

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

PREPARAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS BASEADOS NA INTERCALAÇÃO  
DE ARGILOMINERAIS EM MATRIZES UREIA-FORMALDEÍDO PARA  
APLICAÇÃO COMO FERTILIZANTES DE LIBERAÇÃO CONTROLADA

Cíntia Fumi Yamamoto

São Carlos  
2014



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E**  
**ENGENHARIA DE MATERIAIS**

PREPARAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS BASEADOS NA INTERCALAÇÃO  
DE ARGILOMINERAIS EM MATRIZES UREIA-FORMALDEÍDO PARA  
APLICAÇÃO COMO FERTILIZANTES DE LIBERAÇÃO CONTROLADA

Cíntia Fumi Yamamoto

Dissertação apresentada ao  
Programa de Pós-Graduação em Ciência e  
Engenharia de Materiais como requisito  
parcial à obtenção do título de MESTRA EM  
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS.

Orientador: Dr. Luiz Henrique Capparelli Mattoso

Co-orientador: Dr. Caue Ribeiro de Oliveira

Agência Financiadora: CNPq

São Carlos

2014

Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da Biblioteca Comunitária UFSCar  
Processamento Técnico  
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Y19pn Yamamoto, Cíntia Fumi  
Preparação de nanocompósitos baseados na  
intercalação de argilominerais em matrizes ureia-  
formaldeído para aplicação como fertilizantes de  
liberação controlada / Cíntia Fumi Yamamoto. -- São  
Carlos : UFSCar, 2016.  
80 p.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de  
São Carlos, 2014.

1. Nanocompósitos. 2. Fertilizantes nitrogenados.  
3. Liberação lenta. 4. Argilomineral. I. Título.



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia  
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

---

**Folha de Aprovação**

---

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a defesa de dissertação de Mestra em Ciência e Engenharia de Materiais da candidata Cintia Fumi Yamamoto, realizada em: 27 de Fevereiro de 2014.

---

Dr. Luiz Henrique Capparelli Mattoso  
Orientador  
PPG-CEM/UFSCar

---

Dr. Rafael Salomão  
EESC/USP

---

Drª Silvia Helena Prado Bettini  
PPG-CEM/UFSCar



## **DEDICATÓRIA**

Ao meu tio Yashiro

Às minhas irmãs  
Mayumi, Miyuki e Yumi

Aos meus pais  
Noriyuki e Mithie

## **VITAE DO CANDIDATO**

Bacharel em Engenharia de Materiais pela UFSCar (2011).





## AGRADECIMENTOS

Ao meu tio Dr. Yashiro Yamamoto, que me acolheu em São Carlos e me apoiou durante toda a graduação e pós-graduação, com sua tranquilidade e sabedoria.

Ao orientador Prof. Dr. Luiz Henrique Capparelli Mattoso pela disposição e orientação.

Ao co-orientador Dr. Caue Ribeiro pelas palavras motivadoras e confiança.

Ao meu primo e veterano Jean Yamamoto, por todos os conselhos da vida acadêmica, profissional e pessoal.

À equipe de professores, técnicos, funcionários e estudantes do Departamento de Engenharia de Materiais da UFSCar, da Embrapa Instrumentação, e da Rakuno Gakuen University, pela disposição da estrutura e conhecimento que possibilitaram a realização deste trabalho.

Às minhas irmãs Andrea Mayumi, Lilian Miyuki e Kátia Yumi pela paciência, compreensão e apoio durante toda minha vida.

E aos meus pais, a quem devo minha abençoada vida, pela educação, força e inspiração.



## RESUMO

O aumento do preço dos fertilizantes e a forte dependência brasileira da importação desses insumos aumentam o custo de produção das culturas. Este custo pode ser reduzido pelo uso eficiente dos fertilizantes. Do ponto de vista econômico, a ureia é uma interessante opção comercial disponível para a adubação com nitrogênio. Porém, utilizá-la na forma pura não é adequada, pois a perda de nitrogênio por volatilização para a atmosfera pode atingir valores extremos, diminuindo a sua eficiência quando aplicada sobre a superfície do solo. Assim, neste trabalho a redução destas perdas pôde ser alcançada pela polimerização por condensação da ureia com formaldeído e através da formulação deste polímero como nanocompósito, no qual argilominerais atuaram como meios de barreira difusional e de adsorção química da ureia. Para a produção deste material, o processo de extrusão se mostrou vantajoso, permitindo a formulação do produto como grânulo, em etapa única e com resistência ao manuseio satisfatória após processo. Para facilitar o processo de polimerização, um precursor do formaldeído em fase sólida (paraformaldeído) foi utilizado com sucesso, obtendo-se a reação no grânulo final pela produção in situ do formaldeído pelo aumento da temperatura e reação com a água de mistura. Foi verificado em ensaios de incubação em solo que ao aplicar o fertilizante com maior teor de fase polimérica, o material apresentou tendência de maior retardo na liberação total de N aplicado. Ainda, foi observada a tendência de aumento de módulo elástico e resistência mecânica através de ensaios mecânicos de flexão por três pontos para composições com maior teor de fase polimérica. Apesar do fertilizante final ter menor teor de N que a ureia pura, seu uso é potencialmente de interesse devido ao processo de produção em massa conseguido pela extrusão contínua e posterior polimerização à temperatura moderada.

Palavras-chave: nanocompósitos, fertilizantes nitrogenados, liberação lenta argilomineral.



## **NANOCOMPOSITES BASED ON THE INTERCALATION OF CLAYS IN UREA-FORMALDEHYDE MATRIXES, APPLIED AS CONTROLLED RELEASE FERTILIZERS**

### **ABSTRACT**

The increase on the price of fertilizers, and the high Brazilian importing dependency of this material, raise the cost of cultures. Such cost may be reduced by more efficient and efficiently used fertilizers. From an economical point of view, urea is one of the most interesting commercial choices available for nitrogen based fertilizers. However, using it in its pure form is not appropriate, for the loss of nitrogen through volatilization into the atmosphere may reach extreme values, diminishing its efficiency when applied on the ground's surface. In this work, nitrogen losses can be reduced by condensation polymerization of urea and formaldehyde, and by adding mineral clay to this nanocomposite to act as a diffusion barrier and to adsorb urea. Extrusion shows to be an advantageous process to produce in one step a bead with satisfactory strength and easy handling. A solid precursor of formaldehyde (paraformaldehyde) was successfully used to facilitate the polymerization process, and the reaction occurred in the bead due to the formation of formaldehyde in situ owing to the temperature rise and water addition. Incubation soil tests showed that the higher content of polymer phase in the material trended to cause a higher delay in the release of total N applied. It was also observed an increase in mechanical strength and Young modulus by flexural bending strength tests to higher content of polymer phase compositions. Although the final bead fertilizer has a lower N content than pure urea, its use is potentially interesting owing to extrusion mass production process and the subsequent polymerization step in moderate temperature.

Keyword: nanocomposites, nitrogen fertilizers, slow release, mineral clay.



## SUMÁRIO

Folha de Aprovação .....	i
AGRADECIMENTOS .....	iii
RESUMO .....	v
ABSTRACT .....	vii
SUMÁRIO .....	ix
ÍNDICE DE TABELAS .....	xi
ÍNDICE DE FIGURAS .....	xiii
1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA .....	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	5
2.1 Ureia .....	5
2.2 Urease .....	5
2.3 Liberação lenta ou controlada.....	7
2.3.1 Zeólitas .....	9
2.3.2 Argilominerais.....	11
2.3.3 Ureia-Formaldeído.....	13
2.4 Comentários Gerais.....	16
3 MATERIAIS E MÉTODOS .....	17
3.1 Materiais .....	17
3.1.1 Polimerização da Ureia-formaldeído .....	17
3.1.2 Processamento dos Nanocompósitos .....	17
3.2 Caracterização.....	19
3.2.1 Reômetro de Torque Haake .....	19
3.2.2 Difração de Raios-X .....	20
3.2.3 Análise Térmica.....	20
3.2.4 Espectrometria vibracional na região do Infravermelho.....	21
3.2.5 Ensaio mecânicos.....	21

3.2.6	Porosidade e Densidade Aparente .....	24
3.2.7	Microtomografia de Raios X.....	25
3.2.8	Liberação de N.....	25
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	29
4.1	Polimerização de Ureia-formaldeído .....	29
4.2	Plasticidade.....	30
4.3	Difratometria de raios X.....	35
4.4	FTIR .....	38
4.5	Análises Térmicas.....	43
4.6	Ensaio mecânico e Microtomografia .....	49
4.7	Liberação de N.....	57
5	CONCLUSÕES .....	73
6	REFERÊNCIAS.....	75



## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 Capacidade de troca de cátions de acordo com o tipo de argilomineral ou zeólita [10],[30]. .....	12
Tabela 4.1 Composição dos materiais analisados.....	29
Tabela 4.2 Resultado de módulo de ruptura $\sigma_{rf}$ e módulo elástico E das formulações a partir de ensaio de flexão por três pontos.....	51
Tabela 4.3 Porosidade aparente dos materiais extrudados. ....	51
Tabela 4.4 Porosidade e densidade aparente dos pellets extrudados.....	57
Tabela 4.5 Nitrogênio total presente nos materiais usados no teste de liberação. ....	57
Tabela 4.6 Propriedades químicas do solo Haplic Glez Upland Soil.....	60
Tabela 4.7 Análise estatística dos efeitos principais que influenciam na liberação do nitrogênio em função do tempo para o experimento 1.....	70
Tabela 4.8 Análise estatística dos efeitos principais que influenciam na liberação do nitrogênio em função do tempo para o experimento 2.....	70



## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 Transformações do nitrogênio da ureia no solo [9].....	6
Figura 2.2 Esquema da quantidade de fertilizante disponível para a planta no período de crescimento. OX é o ciclo da plantação, A é a demanda real da planta, B é a aplicação convencional de ureia, C é a aplicação múltipla necessária para a aplicação convencional, e D é a aplicação de liberação controlada [9]. .....	7
Figura 2.3 Hidroximetilação de ureia na presença de ácido. ....	14
Figura 2.4 Hidroximetilação na presença de base. ....	14
Figura 2.5 Formação de carbocátions.....	15
Figura 3.1 Foto da extrusora manual tipo pistão construída especificamente para conformação dos corpos de prova para ensaio de flexão por 3 pontos...	19
Figura 3.2 Ilustração do corpo de prova cilíndrico e do ensaio de flexão três pontos. $P$ é a força aplicada e $L_0$ é a distância entre os apoios.....	22
Figura 3.3 Ilustração do corpo de prova com seção transversal retangular para o ensaio de flexão por 3 pontos. ....	23
Figura 3.4 Ilustração do ensaio de compressão diametral, onde $P$ é a força, $D$ é o diâmetro e $L$ o comprimento da amostra.....	24
Figura 4.1 Foto do sistema de polimerização da ureia-formaldeído na proporção 1:1. ....	30
Figura 4.2 Curva de torque das formulações MUF 1:1:0,25; MUF 1:1:0,5 e MUF 1:1:1, com proporções de montmorilonita:ureia de 1:1 (m/m) e ureia:formaldeído de 1:0,25; 1:0,5 e 1:1 (mol/mol), respectivamente. ....	31
Figura 4.3 Formação do polímero formaldeído (acima), ou paraformaldeído para $n$ entre 8 e 100, e a depolimerização do paraformaldeído (abaixo). ....	32
Figura 4.4 Curvas de torque das formulações MU 1:1 com 30% de água, MUPf 1:1:1 com 30% de água, e MUF 1:1:1.....	32
Figura 4.5 Curvas de torque de montmorilonita-ureia (MU 1:1) com teor de 10, 15 e 20% de água. ....	33

Figura 4.6 Foto do sistema de conformação de corpos de prova com seção transversal circular para realização do ensaio mecânico de flexão por 3 pontos. ....	34
Figura 4.7 Foto dos corpos de provas da composição MUPf 1:1:1 preparados para ensaio mecânico. ....	34
Figura 4.8 Foto do material extrudado que foi utilizado para o ensaio de liberação de N por incubação em solo. ....	35
Figura 4.9 Difratoograma de raios X da bentonita (montmorilonita). M: montmorilonita, C: caulinita, Q: quartzo e H: hematita. ....	35
Figura 4.10 Difratoograma de raios X da ureia moída (< 850 $\mu\text{m}$ ). ....	36
Figura 4.11 Difratoograma de raios X do paraformaldeído. ....	37
Figura 4.12 Aproximação da região de $2\theta = 3-10^\circ$ , referente ao pico de montmorilonita dos difratogramas de raios X das composições de montmorilonita-ureia-formaldeído processadas em câmara de mistura Haake. ....	37
Figura 4.13 Aproximação da região de $2\theta = 3-10^\circ$ , referente ao pico de montmorilonita dos difratogramas de raios X das composições de montmorilonita-ureia-paraformaldeído, processadas em extrusora de rosca dupla. ....	38
Figura 4.14 Espectro de infravermelho médio da bentonita. ....	39
Figura 4.15 Espectro de infravermelho médio da ureia. ....	40
Figura 4.16 Espectro de infravermelho médio do paraformaldeído. ....	40
Figura 4.17 Espectro de infravermelho médio para ureia, montmorilonita-ureia e bentonita pura. ....	41
Figura 4.18 Espectro de infravermelho médio para as formulações de ureia-formaldeído nas proporções molares de ureia: formaldeído de 1:0,25, 1:0,5 e 1:1. ....	42
Figura 4.19 Espectro de infravermelho médio das formulações de montmorilonita-ureia-formaldeído. ....	43
Figura 4.20 Termogravimetria e termogravimetria derivada da ureia, do paraformaldeído e da montmorilonita. ....	44
Figura 4.21 TG das formulações de ureia-formaldeído. ....	45

Figura 4.22 DTG das formulações de ureia-formaldeído. ....	45
Figura 4.23 TG das formulações montmorilonita-ureia-formaldeído. ....	46
Figura 4.24 DTG da ureia, da montmorilonita e das formulações de MUF. ....	46
Figura 4.25 TG das formulações montmorilonita-ureia-paraformaldeído. ....	47
Figura 4.26 DTG das formulações de montmorilonita-ureia-paraformaldeído..	47
Figura 4.27 Curvas de DSC para os materiais puros e composições montmorilonita-ureia-paraformaldeído .....	49
Figura 4.28 Módulo de ruptura do ensaio de flexão em três pontos das barras cilíndricas. ....	50
Figura 4.29 Módulo elástico do ensaio de flexão em três pontos das barras cilíndricas. ....	50
Figura 4.30 Imagens de microtomografia de raios X dos corpos de prova utilizados nos ensaios mecânicos. ....	52
Figura 4.31 Imagens de microtomografia de raios X para amostras conformadas por prensagem uniaxial. ....	53
Figura 4.32 Porosidade aparente dos discos cilíndricos prensados uniaxialmente, em função da variação do teor de água na massa. ....	53
Figura 4.33 Módulo de ruptura do ensaio de compressão diametral para o material MUPf 1:1:1 para diferentes teores de água na massa e conformados por prensagem uniaxial de discos cilíndricos. ....	54
Figura 4.34 Módulo elástico do ensaio de compressão diametral para o material MUPf 1:1:1 para diferentes teores de água na massa e conformados por prensagem uniaxial de discos cilíndricos. ....	54
Figura 4.35 Módulo de ruptura do ensaio de flexão por três pontos para o material MUPf 1:1:1 para diferentes teores de água na massa e conformados por prensagem uniaxial de barras retangulares. ....	55
Figura 4.36 Módulo elástico do ensaio de flexão por três pontos para o material MUPf 1:1:1 para diferentes teores de água na massa e conformados por prensagem uniaxial de barras retangulares. ....	55
Figura 4.37 Microtomografia de raios X dos pellets extrudados.....	56
Figura 4.38 Curvas de liberação de ureia dos materiais em meio aquoso... 58	58

Figura 4.39 Foto do material residual no béquer interno após o ensaio de liberação em meio aquoso.....	59
Figura 4.40 TG e DTG do material resíduo de MUPf 1:1:1 após ensaio de liberação em meio aquoso.....	59
Figura 4.41 DSC do material residual de MUPf 1:1:1 após ensaio de liberação de ureia em meio aquoso. ....	59
Figura 4.42 Esquema do experimento de incubação em solo. ....	61
Figura 4.43 Curvas de taxa de liberação de amônio do experimento com variação do teor de água (esquerda) e variação de temperatura (direita). ....	62
Figura 4.44 Curvas de taxa de liberação de nitrato do experimento com variação do teor de água (esquerda) e variação de temperatura (direita). ....	63
Figura 4.45 Curvas de taxa de liberação do nitrogênio inorgânico total para solo com 60, 70 e 80% da sua capacidade de retenção de água. ....	64
Figura 4.46 Curvas de taxa de liberação de amônio, nitrato e nitrogênio inorgânico total no ensaio de incubação da ureia.....	65
Figura 4.47 Curvas de taxa de liberação de amônio, nitrato e nitrogênio inorgânico total no ensaio de incubação formulação MU 1:1. ....	66
Figura 4.48 Curvas de taxa de liberação de amônio, nitrato e nitrogênio inorgânico total no ensaio de incubação formulação MUPf 1:1:0,25. ....	67
Figura 4.49 Curvas de taxa de liberação de amônio, nitrato e nitrogênio inorgânico total no ensaio de incubação formulação MUPf 1:1:0,5.....	68
Figura 4.50 Curvas de taxa de liberação de amônio, nitrato e nitrogênio inorgânico total no ensaio de incubação formulação MUPf 1:1:1. ....	69

## 1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

Estimativas apontam que a população mundial deverá atingir 9,5 bilhões de habitantes em 2050 [1]. Tal crescimento populacional vem acompanhado da necessidade de aumento na produtividade e na produção de alimentos [2]. O Brasil vem apresentando um crescimento expressivo da produção nacional de grãos em virtude do aumento das demandas interna e externa. No período de 1992 a 2012, a produção nacional de grãos teve um aumento de 143%, enquanto que a área plantada teve um aumento de apenas 32%. Esse aumento na eficiência da produtividade de grãos foi acompanhado pelo aumento do consumo de fertilizantes, que teve um crescimento de 217% para o mesmo período.

O Brasil se situa como o 4º maior consumidor de fertilizantes no mundo e consumiu em 2013 uma quantidade aproximada de 29,1 milhões de toneladas desse insumo, equivalente a 6% do consumo mundial. O consumo de fertilizantes nitrogenados para o mesmo ano foi de 3,3 milhões de toneladas, sendo que, apenas 33% dessa quantia foram supridas pela produção nacional [3],[4].

O nitrogênio (N) é a força motriz para o crescimento das plantas. É responsável pela formação de 1 a 4 % da matéria seca da planta. É obtido pelo solo na forma de nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) ou amônio ( $\text{NH}_4^+$ ), que na planta é combinada com outros elementos produzidos pelo metabolismo de carboidratos para formar aminoácidos e proteínas. O N é constituinte essencial para formação das proteínas, e está presente nos principais processos de desenvolvimento da planta [5].

O consumo de fertilizantes nitrogenados no mundo é suprido principalmente pela ureia, com cerca de 60% [6]. No Brasil, as culturas de milho, café e cana-de-açúcar representam cerca de 70% do consumo de ureia. Apesar da grande demanda por fertilizantes nitrogenados, a indústria nacional de amônia e ureia sofre grande concorrência com os produtos importados devido à própria característica do mercado nacional, no qual existe baixa barreira tarifária, vantagem tributária aos importados e demanda oposta a do

hemisfério norte, dificultando a competitividade dos produtos nacionais. O mercado nacional também encontra barreiras para expansão da produção de fertilizantes devido ao elevado preço da matéria-prima (gás natural proveniente da Bolívia), à isenção de tributação ICMS sobre os importados, e ao elevado nível de investimento na construção de novas plantas de ureia e sulfato de amônio. Assim, o preço dos fertilizantes no Brasil continua sendo determinado pelo mercado internacional, de maneira que o desenvolvimento de novos fertilizantes mais eficientes e com menor custo se tornem de grande interesse econômico nacional [7].

