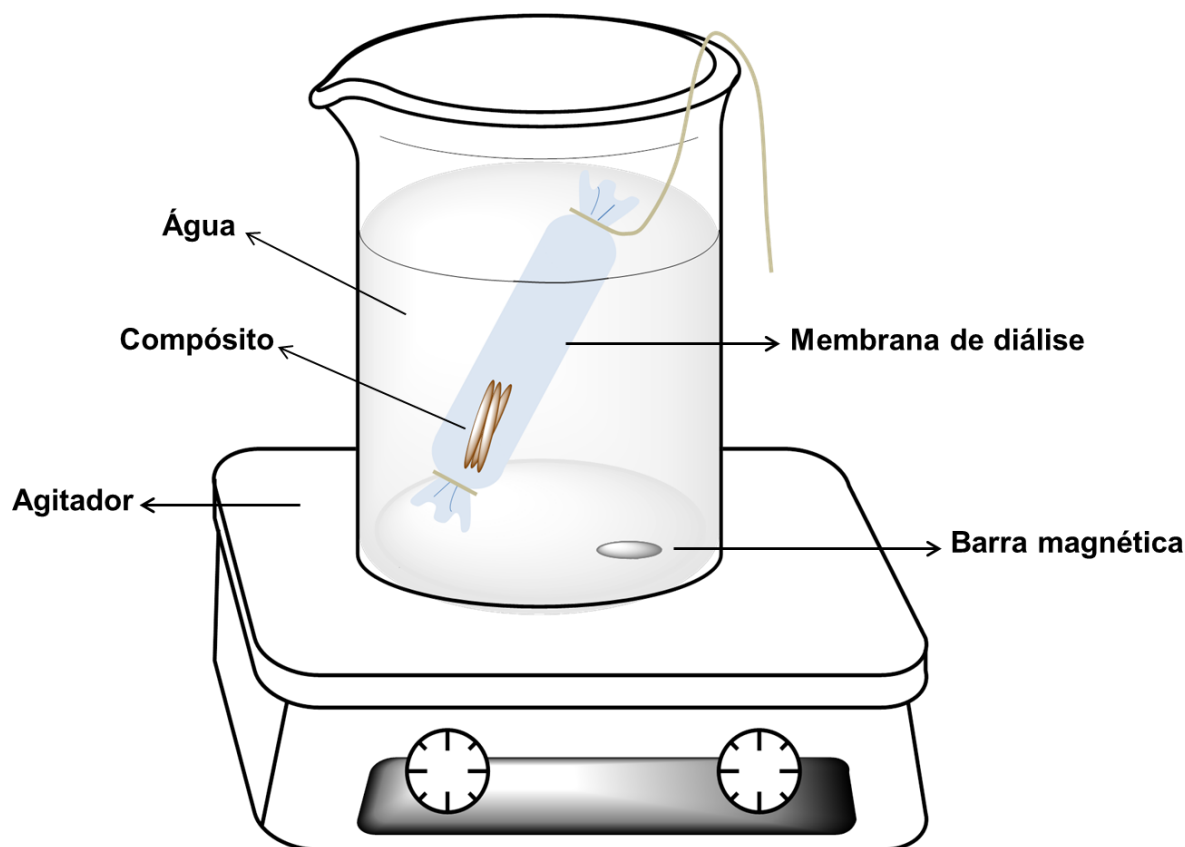


FIGURA 3.5 – Desenho esquemático do experimento de liberação de ureia em meio aquoso utilizando membrana de diálise como meio protetor dos materiais testados.

### 3.5 Determinação da emissão de óxido nitroso ( $N_2O$ ) em experimento de campo

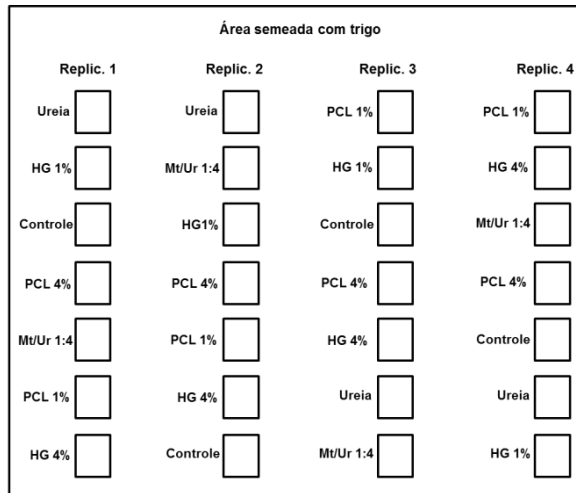
O estudo foi realizado na borda ocidental da Planície Costeira do Atlântico no Agricultural Research Service (Beltsville Agricultural Research Center - USDA) em Beltsville, MD, EUA. O procedimento experimental adotado foi baseado no trabalho de Parkin & Venterea (2010) e foi conduzido entre o final do mês de outubro do ano de 2012 e o início do mês de fevereiro do ano de 2013. Para este experimento foram testados somente a ureia pura e os compósitos MMT/Ur 1:4, HG 1% e 4%, PCL 1% e 4%.

Logo após o plantio do trigo, 28 âncoras,  $0,206 \text{ m}^2$  cada ( $0,635 \text{ m} \times 0,325 \text{ m}$ ), foram instaladas no solo, em linhas, divididas em 4 conjuntos (4

replicatas). Sensores do tipo EC-5 (Decagon Devices) foram instalados a uma profundidade de 10 cm da superfície do solo e lateralmente às bases de cada câmara para monitorar o teor de umidade do solo ao longo do experimento.

Inicialmente os compósitos foram passados em um *mixer* com o objetivo de obter menores grânulos, com tamanho semelhante ao grânulo da ureia comercial utilizada. O tamanho dos grânulos foi determinado por duas peneiras, de 8 (2,38 mm de abertura) e 10 mesh (2,00 mm de abertura), sendo utilizado o material retido na peneira de 10 mesh. A quantidade de compósitos aplicada ao solo foi calculada baseada na quantidade de nitrogênio (oferecido na forma de fertilizante) recomendada para o plantio de trigo ( $100 \text{ kg}_N \cdot \text{ha}^{-1}$ ), na área da câmara de coleta instalada no solo e na porcentagem de nitrogênio presente em cada material fertilizante utilizado, determinada previamente por análise elementar (CHN).

Para aplicação dos materiais fertilizantes, foi aberto um sulco de aproximadamente 10 cm de largura e 2 cm de profundidade no solo no centro de cada câmara, de uma extremidade a outra. No sulco foram espalhados os compostos fertilizantes e então recobertos com o solo revolvido. As amostras foram distribuídas aleatoriamente em cada câmara de cada linha de replicata. A Figura 3.6 apresenta um esquema de como as câmaras e os compósitos foram distribuídos no solo semeado com trigo, e uma imagem real da área experimental.



(a)

(b)

FIGURA 3.6 – (a) Desenho esquemático indicando a disposição das câmaras e dos compósitos no solo semeado com trigo durante a realização do experimento de determinação do fluxo de emissão de  $N_2O$ ; (b) imagem da área experimental após a instalação das câmaras e aplicação dos compósitos. Nesta imagem aparecem 4 linhas com 14 câmaras paralelas cada, porém somente uma linha de cada conjunto se refere ao experimento de emissão, a segunda é referente a outro experimento que ocorreu paralelamente.

Após a instalação das câmaras e aplicação dos compósitos fertilizantes, iniciou-se a amostragem de gás. Esse procedimento foi realizado em intervalos de dias, determinados especialmente pelo índice pluviométrico, quando este era superior a 10 mm, e durante o período da tarde (entre 12 e 15h). Para cada conjunto de sete câmaras (cada linha de replicata) seguiu-se o seguinte procedimento de coleta:

1. Eram separadas as tampas das câmaras, frascos (15 mL) e seringas para cada câmara;
2. Medidores de temperatura eram colocados na primeira câmara de cada linha de replicata para determinação da temperatura do ar dentro da câmara antes e durante a amostragem;
3. Logo após iniciava-se a medição ( $t_0$ ) e a cronometragem. Media-se a temperatura, colocava-se a tampa na câmara e realizava-se a primeira coleta de

gás no tempo zero. Eram coletados 10 mL de gás inserindo a seringa no septo existente na tampa da câmara e succionando o ar. Em seguida o ar coletado era injetado em frasco apropriado pré-evacuado (Figura 3.7);

4. O mesmo procedimento foi repetido para todas as câmaras em intervalos de 1 minuto até que todas as câmaras fossem amostradas para um tempo de 21 minutos. Isso significa que durante cada amostragem de gás, quatro amostras (com diferença de 7 minutos entre elas) foram retiradas de cada câmara, de modo que a diferença de concentração de N<sub>2</sub>O entre cada tempo pudesse ser usada para estimar a taxa de emissão de N<sub>2</sub>O por unidade de área de terreno;

5. Após a última coleta de amostra de gás, destampava-se a câmara onde foi colocado o medidor de temperatura e anotava-se a temperatura no interior da câmara.

6. Após a coleta, as amostras eram armazenadas para posterior análise por cromatografia gasosa.

A concentração de N<sub>2</sub>O em cada amostra de gás coletada foi determinada por cromatografia gasosa. A análise cromatográfica foi conduzida utilizando um cromatógrafo a gás VARIAN 450, equipado com detector de captura de elétrons (temperatura 300 °C), injetor do tipo *split/splitless* (temperatura 120 °C) e coluna capilar de sílica fundida Porapak QS. Foi utilizado N<sub>2</sub> como gás de arraste e CH<sub>4</sub>/Ar como gás auxiliar, ambos com vazão de 30 mL·min<sup>-1</sup>. O volume de injeção foi de 5 mL. Ao final, como resultado, a partir dos devidos cálculos e conversões, foi determinada a quantidade de N<sub>2</sub>O emitida em cada dia amostrado, e então construídas curvas de emissão de N<sub>2</sub>O (g·ha<sup>-1</sup>·d<sup>-1</sup>) *versus* tempo.

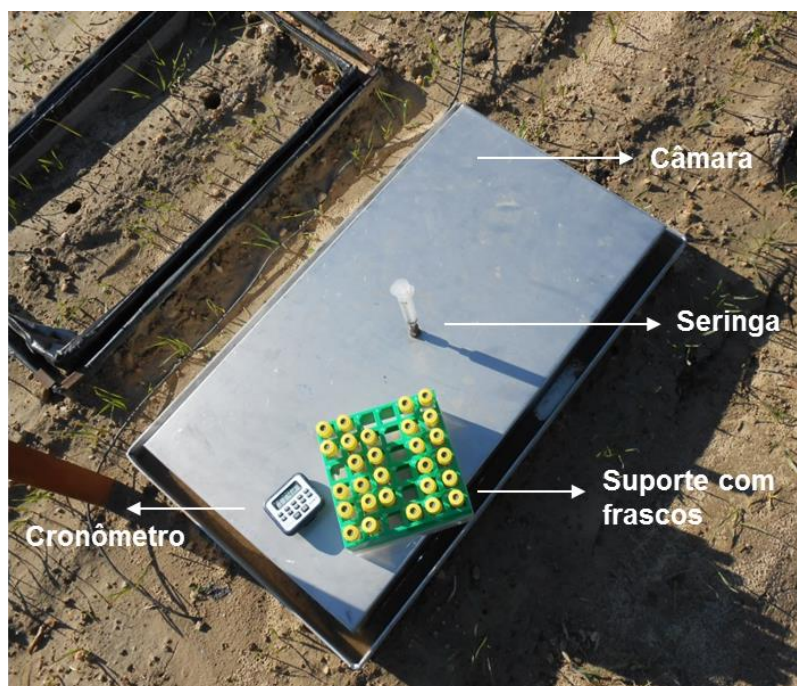


FIGURA 3.7 – Imagem da câmara e dos materiais utilizados durante a amostragem de gás: câmara para aprisionamento do ar; cronômetro para controle do tempo; seringa para sucção do ar; frascos para armazenamento das amostras de gás coletadas.

### 3.6 Determinação de nitrogênio orgânico mineralizado em solo incubado

As incubações aeróbias foram conduzidas para investigar a transformação do nitrogênio orgânico presente na forma de ureia nas formas inorgânicas  $\text{NH}_4^+$  e  $\text{NO}_3^-$ . O experimento realizado para este fim foi baseado no trabalho de Spargo et al. (2011).

Os testes foram realizados utilizando três diferentes solos, identificados como 1, 2 e 3. Esses solos foram coletados no campo experimental do Agricultural Research Service (Beltsville Agricultural Research Center - USDA) em Beltsville, MD, EUA. A coleta foi realizada em microparcels a 20 cm a partir da superfície, em seguida peneirados em uma peneira de 5 mm e mantidos à temperatura ambiente durante 1 semana para secagem. Os solos peneirados foram subamostrados para determinação do teor de umidade na

capacidade de campo utilizando o método proposto por Elliott et al. (1994). Isso foi feito por meio da pesagem de 50g de solo seco, peneirado em peneira de 2 mesh (abertura de 2 mm); esse solo foi colocado em uma proveta graduada de 50 mL para uma densidade de  $1 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ ; adicionou-se água suficiente para molhar o solo até a metade do volume da proveta, a qual então foi lacrada e deixada em repouso por 24 h; após esse período o solo úmido foi retirado e o conteúdo volumétrico de umidade foi então determinado.

De modo a permitir a amostragem destrutiva durante a incubação, sete subamostras (50g) de solo de cada campo foram microparceladas e colocados em frascos de vidro de 237 mL. Em seguida foram adicionados os materiais fertilizantes (ureia pura; MMT/Ur 1:4; HG 1%, 2% e 4%; PCL 1%, 2% e 4%) e umedecidos à capacidade de campo. A quantidade de material fertilizante colocada em cada frasco foi baseada na recomendação de nitrogênio para o plantio de trigo,  $100 \text{ kg}_N\cdot\text{ha}^{-1}$ , mesma utilizada no experimento de emissão de  $\text{N}_2\text{O}$ . Os frascos foram cobertos com tampas com um orifício de 1 cm no centro. Um pequeno pedaço de filme parafínico (POLYFILM) foi colocado sobre o orifício para limitar a perda de água, mas permitir a troca gasosa durante a incubação. Os recipientes foram incubados aleatoriamente no escuro, durante até 105 dias a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . A umidade do solo foi mantida ao longo da incubação pela adição semanal de água após a pesagem dos frascos. Os experimentos foram realizados em triplicatas.

O nitrogênio inorgânico foi extraído adicionando 50 mL de solução  $\text{KCl } 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  a 5g de amostra de solo, deixados sob agitação por 1 h e em seguida filtrados a vácuo. Os extratos de  $\text{KCl}$  foram congelados até serem analisados colorimetricamente para  $\text{NH}_4^+$  e  $\text{NO}_3^-$  utilizando um analisador de fluxo contínuo TECHINICON AutoAnalyzer II.

## **4. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

Inicialmente foram estudados os comportamentos de plasticidade e compatibilização dos materiais selecionados, a fim de definir as melhores condições experimentais para preparação dos compósitos desejados.

### **4.1 Teste de plasticidade utilizando reometria de torque**

Plasticidade, principalmente em sistemas de argilominerais, é definida como a propriedade de um material que permite que ele seja deformado repetidamente sem ruptura, quando submetido a uma força suficiente para provocar a deformação e que lhe permite manter a sua forma depois que a força exercida é retirada (CALLISTER Jr., 2008; SOUSA SANTOS, 1975a). A argila torna-se plástica, propriedade necessária para a execução do processo de extrusão, quando ela contém uma quantidade mínima de água para desenvolver as forças de capilaridade entre as partículas individuais da mistura. A água funciona como um lubrificante que permite com que as placas (ou lamelas) do argilomineral deslizem umas sobre as outras, permitindo a sua moldagem (RIBEIRO, FERREIRA & LABRINCHA, 2005; ANDRADE, AL-QURESHI & HOTZA, 2011). Dessa forma, fez-se necessário a determinação prévia do teor de água ideal a ser utilizado na preparação dos compósitos, além de permitir a obtenção de materiais com baixos teores de umidade. Este procedimento facilita o processamento final, dispensando etapas subsequentes de secagem. Os resultados obtidos deste teste são apresentados na Figura 4.1.

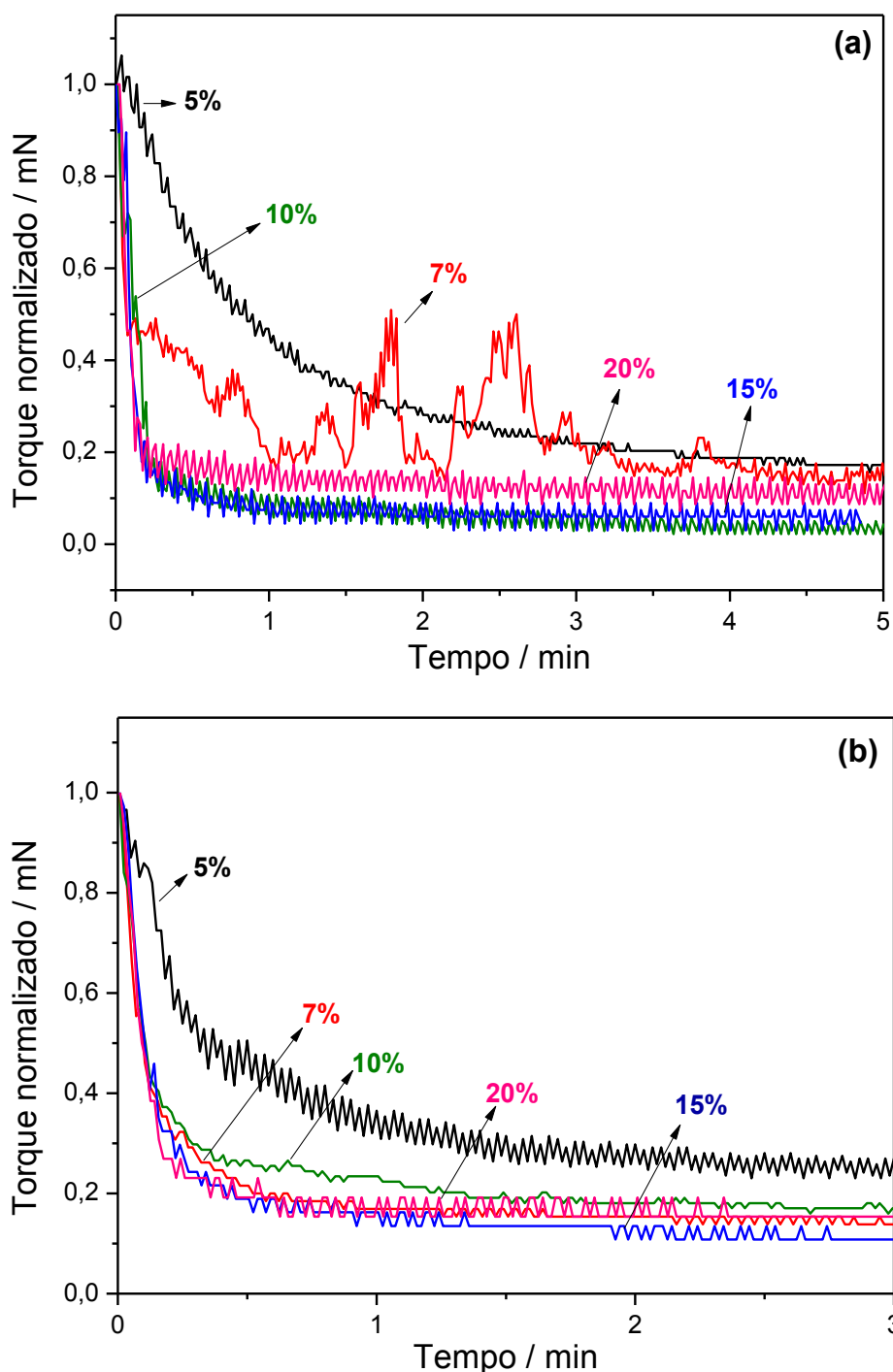


FIGURA 4.1 – Curvas de torque *versus* tempo: (a) MMT pura e (b) MMT/Ur 1:1, ambos variando a relação porcentual em massa de água adicionado para a mistura.