Em trabalho recente do Grupo de Pesquisa da Embrapa Instrumentação, foi desenvolvido um nanocompósito baseado na intercalação de um argilomineral numa matriz de ureia, que demonstrou dissolução mais lenta que a ureia pura, e certo grau de retenção, permitindo maior controle da liberação do fertilizante [8]. Essa estratégia mostrou-se eficiente para reduzir as perdas, porém a resistência mecânica do grânulo final ainda apresentou-se baixa. Assim, uma proposta para aumento desta propriedade, viabilizando o produto final, é garantir maior resistência da matriz de ureia por meio da sua polimerização. A opção mais viável nesse caso seria proceder à reação de condensação de parte da fase ureia com o formaldeído ( $H_2CO$ ), gerando uma estrutura reticulada que possa estruturar o nanocompósito. A literatura demonstra que o uso biológico do polímero ureia-formaldeído como fertilizante ocorre em etapas semelhantes ao da ureia [9].

Dessa forma, a associação entre as duas estratégias – intercalação de um argilomineral na nanoescala e polimerização frente ao formaldeído – é uma opção promissora, visto poder englobar as características dos dois sistemas no grânulo final. Assim, aspectos como o grau de polimerização, o teor de argilomineral adicionado e o grau de esfoliação do mesmo poderão ser utilizados para projetar um fertilizante mais eficiente, reduzindo perdas, além de que todas as estratégias envolvidas permitem utilizar métodos de alta produção, como a extrusão, desejáveis para o processamento de um material de alto consumo, como o fertilizante.



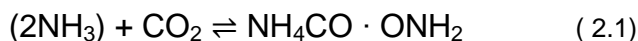
Este projeto teve como objetivo o desenvolvimento de um nanocompósito, composto de um argilomineral (montmorilonita) intercalado lamelaramente numa matriz de ureia e ureia-formaldeído. O processamento a partir de extrusão contínua permitiu a formação de um composto denso e compacto para a formulação de um fertilizante de liberação lenta de N.



## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Ureia

A ureia,  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ , ou carbamida, é obtida em uma escala comercial, a partir da amônia e do dióxido de carbono, sob pressão, quando o carbamato de amônio é formado no primeiro estágio, Equação (2.1) e é seguido pela desidratação do carbamato de amônia pelo aquecimento no segundo estágio, Equação (2.2) [10]:



É uma substância orgânica branca, cristalina, com massa molar de 60,06 g/mol, ponto de fusão 133 °C e densidade de 1,33 g/cm<sup>3</sup> no estado sólido. Solúvel em água e álcool, os dois grupos  $-\text{NH}_2$  conferem à ureia um caráter moderadamente básico [10].

Devido ao elevado teor de nitrogênio amídico da ureia, de cerca de 46% (maior porcentagem de N que um fertilizante sólido pode ter), o material é usado como fertilizante concentrado, principalmente na forma de grânulos, porém, seu uso requer boas práticas de aplicação na agricultura para evitar perdas por evaporação e lixiviação, que pode atingir valores até 80% do volume aplicado [5],[11].

### 2.2 Urease

A ureia é hidrolisada no solo pelo efeito da urease, uma enzima secretada pelos micróbios e, como um resultado, ela é assimilada na forma amoniacal, como mostra a Figura 2.1.

A hidrólise ocorre durante um período de dois a oito dias, dependendo do conteúdo orgânico do solo [10]. O tempo entre a aplicação da ureia e a primeira disponibilidade de água para o solo é importante, assim como a temperatura, porque a enzima é menos reativa em baixa temperatura do que em alta (25 a 30 °C) [12]. Mesmo em baixas temperaturas, a transformação de

N-amida em N-amônio é completada dentro de 1 a 3 dias, e dentro de algumas horas sob condições tropicais e subtropicais. Quando a ureia é aplicada na superfície do solo, e não incorporada ao mesmo, há perdas substanciais por evaporação de amônia, especialmente em solos alcalinos. Com a incorporação de ureia no solo, o amônio é adsorvido nas partículas de argila e impossibilita sua transformação em amônia, evitando, portanto, a perda por evaporação [5].

Como mostrado na Figura 2.1, a indisponibilidade de nitrogênio para a plantação é atribuída a processos de lixiviação, imobilização, mineralização, erosão e nitrificação levando a conversões gasosas. Tais processos dependem da planta, do solo e do clima. Devido a essas diversas variações, existem diversas opções para evitar as perdas, das quais algumas alternativas são: (1) aplicar uma alta dose de fertilizante no início do estágio de crescimento, (2) realizar diversas aplicações do fertilizante, e (3) usar um fertilizante de liberação lenta ou controlada [9].

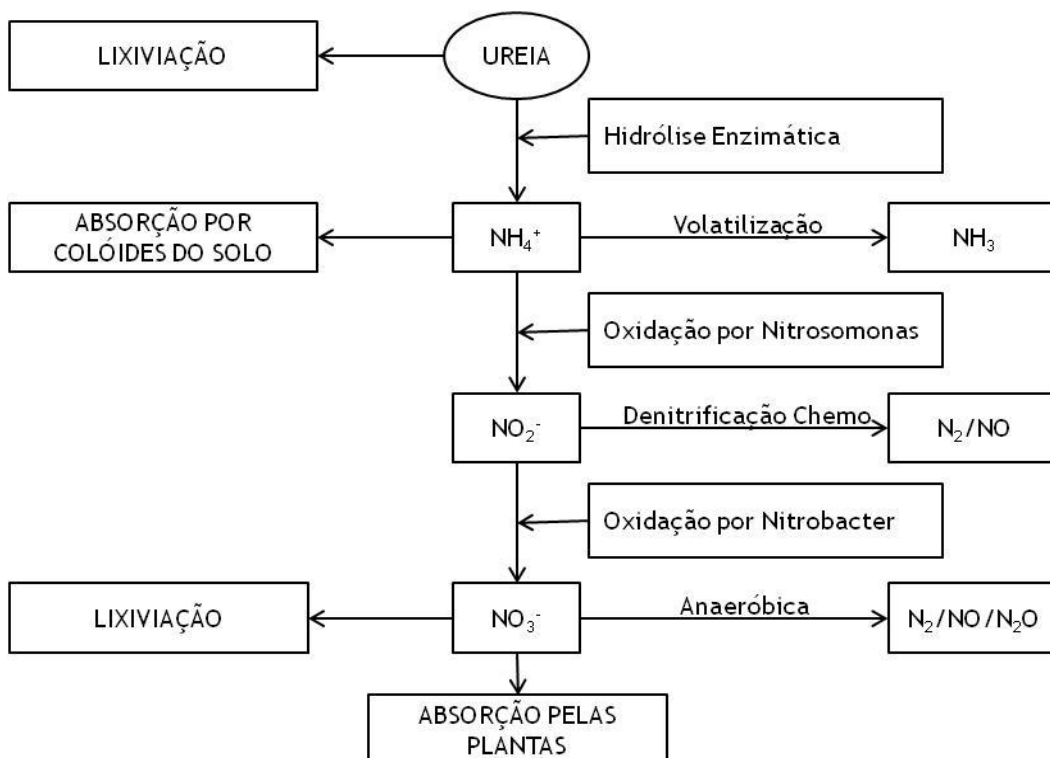


Figura 2.1 Transformações do nitrogênio da ureia no solo [9].

A Figura 2.2 ilustra um esquema da quantidade de fertilizante disponível em função do tempo, para o ciclo de uma plantação denotado como OX. A curva A expressa a demanda real da planta por nutrientes. A curva B mostra a atividade da aplicação convencional de ureia. A área sombreada S se trata da quantidade de nutriente não suprida, enquanto que a curva C expressaria uma segunda aplicação de ureia na plantação, e a curva D seria então o modelo ideal de liberação controlada que cobre a demanda A da planta, evitando o excesso e a deficiência de nutrientes. [9]

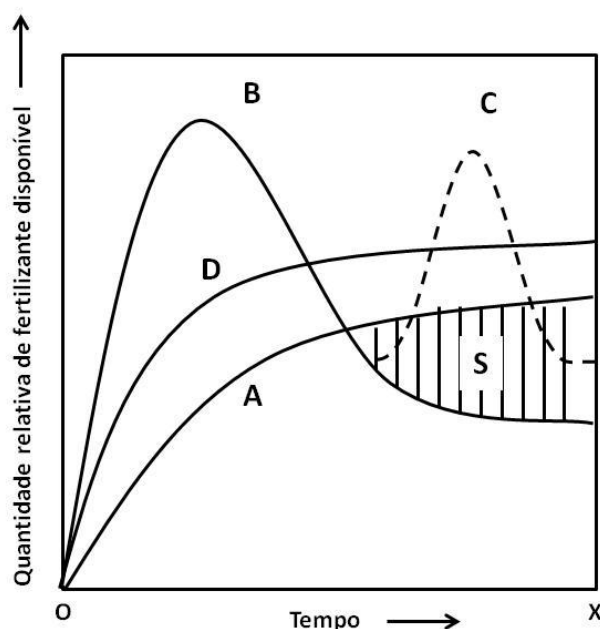


Figura 2.2 Esquema da quantidade de fertilizante disponível para a planta no período de crescimento. OX é o ciclo da plantação, A é a demanda real da planta, B é a aplicação convencional de ureia, C é a aplicação múltipla necessária para a aplicação convencional, e D é a aplicação de liberação controlada [9].

### 2.3 Liberação lenta ou controlada

Para fertilizantes de liberação lenta ou controlada, a liberação de nutrientes deve ser mais lenta do que para um fertilizante, no qual o nutriente está prontamente disponível para absorção pelas plantas. Por exemplo, para um fertilizante nitrogenado de liberação lenta, a resposta da liberação/planta deve ser menor do que para a aplicação de ureia [13].

Deve-se salientar que não há uma diferenciação oficial entre “fertilizante de liberação lenta” e “fertilizante de liberação controlada”. Entretanto, propõe-se que o termo de liberação lenta esteja associado ao retardo do mecanismo de liberação, porém, sem alterar o mecanismo em si. Enquanto que, no caso da liberação controlada, uma alteração no tipo de mecanismo que seria responsável pelo retardamento da liberação do nutriente [13].

O retardo dos nutrientes, inicialmente disponíveis, ou a extensão do tempo de disponibilidade contínua pode ocorrer por vários mecanismos. Como por exemplo, o principal procedimento consiste em revestir um fertilizante convencional e solúvel em água com uma camada protetora insolúvel, que controla a penetração de água e, então, a taxa de dissolução, de forma a sincronizar a taxa de liberação do nutriente e a taxa de consumo da planta [13].

Os grupos mais importantes de fertilizantes de liberação lenta, de acordo com seus processos de produção, são:

- i. Produtos de reação/condensação de ureia e aldeídos de ureia.
- ii. Fertilizantes revestidos ou encapsulados.
- iii. “Supergrânulos” e outros.
- iv. Fertilizantes de liberação controlada em uma matriz.

O primeiro grupo é discutido adiante e os três últimos grupos são brevemente discutidos abaixo:

Fertilizantes revestidos ou encapsulados: são os fertilizantes solúveis convencionais, que apresentam rápida disponibilização de nutrientes, que após granulação ou cristalização, são revestidos por uma camada protetora insolúvel em água e, portanto, controla a taxa de dissolução e liberação do nutriente. Em comparação com os produtos convencionais, os fertilizantes revestidos, particularmente aqueles por multicamadas de enxofre e materiais poliméricos, apresentam muitas vantagens econômicas. Para obter uma redução de longo prazo dos custos totais, os fertilizantes revestidos/encapsulados são cada vez mais usados em misturas com fertilizantes convencionais em diferentes proporções. Ainda, estes oferecem grande flexibilidade em determinar o padrão de liberação do nutriente. Foi concluído em testes de estufa e campo que a

redução de liberação de fósforo no solo pelo fertilizante de grânulos revestidos pode aumentar acentuadamente a recuperação de fósforo pelas culturas [14].

Supergrânulos e outros: grupo de produtos fertilizantes especiais que tem recebido uma atenção especial, particularmente em regiões tropicais e subtropicais. Fertilizantes solúveis convencionais são conformados em formas compactadas, com uma pequena relação superfície/volume. Isto resulta numa relativa liberação lenta de nutrientes ao solo [13].

Fertilizantes de liberação controlada em uma matriz: as partículas de fertilizantes são incorporadas numa matriz que dificulta a difusão do nutriente para o meio. Entretanto, para assegurar o efeito esperado de redução de liberação, é necessário ter uma grande quantidade de matriz (cerca de 40% ou mais). Portanto, apenas formulações com pequenas proporções de fertilizantes são possíveis. Geralmente a matriz é composta de uma mistura de ceras fundidas com surfactantes e polietileno-glicóis (formulações poliméricas ou de borracha estireno-butadieno, por exemplo)[13].

### 2.3.1 Zeólitas

As perdas de N podem também ser reduzidas utilizando zeólitas como aditivo aos fertilizantes para controlar a retenção e liberação de  $\text{NH}_4^+$ . As zeólitas são minerais aluminossilicatos cristalinos hidratados de metais alcalinos ou alcalino-terrosos, estruturados em redes cristalinas tridimensionais rígidas, formadas por tetraedros de  $\text{AlO}_4$  e  $\text{SiO}_4$ , cujos anéis ao se unirem compõem um sistema de canais, cavidades e poros [15],[16]. Esta descrição estrutural é bastante abrangente, permitindo a formação de estruturas zeolíticas com canais da ordem de 3 Å até 2 nm, compondo uma grande variedade de estruturas. As zeólitas são encontradas em grande número em ocorrências naturais [17], porém podem ser facilmente sintetizadas a partir de fontes de aluminossilicatos, nas mesmas estruturas encontradas na natureza e em outras somente possíveis por métodos químicos [16]. Devido a esta estrutura porosa, as zeólitas apresentam em geral alta área de superfície (acima de  $100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ). No entanto, a estrutura do aluminossilicato não é neutra,

e necessita de cátions que estabilizem a estrutura, dos quais os mais comuns são  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$  [18].

A presença destes cátions, associada à alta área de superfície, determina uma das importantes propriedades destes materiais, que é a alta capacidade de troca de cátions apresentada, em geral superior a  $2 \text{ meq.g}^{-1}$ . Assim, estes materiais podem ser utilizados para reter cátions trocáveis, como o amônio ( $\text{NH}_4^+$ ) proveniente da hidrólise da ureia. Como esta retenção tem caráter químico, ou seja, o cátion trocado está quimicamente adsorvido na estrutura, pode-se entender que o princípio da ação da zeólita na retenção do amônio é a diminuição da concentração do elemento na solução através da troca de cátions [19], [20] e fixação química do cátion trocado.

Existem estudos mostrando também que a zeólita ao adsorver o  $\text{NH}_4^+$  pode contribuir para reduzir suas perdas do solo. A estrutura zeolítica clinoptilolita diminuiu a nitrificação de  $\text{NH}_4^+$  para  $\text{NO}_3^-$  em até 11%, como resultado da retenção de  $\text{NH}_4^+$  pela clinoptilolita em locais onde as bactérias nitrificantes não podiam oxidar o  $\text{NH}_4^+$  [21]. He et al. obtiveram reduções significativas das perdas por volatilização quando aplicaram ureia ( $200 \text{ mg de N.kg}^{-1}$ ) com a zeólita clinoptilonita ( $15 \text{ g.kg}^{-1}$ ) [22]. No Brasil, Alves et al. [23] e Bernardi et al. [24] também verificaram a diminuição das perdas por volatilização e melhoria da eficiência do uso de N-ureia com o uso de um composto mineral nacional rico em zeólita estilbita.

A clinoptilolita, em particular, é um interessante material para a retenção do cátion amônio, visto que sua estrutura apresenta certa especificidade na troca de cátions por este. Como as cavidades estruturais das zeólitas apresentam volumes definidos, é comum que apresentem certa afinidade por cátions diferentes em função do volume do íon de troca. Assim, zeólitas com poros relativamente grandes, como é o caso da clinoptilolita, apresentam maior estabilidade para cátions volumosos, como o  $\text{NH}_4^+$ , enquanto outras estruturas apresentam afinidades diferentes [25],[26]. No Brasil, há alguma ocorrência de zeólitas naturais, no entanto, a clinoptilolita não é abundante. Há apenas um depósito significativo, porém do tipo estilbita, localizado na Bacia do Parnaíba,



no Maranhão. A questão de disponibilidade mineral torna-se, desta forma, um tópico fundamental para viabilização desta tecnologia em grande escala.

### 2.3.2 Argilominerais

As argilas são materiais minerais predominantemente formadas por argilominerais, com misturas de quartzo, material orgânico e outros contaminantes em menor proporção. Existem cerca de 40 argilominerais, classificados em grupos com base nas semelhanças em composição química e na estrutura cristalina. As estruturas cristalinas são classificadas em 2 tipos: estruturas 1:1 (caulinita, serpentinas, argilominerais ferríferos) e estruturas 2:1 (talco-pirofilita, micas, esmectitas, vermiculitas, cloritas, atapulgita, sepiolita). Apenas um pequeno número de argilominerais é componente das Argilas Industriais: caulinita (caulim), montmorilonita (bentonita), talco (talco), vermiculita (vermiculita) e amianto crisotila (amianto). Esses materiais apresentam uso consolidado, por possuir propriedades adequadas, pela abundância, por ser de fácil manuseio, e devido às inúmeras aplicações, inclusive como fertilizantes. Isso ocorre devido à variedade de argilas existentes e também às propriedades como inchamento, adsorção, propriedades reológicas e coloidais, plasticidade, etc. [27],[28].

A propriedade de capacidade de troca de cátions aparece em geral aos aluminossilicatos, representados não somente pelas zeólitas, mas especialmente pelos argilominerais – materiais abundantes e largamente explorados no Brasil. Argilominerais são essencialmente silicatos hidratados de alumínio cristalinos, orientados estruturalmente como lamelas de silicatos ligados a lamelas de aluminatos. Estas lamelas se arranjam espacialmente por empilhamentos separados por íons trocáveis e água estrutural, formando um arranjo tridimensional [29]. Da mesma forma que as zeólitas, a capacidade de troca de cátions em argilominerais é bastante pronunciada, porém, a diversidade de valores é muito grande, indo da ordem de  $10^{-3}$  meq.g<sup>-1</sup> (filitos) até da ordem de 1 meq.g<sup>-1</sup> (montmorilonitas e vermiculitas).

Na rede da montmorilonita, Al<sup>3+</sup> da camada octaedral é substituído por Mg<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, e Si<sup>4+</sup> é substituído por uma medida menor de Al<sup>3+</sup> da camada

tetraédrica. Devido a essas substituições, que geram deficiência de cargas positivas, a superfície das lamelas fica com cargas negativas. Assim, existe uma atração eletrostática relativamente forte de cátions a essa superfície das lamelas, que promovem um alargamento do espaçamento interlamelar, portanto, inchando a argila. A capacidade de troca de cátions varia com o tipo de argilomineral e zeólita, como mostrado na Tabela 2.1. Essa propriedade depende da valência dos cátions trocados pela estrutura.

Tabela 2.1 Capacidade de troca de cátions de acordo com o tipo de argilomineral ou zeólita [10],[30].