Observa-se, pelo torque final para cada condição, que para MMT pura (Figura 4.1a) o torque estável foi alcançado para as misturas com 10% de umidade, enquanto que na umidade de 7% o sistema apresentou comportamento



instável, característico do mínimo de água necessário para o desenvolvimento de plasticidade (PILEGGI & PANDOLFELLI, 2001; PILEGGI et al., 2000). Por outro lado, a mistura de 1:1 de MMT e ureia (Figura 4.1b) revela um comportamento estável e plástico com 7% de água, indicando o efeito plastificante da ureia. Para maiores proporções (1:2 e 1:4) a plasticidade foi observada mesmo para misturas com 5% de umidade (não mostrado aqui). Esta plasticidade induzida pela presença da ureia é uma indicação da intercalação da mesma nos espaços interlamelares do argilomineral. Dessa forma, propõe-se que a intercalação da ureia altera o sistema "argila + água", pois as forças de interação ou ligação entre as partículas são alteradas (SOUSA SANTOS, 1975a), alterando o torque necessário para o cisalhamento, e como consequência, a viscosidade da mistura. Uma vez que o torque estável foi observado para valores de umidade abaixo de 8% para a mistura de 1:1, este valor foi arbitrariamente assumido para a produção dos compósitos.

## **4.2 Teste de compatibilização da policaprolactona com a montmorilonita**

A compatibilização entre o argilomineral e o polímero foi avaliada por difração de raios X, de forma a identificar mudanças na estrutura lamelar da MMT. Analisando os difratogramas obtidos (Figura 4.2), observa-se que não houve deslocamento do pico  $d_{001}$ , referente ao plano basal do argilomineral, mantendo-se na posição  $2\theta = 6,7^\circ$ , porém houve significativa redução de intensidade relativa quando comparada ao pico  $d_{101}$ , a  $2\theta = 26,6^\circ$ . Isso significa que a MMT manteve uma estrutura tactóide após a mistura com o PCL, não havendo intercalação e nem esfoliação total. A não modificação da estrutura do argilomineral sugere baixa afinidade entre os dois materiais. Esperar-se-ia, caso houvesse algum tipo de interação, o aumento do espaçamento interlamelar ou até mesmo a esfoliação da MMT com a fusão do polímero durante a mistura em

reômetro nas condições propostas (KIM & PALOMINO, 2011; FORNES & PAUL, 2003).

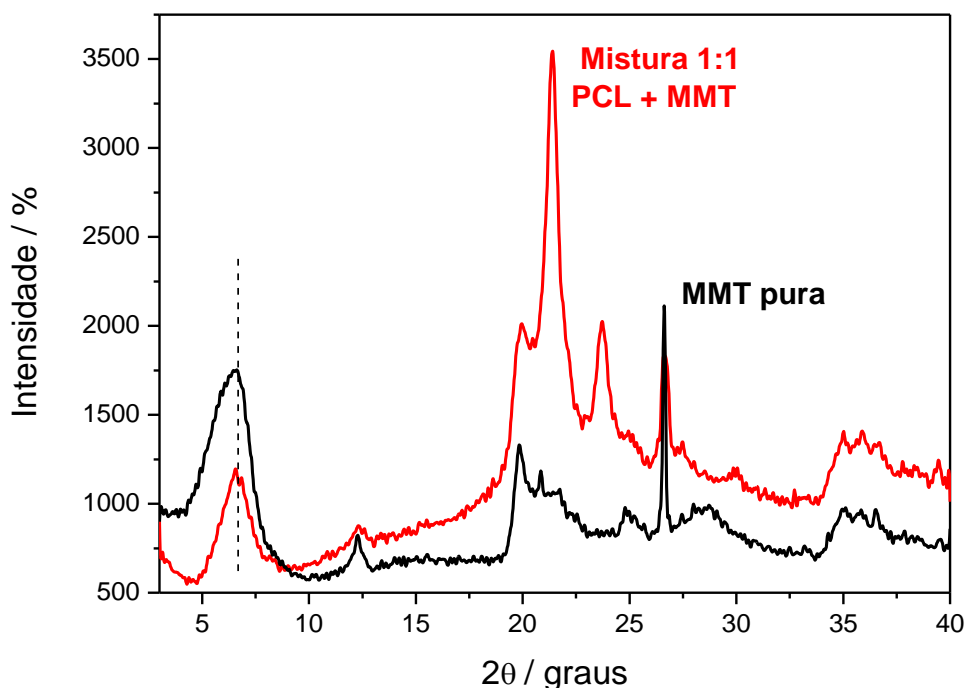


FIGURA 4.2 – Difratogramas de raios X da MMT pura e da mistura com PCL na relação mássica de 1:1.

### 4.3 Resultados obtidos para os grupos de nanocompósitos – MMT/ureia e MMT/ureia + polímero

Para melhor organização e compreensão, a apresentação dos resultados obtidos deste estudo foi dividida em duas partes. A primeira parte, item 4.3.1, apresenta os resultados de caracterização e testes obtidos para os compósitos produzidos somente com MMT e ureia em diferentes proporções mássicas. Já a segunda parte, item 4.3.2, apresenta os resultados de caracterização e testes obtidos dos compósitos produzidos na presença dos polímeros HG e PCL.

### 4.3.1 Nanocompósitos preparados com montmorilonita e ureia em diferentes relações mássicas

#### 4.3.1.1 Caracterizações

Como mencionado na parte introdutória, a MMT é um argilomineral lamelar, ou seja, formado por camadas (lamelas) sobrepostas, podendo sofrer esfoliação. Dessa forma, para monitorar a distância entre essas camadas e, conseqüentemente, a esfoliação e intercalação de ureia no argilomineral após o processamento, os materiais foram analisados por DRX, como mostrado na Figura 4.3.

A distância interlamelar foi monitorada pelo deslocamento do ângulo de difração  $d_{001}$  característico da separação basal da MMT. De acordo com a lei de Bragg, o ângulo de difração “ $\theta$ ” e a distância interplanar “ $d$ ” são inversamente proporcionais, dessa forma uma diminuição no ângulo de difração significa um aumento na distância interplanar. Como mostra a Figura 4.3, a posição do pico referente ao plano cristalográfico  $d_{001}$  ( $2\theta = 6,6^\circ$ ) da MMT presente nos compósitos apresentou uma mudança substancial na sua posição para menores ângulos. Isso refere-se a uma mudança no espaçamento interplanar do argilomineral. A expansão interplanar observada para todas as composições ( $d = 1,93$  nm, independentemente da relação MMT/Ur), com relação à MMT pura ( $d = 1,34$  nm), foi 0,59 nm. Esta expansão confirma a intercalação de ureia nos espaços interlamelares, mesmo comportamento observado por Djouani et al. (2011). No entanto, é importante notar que a ausência de qualquer diferença entre as misturas 1:1 e 1:4 indica que a separação das estruturas lamelares foi máxima na mistura 1:1.

Diante da definição descrita na parte introdutória para nanocompósito (quando a fase dispersa apresenta pelo menos uma dimensão de ordem nanométrica), e do grau de intercalação observado pela DRX (MMT tem

lamelas com espessura de aproximadamente 1 nm), os compósitos preparados puderam ser classificados como nanocompósitos.

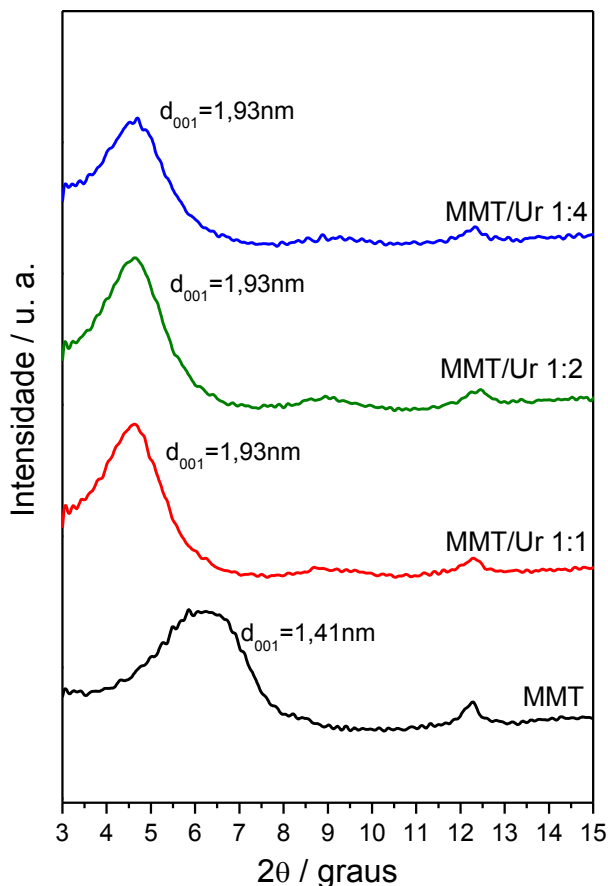


FIGURA 4.3 – Difratoigramas de raios X da MMT pura e dos nanocompósitos MMT/Ur 1:1, MMT/Ur 1:2 e MMT/Ur 1:4.

Para avaliar a estabilidade térmica dos nanocompósitos comparada aos materiais precursores (MMT e ureia) e, conseqüentemente, alguma interação entre eles, foi utilizada a análise termogravimétrica. As curvas termogravimétricas (TG) e suas derivadas (DTG) são mostradas na Figura 4.4 a e b, respectivamente. Dessas curvas são observadas quatro fases mais significativas de decomposição para ureia pura, que inicia-se antes do ponto de fusão (132,5 °C) até a completa oxidação da amostra próximo a 380 °C, o mesmo observado por Chen & Isa (1998). No que se refere à MMT pura, esta

não se decompõe a temperaturas abaixo de 600 °C, e cerca de 94% em peso de resíduos são deixados a esta temperatura. A perda de massa inicial (entre 25 e 150 °C) está relacionada à desidratação de água adsorvida (água não constitucional), água intercalada e água coordenada com cátions trocáveis (água estrutural). A perda de massa superior a 350 °C corresponde à eliminação de grupos hidroxila estruturais e material orgânico (SOUSA SANTOS, 1975a; BAYRAM et al., 2010).

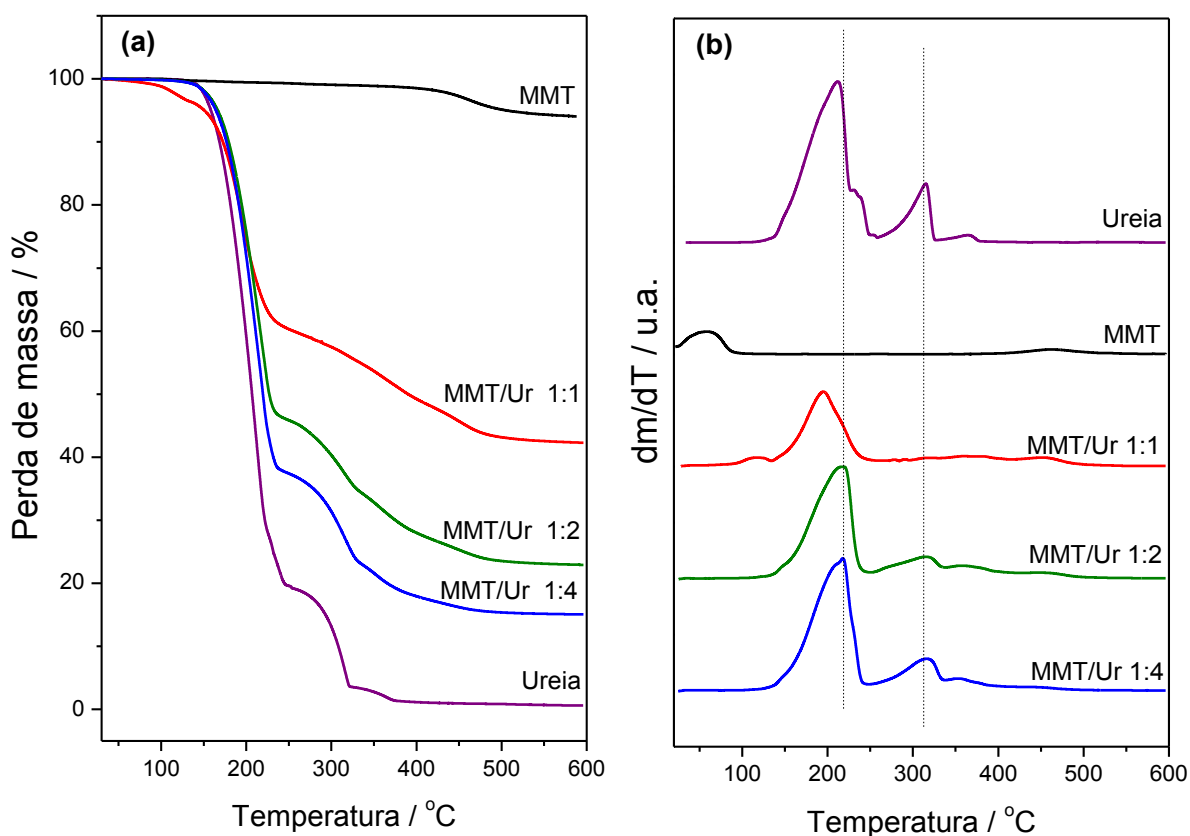


FIGURA 4.4 – Curva termogravimétrica (a) e sua derivada (b) da MMT pura, ureia pura, e dos nanocompósitos MMT/Ur 1:1, MMT/Ur 1:2 e MMT/Ur 1:4.

O comportamento de degradação térmica dos nanocompósitos é quase dominado pela degradação da ureia, mostrando as mesmas temperaturas de degradação nas curvas de DTG (Figura 4.4b), exceto para a mistura 1:1. Nesta condição, que é o compósito com proporção máxima de MMT no que diz

respeito ao teor de ureia em estudo, foi observada uma redução de 17 °C (de 212 para 195 °C) na primeira temperatura de degradação. Essa redução pode indicar que a interação com a MMT reduziu a cristalinidade da ureia, impondo redução à temperatura de fusão. Em teores mais elevados de ureia foi observada a degradação livre da mesma, indicando que parte significativa do material não interage com a MMT. Além disso, é importante notar que, em todos os nanocompósitos, o resíduo final em 600 °C corresponde ao teor de MMT inicialmente adicionado.

Já, para analisar os aspectos morfológicos da ureia pura moída, da MMT, e dos nanocompósitos foi utilizada a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) (Figura 4.5). Fazendo uma análise comparativa entre a micrografia da MMT pura e as micrografias dos nanocompósitos, pode-se observar alterações morfológicas após a formação dos nanocompósitos. Esta modificação, após o processamento, pode estar relacionada com a intercalação de ureia nos espaços interlamelares da MMT, corroborando os dados de DRX. De fato, a estrutura lamelar relacionada à MMT é observada mesmo na condição 1:4, separados por uma grande quantidade de material indefinido, identificado aqui como ureia cristalizada. Em algumas imagens, é possível identificar espaços vazios provavelmente relacionados com o destacamento de cristais de ureia durante a preparação da amostra. Fica evidente que a fração de ureia presente nos nanocompósitos é cristalina, o que suporta a hipótese de uma matriz de ureia com MMT como fase dispersa, de acordo com deslocamento interlamelar observado na análise de DRX (Figura 4.3). É possível observar também mudanças nos cristais de ureia presentes nos nanocompósitos comparados aos cristais do mesmo material puro moído e não processado. Essa mudança relaciona-se a recristalização somente da parte solubilizada do material, já que a quantidade de água adicionada inicialmente não é suficiente para solubilizar toda ureia utilizada na preparação dos nanocompósitos (solubilidade da ureia em água:  $167\text{g}\cdot 100\text{mL}^{-1}$  a 40 °C).

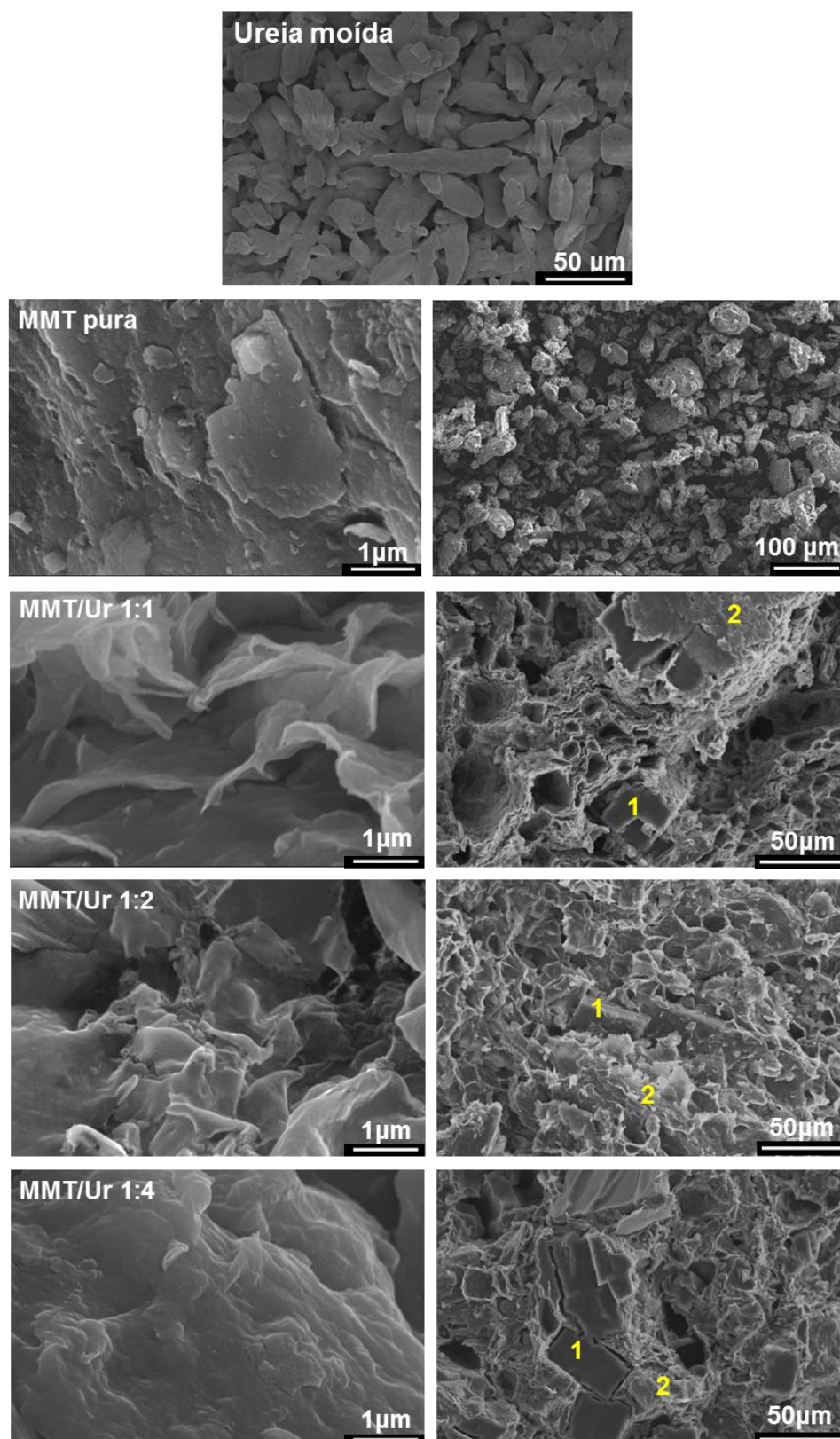


FIGURA 4.5 – Micrografias obtidas por MEV da ureia pura moída, MMT pura, e dos nanocompósitos MMT/Ur 1:1, MMT/Ur 1:2, e MMT/Ur 1:4. Os números 1 e 2 assinalados na micrografias estão relacionados às regiões analisadas por espectroscopia de energia dispersiva de raios X.