Produto	Capacidade de troca de cátions grama equivalente/100g
Caulinita	3-15
Clinoptilolita	175
Ilita	10-40
Montmorilonita	80-150
Vermiculita	100-150
Zeólita	100-300

Existem exemplos práticos do uso de argilomineirais com fertilizantes. Por exemplo, o uso da montmorilonita evita um dos maiores problemas na fabricação dos adubos fluidos, que é a dificuldade em se obter formulações de alta concentração de nutrientes. Especialmente nas fórmulas com mais de 12% de  $K_2O$ , o uso da argila de suspensão aumenta a viscosidade do meio, evitando a precipitação dos cristais [31]. Outro exemplo é um fertilizante no qual se incorpora S-elementar fundido à montmorilonita, obtendo-se, assim, um grânulo cuja forma física facilita a aplicação do produto [32],[33],[34]. Há ainda pesquisas com rochas contendo flogopita ou biotita que apresentam potenciais como fontes de nutrientes [35]. Assim, a exploração da diversidade mineral brasileira é potencial tanto para a descoberta de novas fontes de fertilizantes como o desenho de novos meios de aplicação e disponibilização dos mesmos, que é o foco central deste projeto.

A acessibilidade dos cátions em argilas é bastante diferente do observado para zeólitas. Como a estrutura comporta-se como um conjunto de lamelas nanométricas empilhadas, a acessibilidade iônica depende da esfoliação apropriada da estrutura. Este fenômeno acontece espontaneamente em suspensões aquosas, porém no material seco há a tendência à reaglomeração [27],[31]. Assim, aplicações de argilominerais que envolvam a acessibilidade à alta área superficial destes materiais só são possíveis após modificação superficial das argilas que torne a nanoestrutura das mesmas exposta. Estudos recentes obtiveram resultados que confirmam a liberação lenta do nitrogênio pela intercalação da ureia nas lamelas de montmorilonita [8]. Esta área tem recebido bastante atenção porque permite ampliar os horizontes de aplicação das argilas, gerando novos materiais e novas aplicações, principalmente na produção de nanocompósitos.

### **2.3.3 Ureia-Formaldeído**

A ureia-formaldeído é formada pela reação de formaldeído com excesso de ureia sob condições controladas de pH, temperatura, razão molar, tempo de reação etc. [13]. A reação consiste, basicamente, na adição por etapas entre ureia e formaldeído e pela liberação de água. A ureia sofre hidroximetilação na presença de ácidos ou bases e a formação de ureia-formaldeído se dá pela condensação dos compostos hidroximetilados, mostrados na Figura 2.3, Figura 2.4 e Figura 2.5 [36].

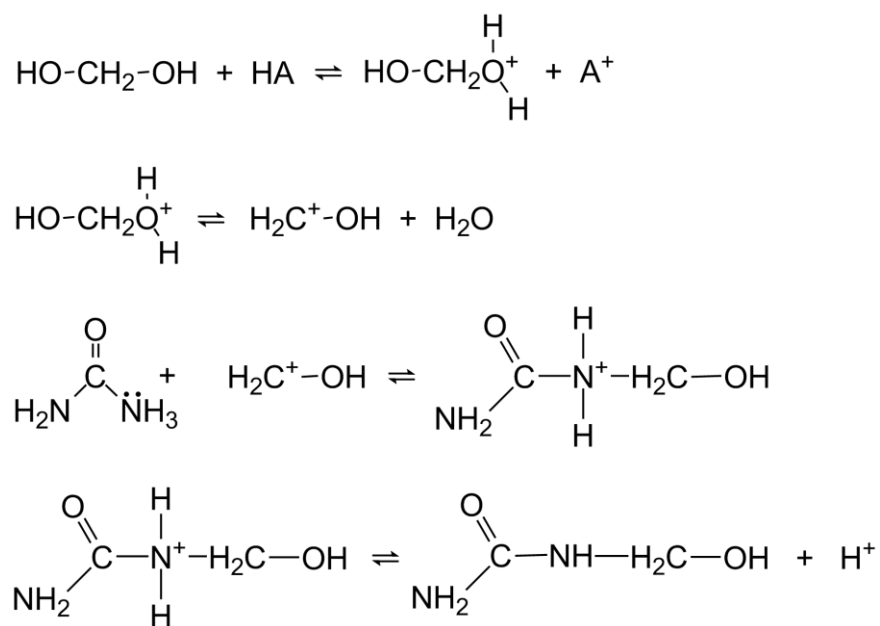


Figura 2.3 Hidroximetilação de ureia na presença de ácido.

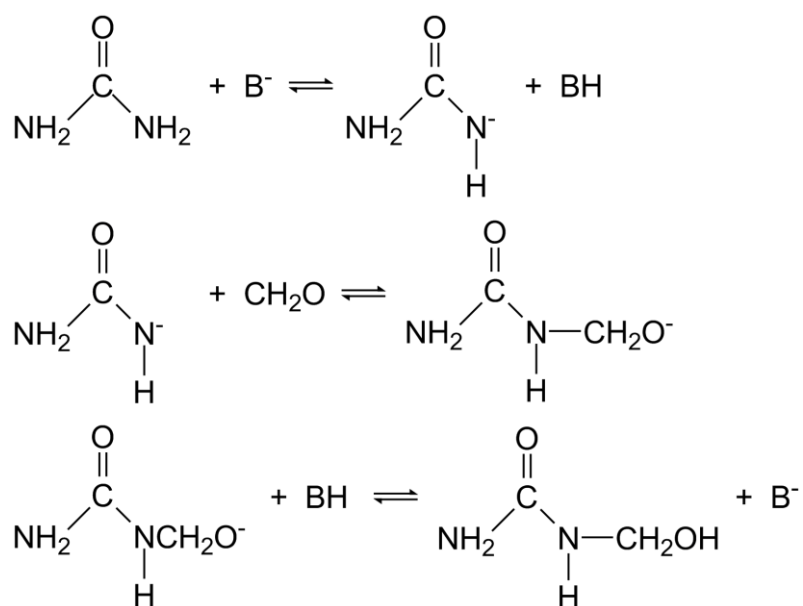


Figura 2.4 Hidroximetilação na presença de base.

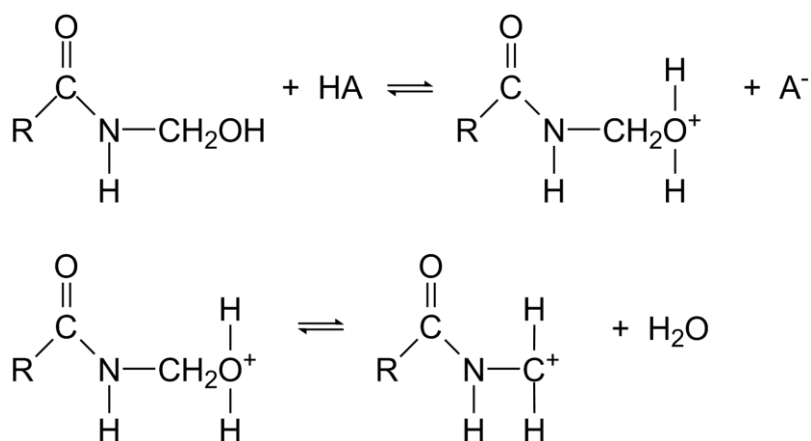


Figura 2.5 Formação de carbocátions.

A razão formaldeído/ureia (F:U) altera a habilidade da condensação dos compostos em formar carbocátions (Figura 2.5), gerando diferentes produtos. Se a relação F:U for de 1:1 e a solução for fracamente ácida, forma-se poli(metileno ureia) linear de baixa solubilidade, limitando o avanço da polimerização. Já com maiores quantidades de formaldeído, há a formação de oligômeros maiores, sendo a razão molar típica da indústria de F:U de 1,6 a 2,6 [37].

A administração de polímeros ureia-formaldeído tem sido utilizada como fertilizantes de liberação lenta com efeito prolongado [10]. Neyman et al. desenvolveram grânulos homogêneos de liberação lenta de nitrogênio na forma de pellets pelo uso de ureia-formaldeído com razão molar de 1:1 acrescido à composição contendo fontes de nitrogênio, potássio e fósforo [38]. Razões molares de ureia-formaldeído de 1-8:1 foram estudadas por Cao et al. para a produção de fertilizantes de liberação lenta [39].

Apesar dos fertilizantes de ureia-formaldeído serem amplamente utilizados há algumas décadas, alguns tipos de fertilizantes de liberação controlada por encapsulamento ou com revestimento polimérico podem deixar resíduos indesejáveis de material sintético no solo, devido à decomposição muito lenta ou não ocorrência da mesma no solo. E o uso desses fertilizantes pode levar a um acúmulo de resíduos plásticos, de até  $50 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{ano}^{-1}$  [13].

Outro inconveniente da reação de polimerização se trata da formação de biureto quando a ureia é fundida (132 a 270 °C), pois o biureto

( $\text{H}_2\text{NC}=\text{ONHC}=\text{ONH}_2$ ) altera a atividade enzimática do solo, se tornando tóxico para as plantas em concentrações acima de 2% na ureia, principalmente no estágio de germinação da planta. Dessa maneira, a etapa de polimerização não deve atingir temperaturas próximas ao ponto de fusão da ureia para a finalidade em fertilizantes [40].

## 2.4 Comentários Gerais

Como discutido ao longo desta Introdução, existem diversas maneiras de se reduzir as perdas por volatilização e lixiviação da ureia, porém, necessita-se do desenvolvimento de um processo de baixo custo, devido sua ampla utilização na agricultura brasileira. Dessa maneira, o uso de materiais de alta disponibilidade comercial (como argilominerais) como modificantes do comportamento de solubilização da ureia, reações simples de polimerização e etapas de processamento contínuas vêm conjuntamente a reduzir a expectativa de custo final do produto com desempenho modificado. De fato, ainda é um desafio determinar se seria possível atender tais expectativas para um produto de alta demanda, como o são fertilizantes nitrogenados.

Dessa maneira, este trabalho propôs estudar o processamento de um nanocompósito baseado no polímero ureia-formaldeído, modificado com um argilomineral brasileiro (montmorilonita proveniente de bentonita comercial), no qual buscou-se que o processamento pudesse ser feito de forma rápida, via extrusão de massa plástica, e que todas as reações de polimerização pudessem acontecer em condições brandas de temperatura. A expectativa final foi que os grânulos obtidos pudessem ter melhor resistência mecânica em comparação a grânulos compostos somente de argilomineral, e que este produto modificasse significativamente o comportamento de liberação da ureia, permitindo estratégias de liberação lenta ou controlada determinadas pelas condições de polimerização do sistema. Apesar de envolver uma reação de polimerização que impacta nos custos finais do fertilizante, esperou-se que a liberação de nitrogênio fosse mais prolongada devido à menor solubilidade do composto e menor teor de polímero na composição em comparação com os fertilizantes convencionais que apresentam decomposição incompleta.

### **3 MATERIAIS E MÉTODOS**

#### **3.1 Materiais**

A matéria-prima como base para a formulação do nanocompósito foi ureia PA (Synth), formaldeído em solução 35% (Synth), paraformaldeído r.g. (Sigma-Aldrich) e argila montmorilonita sem purificação (Bentonita sódica, Drescon S/A, Produtos de Perfuração). A argila foi usada como recebida. A ureia foi moída em moinho de martelos (Tecnai, TE-330) para ser utilizada em todos os processos descritos abaixo. O formaldeído e o paraformaldeído foram utilizados como recebidos.

##### **3.1.1 Polimerização da Ureia-formaldeído**

Para determinação das condições de processo, foram feitos ensaios de polimerização do sistema ureia-formaldeído, utilizando-se como precursores a ureia moída (<850  $\mu\text{m}$ ) e o formaldeído em solução 35% (m/v em água), com formulações nas proporções molares de 1:1 e 1:2 (F:U). O sistema foi homogeneizado através de mistura mecânica e foi aquecido em banho a uma temperatura de 80 °C para a realização da cura da resina. Após a formação da resina, o sistema foi deixado em mufla a 90 °C por 2 h para remoção de água residual do sistema.

##### **3.1.2 Processamento dos Nanocompósitos**

Os nanocompósitos foram preparados na razão mássica de argila montmorilonita:ureia de 1:1 e diferentes razões molares de ureia:formaldeído de 1:0,25, 1:0,5 e 1:1. Tais proporções foram escolhidas para que não excedesse a quantidade de formaldeído em relação à ureia, visto que quanto maior a quantidade de formaldeído, menor a quantidade de nitrogênio disponível no material. Lessmann indicou que se a proporção de U:F for igual a 1 e a solução fracamente ácida ( $\text{pH}>5$ ), forma-se polimetileno de ureia linear de baixa solubilidade, o que limita o avanço da reação para cerca de 5 meros de

ureia por oligômero. Com maior quantidade de formaldeído, há tendência de formação de oligômeros maiores [37].

A preparação dos compósitos foi constituída por quatro etapas: mistura, extrusão, conformação e cura. A quantidade ótima de água adicionada ao nanocompósito, para obter plasticidade adequada, foi determinada por reometria de torque, descrito adiante. Determinado os parâmetros de processo, como o teor de água na massa, a rotação mínima para ocorrer esfoliação das lamelas da montmorilonita e a temperatura, os materiais foram então, homogeneizados em extrusora dupla rosca (Coperion Werner e Pfleiderer) a 35 °C e esse material foi conformado de duas maneiras para realização de ensaios mecânicos e conformados em pellets para ensaios de liberação de N. Para os ensaios mecânicos, a massa plástica foi transferida para uma extrusora manual, ilustrada na Figura 3.1, conformando o material em corpos de prova cilíndricos de 9 mm de diâmetro por 100 mm de comprimento. A segunda maneira de conformação de corpos de prova para ensaio mecânico foi por prensagem axial de barras para ensaio de flexão por 3 pontos com seção transversal retangular de base 10 mm, altura 6,5 mm e comprimento 40 mm; e amostras em formato de disco para ensaio de compressão diametral, com diâmetro de 20 mm e espessura de 10 mm. Os pellets foram conformados apenas pela primeira etapa de extrusão.

Após conformação dos materiais, estes foram ensacados e colocados para polimerizar em estufa a 90 °C por 12 h. Posteriormente, os corpos de prova foram retirados dos sacos plásticos e postos novamente a 90 °C para secagem da água residual do sistema.





Figura 3.1 Foto da extrusora manual tipo pistão construída especificamente para conformação dos corpos de prova para ensaio de flexão por 3 pontos.

## 3.2 Caracterização

### 3.2.1 Reômetro de Torque Haake

A argila se torna plástica e adequada para extrusão quando contém uma mínima quantidade de água para desenvolver forças capilares entre as partículas individuais na mistura. Essa quantidade foi determinada por um teste baseado na reometria de torque. Devido à presença de grande quantidade de água na formulação do formaldeído (36%), foram adicionadas diferentes quantidades do mesmo na mistura de montmorilonita-ureia e foram deixadas na câmara de mistura para que a resistência ao cisalhamento, mostrada em termos de torque, fosse medida em função do tempo. O teste foi realizado em uma câmara interna do misturador Haake, com uma unidade de base Polylab Rheodrive 4, e um misturador Rheomix OS4 equipado com rotores. Como o cabeçote de mistura é sensível ao volume, a quantidade carregada foi de 50% da capacidade, considerando o volume da cavidade e a densidade do material. As formulações foram processadas a 35 °C com rotores do tipo *roller* e foram operados a 60 rpm, por aproximadamente 5 min. Os perfis das curvas de

torque foram registrados durante o processamento pelo software Polysoft PS. Através das curvas de torque estável em função do tempo, para as diferentes porcentagens de água estudadas, foi determinada a quantidade de água a ser adicionada para obter o ponto ideal de plasticidade da mistura.

### 3.2.2 Difração de Raios-X

Difratogramas de raios-X dos nanocompósitos foram obtidos através de um difratômetro Shimadzu XRD 6000, com a finalidade de análise mineralógica da montmorilonita e verificação do deslocamento do pico  $2\theta$  de  $6,8^\circ$ , referente à esfoliação das lamelas da montmorilonita proveniente do cisalhamento durante o processamento. A intensidade relativa foi registrada numa faixa de difração de  $2\theta$  de  $3-40^\circ$ , usando um feixe incidente de  $K\alpha$  de Cu ( $\lambda = 0,1546$ ). A velocidade de escaneamento foi de  $1^\circ/\text{min}$ , e a tensão e corrente dos tubos de raios-X de 30 kV e 30 mA, respectivamente. O espaço interplanar correspondente  $d$  da montmorilonita e dos compósitos foi calculado através da equação de difração de Bragg:

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

onde  $n$  ( $= 1$ ) é a ordem de reflexão e  $\theta$  o ângulo de refração.

### 3.2.3 Análise Térmica

A determinação das temperaturas nas quais ocorrem eventos térmicos, como fusão e decomposição da ureia e do polímero ureia-formaldeído, eliminação de água residual ou estrutural da montmorilonita e decomposição de orgânicos provenientes da montmorilonita, foi verificada através de termogravimetria (TG), derivada da curva da perda de massa (DTG), e calorimetria exploratória diferencial (DSC) [41],[42].

Para as análises de TG e DTG, as amostras foram aquecidas a partir da temperatura ambiente até  $800^\circ\text{C}$ , com razão de aquecimento linear de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ , com fluxo de nitrogênio de  $60,0\text{ mL}/\text{min}$ , em um equipamento (TGA Q500, TA Instruments, USA). Para DSC, as amostras foram aquecidas de  $25$  a

300 °C, com razão de aquecimento linear de 10 °C/min e fluxo de nitrogênio de 60 mL/min (DSC Q100, TA Instruments, USA).

### **3.2.4 Espectrometria vibracional na região do Infravermelho**

A região de infravermelho médio é a faixa na qual os compostos orgânicos absorvem a radiação de infravermelho, que corresponde às energias de vibração destes compostos. Essa absorção resulta em bandas de vibração- rotação expressas no espectro em intensidades de absorvância ou transmitância em função do número de onda, que é o inverso do comprimento de onda. A caracterização do composto orgânico foi possível através de comparação com as frequências de absorção características dos grupos funcionais mais comuns [43]. A polimerização da ureia-formaldeído foi analisada através do deslocamento de bandas obtidas por espectrometria de absorção na região do infravermelho (FTIR Nicolet), por transmitância, na faixa de frequência de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$  e 16 varreduras, a partir de 1 mg de amostra prensadas em pastilhas de KBr.

### **3.2.5 Ensaios mecânicos**

#### **3.2.5.1 Ensaio de Resistência à Flexão em Três Pontos**

A resistência mecânica das amostras inicialmente produzidas foi medida através do ensaio de resistência à flexão em três pontos. O ensaio de flexão mede a resistência uniaxial à tração de materiais frágeis, como os materiais cerâmicos, devido à dificuldade de aplicação direta da tração através do uso de garras para fixar o corpo de prova e à dificuldade de fabricação dos corpos de prova.

Os ensaios foram realizados na Máquina Universal de Ensaios EMIC, modelo DL-3000, com célula de carga de 3000 kgf, a uma velocidade de 0,03 mm/min. Os testes foram realizados a temperatura ambiente. Resultados de forças de carregamento e deformações em função do tempo foram obtidos através de uma média de 20 amostras. O desvio padrão foi calculado pelo valor do módulo de ruptura à flexão.

A configuração do ensaio de flexão em três pontos para amostras de barra cilíndrica mostrada na Figura 3.2 [44].