A identificação de regiões de ureia e MMT foi realizada por EDX. Os teores de Si, Al, C, N, e O, dados em porcentagem atômica em cada um dos pontos marcados na Figura 4.5, encontram-se resumidos na Tabela 4.1. As regiões identificadas como "1" nas micrografias correspondem aos cristais de ureia dispersos, pois os elementos detectados são predominantemente o N, C e O, isto é, os componentes da ureia. Por outro lado, as regiões identificadas como "2" correspondem à MMT intercalada com ureia, pois quantidades significativas de Si e Al (constituintes da argila) e quantidades menores de nitrogênio foram detectadas.

TABELA 4.1 – Relação de C, N, O, Al, e Si, em % atômica, presente nos nanocompósitos (marcados por números nas micrografias apresentadas na Figura 4.5) medidos por espectroscopia de energia dispersiva de raios X.

<b>MMT/Ur 1:1</b>					
	<b>C</b>	<b>N</b>	<b>O</b>	<b>Al</b>	<b>Si</b>
<b>1</b>	5,2	21,8	14,0	3,9	5,1
<b>2</b>	-----	1,8	35,1	16,5	33,9
<b>MMT /Ur 1:2</b>					
	<b>C</b>	<b>N</b>	<b>O</b>	<b>Al</b>	<b>Si</b>
<b>1</b>	3,7	17,7	16,2	7,0	11,2
<b>2</b>	2,8	*23,6		12,8	28,5
<b>MMT /Ur 1:4</b>					
	<b>C</b>	<b>N</b>	<b>O</b>	<b>Al</b>	<b>Si</b>
<b>1</b>	4,7	21,3	14,3	4,0	6,5
<b>2</b>	0,2	2,4	25,5	12,6	27,3

\* valor correspondente à soma dos sinais do O e N

Por meio dos resultados apresentados anteriormente, foi proposto um caminho da intercalação da ureia no processo de extrusão, mostrado na Figura 4.6. Propõe-se que na primeira carga de ureia, o material solubilizado é intercalado entre as plaquetas do argilomineral, formando o nanocompósito. No entanto, adições subsequentes de ureia não interferem na separação interlamelar



da MMT, mas irão cristalizar independentemente, formando alguns pequenos cristais, que podem crescer com a adição de mais ureia no processo. Deve-se também levar em consideração a presença de cristais não solubilizados que seriam envolvidos pela matriz nanocompósita formada.

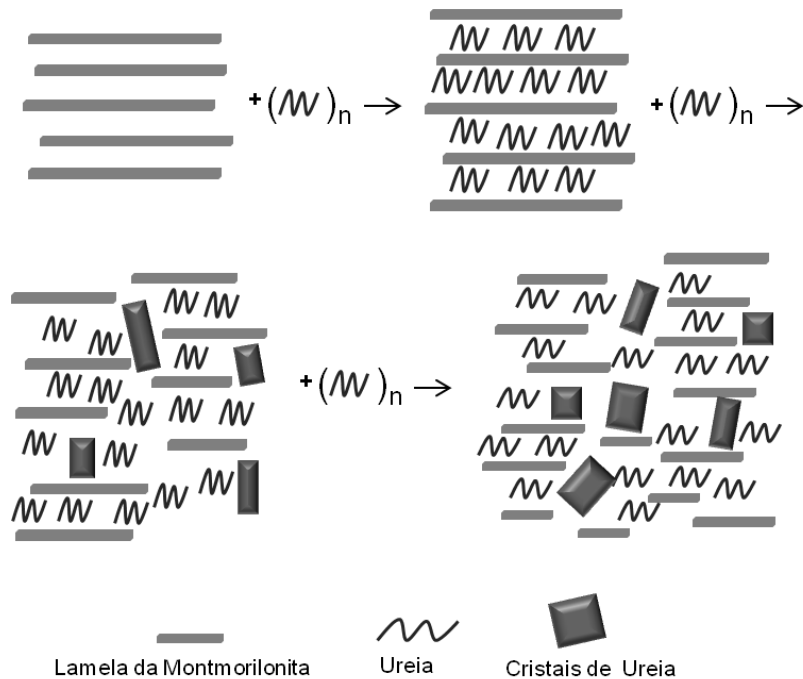


FIGURA 4.6 – Esquema do caminho proposto para a intercalação da ureia no processo de extrusão.

Uma análise comparativa da resistência mecânica dos grânulos foi realizada por meio de um teste de compressão simples, pois esta propriedade é muito importante para a aplicação prática desse material como fertilizante. Como pode ser observado na Figura 4.7 e nos resultados apresentados na Tabela 4.2, o comportamento do grânulo de ureia é de um material frágil, com pouca plasticidade e fratura em baixa pressão. Por outro lado, todos os nanocompósitos apresentaram-se deformáveis, sem ruptura mesmo até que a deformação máxima suportada pelo equipamento fosse atingida. Observa-se que este comportamento não pode ser assumido unicamente à estrutura da MMT, porque a mesma análise

para a MMT pura extrudada revelou um comportamento mecânico de baixa resistência. No entanto, nota-se semelhança nos resultados para os três nanocompósitos, com pouca diferença entre eles. Isto sugere que o comportamento mecânico é dominado pela fração intercalada do material, o qual deforma continuamente quando solicitada. Este é um comportamento interessante diante da utilização prática de tais materiais, porque grânulos frágeis são mais propensos a produzir poeira durante a aplicação, o que poderia ser evitado ou minimizado pela utilização desses materiais nanocompósitos.

TABELA 4.2 – Valores dos parâmetros mecânicos obtidos a partir da análise dos resultados obtidos do teste de compressão simples.

	$\sigma$ (MPa)*	E (Mpa)**
Ureia	2,10 ± 0,33	15,85 ± 11,64
MMT extrudada	12,31 ± 2,62	312,73 ± 94,74
MMT/Ur 1:1	6,54 ± 0,70	36,32 ± 13,53
MMT/Ur 1:2	7,11 ± 1,38	43,69 ± 19,53
MMT/Ur 1:4	7,74 ± 1,50	42,89 ± 26,39

\* $\sigma$  = Tensão de compressão    \*\*E = Módulo de elasticidade

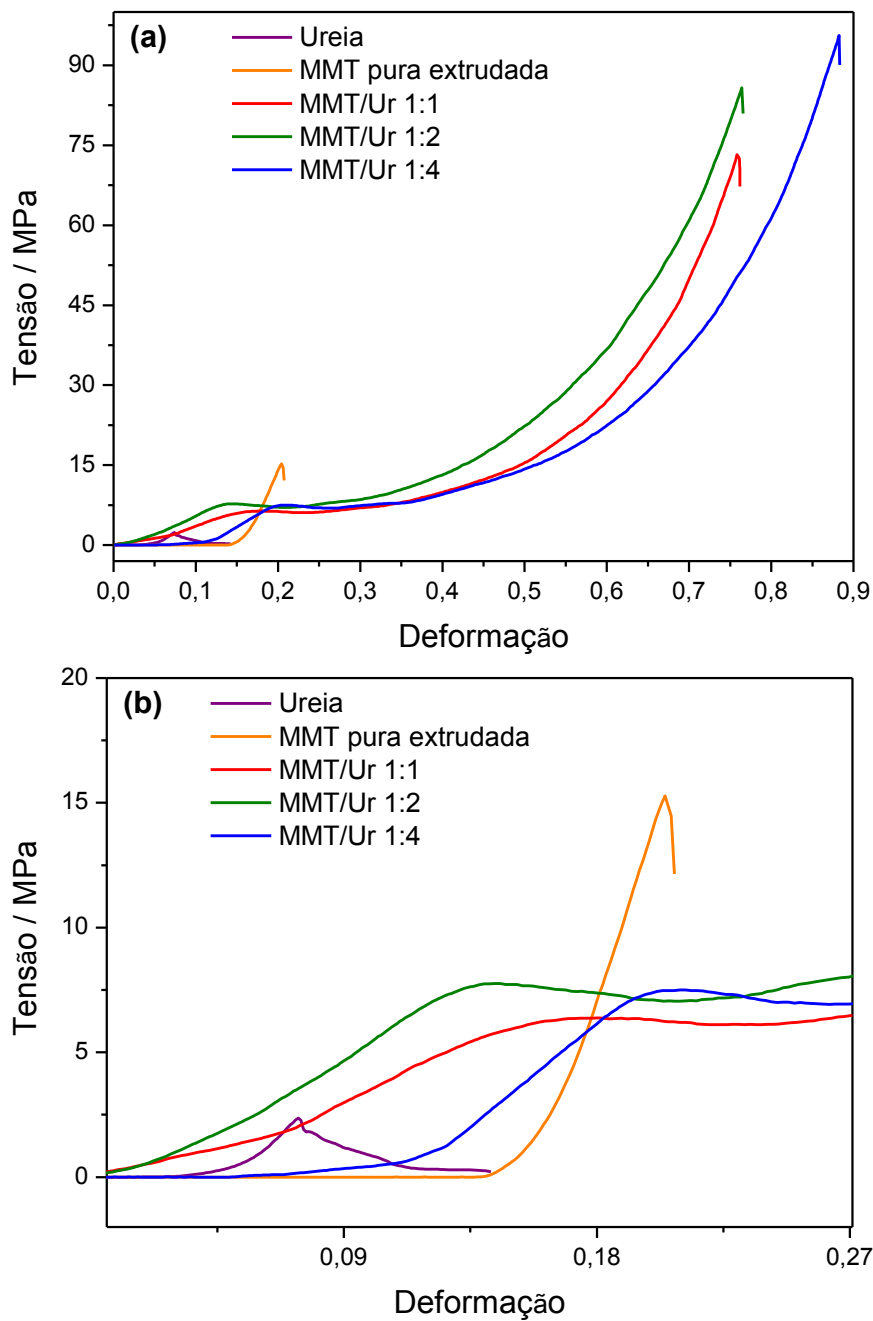


FIGURA 4.7 – (a) Curvas de tensão *versus* deformação obtidas a partir do teste de compressão simples para o grânulo de ureia pura, MMT pura extrudada e nanocompósitos MMT/Ur; (b) Aproximação para região de menor deformação.

### 4.3.1.2 Teste de liberação de ureia em meio aquoso

As curvas de liberação de ureia para os três nanocompósitos estudados, comparativamente com dissolução da ureia pura, são apresentadas na Figura 4.8. Observa-se que a dissolução total da ureia pura ocorreu em menos de uma hora. Já analisando o comportamento dos nanocompósitos, pode-se notar que todas as formulações apresentaram a liberação retardada em mais de 120 h, o que significa um aumento de mais de 10 vezes no tempo total de liberação da ureia. Um aspecto particular é o comportamento cinético diferente observado para cada sistema. Não há uma correlação clara entre o total de MMT utilizado na preparação dos nanocompósitos com o total de ureia liberada. Na verdade, a formulação 1:1 impôs uma maior retenção de ureia, e uma leve diferença foi observada entre as formulações 1:2 e 1:4. Isso pode significar que o efeito da MMT em quantidades menores é menos considerável, porém, de qualquer forma, é importante notar que mesmo esses nanocompósitos apresentaram liberação mais lenta quando comparada à dissolução da ureia pura. No entanto, é muito importante destacar que este experimento de liberação proposto é muito agressivo, uma vez que há a imersão completa dos materiais em água. Em uma aplicação agrícola convencional, os materiais seriam expostos a baixos teores de água, podendo assim esperar um melhor efeito de retenção da ureia pelos nanocompósitos.

Para o teste, no qual utiliza uma membrana de diálise como meio de proteção dos materiais, foram comparados somente os comportamentos da ureia pura e da formulação 1:1 de MMT e ureia (Figura 4.9). Sob essas condições a dissolução da ureia pura foi similar à observada no teste anterior, estando completa em cerca de uma hora. Já a formulação 1:1 apresentou uma liberação mais lenta que a ureia pura, porém mais rápida que a apresentada no primeiro teste, atingindo o equilíbrio entre 8-10 h. Essa aceleração observada no processo de liberação da ureia pode ser explicada pelo deslocamento do equilíbrio em um

processo similar à dissolução da ureia. À medida que a ureia foi sendo liberada pelo nanocompósito, esta continuamente difundiu-se para fora da membrana por conta do gradiente de concentração. Ao se considerar o processo de liberação similar ao processo de dissolução da ureia, sua difusão para fora do sistema (membrana) reflete na aceleração da liberação desta pelo compósito. Também, deve-se ressaltar que neste modelo de liberação, toda a superfície dos grânulos foi exposta à dissolução, sendo que na condição anterior, o arranjo experimental limitou a frente de difusão à área superior do béquer interno. A Figura 4.10 esquematiza o processo acima descrito.

Ambos os resultados indicam que a intercalação da MMT foi eficaz em coibir o processo difusional da ureia para fora do grânulo. Porém, o teste feito inicialmente, no qual o béquer pequeno é utilizado para proteger os compósitos, foi mantido como padrão para analisar o comportamento de liberação da ureia, pois é mais simples de ser montado e as respostas dadas são mais lentas, permitindo observar a diferenciação no comportamento dos materiais estudados.

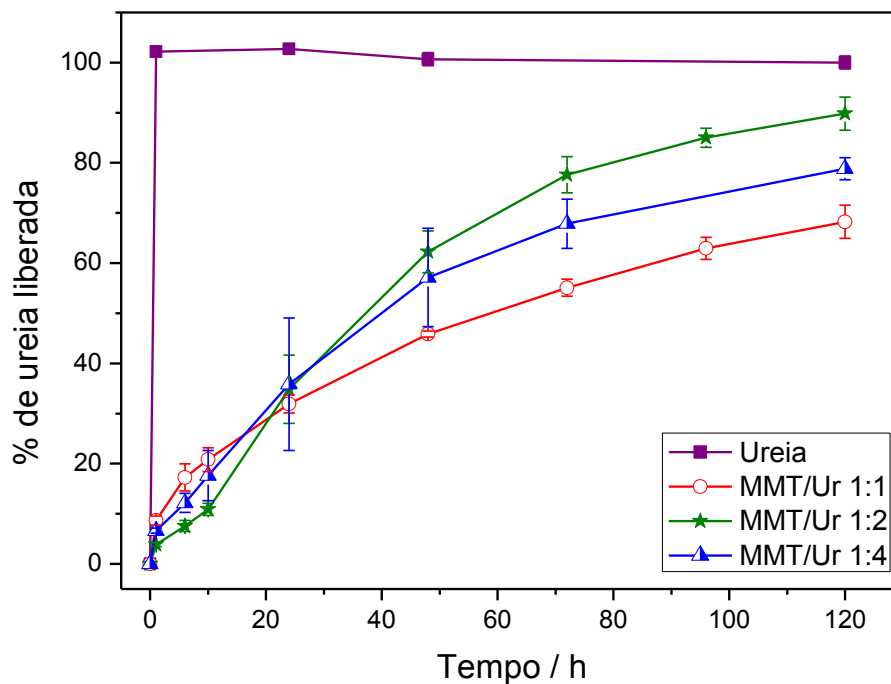


FIGURA 4.8 – Percentual de ureia liberada em função do tempo para a ureia pura e cada um dos nanocompósitos, em pH neutro e temperatura ambiente.

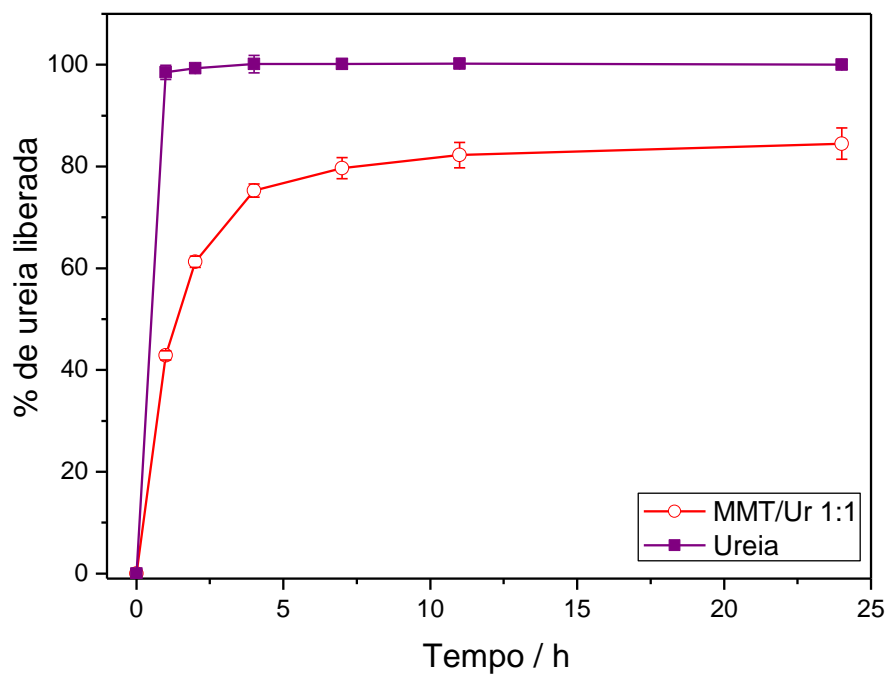


FIGURA 4.9 – Percentual de ureia liberada em função do tempo para a ureia pura e para o nanocompósito MMT/Ur 1:1 em pH neutro e temperatura ambiente, protegidos por membrana de diálise.