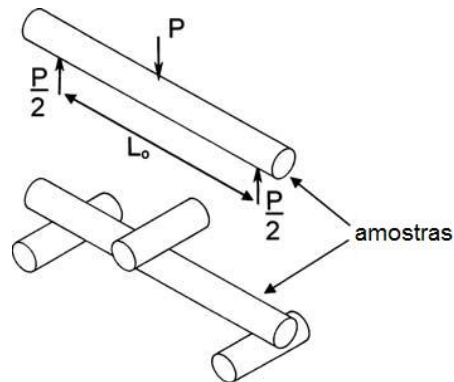


Figura 3.2 Ilustração do corpo de prova cilíndrico e do ensaio de flexão três pontos.  $P$  é a força aplicada e  $L_0$  é a distância entre os apoios.

As amostras foram preparadas seguindo a norma ASTM C158, com diâmetro  $D \approx 9 \text{ mm} > 4,76 \text{ mm}$ , e com a razão de comprimento para diâmetro  $L/D > 10$ , com  $L \approx 100 \text{ mm}$ .

A determinação do módulo de ruptura à flexão é dada pela equação (3.2) e é calculada a partir da espessura do corpo, do momento fletor e do momento de inércia da seção transversal. A tensão de tração máxima existe na superfície inferior do corpo de prova, diretamente abaixo do ponto de aplicação da carga. Então,

$$\sigma = \frac{Mc}{I} \quad (3.2)$$

onde  $M$  é o momento fletor máximo,  $c$  a distância do centro do corpo de prova até as fibras mais externas e  $I$  o momento de inércia na seção transversal do eixo central.

Assumindo o comportamento de acordo com a lei de Hooke, e para uma seção transversal circular:  $I = \pi D^4/64$  e  $c = R = D/2$ , onde  $R$  é o raio e  $D$ , o diâmetro. De acordo com a Figura 3.2, o momento fletor  $M = Pa/2$ , onde  $P$  é a força total aplicada;  $a$  é o momento do braço, que no caso da flexão três pontos, é a distância entre a aplicação da força com o eixo de rotação, ou seja,

$a = L_0/2$ ; e  $L_0$  é a distância entre os dois apoios. Portanto, a resistência à flexão ou módulo de ruptura para as amostras cilíndricas é dada por:

$$\sigma_{rf} = \frac{16Pa}{\pi D^3} \quad (3.3)$$

Para as amostras com seção transversal retangular, como ilustrado na Figura 3.3, as dimensões são de  $b \approx 10\text{mm}$  por  $h \approx 6,5\text{mm}$  e comprimento total de  $L \approx 40\text{mm}$  e, portanto, o momento de inércia é  $I = bh^3/12$ , e o módulo de ruptura é:

$$\sigma_{rf} = \frac{6Pa}{bh^3} \quad (3.4)$$

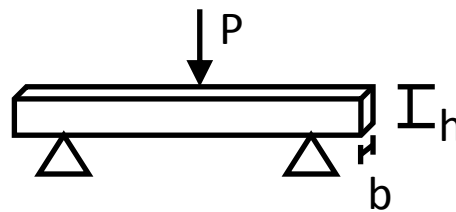


Figura 3.3 Ilustração do corpo de prova com seção transversal retangular para o ensaio de flexão por 3 pontos.

O módulo de elasticidade é a constante de proporcionalidade dada pela relação da lei de Hooke:

$$\sigma = E\epsilon \quad (3.5)$$

onde  $\sigma$  é a tensão,  $\epsilon$  é a deformação e  $E$  é o módulo de elasticidade ou módulo de Young [45].

### 3.2.5.2 Ensaio de Compressão Diametral

Medidas de resistência mecânica das amostras também foram obtidas através de testes de compressão diametral, que foram conduzidos a uma taxa constante de 0,3 mm/min, até uma deformação máxima de cerca de 70% ou até o limite da célula de carga (50N) (equipamento EMIC/DL-3000).

O ensaio de compressão diametral mede de maneira indireta a resistência à tração dos materiais cerâmicos. A atuação de forças de

compressão aplicadas em direções diametralmente opostas gera, ao longo do diâmetro, tensões de tração uniformes perpendiculares à força aplicada [46], como ilustra a Figura 3.4.

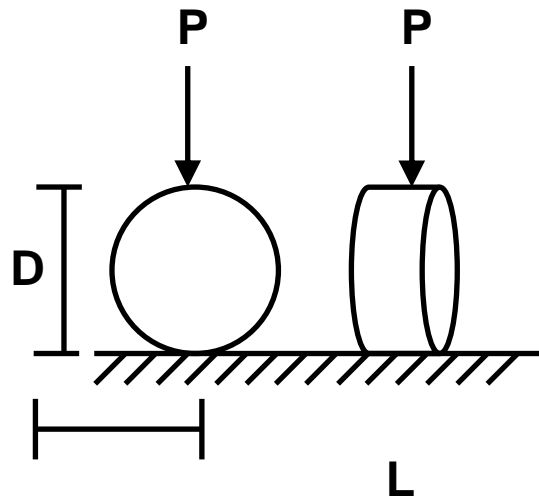


Figura 3.4 Ilustração do ensaio de compressão diametral, onde  $P$  é a força,  $D$  é o diâmetro e  $L$  o comprimento da amostra.

A resistência da amostra é dada por:

$$\sigma_t = \frac{2P}{\pi DL} \quad (3.6)$$

onde  $P$  é a força aplicada,  $D \approx 20 \text{ mm}$  é o diâmetro e  $L \approx 10 \text{ mm}$  é o comprimento do disco [47].

### 3.2.6 Porosidade e Densidade Aparente

Devido à elevada presença de porosidade nos corpos de prova produzidos pela extrusão manual, a porosidade e a densidade aparente para cada composição foi avaliada pelo método de Arquimedes. A porosidade aparente (PA) foi obtida em porcentagem através da equação 3.7, na qual, deve-se obter a massa seca ( $m_s$ ), massa úmida ( $m_u$ ) e imersa ( $m_i$ ) do corpo de prova, após imersão em um líquido com densidade conhecida ( $\rho_l$ )

$$PA(\%) = \frac{m_u - m_s}{m_u - m_i} \times 100 \quad (3.7)$$

A densidade aparente ( $\rho_a$ ) é obtida a partir da razão entre a massa seca e a diferença entre a massa saturada ( $m_u$ ) e a massa do corpo de prova imerso ( $m_i$ ) no líquido, como mostra a equação 3.8 [48].

$$\rho_a = \frac{m_u}{m_u - m_i} \times \rho_i \quad (3.8)$$

### 3.2.7 Microtomografia de Raios X

A técnica de microtomografia computadorizada de raios X baseia-se na absorção da radiação pelo material. Imagens de alta resolução na escala micrométrica foram obtidas em fatias da seção transversal de uma região determinada do objeto em estudo. Através dessa série de imagens, foi possível a avaliação 3D do corpo estudado. Dessa maneira, se torna possível a visualização interna de agregados, poros, canais, partículas de densidade diferentes, em um ensaio não destrutivo. Foi utilizado o microtomógrafo SkyScan 1172, com filtro de alumínio, resolução espacial de 7,9  $\mu\text{m}$ , passo de rotação de 0,4°, rotação de 180° e 12 quadros para processo de média. A análise da porosidade foi feita a partir das imagens de microtomografia em softwares CTAn – SkyScan.

### 3.2.8 Liberação de N

O conteúdo de nitrogênio total presente em cada composição estudada foi determinado pelo método Kjeldahl [49]. A partir desse resultado, testes de liberação de ureia em água, e testes de incubação em solo foram realizados para a verificação da liberação de N para o meio.

#### 3.2.8.1 Taxa de Liberação de Ureia na Água

A taxa de liberação da ureia em função do tempo, à temperatura ambiente (23 °C) foi registrado para cada nanocompósito por um teste em meio aquoso adaptado de Tomaszewska e Jarosiewicz [50]. O material com massa

conhecida é colocado dentro de um béquer imerso em meio aquoso, com agitação externa ao béquer, para assegurar que o conteúdo de ureia medido no meio líquido seja correspondente à difusão no meio e não pela ação mecânica do agitador. Os béqueres foram selados com filme plástico para reduzir as perdas por evaporação. Alíquotas de 1 mL foram coletadas e centrifugadas (15 min a 14000 rpm, MiniSpin Plus) a intervalos de tempo diferentes, durante 4 dias. Como comparação, um teste com ureia pura foi realizado como experimento controle. A determinação da concentração de ureia na solução foi feita por espectrofotometria de UV-vis (Shimadzu-1601PC), de acordo com o método de With et al. [51], obtendo assim, uma curva de concentração de ureia em função do tempo de liberação. Cada experimento foi replicado em três amostras para cada sistema, feitas em medidas simultâneas sob as mesmas condições para todas as amostras.

### **3.2.8.2 Taxa de Liberação de N Inorgânico Total por Teste de Incubação**

Os experimentos de incubação em solo foram realizados em Laboratory of Soil Fertility and Plant Nutrition, Rakuno Gakuen University, em Hokkaido – Japão, entre Outubro e Dezembro de 2013. Neste experimento foi utilizado o solo Nopporo (Haplic Gley Upland Soil), retirado da camada superficial (0 a 20 cm de profundidade) na fazenda experimental da universidade. Após a remoção da vegetação e raízes, o solo foi seco à temperatura ambiente e peneirado em peneira de 2 mm. Os fertilizantes extrudados foram triturados em almofariz com uso de pistilo e peneirados em peneira de 2 mm. A quantidade de nitrogênio usada no ensaio de incubação foi de 10 mg de N por 20 g de solo, colocados em frascos de vidro de 100 mL.

Dois experimentos de incubação em solo foram realizados. No primeiro, os materiais foram incubados à 30 °C com a umidade ajustada em função da capacidade de retenção de água do solo. Três condições foram utilizadas: 60, 70 e 80 % da capacidade de retenção de água. Para o segundo experimento, os materiais foram mantidos com capacidade de retenção de água a 60%, e a temperatura foi variada em 25, 30 e 35 °C. Para cada condição de tratamento, foram preparadas três réplicas e o ajuste de umidade foi realizado diariamente.