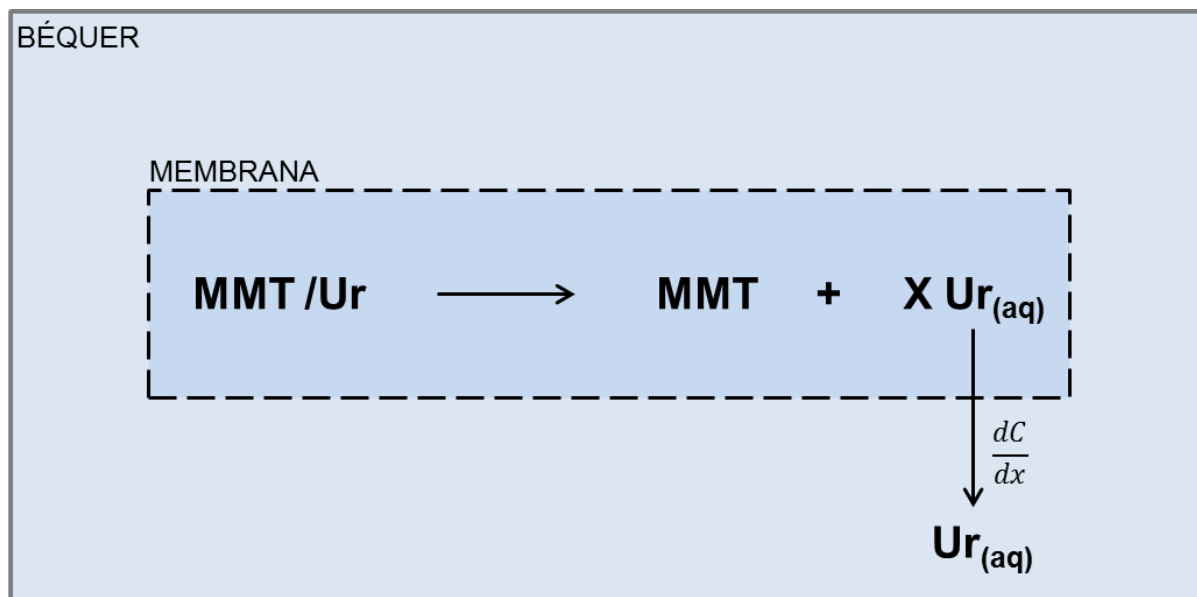


FIGURA 4.10 – Esquema proposto para descrição do sistema de liberação da ureia quando protegida por membrana de diálise.

#### 4.3.1.3 Sumário

Em resumo, foi descrito um método simples e rápido para produzir nanocompósitos baseado na intercalação de MMT em ureia, em diferentes proporções. O processo, com base na extrusão de cerâmica convencional, não envolve a aplicação de aquecimento, etapas prévias extensas anteriores à mistura por extrusão, ou a adição de agentes de granulação ou de plastificação. Além disso, a presença de ureia atuou como um agente dispersante para a MMT, exigindo baixos teores de água para ser processada. Os nanocompósitos apresentaram um comportamento de liberação lenta para a dissolução da ureia, mesmo em baixas quantidades de MMT com relação à ureia, o que é um resultado muito importante para a sua aplicação como um fertilizante de liberação lenta.

### **4.3.2 Nanocompósitos preparados com MMT e ureia adicionando diferentes percentuais em massa dos polímeros HG e PCL**

A partir dos resultados anteriormente apresentados, optou-se por analisar o efeito de polímeros compatibilizantes na preparação, propriedades físicas e no comportamento de liberação de ureia do nanocompósito MMT/ureia. Considerando a similaridade dos resultados de liberação em água, optou-se por analisar o sistema com relação 1:4 de MMT e ureia, em função do maior teor do composto de interesse agrônômico.

#### **4.3.2.1 Caracterizações**

Assim como feito para os primeiros materiais produzidos, a fim de verificar a expansão interlamelar ou esfoliação da MMT presente nos nanocompósitos foram feitas análises por DRX, como mostrado na Figura 4.11. O difratograma da MMT pura mostra características típicas desse material, com o valor de  $d_{001}$  ( $2\theta = 6,6^\circ$ ) igual a 1,34 nm, lembrando que esse valor é calculado com base na equação de Bragg ( $2 \cdot d \cdot \sin\theta = n \cdot \lambda$ ). Já para a MMT presente nos nanocompósitos é possível notar que a posição do pico referente ao plano cristalográfico  $d_{001}$  foi deslocada para menores ângulos em todos os materiais e sua intensidade diminuiu significativamente, indo a valores quase nulos. Isso sugere que a MMT presente nos nanocompósitos tornou-se esfoliada após o processo de extrusão na presença de ureia e dos polímeros (HG ou PCL).



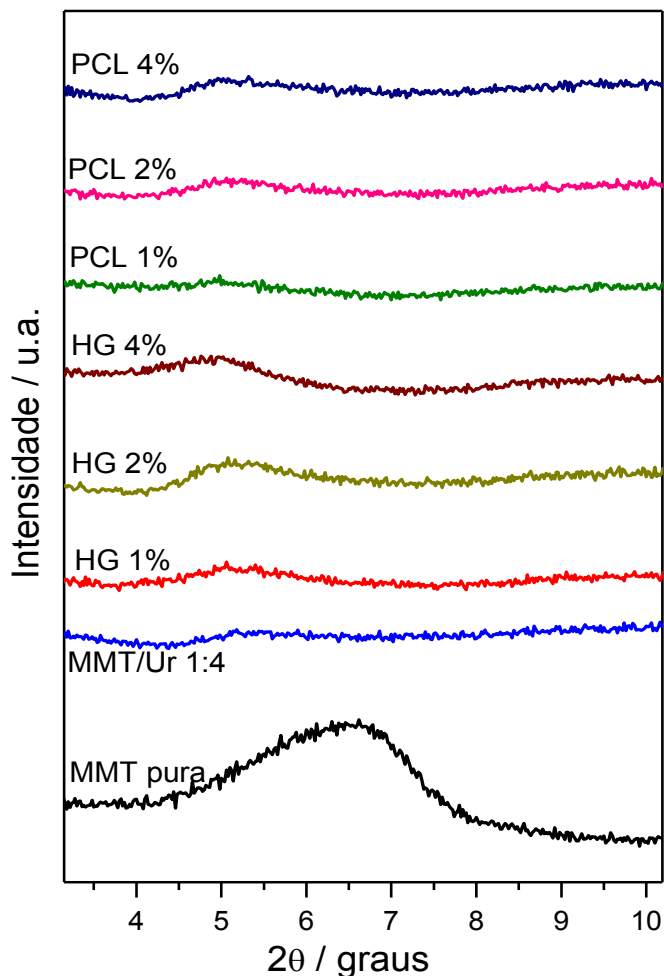


FIGURA 4.11 – Difratoogramas de raios X da MMT pura e dos nanocompósitos MMT/Ur 1:4, HG 1, 2 e 4% e também PCL 1, 2 e 4%.

Para possibilitar uma análise comparativa mais eficiente entre os materiais, foi preparado juntamente com os nanocompósitos com polímeros, mantendo as mesmas condições propostas inicialmente, um novo nanocompósito MMT/Ur 1:4. Porém, pela análise de DRX observa-se que, diferentemente do nanocompósito preparado na primeira etapa do trabalho, a MMT presente nesse material encontra-se esfoliada. Essa modificação na estrutura está relacionada à melhor dispersão na etapa de mistura e extrusão, indicando que mesmo na ausência de um compatibilizante a esfoliação é possível. A única alteração no procedimento de preparação dos nanocompósitos nessa segunda etapa do trabalho foi o prolongamento do tempo (em 24 h) que as

matérias-primas (MMT, ureia, polímero e água) ficaram em contato antes da etapa de mistura. O maior tempo de contato pode ter favorecido uma melhor distribuição da umidade na mistura (maior difusão da água adicionada), permitindo uma modificação mais profunda da estrutura do argilomineral após o processamento. Segundo Sousa Santos (1975a) a MMT sódica, ou seja, que tem como cátion trocável o sódio, apresenta maior capacidade de adsorver água continuamente aumentando seu volume. Esse processo contínuo de adsorção de água pode, juntamente com o processo de cisalhamento promovido pelo processo de extrusão, levar ao desfolhamento (ou delaminação) das camadas do argilomineral, levando à completa esfoliação.

Da mesma forma que para os nanocompósitos com MMT e ureia, para os materiais com polímero a termogravimetria foi utilizada para verificar a estabilidade térmica dos mesmos frente aos seus precursores, além de permitir observar algum tipo de interação entre os componentes da mistura. O primeiro grupo de nanocompósitos analisado foi o preparado com HG, cujos perfis das curvas de TG e DTG são mostrados na Figura 4.12. Analisando o perfil de degradação do HG puro observa-se que este apresenta um perfil de degradação que pode ser separado em três etapas. Um primeiro estágio de perda de massa entre aproximadamente 100 e 230 °C é atribuído à eliminação de água associada ao polímero. A etapa entre 300 e 430 °C com máximo em 376 °C é atribuída à oxidação de grupos amidas laterais do polímero e do agente de reticulação. E por último a etapa final e principal de degradação das cadeias de poliacrilamida, entre 430 e 560 °C com máximo em 478 °C (ZHOU & WU, 2011). Vale destacar que o HG não apresenta perda total de massa até 600 °C, pois este foi preparado com 50% em massa de MMT, a qual não se decompõe totalmente neste intervalo de temperatura.

Todos os nanocompósitos, por possuírem grande quantidade de ureia em sua composição, têm seus perfis de degradação quase dominados pela

mesma, sendo que os materiais HG 2 e 4% apresentaram alguma variação de temperatura em um dos picos de decomposição. A DTG do nanocompósito HG 2% mostra uma redução de 10 °C no primeiro pico de degradação, mostrando que a presença desse polímero em quantidades intermediárias afeta a coesão da fração ureia, facilitando sua volatilização. Para o HG 4% o mesmo comportamento se observa, porém através de um alargamento do pico de perda de massa na DTG, indicando um intervalo maior de volatilização da ureia. Porém, neste material também houve um acréscimo de aproximadamente 20 °C no segundo estágio de degradação desse material, o qual pode estar relacionado a uma maior interação entre as frações degradadas da ureia e o HG dificultando a sua degradação térmica.

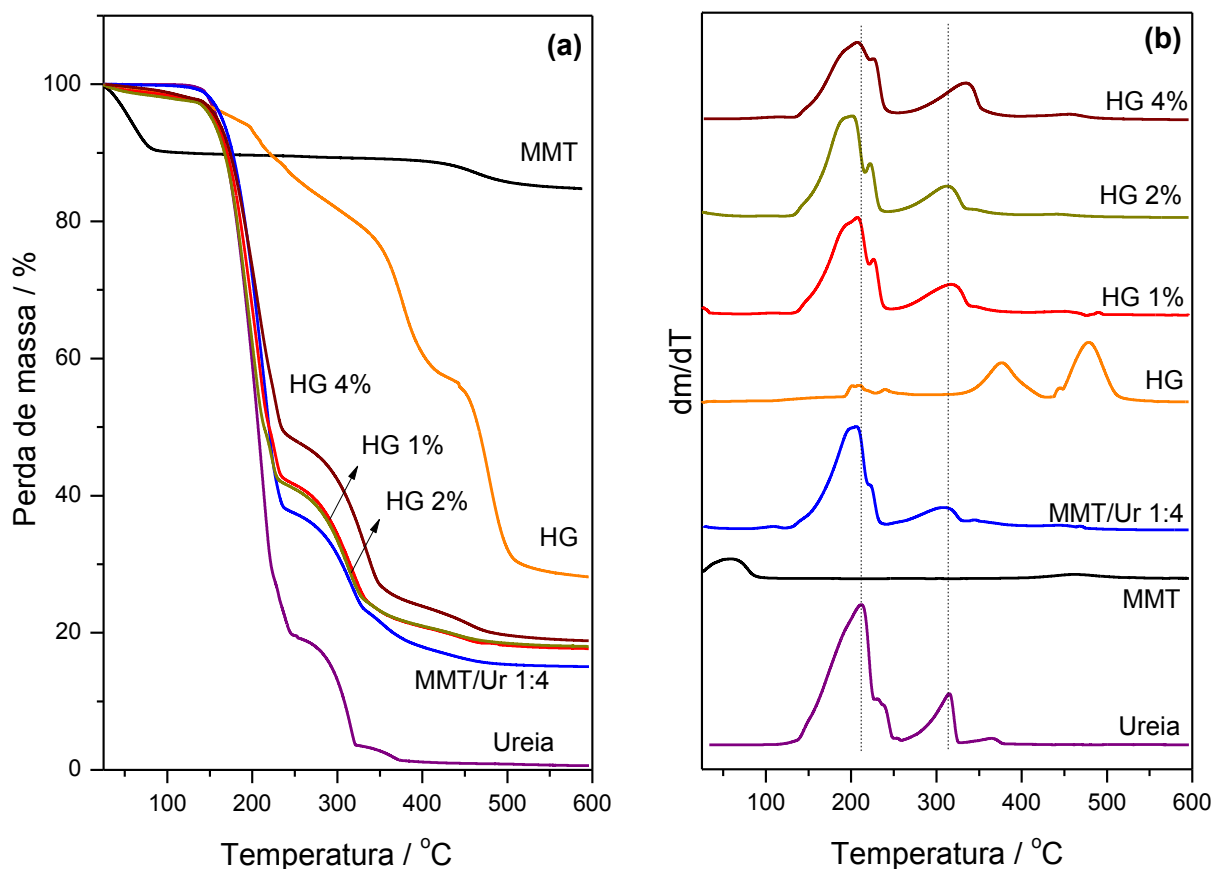


FIGURA 4.12 – Curva termogravimétrica (a) e sua derivada (b) da MMT pura, ureia pura, HG puro e dos nanocompósitos preparados com diferentes teores percentuais de HG.

A Figura 4.13 apresenta o comportamento térmico dos compósitos preparados com PCL e também dos seus precursores. O PCL apresentou apenas uma etapa de decomposição, aproximadamente entre 250 °C até 490 °C, o mesmo descrito por Machado et al. (2011). Como descrito no item 3.2.2, o PCL utilizado na preparação dos compósitos foi aquele previamente misturado com MMT (1:1 em massa) em reômetro, por isso é observado um alto teor de resíduos para esse material até 600 °C. Os três nanocompósitos de PCL apresentaram perfis de degradação semelhantes, e assim como nanocompósitos de HG, perfis dominados pela degradação da ureia. Todos os nanocompósitos apresentaram comportamento semelhante, exceto aquele com maior teor de polímero, para o qual foi observada uma ligeira redução na temperatura do primeiro pico de degradação. Para todos os nanocompósitos é possível observar que o teor de massa residual equivale à massa de MMT inicialmente adicionada.

Para observar a microestrutura e morfologia da superfície de fratura da MMT pura e dos nanocompósitos foi utilizada a MEV (Figura 4.14). Diferenças significativas podem ser observadas entre a morfologia do nanocompósito MMT/Ur 1:4 e dos nanocompósitos preparados com HG e PCL. Para os nanocompósitos com polímero são observadas superfícies de fratura mais uniformes, sem espaços vazios, e a presença de cristais de ureia maiores. Já uma análise comparativa entre os nanocompósitos preparados com polímero mostra que a presença do HG leva à formação de um material com uma superfície de fratura mais plana, enquanto que aqueles preparados com PCL apresentaram morfologia superficial irregular, característica de fratura instável. Essa análise indica que o HG atua como melhor aditivo de processamento, comparado ao PCL, melhorando a uniformidade do material. Este fato pode estar relacionado à maior interação química do HG com a MMT e ureia, visto serem todos materiais hidrofílicos, melhorando a adesão interfacial entre estes materiais, o que não ocorre com o PCL.

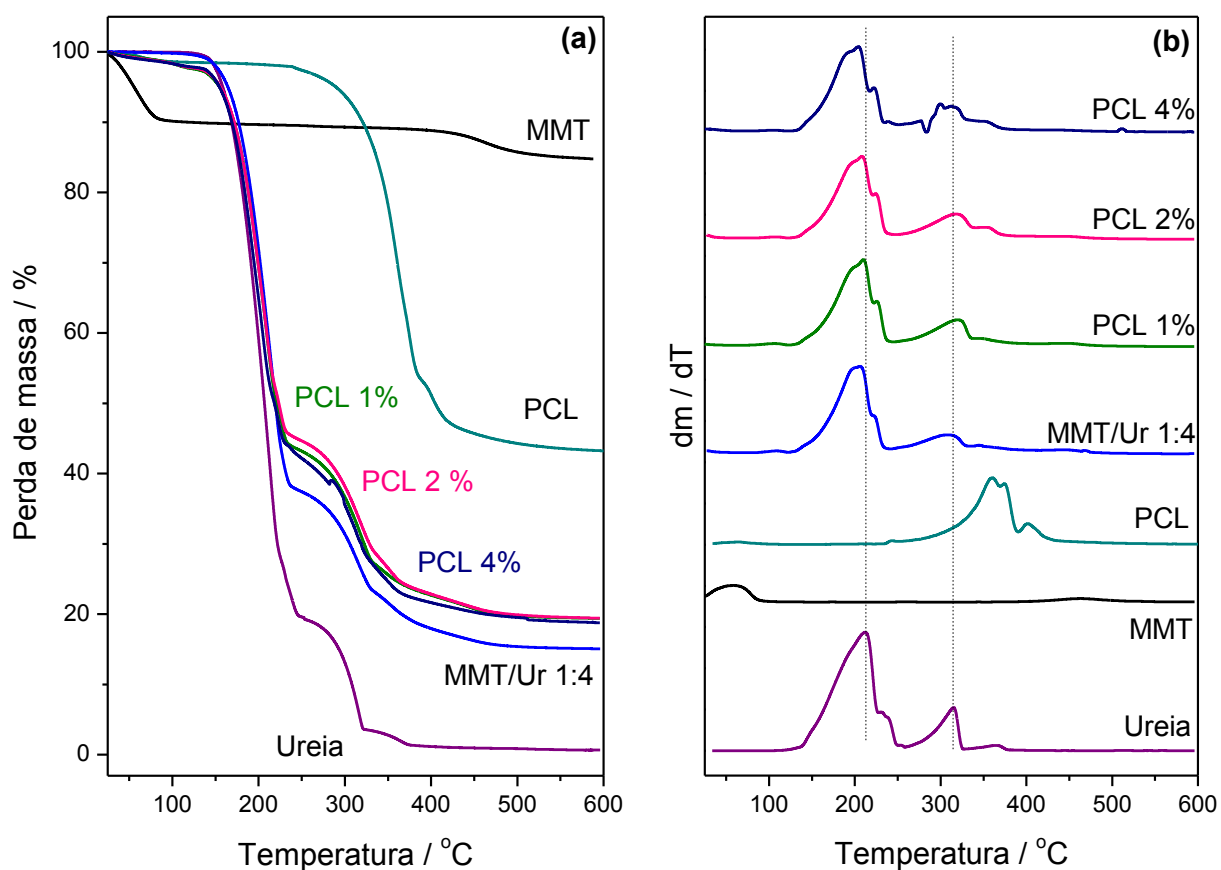


FIGURA 4.13 – Curva termogravimétrica (a) e sua derivada (b) da MMT pura, ureia pura, PCL puro e dos nanocompósitos preparados com diferentes teores percentuais de PCL.

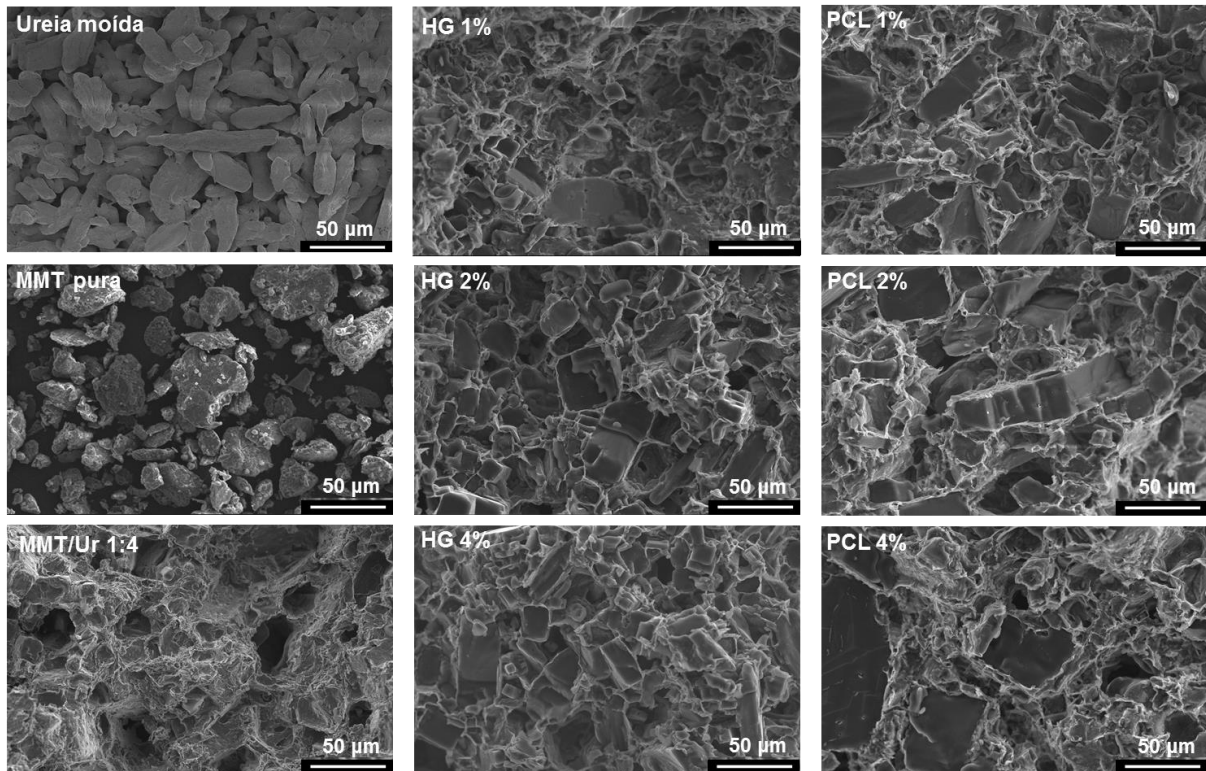


FIGURA 4.14 – Micrografias obtidas por MEV da MMT pura, e dos nanocompósitos MMT/Ur 1:4, HG 1, 2 e 4% e também PCL 1, 2 e 4%.

Para ajudar na caracterização da microestrutura dos nanocompósitos, de forma a complementar os resultados de microscopia, esses materiais foram também caracterizados por Micro TC. Essa análise permite conhecer, em especial, a distribuição de poros sem a modificação da amostra por fratura, um componente importante que regula várias propriedades, tais como a dureza e resistência (RATTANASAK & KENDALL, 2005). As imagens obtidas são mostradas na Figura 4.15.

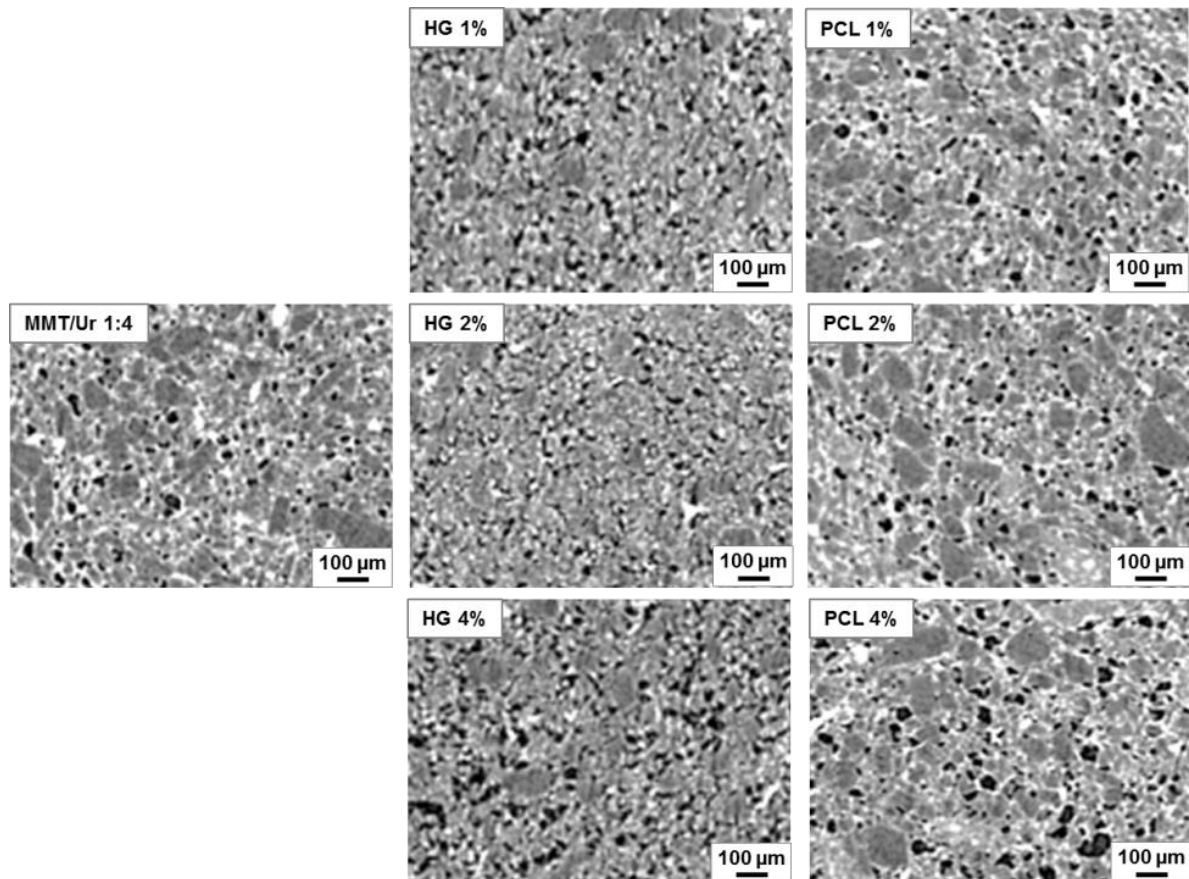


FIGURA 4.15 – Imagens das seções transversais dos nanocompósitos obtidas por MicroTC.

Analisando as imagens obtidas por MicroTC é possível observar que os materiais preparados com HG apresentaram porosidade melhor distribuída ao longo dos materiais e com poros menores, comparado ao nanocompósito preparado somente com MMT e ureia. Já quando essa comparação é feita com relação aos nanocompósitos produzidos com PCL, que apresentaram porosidade mais segregada e poros maiores, isso se torna mais evidente. Estes resultados corroboram com os resultados observados no MEV, que indicam que o HG funciona melhor como um compatibilizante, dando maior uniformidade aos nanocompósitos. A compatibilização do material é importante para as propriedades mecânicas, aumentando a transferência de carga entre os componentes da microestrutura (cristais de ureia e regiões nanocompósitas), mais ainda para redução da porosidade crítica, diminuindo as falhas internas.

Considerando-se que o efeito da compatibilização promovida por polímeros deve ser mais pronunciado em solicitação de tração, o teste de compressão axial não se mostrou adequado para este conjunto de amostras. Assim, a análise da resistência mecânica das misturas produzidas com MMT, ureia e polímero (HG ou PCL) foi realizada por meio de um teste de compressão diametral. A Figura 4.16 mostra curvas representativas de tensão por deformação para cada material analisado. Das curvas obtidas foram extraídos valores médios de tensão máxima de ruptura à compressão diametral ( $\sigma_R$ ) e módulo de elasticidade, apresentados na Tabela 4.3.

TABELA 4.3 – Valores dos parâmetros mecânicos obtidos a partir da análise dos resultados do teste de compressão diametral.

	$\sigma_R$ (MPa)*	E** (MPa)
<b>MMT/Ur 1:4</b>	0,066 ± 0,004	1,65 ± 0,19
<b>HG 1%</b>	0,187 ± 0,013	3,26 ± 0,40
<b>HG 2%</b>	0,248 ± 0,020	6,88 ± 0,87
<b>HG 4%</b>	0,234 ± 0,018	7,08 ± 0,58
<b>PCL 1%</b>	0,048 ± 0,008	1,36 ± 0,22
<b>PCL 2%</b>	0,057 ± 0,008	1,77 ± 0,43
<b>PCL 4%</b>	0,065 ± 0,008	1,96 ± 0,35

\* $\sigma$  = Tensão de ruptura à compressão diametral; \*\*E = Módulo de elasticidade



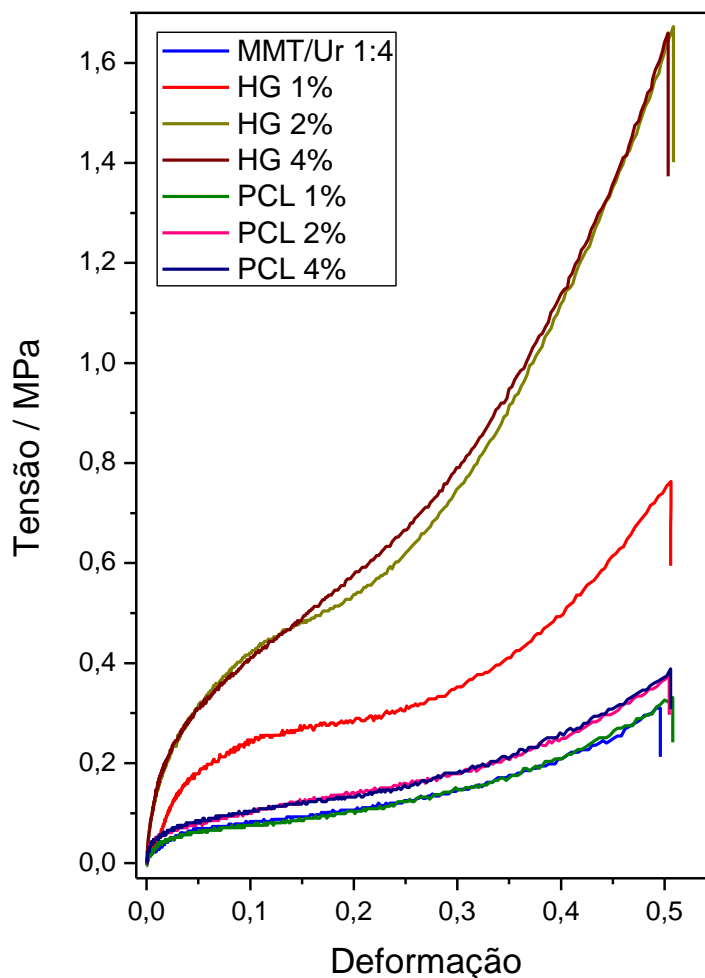


FIGURA 4.16 – Curvas representativas de tensão *versus* deformação obtidas a partir do teste de compressão diametral para cada composição.

A partir das curvas apresentadas na Figura 4.16 pode-se observar que todas as composições mostraram-se deformáveis, não apresentando ruptura até a deformação máxima suportada pelo equipamento. Com relação à resistência à deformação, pode-se notar que as misturas preparadas com PCL apresentaram comportamento mais próximo ao composto produzido apenas com MMT e ureia, com baixa resistência à deformação. A presença do PCL nas proporções de 2 e 4% melhora ligeiramente o comportamento mecânico da mistura MMT/Ur. Isso indica que, apesar da presença do PCL resultar em materiais com superfície de fratura instável e com poros mais segregados (resultados observados na MEV e Micro TC), em maiores quantidades pode

atuar ocupando espaços vazios de forma a cobrir falhas críticas. Este evento aumenta a qualidade das interfaces e, conseqüentemente, a resistência do material.

Já as misturas com HG apresentaram maior resistência à compressão diametral, sendo os resultados mais significativos para as composições 2 e 4%. Já a composição com 1% de HG apresentou comportamento intermediário. A melhora na resistência mecânica atribuída à presença do HG na mistura 1:4 de MMT e ureia confirma o maior grau de interação entre os componentes. Segundo Ruiz-Hitzky & van Meerbeek (2006) ligações de hidrogênio ocorrem entre o oxigênio da carbonila da molécula de PAAm e a superfície do mineral; e interações íon-dipolo ocorrem entre o grupo polar da molécula de PAAm e os cátions interlamelares. Essas interações permitem a formação de compostos mais rígidos e, portanto, mais resistentes mecanicamente. Outro fator que deve ser levado em consideração é a introdução da MMT na síntese do hidrogel utilizado na preparação dos nanocompósitos. A presença do argilomineral já na estrutura do polímero pode também contribuir para o aumento da compatibilização dos componentes do grânulo e contribuir para o aumento da resistência mecânica. Esses resultados também concordam com os obtidos pelo MEV e também pela MicroTC, por meio dos quais observou-se que a presença do HG favorece a formação de um nanocompósito estruturalmente mais compacto e uniforme.

Os valores de módulo de elasticidade calculados (Tabela 4.3) mostram também que a rigidez das misturas com PCL é semelhante à mistura MMT/Ur 1:4 e inferiores às misturas com HG. Esses resultados indicam o aumento significativo na rigidez da mistura com a adição de HG, reafirmando as observações feitas anteriormente.

#### 4.3.2.2 Teste de liberação de ureia em meio aquoso

Partindo do princípio que a liberação da ureia para o meio seja um processo difusional controlado pela entrada de água no grânulo, são propostas algumas hipóteses de como a presença de um polímero hidrofílico ou hidrofóbico pode interferir nesse processo. A presença de uma rede polimérica hidrofóbica (PCL) pode repelir a água que entra no grânulo, impedindo que ela chegue até o cristal de ureia protegido por esse polímero retardando sua solubilização. Quando presente na superfície do grânulo esse polímero pode dificultar ou até mesmo impedir a entrada de água. Por outro lado, o polímero hidrofóbico pode facilitar a segregação da ureia, gerando caminhos mais fáceis para a saída do material solubilizado, caso o polímero interfira pouco na entrada de água na estrutura granular. Já o polímero hidrofílico (HG) pode atuar competindo pela água que entra no grânulo, impedindo que ela solubilize a ureia rapidamente. Porém, sua presença pode proporcionar maior entrada de água no grânulo pela grande afinidade por esse solvente, aumentando a solubilização da ureia.

Xiaoyu et al. (2013) estudaram a preparação de um composto fertilizante de liberação lenta a base de ureia, bentonita (argilomineral predominante: MMT) em pequena quantidade e um polímero orgânico. Em experimento de dissolução de ureia em meio aquoso semelhante ao proposto nesse trabalho, porém com controle de temperatura (25 °C), o melhor resultado alcançado nesse estudo foi que em 13 h aproximadamente 70% de toda ureia já havia sido liberada. No presente trabalho essa quantidade de ureia é liberada pelo nanocompósito HG 2% em mais de 72 h em contato com água.

Chen et al. (2008) produziram ureia encapsulada em matriz de um copolímero a base de amido e poli(l-lactídeo). No teste de solubilização em água relatado nesse estudo, o melhor recobrimento polimérico preparado permitiu a

solubilização de 100% da ureia em aproximadamente 25 h. Novamente, resultado inferior ao obtido nesse estudo.

Os resultados da quantidade total de ureia liberada em função do tempo para cada material testado são apresentados na Figura 4.17. Novamente observa-se a dissolução instantânea da ureia pura, a mesma utilizada comercialmente como fertilizante. Já todos os nanocompósitos, mesmo os sem polímero ou com polímero, apresentaram comportamento de liberação mais lento. Porém, uma análise comparativa entre eles mostra que os nanocompósitos produzidos com HG apresentaram uma cinética de liberação mais lenta que os demais, principalmente nos tempos iniciais, durante o período de inchamento do grânulo – fato observado pela inclinação das curvas obtidas, melhor visualizado na Figura 4.17c. Desta forma, nota-se que o comportamento de competição pela entrada de água no material com HG determinou maior tempo de retenção – no entanto, em longos tempos de liberação todos os materiais demonstraram valores finais próximos, indicando que não houve adsorção irreversível nos polímeros. Porém, nota-se que este efeito foi mais pronunciado para quantidades intermediárias adicionadas de HG (2%), indicando um valor ótimo de interação no sistema. Já os materiais com PCL não demonstraram diferenças significativas, indicando que o polímero pouco interagiu com o sistema – não sendo, portanto significativo qualquer efeito de repulsão da água no processo.

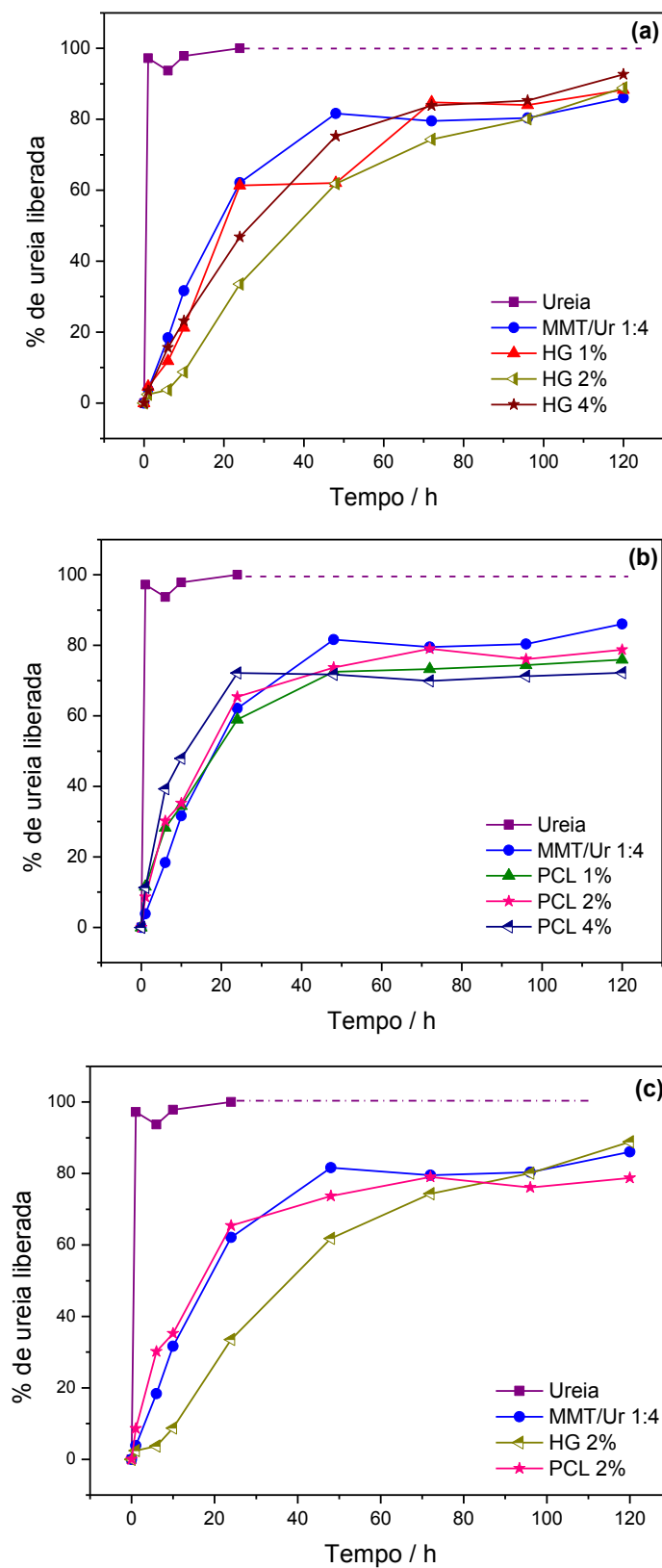


FIGURA 4.17 – Percentual de ureia liberada em função do tempo para a ureia pura, nanocompósito MMT/Ur 1:4 e nanocompósitos preparados com HG (a) e PCL (b), em pH neutro e temperatura ambiente. Em (c) as curvas de liberação somente da ureia pura, MMT/Ur 1:4, HG 2% e PCL 2%.

Comparando as estruturas dos nanocompósitos HG 4% e PCL 4% após 120 h do teste de liberação (Figura 4.18) pode-se observar que o material com HG continua estruturado, enquanto que aquele com PCL, assim como o MMT/Ur 1:4 cuja imagem não é apresentada, se desfazem do formato de grânulo. Isso mostra que o HG, além funcionar como um compatibilizante, funcionou também de forma a manter a estrutura do grânulo da mistura MMT e ureia.



FIGURA 4.18 – Imagem do teste de liberação de ureia em meio aquoso para os nanocompósitos HG 4% e PCL 4% após 120 h de imersão.

### 4.3.2.3 Sumário

Em resumo, foram avaliados dois polímeros como modificantes do material nanocompósito obtido anteriormente, um hidrofílico (hidrogel de poli(acrilamida), HG) e outro hidrofóbico (poli-caprolactona, PCL). Os materiais, mesmo inseridos em pequenas quantidades e mantendo-se o método de produção dos grânulos em extrusão a frio, mostraram-se efetivos para aumentar

a resistência mecânica (avaliada por compressão diametral). No entanto, o HG foi mais efetivo, indicando que sua interação com a MMT e a ureia foi mais efetiva. Também, os resultados de liberação da ureia em água demonstraram pequena variação quando comparados à referência sem polímeros modificantes. Porém, o material com HG mostrou maior retenção nos períodos iniciais da liberação, indicando que o polímero provavelmente compete pela água difundida no grânulo, favorecendo a retenção durante o período de inchamento do grânulo.

### **4.3.3 Avaliação do comportamento da liberação de nitrogênio em solo**

#### **4.3.3.1 Determinação da emissão de óxido nitroso (N<sub>2</sub>O) em experimento de campo**

Como já mencionado, os fertilizantes nitrogenados são mais susceptíveis a perdas, tanto por lixiviação ou escoamento superficial de nitrato, ou através de emissões gasosas de NH<sub>3</sub>, NO e N<sub>2</sub>O (SNYDER et al., 2009). A produção destes gases, em particular o N<sub>2</sub>O, é importante tendo em vista o efeito que pode ter sobre a química da atmosfera, incluindo os efeitos sobre o ozônio na estratosfera e chuva ácida. Dessa forma, a redução das emissões de gases de efeito estufa é uma resposta importante para mitigar os efeitos da mudança climática. Pensando nisso, e em também avaliar o comportamento da liberação de ureia para o meio, foi proposta a realização do experimento em campo para medir a emissão de N<sub>2</sub>O a partir dos compostos fertilizantes aplicados em solo semeado com trigo. Os resultados de emissão dos diferentes tratamentos foram comparados para estabelecer a eficácia dos diferentes nanocompósitos fertilizantes na redução da emissão de N<sub>2</sub>O, como mostra a Figura 4.19.

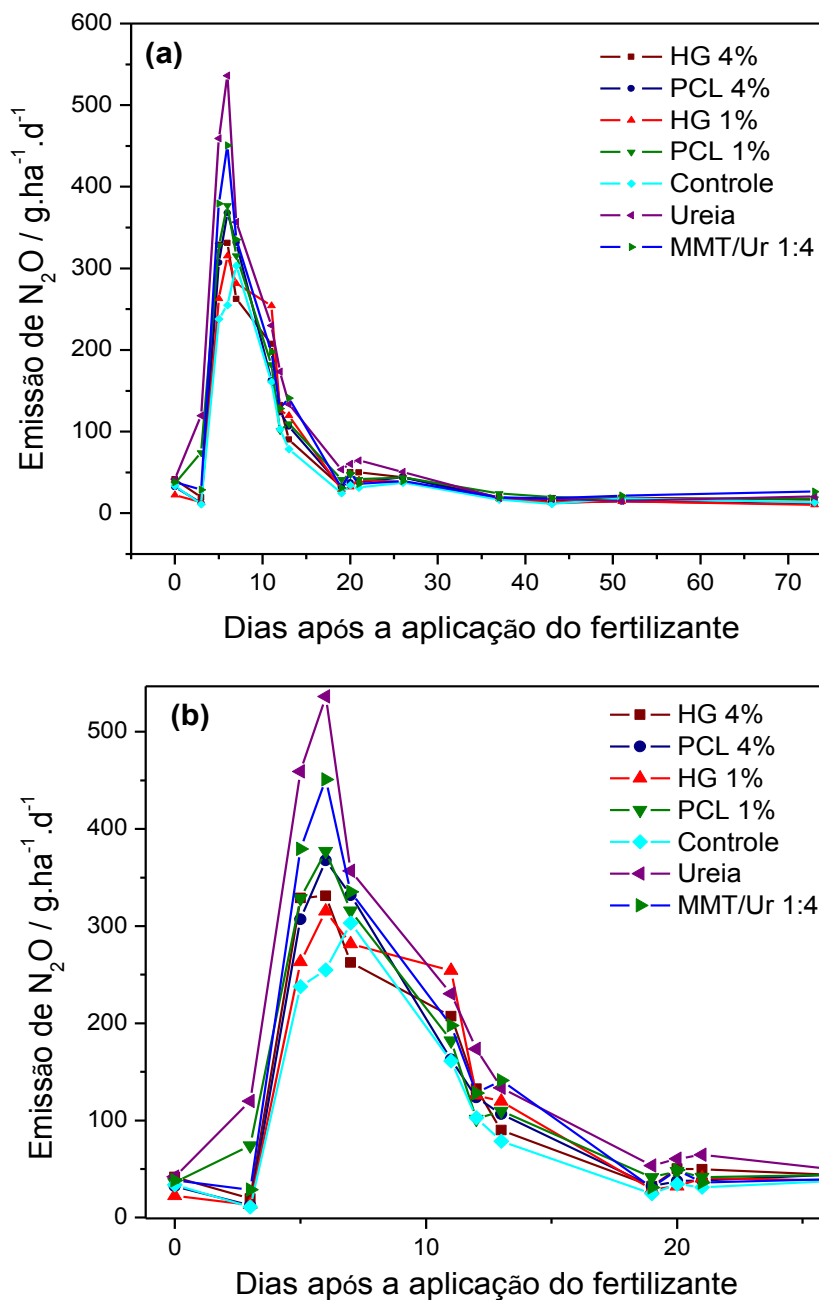


FIGURA 4.19 – Emissão de  $N_2O$  medida a partir da fertilização de  $100 \text{ kg}_N \cdot \text{ha}^{-1}$  em campo semeado com trigo: (a) resultados para os 73 dias de amostragem de gás (a partir de 26 de outubro de 2012 a 09 de janeiro de 2013); (b) destaque para os primeiros dias de amostragem. Cada ponto representa a emissão de  $N_2O$  média calculada a partir de dados obtidos de quatro replicatas.

Analisando as curvas apresentadas é possível verificar que os maiores valores de emissão  $N_2O$  foram detectados logo após a aplicação dos compostos fertilizantes, e se mantiveram superiores aos observados no



tratamento controle (sem adição de N) por no máximo onze dias. As emissões gasosas são comumente maiores nos primeiros dias posteriores a aplicação do fertilizante devido a maior quantidade de nutriente disponível no solo, que leva ao aumento da atividade biológica e conseqüentemente de seus produtos de reação (DÍAZ-ROJAS et al., 2014; HOU et al., 2000; FERNÁNDEZ-LUQUEÑO et al., 2009). Para melhor compreensão dos resultados, os valores de emissão de N<sub>2</sub>O encontrados para cada tratamento em todos os dias de amostragem foram somados e subtraído o valor encontrado para a soma da emissão para o experimento controle. Esse artifício permitiu que um valor total em gramas de N<sub>2</sub>O emitido por hectare fosse encontrado para cada material testado durante o período em que o experimento foi conduzido. Dos resultados (Figura 4.20) observa-se que, como esperado, o N<sub>2</sub>O emitido a partir da aplicação da ureia convencional foi maior do que qualquer outro tratamento, atingindo o valor de aproximadamente 1850 g·ha<sup>-1</sup>. Para os nanocompósitos foi observada uma redução na emissão de N<sub>2</sub>O, tanto para o material MMT/Ur 1:4, quanto para aqueles com polímeros, para os quais a redução foi mais expressiva. As maiores reduções foram observadas para o HG 1% e PCL 4%, como valores em 399 e 407 g·ha<sup>-1</sup>, respectivamente. O comportamento destes nanocompósitos foi o mais próximo ao experimento controle, no qual não há a adição de composto fertilizante, sendo registrada somente a emissão de gás do solo cultivado.

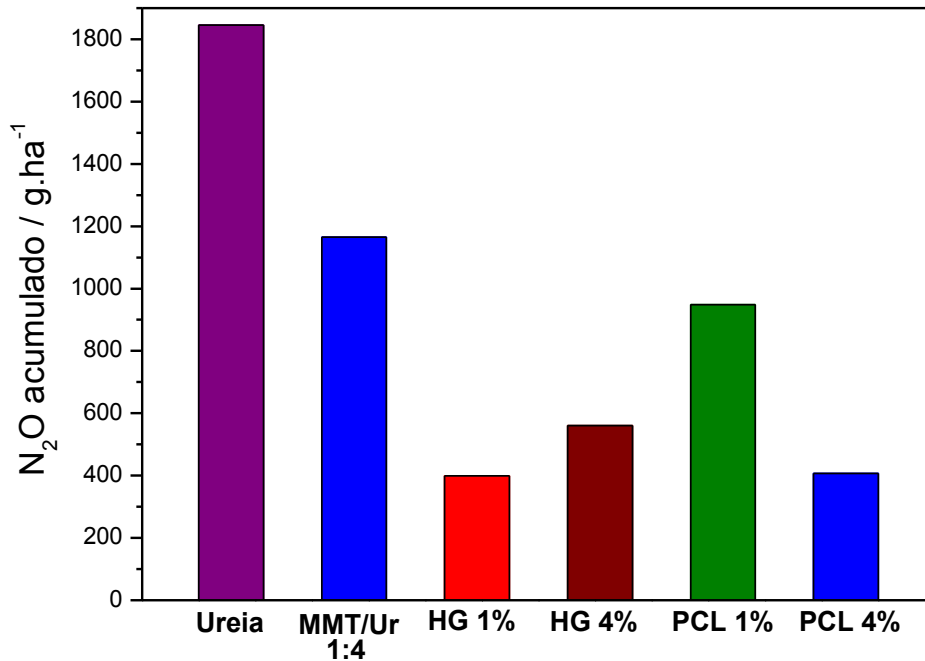


FIGURA 4.20 – Valores de N<sub>2</sub>O acumulados para cada tratamento ao longo dos 73 dias de experimento. Todos os valores apresentados são resultados da subtração do valor encontrado para o experimento controle do valor inicialmente encontrado para cada tratamento.

O princípio da ação do argilomineral no controle da liberação da ureia e diminuição na emissão de N<sub>2</sub>O pode estar relacionado a dois fatores: as lamelas da MMT estruturalmente nos compósitos podem funcionar como uma barreira física, impedindo a exposição da molécula de ureia, de forma a reduzir a velocidade de hidrólise dessa molécula; outro fator está relacionado com a retenção por adsorção do NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, que reduz sua concentração na solução do solo e, por consequência, a sua transformação em outros produtos como o N<sub>2</sub>O (ENGLERT & RUBIO, 2005).

Já a presença dos polímeros na mistura de MMT e ureia permitiu uma diminuição ainda mais significativa da emissão de N<sub>2</sub>O, principalmente para os materiais com HG. À semelhança do observado para os testes de liberação em água (Figura 4.17), a presença de HG resultaram em menor quantidade de N<sub>2</sub>O liberada. Nota-se que o PCL teve efeito novamente pouco

significativo para a amostra PCL 1%, porém em maior quantidade houve redução da quantidade acumulada de  $N_2O$  emitida. Esse resultado indica que a presença dos polímeros pode alterar a cinética de formação do  $N_2O$  – deve-se ressaltar que este ensaio não infere o teor total de material volatilizado, e sim a emissão específica deste gás. Assim, é possível que a presença do PCL possa reduzir a emissão de  $N_2O$  por meio da retenção de parte do  $NH_4^+$  hidrolisado pela ação da urease presente no solo, reduzindo a emissão – apesar de provavelmente não ter influenciado na liberação da ureia para o meio.

Vale ressaltar que, por questões de viabilidade, este experimento foi conduzido somente com quatro replicatas para cada tratamento. Este número de replicatas não permitiu a obtenção de resultados com significância estatística, porém é possível verificar a tendência na diminuição da emissão de  $N_2O$  para os nanocompósitos com relação ao fertilizante convencionalmente utilizado, a ureia. Outra questão que deve ser abordada são os altos índices pluviométricos registrados nos primeiros dias de experimento (Figura 4.21). Este evento também pode ter contribuído para os altos valores de emissão de  $N_2O$  registrados inicialmente. A produção de óxidos de nitrogênio gasosos, incluindo o  $N_2O$ , é dependente de efeitos interativos como do tipo de solo, clima e gestão agrícola, mas, principalmente, da umidade do solo. Esses fatores são os que regem os processos microbianos e a difusão de  $N_2O$  para a atmosfera gasosa (ALLEN et al., 2010; GRANLI & BOCKMAN, 1995; WEITZ et al., 2001). A água é essencial para a sobrevivência e a atividade microbiana, tendo múltiplos efeitos sobre as emissões dos gases-traço de nitrogênio. A precipitação pluviométrica registrada nos quatro primeiros dias após a aplicação dos nanocompósitos foi a mais elevada durante o tempo em que o experimento foi monitorado, atingindo valor de umidade volumétrica de  $0,44 \text{ m}^3_{H_2O} \cdot \text{m}^3_{\text{solo}}$ . Dessa forma, pressupõe-se que o alto teor de água no solo contribuiu para acelerar o processo de difusão da ureia presente nos nanocompósitos, disponibilizando mais nitrogênio para os processos microbianos; e também para favorecer a

reação de desnitrificação (conversão de  $\text{NO}_3^-$  a  $\text{N}_2$ ), a qual é favorecida em meio anaeróbico e responsável pela produção de  $\text{N}_2\text{O}$  - intermediário de reação (WEITZ et al., 2001).

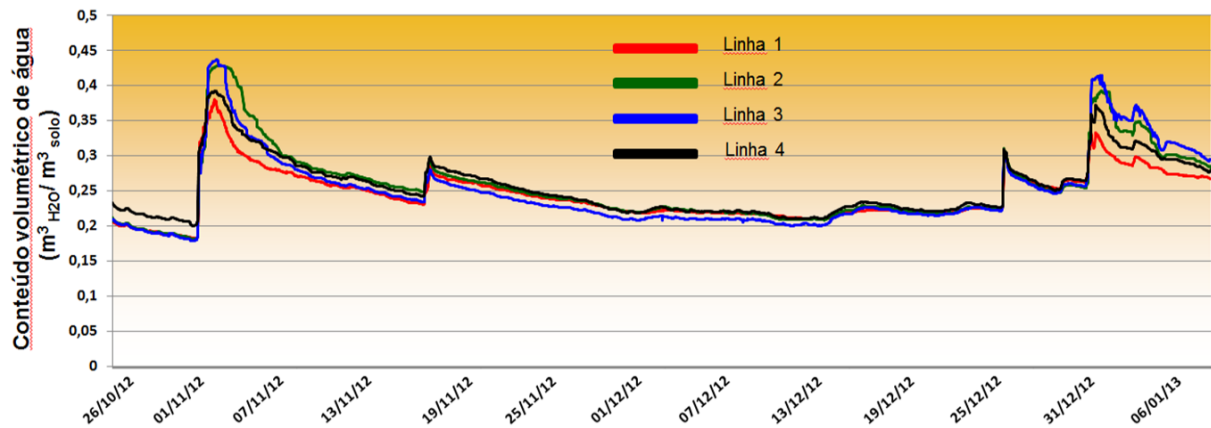


FIGURA 4.21 – Conteúdo volumétrico de água ( $\text{m}^3_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \text{m}^3_{\text{solo}}$ ) medido em cada linha ao longo do experimento, sendo que cada linha representa uma replicata de cada tratamento.

#### 4.3.3.2 Determinação de nitrogênio mineralizado em solo incubado

Do ponto de vista prático, tem-se observado que a taxa de mineralização pode ser utilizada na predição da disponibilidade de nitrogênio às plantas em determinado período de tempo (CAMARGO et al., 1997). Dessa forma, baseado nessa informação, foi realizado também um experimento de incubação aeróbica de solo em laboratório para determinar a quantidade de ureia presente nos nanocompósitos convertida nas formas minerais  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{NH}_4^+$ . Os resultados obtidos para a produção desses íons nos três diferentes solos testados são mostrados na Figura 4.22. Na Tabela 4.4 são apresentados os resultados de caracterização dos solos utilizados com relação à presença dos principais nutrientes, de matéria orgânica, pH e capacidade de troca catiônica.

TABELA 4.4 – Resultados obtidos da análise química dos três diferentes solos utilizados no experimento de incubação.

Amostra de solo	% Matéria orgânica	P (ppm)	K (ppm)	Mg (ppm)	Ca (ppm)	pH	CTC (meq/100g)	% K	% Mg	% Ca	% H	% C orgânico	% N total
1	3,1	79	140	244	1489	6,8	10,1	3,6	20,1	73,8	2,5	1,8	0,172
2	3,5	45	68	201	1543	6,8	9,8	1,8	17,1	78,7	2,4	2,0	0,175
3	1,6	85	57	51	715	5,4	6,5	2,2	6,5	54,6	36,7	0,9	0,097

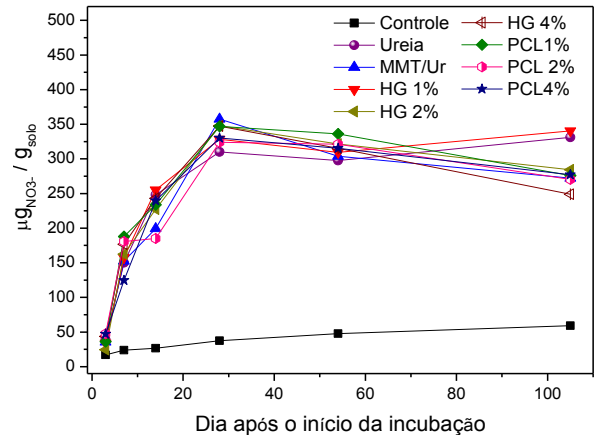
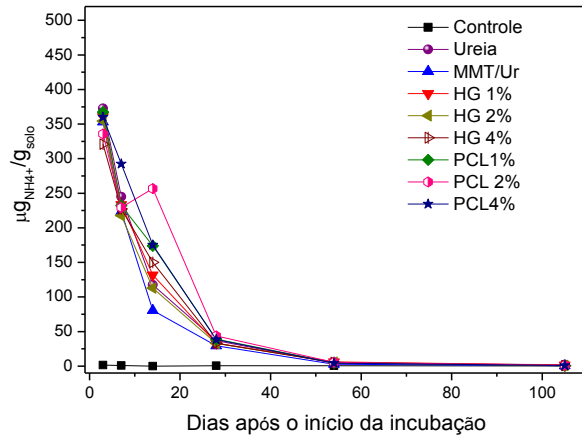
Dos resultados apresentados na Figura 4.22 pode-se observar que o  $\text{NH}_4^+$  foi a forma de nitrogênio mineral predominante em todos os sistemas nos primeiros dias. De modo geral, o decréscimo de  $\text{NH}_4^+$  ao longo do tempo foi acompanhado do aumento correspondente de  $\text{NO}_3^-$  – isso porque quando a ureia é adicionada ao solo, é primeiramente hidrolisada por enzimas urease gerando  $\text{NH}_4^+$ , e numa segunda etapa, o  $\text{NH}_4^+$  é oxidado a  $\text{NO}_3^-$ . Apesar dos resultados obtidos no experimento de liberação de ureia em água e também no de determinação de fluxo de  $\text{N}_2\text{O}$  mostrarem diferenças no comportamento para os materiais compósitos, no presente teste não foi observada diferença representativa entre os materiais testados. Esta similaridade pode ter sido influência da forma do experimento, na qual os fertilizantes foram incorporados (por mistura física) ao solo. Neste caso, a liberação para o meio sofre competição com a adsorção nas partículas componentes do solo, minimizando significativamente o processo de volatilização. De fato, este efeito é provavelmente mais influente na ureia pura que nos nanocompósitos, aproximando os comportamentos. Note-se que, apesar deste modelo de aplicação (incorporação) ser utilizado principalmente nos países do norte, no Brasil a aplicação por cobertura (sobre o solo) é mais usual e economicamente mais viável.

A principal diferença observada entre os experimentos se deu na comparação entre os solos 1 e 2, classificados como orgânicos (que já teve cultivo, e portanto tem matéria orgânica incorporada) e o solo 3, classificado como arenoso. Observa-se que a emissão é significativamente mais rápida no solo arenoso (vista a menor retenção final de compostos nitrogenados em geral), indicando que não há retenção de ureia e seus subprodutos pela matéria orgânica. Essa pressuposição é razoável, considerando que de fato esse processo já é conhecido na literatura sobre solos. Porém, essa variação mostra que o tipo de solo e o modelo de aplicação do fertilizante podem influir decisivamente no

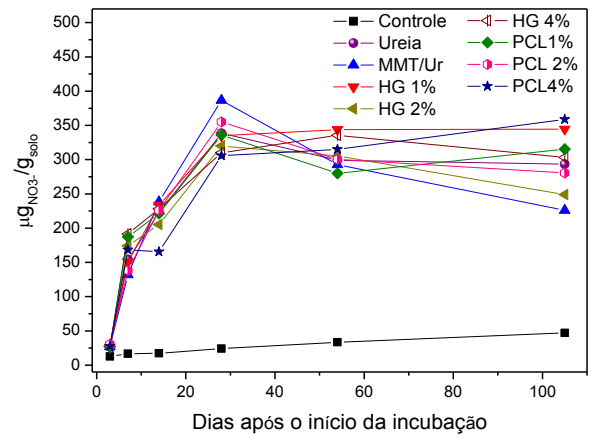
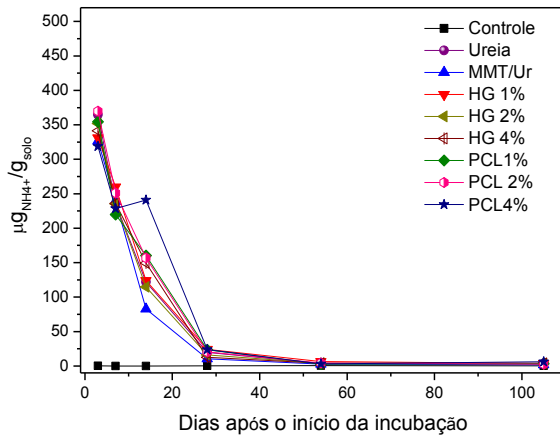
seu comportamento de liberação, limitando ou até mesmo suprimindo os efeitos de sistemas de liberação lenta ou controlada.

Estes experimentos necessitam de complementações futuras, porém indicam que, em condições reais, as aplicações das curvas de liberação em água devem ser ponderadas em função de variáveis como modo de aplicação do fertilizante e tipo de solo de interesse.

## Solo 1



## Solo 2



## Solo 3

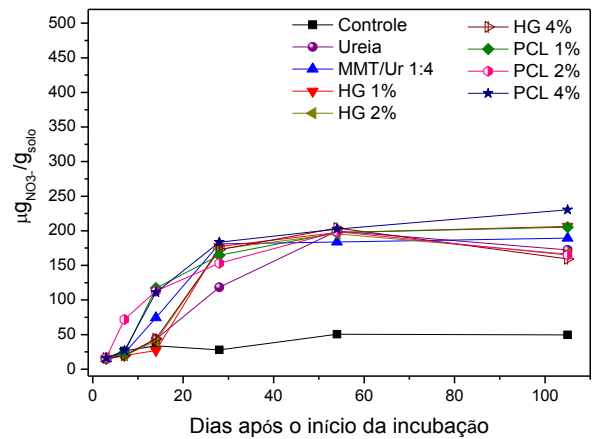
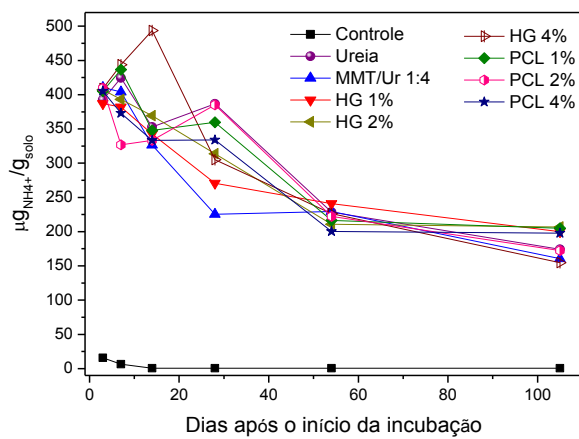


FIGURA 4.22 – Quantidade de ureia mineralizada na forma de  $\text{NH}_4^+$  e  $\text{NO}_3^-$  durante 105 dias de incubação dos solos testados.



## 5. CONCLUSÕES

Neste trabalho estudou-se o comportamento difusional da ureia, quando modificada com um argilomineral esfoliado em sua estrutura, com ou sem a presença de polímeros modificantes da interface – obtendo-se assim um nanocompósito. Verificou-se que a montmorilonita atuou como barreira física no interior do material solúvel sendo capaz de modificar significativamente seu comportamento difusional. Além disso, a presença dos polímeros, principalmente o hidrofílico, mesmo em pequenas quantidades, foi eficaz no aumento da resistência mecânica e também na retenção da ureia.

Na primeira parte foram obtidos nanocompósitos, por processo de extrusão, a partir somente do argilomineral MMT e do composto fertilizante ureia em diferentes relações mássicas. Dos resultados de caracterização desses materiais pode-se observar que a ureia atuou como um agente dispersante para a MMT, exigindo baixos teores de água para ser processada, permitindo a obtenção por extrusão de materiais granulares com resistência mecânica superior. Além disso, a presença da MMT modificou o comportamento difusional da ureia, observado pela liberação lenta da ureia em água, atuando como uma barreira física.

A adição à mistura 1:4 de MMT e ureia de HG (hidrofílico) gerou uma nova interface entre esses materiais com interações mais fortes, ocasionando melhora expressiva na resistência mecânica da mistura, além de apresentar um comportamento cinético de liberação em água da ureia mais lento, quando comparado ao compósito MMT/Ur 1:4. Já a presença da PCL interferiu no processo de difusão, mas não promoveu melhora significativa na resistência da mistura. Esses compostos também foram capazes de diminuir a emissão de  $N_2O$  quando aplicados em solo semeado com trigo, mostrando, indiretamente, seu efeito sobre a difusão da ureia para o solo. O teste para determinação de nitrogênio mineralizado em solo incubado mostrou mineralização comparável à

ureia pura para todos os nanocompósitos, porém não foi observada diferença representativa entre os materiais testados, mostrando que novos estudos são necessários para uma melhor compreensão ou retificação dos resultados apresentados.

## 6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Variação dos parâmetros de processo, como velocidade de rotação da extrusora, tempo de repouso da mistura previamente à extrusão, entre outros, para avaliar como variações nas condições de compactação podem interferir na estrutura do nanocompósito e conseqüentemente na liberação da ureia para o meio.
- Preparar novos nanocompósitos diminuindo a relação mássica de MMT com base na ureia e polímero para avaliar possíveis efeitos sobre o processo de extrusão.
- Preparar novos compósitos à base de MMT e ureia, modificados pela polimerização parcial da ureia pretendida pela adição de isocianatos, objetivando a formação de uma rede polimérica que melhore as propriedades mecânicas dos grânulos, retarde a liberação da ureia não polimerizada e sirva, em curto espaço de tempo, também como posterior fonte de N com o processo de degradação.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AARNIO, T. & MARTIKAINEN, P. J. “Mineralization of C and N and nitrification in Scots pine forest soil treated with nitrogen fertilizers containing different proportions of urea and its slow-releasing derivative, ureaformaldehyde”. *Soil Bio. Biochem.*, **27**: 1325, 1995.

ALBRIGO, L. G. Foliar uptake of n-p-k sources and urea biuret tolerance in citrus. IN: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON FOLIAR NUTRITION OF PERENNIAL FRUIT PLANTS ACTA HORTICULTURAE 594, 2002, p. 627-633. Disponível em: [http://www.actahort.org/books/594/594\\_84.htm](http://www.actahort.org/books/594/594_84.htm). Acessado em: fev. 20014

ALLEN, D. E.; KINGSTON, G.; RENNENBERG, H.; DALAL, R. C. & SCHMIDT, S. “Effect of nitrogen fertilizer management and waterlogging on nitrous oxide emission from subtropical sugarcane soils”. *Agric. Ecosyst. Environ.*, **136**: 209, 2010.

ANDA (Agência Nacional para Difusão de Adubos). Investimentos no Brasil, 2011. Disponível em: <http://www.anda.org.br/multimidia/investimentos.pdf>. Acessado em: jan. 2014.

ANDRADE, F. A.; AL-QURESHI, H. A. & HOTZA, D. “Measuring the plasticity of clays: a review”. *Appl. Clay Sci.*, **51**: 1, 2011.

AOUADA, F. A.; MOURA, M. R. de; SILVA, W. T. L. da; MUNIZ, E. C. & MATTOSO, L. H. C. “Preparation and characterization of hydrophilic, spectroscopic, and kinetic properties of hydrogels based on polyacrylamide and methylcellulose polysaccharide”. *J. Appl. Polym. Sci.*, **120**: 3004, 2011.

BAYRAM, H.; ÖNAL, M.; YILMAZ, H. & SARIKAYA, Y. “Thermal analysis of a white calcium bentonite”. *J. Therm. Anal. Calorim.*, **101**: 873, 2010.

BIDADI, H.; SCHROEDER, P. A. & PINNAVAIA, T. J. “Dielectric properties of montmorillonite clay films: effects of water and layer charge reduction”. *J. Phys. Chem. Solids*, **49**: 1435, 1988.

BORCHARDT, G. A. “Montmorillonite and other smectite minerals”. IN: *Minerals in Soil Environments*. DIXON, J. & WEED, S. B. (Eds). Madison, Soil Science Society of America, 1977. p. 293-325.

BORTOLIN, A.; AOUADA, F. A.; MATTOSO, L. H. C. & RIBEIRO, C. “Nanocomposite PAAm/methyl cellulose/montmorillonite hydrogel: evidence of

synergistic effects for the slow release of fertilizers”. *J. Agric. Food Chem.*, **61**: 7431, 2013.

BREMNER, J.M. “Sources of nitrous oxide in soils”. *Nutr. Cycl. Agroecosys.*, **49**: 7, 1997.

BYRNES, B. H. “Liquid fertilizers and nitrogen solutions”. IN: *International Fertilizer Development Center: Fertilizer manual*. Alabama, Kluwer Academic, 2000. p. 20-44.

CALLISTER Jr., W. D. *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução*. 7 ed. Rio de Janeiro, LTC, 2008. 705p.

CAMARGO, F. A. O.; GIANELLO, C. & VIDOR, C. “Potencial de mineralização do nitrogênio em solos do Rio Grande do Sul”. *Rev. Bras. Ciênc. Solo*, **21**: 575, 1997.

CARTES, P.; JARA, A. A.; DEMANET, R. & MORA, M. de la L. “Urease activity and nitrogen mineralization kinetics as affected by temperature and urea input rate in southern chilean andisols”. *J. Soil Sc. Plant Nutr.*, **9**: 69, 2009 .

CAVIGELLI, M. A. “Book review - agriculture and the nitrogen cycle: assessing the impacts of fertilizer use on food production and the environment”. *Ecology*, **86**: 2548, 2005.

CHEN, J. P. & ISA, K. “Thermal decomposition of urea and urea derivatives by simultaneous TG/(DTA)/MS”. *J. Mass Spectrom Soc. Jpn.*, **46**: 299, 1998.

CHEN, L.; XIE, Z.; ZHUANG, X.; CHEN, X. & JING, X. “Controlled release of urea encapsulated by starch-g-poly(L-lactide)”. *Carbohydr. Polym.*, **72**: 342, 2008.

CHEN, J.; HONG, X.; ZHAO, Y.; XIA, Y.; LI, D. & ZHANG, Q. “Preparation of flake-like polyaniline/montmorillonite nanocomposites and their application for removal of Cr(VI) ions in aqueous solution”. *J. Mater. Sci.*, **48**: 7708, 2013.

COSTA DO NASCIMENTO, C. A.; VITTI, G. C.; ABREU, L. de.; LUZ, P. H. C. & MENDES, F. L. “Ammonia volatilization from coated urea forms”. *Rev. Bras. Ciênc. Solo*, **37**: 1057, 2013.

COSTA, M. M. E.; CABRAL-ALBUQUERQUE, E. C. M.; ALVES, T. L. M.; PINTO, J. C. & FIALHO, R. L. “Use of polyhydroxybutyrate and ethyl cellulose for coating of urea granules”. *J. Agric. Food Chem.*, **61**: 9984, 2013.

CULLITY, B. D. & STOCK, S. R. Elements of X-Ray Diffraction. 3 ed. Upper Saddle River, Prentice Hall, 2001. 664p.

DÍAZ-ROJAS, M.; AGUILAR-CHÁVEZ, A.; CÁRDENAS-AQUINO, M. DEL R.; RUÍZ-VALDIVIEZO, V. M.; HERNÁNDEZ-VALDEZ, E.; LUNA-GUIDO, M.; OLALDE-PORTUGAL, V. & DENDOOVENA, L. “Effects of wastewater sludge, urea and charcoal on greenhouse gas emissions in pots planted with wheat”. *Appl. Soil Ecol.*, **73**: 19, 2014.

DJOUANI, F.; HERBST, F.; CHEHIMI, M. M. & BENZART, K. “Synthesis, characterization and reinforcing properties of novel, reactive clay/poly (glycidyl methacrylate) nanocomposites”. *Constr. Build. Mater.*, **25**: 424, 2011.

DNIT (DEPARTAMENTO NACIONAL DE INFRAESTRUTURA DE TRANSPORTES). DNIT 136: Pavimentação Asfáltica - Misturas Asfálticas - Determinação da Resistência à Tração por Compressão Diametral - Método de Ensaio. Rio de Janeiro, 2010. 6 p.

DU, A.; GELVES, G. A.; KOO, D.; SUNDARARAJ, U. & CAIRNCROSS, R. “Water transport in polylactide and polylactide/montmorillonite composites”. *J. Polym. Environ.*, **21**: 8, 2013.

ELLIOTT, E. T.; BURKE, I. C.; MONZ, C. A.; FREY, S. D.; PAUSTIAN, K. H.; COLLINS, H. P.; PAUL, E. A.; COLE, C. V.; BLEVINS, R. L.; FRYE, W. W.; LYON, D. J.; HALVORSON, A. D.; HUGGINS, D. R.; TURCO, R. F. & HICKMAN, M. V. “Terrestrial carbon pools in grassland and agricultural soils: preliminary data from the corn belt and great plains regions”. IN: *Defining Soil Quality for a Sustainable Environment*. DORAN, J. W.; COLEMAN, D. C.; BEZDICEK, D. F. & STEWART, B. A. (Eds.), Madison, Soil Science Society of America - Special Publication: ASA, 1994. p. 179-192.

ENGLERT, A. H. & RUBIO, J. “Characterization and environmental application of a Chilean natural zeolite”. *Int. J. Miner. Process.*, **75**: 21, 2005.

FALCÃO, M. F. B. & SOARES, J. B. Considerações sobre o ensaio de compressão diametral no estudo de materiais de pavimentação. IN: *CONGRESSO DE ENSINO E PESQUISA EM TRANSPORTES*, 16., 2002, Natal, Anais... Natal: Econômico Empresa Jornalística Ltda., 2002. p. 169-181.

FAO (Food and Agriculture Organization). *World Agriculture: Towards 2015/2030 an FAO Perspective*. BRUINSMA, J. (Ed.). Rome, Earthscan Publications Ltd., 2003. 97 p.

FERNÁNDEZ-LUQUEÑO, F.; REYES-VARELA, V.; MARTÍNEZ-SUÁREZ, C.; REYNOSO-KELLER, R. E.; MÉNDEZ-BAUTISTA, J.; RUIZ-ROMERO,

- E.; LÓPEZ-VALDEZ, F.; LUNA-GUIDO, M. L. & DENDOOVEN, L. "Emission of CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>O from soil cultivated with common bean (*Phaseolus vulgaris* L.) fertilized with different N sources". *Sci. Total Environ.*, **407**: 4289, 2009.
- FINCK, A. *World Fertilizer Use Manual*. Paris, International Fertilizer Industry Association (IFA), 1992. 632p.
- FORNES, T. D. & PAUL, D. R. "Formation and properties of Nylon 6 nanocomposites". *Polímeros*, **13**: 212, 2003.
- FU, J.; WANG, X.; XU, L.; MENG, J.; WENG, Y.; LI, G.; HE, H. & TANG, X. "Preparation and in vitro - in vivo evaluation of double layer coated and matrix sustained release pellet formulations of diclofenac potassium". *Int. J. Pharm.*, **406**: 84, 2011.
- GAGNON, B.; ZIADI, N. & GRANT, C. "Urea fertilizer forms affect grain corn yield and nitrogen use efficiency". *Can. J. Soil Sci.*, **92**: 341, 2012.
- Glossary of Soil Science Terms. Soil Science Society of America, SSSA, 2008. 92p. Disponível em: <https://www.soils.org/publications/soils-glossary#>. Acessado em: fev. 2014.
- GRANLI, T. & BØCKMAN, O. C. "Nitrous oxide (N<sub>2</sub>O) emissions from soils in warm climates". *Fert. Res.*, **42**:159, 1995.
- GUGGENHEIM, S. & MARTIN, R. T. "Definition of clay and clay mineral: joint report of the AIPEA nomenclature and CMS nomenclature committees". *Clay Clay Miner.*, **43**: 255, 1995.
- HAINES, P. J. *Thermal Methods of Analysis: Principles, Applications and Problems*. London, Blackie Academic & Professional, 1995. 286p.
- HOU, A.; AKIYAMA, H.; NAKAJIMA, Y.; SUDO, S. & TSURUTA, H. "Effects of urea form and soil moisture on N<sub>2</sub>O and NO emissions from Japanese Andosols". *Chemosphere - Global Change Science*, **2**: 321, 2000.
- IPCC. Intergovernmental Panel on Climate Change. *Climate Change 2007: The Physical Science Basis - Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. SOLOMON, S.; QIN, D.; MANNING, M.; CHEN, Z.; MARQUIS, M.; AVERYT, K. B.; TIGNOR, M. & MILLER, H. L. (Eds.). Cambridge, Cambridge University Press, 2007. 996p. Disponível em: <[http://www.ipcc.ch/publications\\_and\\_data/ar4/wg1/en/contents.html](http://www.ipcc.ch/publications_and_data/ar4/wg1/en/contents.html)>. Acessado em: fev. 2014.

JIE, R.; TAO, Y. & HANG, L. “Studies on morphologies and thermal properties of poly(lactic acid)/polycaprolactone /organicmodified montmorillonite nanocomposites”. *Polym. Compos.*, **29**: 1145, 2008.

KAASENBROOD, P. J. C.; VAN DEN BERG, P. J. & REVALIER, L. J. “Biuret formation in the manufacture of urea”. *J. Agr. Food Chem.*, **11**: 39, 1963.

KÄMPF, N. & CURI, N. “Argilominerais em solos brasileiros”. IN: Tópicos em Ciência do Solo. CURI, N.; MARQUES, J. J.; GUILHERME, L. R. G.; LIMA, J. M.; LOPES, A. S. & ALVAREZ V., V. H. (Eds.). Viçosa, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2003. p. 1-54.

KAUFHOLD, S.; DOHRMANN, R.; UFER, K. & MEYER, F. M. “Comparison of methods for the quantification of montmorillonite in bentonites”. *Appl. Clay Sci.*, **22**: 145, 2002.

KIM, K. S.; PARK, M.; CHOI, C. L.; LEE, D. H.; SEO, Y. J.; KIM, C. Y.; KIM, J. S.; YUN, S-IN.; RO, H-M. & KOMARNENI, S. “Suppression of NH<sub>3</sub> and N<sub>2</sub>O emissions by massive urea intercalation in montmorillonite”. *J. Soils Sediments*, **11**: 416, 2011.

KIM, S. & PALOMINO, A. M. “Factors influencing the synthesis of tunable clay-polymer nanocomposites using bentonite and polyacrylamide”. *Appl. Clay Sci.*, **51**: 491, 2011.

KOOL, D. M.; DOLFING, J.; WRAGE, N. & VAN GROENIGEN, J. W. “Nitrifier denitrification as a distinct and significant source of nitrous oxide from soil”. *Soil Biol. Biochem.*, **43**: 174, 2011.

KUENEN, J. G. & ROBERTSON, L. A. “Ecology of nitrification and denitrification”. IN: *The Nitrogen and Sulphur Cycles*. COLE, J. A. & FERGUSON, S. J. (Eds.) Cambridge, Syndicate of the University of Cambridge, 1988. p. 1-30.

LASSO, P. R. O.; VAZ, C. M. P. & NAIME, J. de M. *Recomendações Para Utilização do Microtomógrafo de Raios-X Sky Scan 1172 em Ciências Agrárias e Biológicas*. São Carlos - SP, Embrapa Instrumentação Agropecuária, 2008. 22 p.

LEE; S. M. & TIWARI, D. “Organo and inorgano-organo-modified clays in the remediation of aqueous solutions: an overview”. *Appl. Clay Sci.*, **59-60**: 84, 2012.

LEWIS, R. J., Sr. *Hawley’s Condensed Chemical Dictionary*. 13 ed. New York, NY, John Wiley & Sons, 1997. 578 p.



LIANG, R. & LIU, M. "Preparation and properties of a double-coated slow-release and water-retention urea fertilizer". *J. Agric. Food Chem.*, **54**: 1392, 2006.

LOPES, A. S. & GUILHERME, L. R. G. *Uso Eficiente de Fertilizantes e Corretivos Agrícolas: Aspectos Agronômicos*. 3 ed. São Paulo, Associação Nacional para Difusão de Adubos., 2000. 72 p.

MA, L.; FU, D.; GAN, M.; ZHANG, F.; LI, Z. & LI, S. "Characterization and anticorrosive properties of poly(2,3-dimethylaniline)/na1-montmorillonite composite prepared by emulsion polymerization". *J. Appl. Polym. Sci.*, **130**: 4528, 2013.

MACHADO, A. V.; BOTELHO, G.; SILVA, M. M.; NEVES, I. C. & FONSECA, A. M. "Stability of nanocomposites of poly( $\epsilon$ -caprolactone) with tungsten trioxide". *J. Polym. Res.*, **18**: 1743, 2011.

MALLA, P. B.; ROBERT, M.; DOUGLAS, L. A.; TESSIER, D. & KOMARNENI, S. "Charge heterogeneity and nanostructure of 2:1 layer silicates by high-resolution transmission electron microscopy". *Clay Clay Miner.*, **41**: 412, 1993.

MIKKELSEN, R. L. "Biuret in urea fertilizer". *Fert. Res.*, **26**: 311, 1990.

MORA, J. & LARA, F. "Nitrogen metabolism: an overview". IN: *Nitrogen Source Control of Microbial Processes*, SANCHEZ-ESQUIVEL, S. (Eds.), Boca Raton, CRC Press, 2000. p. 1-20.

MORTVEDT, J. J.; MURPHY, L. S. & FOLLETT, R. H. *Fertilizer Technology and Application*. Ohio, Meister Publ., 1999. 199 p.

MURRAY, H. H. "Traditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite: a general overview". *Appl. Clay Sci.*, **17**: 207, 2000.

NI, B.; LIU, M.; LEU, S.; XIE, L. & WANG, Y. "Environmentally friendly slow-release nitrogen fertilizer". *J. Agric. Food Chem.*, **59**: 10169, 2011.

PARKIN, T. B. & VENTEREA, R. T. "Chamber-Based Trace Gas Flux Measurements" IN: *USDA-ARS GRACEnet Project Protocols*. FOLLETT, R. F. (Eds.), 2010. p. 3/1-3/39. Disponível em: <[www.ars.usda.gov/research/GRACEnet](http://www.ars.usda.gov/research/GRACEnet)>. Acessado: out. 2012.

PICARD, E.; ESPUCHE, E. & FULCHIRON, R. "Effect of an organo-modified montmorillonite on PLA crystallization and gas barrier properties". *App. Clay Sci.*, **53**: 58, 2011.

PILEGGI, R. G.; PANDOLFELLI, V. C.; PAIVA, A. E. & GALLO, J. "Novel rheometer for refractory castables". Am. Ceram. Soc. Bull., **79**: 54, 2000.

PILEGGI, R. G. & PANDOLFELLI, V. C. "Rheology and particle - size distribution of pumpable refractory castables". Am. Ceram. Soc. Bull., **80**: 52, 2001.

RATTANASAK, U. & KENDALL, K. "Pore structure of cement/pozzolan composites by X-ray microtomography". Cement Concrete Res., **35**: 637, 2005.

REDEMANN, C. E; RIESENFELD, F. C. & LA VIOLA, F. S. "formation of biuret from urea". In. Eng. Chem., **50**: 633, 1958.

RESENDE, A. V. de. Documento 57 - Agricultura e qualidade da água: Contaminação da água por nitrato. Planaltina - DF, Embrapa Cerrado, 2002. 28p.

RIBEIRO, M. J.; FERREIRA, J. M. & LABRINCHA, J. A. "Plastic behavior of different ceramic pastes processed by extrusion". Ceram. Int., **31**: 515, 2005.

RUIZ-HITZKY, E. & van MEERBEEK, A. "Clay mineral and organoclay-polymer nanocomposites". IN: Handbook of Clay Science. Bergaya, F.; Theng, B. K. G. & Lagaly, G. (Eds.). Elsevier, 2006. p. 583-621.

SAGGAR, S.; SINGH, J.; GILTRAP, D. L.; ZAMAN, M.; LUO, J.; ROLLO, M.; KIM, D.-G; RYS, G. & VAN DER WEERDEN, T. J. "Quantification of reductions in ammonia emissions from fertiliser urea and animal urine in grazed pastures with urease inhibitors for agriculture inventory: New Zealand as a case study". Sc. Total Environ., **465**: 136, 2013.

SARIER, N.; ONDER, E. & ERSOY, S. "The modification of Na-montmorillonite by salts of fatty acids: an easy intercalation process". Colloid Surface A, **371**: 40, 2010.

SCHEPERS, J. S. & RUN, W. R. Nitrogen in Agricultural Systems. 3 ed. Madison, Agronomy Monograph 49, 2008. 965 p.

SERRANO-SILVA, N.; LUNA-GUIDO, M.; FERNÁNDEZ-LUQUENO, F.; MARSCH, R. & DENDOOVEN, L. "Emission of greenhouse gases from an agricultural soil amended with urea: a laboratory study". Appl. Soil Ecology, **47**: 92, 2011.

SHAVIV, A. "Advances in controlled-release fertilizers". Adv. Agron., **71**: 49, 2001.

SILVA, T. H. C. da. Sumário Mineral 2013: Bentonita. Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM). Disponível em: [https://sistemas.dnpm.gov.br/publicacao/mostra\\_imagem.asp?IDBancoArquivoArquivo=8967](https://sistemas.dnpm.gov.br/publicacao/mostra_imagem.asp?IDBancoArquivoArquivo=8967). Acessado em: jan. 2014.

SINGH, J.; KUNHIKRISHNAN, A.; BOLAN, N.S. & SAGGAR, S. “Impact of urease inhibitor on ammonia and nitrous oxide emissions from temperate pasture soil cores receiving urea fertilizer and cattle urine”. *Sci. Total Environ.*, **465**: 56, 2013.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J. & NIEMAN, T. A. *Princípios de Análise Instrumental*. 5 ed. São Paulo, Bookman, 2002. 1024p.

SNYDER, C. S.; BRUULSEMA, T. W.; JENSEN, T. L. & FIXEN, P. E. “Review of greenhouse gas emissions from crop production systems and fertilizer management effects”. *Agr. Ecosyst. Environ.*, **133**: 247, 2009.

SONG, P.; YU, Y.; ZHANG, T.; FU, S.; FANG, Z. & WU, Q. “Permeability, viscoelasticity, and flammability performances and their relationship to polymer nanocomposites”. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **51**: 7255, 2012.

SOUSA SANTOS, P. de. *Tecnologia de Argilas Aplicadas as Argila Brasileiras*. São Paulo, Edgard Blücher Ltda, 1975a. v. 1.

SOUSA SANTOS, P. de. *Tecnologia de Argilas Aplicadas as Argila Brasileiras: Aplicações*. São Paulo, Edgard Blücher Ltda, 1975b. v. 2.

SPARGO, J. T.; CAVIGELLI, M. A.; MIRSKY, S. B.; MAUL, J. E. & MEISINGER, J. J. “Mineralizable soil nitrogen and labile soil organic matter in diverse long-term cropping systems”. *Nutr. Cycl. Agroecosys.*, **90**: 253, 2011.

STOCK, R. S. *Microcomputed Tomography: Methodology and Applications*. 7 ed. Boca Raton, CRC Press, 2008, 316p.

TABATABAI, M. A. & BREMNER, J. M. “Assay of urease activity in soils”. *Soil Biol. Biochem.*, **4**: 479, 1972.

TAO, S.; LIU, J.; JIN, K.; QIU, X.; ZHANG, Y.; REN, X. & HU, S. “Preparation and characterization of triple polymer-coated controlled-release urea with water-retention property and enhanced durability”. *J. Appl. Polym. Sci.*, **120**: 2103, 2011.

TISDALE, S. L.; NELSON, W. L. & BEATON, J. D. *Soil Fertility and Fertilizers*. 4 ed. New York, Macmillan Publishing Company, 1985. 754 p.

TRENKEL, M. E. Slow- and Controlled-Release and Stabilized Fertilizers: An Option for Enhancing Nutrient Use Efficiency in Agriculture. Paris, International Fertilizer Industry Association (IFA), 2010. 163p.

USEPA (United States Environmental Protection Agency): Inventory of U.S. greenhouse gas emissions and sinks: 1990-2009. Disponível em: <http://www.epa.gov/climatechange/Downloads/ghgemissions/US-GHG-Inventory-2013-Main-Text.pdf>. Acessado em: fev. 2014.

VICTORIA, R. L.; PICCOLO, M. C. & VARGAS, A. A. T. “O ciclo do nitrogênio”. IN: Microbiologia do Solo. CARDOSO, E. J. B. N.; TSAI, S. M. & NEVE, M. C. P. (Eds.) Campinas, SBCS, 1992. p. 105-119.

WANG, K. H.; CHOI, M. H.; KOO, C. M.; CHOI, Y. S. & CHUNG, I. J. “Synthesis and characterization of maleated polyethylene/clay nanocomposites”. *Polymer*, **42**: 9819, 2001.

WANG, C.; XING, X. & HAN, X. “Advances in study of factors affecting soil N mineralization in grassland ecosystems”. *Chin. J. Appl. Ecol.*, **15**: 2184, 2004.

WEITZ, A. M.; LINDER, E.; FROLKING, S.; CRILL, P. M. & KELLER, M. “N<sub>2</sub>O emissions from humid tropical agricultural soils: effects of soil moisture, texture and nitrogen availability”. *Soil Biol. Biochem.*, **33**: 1077, 2001.

WITH, T. K.; PETERSEN, T. D. & PETERSEN, B. “A simple spectrophotometric method for determination of urea in blood and urine”. *J. Clin. Pathol.*, **14**: 202, 1961.

XIAOYU, N.; YUEJIN, W.; ZHENGYAN, W.; LIN, W.; GUANNAN, Q. & LIXIANG, Y. “A novel slow-release urea fertiliser: physical and chemical analysis of its structure and study of its release mechanism”. *Biosyst. Eng.*, **115**: 274, 2013.

YANG, Y.; TONG, Z.; GENG, Y.; LI, Y. & ZHANG, M. “biobased polymer composites derived from corn stover and feather meals as double-coating materials for controlled-release and water-retention urea fertilizers”. *J. Agric. Food Chem.*, **61**: 8166, 2013.

ZHAO, B.; DONG, S.; ZHANG, J. & LIU, P. “Effects of controlled-release fertiliser on nitrogen use efficiency in summer maize”. *Plos One*, **8**: 1, 2013.

ZHOU, C. & WU, Q. “A novel polyacrylamide nanocomposite hydrogel reinforced with natural chitosan nanofibers”. *Colloid Surface B*, **84**: 155, 2011.

## 8. PUBLICAÇÕES

### 8.1 Publicação em periódico

- **Pereira, E. I.;** Minussi, F. B.; Cruz, C. C. T. da; Bernardi, A. C. C.; Ribeiro, C. “Urea-Montmorillonite- Extruded Nanocomposites: A Novel Slow-Release Material”. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, publicado.

JOURNAL OF  
AGRICULTURAL AND  
FOOD CHEMISTRY

Article

pubs.acs.org/JAFC

#### Urea–Montmorillonite-Extruded Nanocomposites: A Novel Slow-Release Material

Elaine I. Pereira,<sup>§</sup> Fernando B. Minussi,<sup>§</sup> Camila C. T. da Cruz,<sup>§</sup> Alberto C. C. Bernardi,<sup>#</sup> and Caue Ribeiro<sup>\*†</sup>

<sup>†</sup>EMBRAPA Instrumentação, Rua XV de Novembro 1452, CEP: 13560-970 CP: 741, São Carlos, SP, Brazil

<sup>§</sup>Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, Rod. Washington Luiz, km 235, CEP: 13565-905, São Carlos, SP, Brazil

<sup>#</sup>EMBRAPA Pecuária Sudeste, Rod. Washington Luiz, km 234, CEP 13560-970, São Carlos, SP, Brazil

**ABSTRACT:** The present study describes the preparation and characterization of a novel urea slow-release nanocomposite, based on urea intercalation into montmorillonite clay by an extrusion process at room temperature. Nanocomposites with urea contents ranging from 50 to 80 wt % were successfully produced and characterized. Analyses by XRD, DTA, and SEM-EDX confirmed the effectiveness of this simple process to exfoliate the clay lamellae into the urea matrix, forming a product that can be classified as a nanocomposite, due to the exfoliation degree attained. Diametral compression tests showed that the samples were very deformable, and the release rate of active components in water showed that the nanocomposite showed a slow release behavior for urea dissolution, even in low montmorillonite amounts (20% in weight).

**KEYWORDS:** urea, fertilizer, montmorillonite, extrusion, intercalation

### 8.2 Publicações em anais de congressos

- **Pereira, E. I.;** Ribeiro, C.; Cavigelli, M. A.; Solomon, A. “New biopolymer-clay nanocomposites for slow-release of urea: production and characterization”. European Symposium on Biopolymers 2013, Lisboa (Portugal), 2013.

- **Pereira, E. I.;** Minussi, F. B.; Cruz, C. C. T. da; Ribeiro, C.; Bernardi, A. C. C. “Nanonanocompósitos extrudados de montmorilonita/ureia: um novo material de liberação lenta”. VI Workshop da Rede de Nanotecnologia Aplicada ao Agronegócio – Rede AgroNano, Fortaleza/CE, 2012.

- **Pereira, E. I.**; Minussi, F. B.; Cruz, C. C. T. da; Ribeiro, C.; Bernardi, A. C. C. “A novel slow-release nanocomposite for delivery of nitrogen fertilizers”. XI Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materias, Florianopolis/SC, 2012.

- **Pereira, E. I.**; Ribeiro, C.; Bortolin, A.; Aouada, F. A.; Mattoso, L. H. C. “Preparation of nanostructured hydrogels based on montmorillonite, polyacrylamide and methylcellulose: hydrophilic and spectroscopic characterization”. X Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materias, Gramado/RS, 2011.