O nitrogênio inorgânico total foi medido através das medidas do íon amônio e nitrato. O nitrogênio inorgânico foi extraído pela agitação em solução de 1 M KCl, por 30 minutos. A suspensão de solo foi filtrada por gravidade e  $NH_4^+$  e  $NO_3^-$  foram analisados colorimetricamente pelo método de injeção de fluxo (FIAstar 5000, FOSS). A taxa de liberação aparente foi calculada como segue:

$$NH_4^+N \text{ ou } NO_3^- (mg/frasco) = \left\{ \left[ \left( \frac{a_{ppm}}{1000} \right) \times d \right] \times (100ml_{(KCl)} + CRA_{solo}) \right\} \quad (3.9)$$

$$NIT = NH_4^+N + NO_3^-N \quad (3.10)$$

$$RR = \frac{\Delta(TIN)}{input N} \quad (3.11)$$

$$\Delta(TIN) = TIN_{treatment} - TIN_{control} \quad (3.12)$$

onde  $a_{ppm}$  é o dado obtido na injeção de fluxo,  $d$  é a diluição,  $CRA_{solo}$  é o conteúdo de água,  $RR$  é a taxa de liberação aparente,  $TIN$  é o nitrogênio inorgânico total.

A influência e a interação entre a composição do material e o conteúdo de água, para o primeiro ensaio, e a composição do material e a temperatura, para o segundo ensaio, foram analisadas estatisticamente através do estudo de p valor.



## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A nomenclatura dada às composições estudadas está listada na Tabela 4.1. As matérias-primas presentes foram identificadas por sua letra inicial. M: montmorilonita, U: ureia, F: formaldeído em solução, Pf: paraformaldeído.

Tabela 4.1 Composição dos materiais analisados.

Nome	M:U razão mássica	U:F razão molar	U:Pf razão molar
UF 1:0,25	-	1:0,25	-
UF 1:0,5	-	1:0,5	-
UF 1:1	-	1:1	-
MU 1:1	1:1	-	-
MUF 1:1:0,25	1:1	1:0,25	-
MUF 1:1:0,5	1:1	1:0,5	-
MUF 1:1:1	1:1	1:1	-
MUPf 1:1:0,25	1:1	-	1:0,25
MUPf 1:1:0,5	1:1	-	1:0,5
MUPf 1:1:1	1:1	-	1:1

### 4.1 Polimerização de Ureia-formaldeído

A polimerização da UF 1:1 foi feita por mistura com agitação mecânica e aquecimento em banho à 90 °C. A ureia em pó foi completamente dissolvida na solução de formaldeído através da agitação mecânica, formando uma solução transparente. A polimerização do sistema ureia-formaldeído se deu de maneira muito rápida, entre 5 e 10 minutos, formando uma resina branca, como ilustrada na Figura 4.1. O mesmo resultado foi obtido para a formulação UF 1:0,5.

A secagem da água residual e a continuação da etapa de polimerização do sistema foram realizadas em mufla à 90 °C por 12h, na qual foi obtido um produto final sólido, branco e rígido.



Figura 4.1 Foto do sistema de polimerização da ureia-formaldeído na proporção 1:1.

A partir desses resultados, foi observado que o formaldeído não poderia ser utilizado nas mesmas condições para a homogeneização e conformação por extrusão, pois o aquecimento do sistema levaria a uma cura muito rápida da ureia-formaldeído, podendo levar à elevação do torque durante extrusão e à posterior danificação do equipamento. Portanto, optou-se por realizar os posteriores experimentos de mistura do sistema e conformação dos corpos de prova em condições de temperatura ambiente, não ultrapassando a temperatura de 35 °C.

## 4.2 Plasticidade

O teste de plasticidade foi realizado num misturador com reômetro de torque acoplado, para a medida do torque de equilíbrio das formulações de MUF, alterando-se a proporção molar de UF de 1:0,25; 1:0,5 e 1:1. As curvas de torque estão mostradas na Figura 4.2.

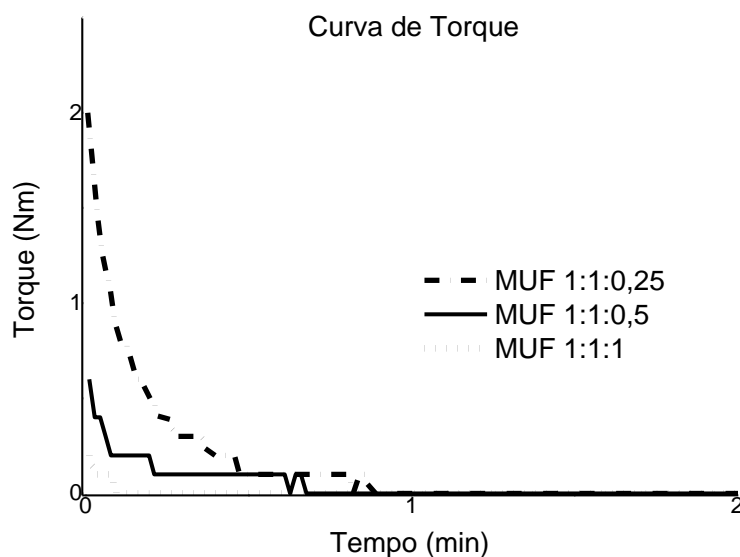


Figura 4.2 Curva de torque das formulações MUF 1:1:0,25; MUF 1:1:0,5 e MUF 1:1:1, com proporções de montmorilonita:ureia de 1:1 (m/m) e ureia:formaldeído de 1:0,25; 1:0,5 e 1:1 (mol/mol), respectivamente.

O torque de equilíbrio apresentado para todas as formulações após 1 minuto de mistura foi de zero, mostrando baixa viscosidade devido ao elevado teor de água nas formulações. O formaldeído em solução contém 70-73% de água (em peso), e quando utilizado nas proporções deste estudo, apresentou baixa plasticidade, o que inviabilizou o processamento do sistema montmorilonita-ureia-formaldeído por extrusão. Também, essa condição seria de grande dificuldade na conformação de corpos de prova, além do baixo tempo de cura apresentado a temperaturas elevadas, como mostrado no teste de polimerização da ureia-formaldeído.

Assim, optou-se por utilizar um precursor sólido do formaldeído, o paraformaldeído, que é a forma polimerizada do formaldeído com um grau de polimerização de 8 a 100. O paraformaldeído na presença de água e aquecimento depolimeriza-se em formaldeído (Figura 4.3) [52]. Dessa maneira, o uso de paraformaldeído permite uma menor adição de água ao sistema montmorilonita-ureia-formaldeído, levando a um maior controle de plasticidade para o processamento por extrusão.

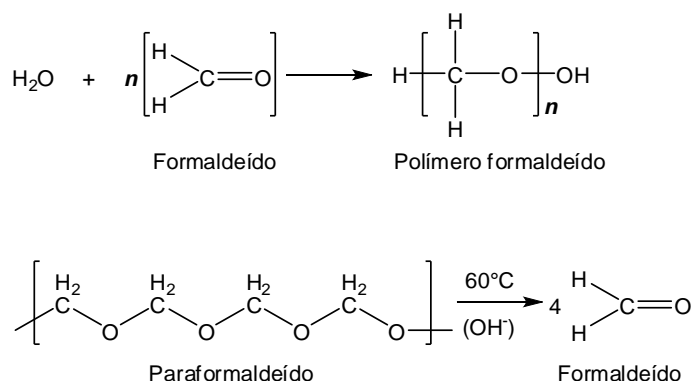


Figura 4.3 Formação do polímero formaldeído (acima), ou paraformaldeído para  $n$  entre 8 e 100, e a depolimerização do paraformaldeído (abaixo).

Uma formulação de montmorilonita-ureia-paraformaldeído foi estudada com adição de 30% de água em relação à montmorilonita. A Figura 4.4 mostra as curvas de torque obtida para essa formulação em comparação com a formulação contendo apenas montmorilonita-ureia-água, e a formulação montmorilonita-ureia-formaldeído com proporção molar U:F de 1:1, como apresentado anteriormente. A curva de torque da formulação contendo paraformaldeído teve o torque de equilíbrio estabelecido a partir de 2 minutos de mistura e não houve alteração nos valores de torque de equilíbrio em comparação com as outras formulações.

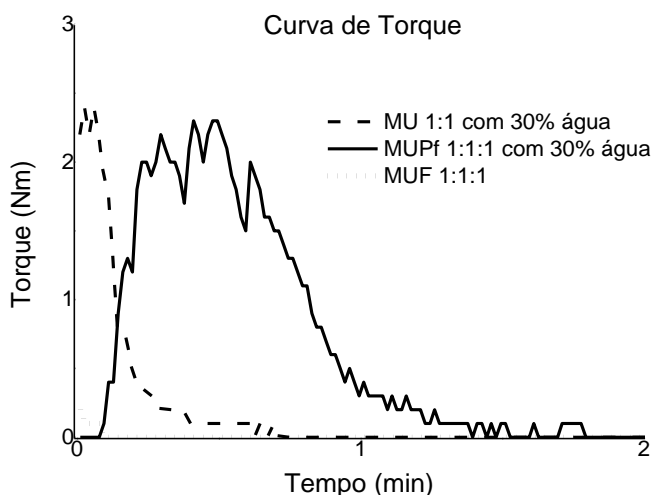


Figura 4.4 Curvas de torque das formulações MU 1:1 com 30% de água, MUPf 1:1:1 com 30% de água, e MUF 1:1:1.

Dessa maneira, foi realizado um estudo de reometria do torque para avaliar a influência do teor de água na composição MU 1:1 na curva de torque de equilíbrio. A curva de torque é apresentada na Figura 4.5, no qual o torque de equilíbrio se estabilizou em tempos próximos de 2 minutos após o carregamento, resultando em um torque de 5,8 Nm para 10%; 3,0 Nm para 15% e 0,8 Nm para 20% de água na composição.

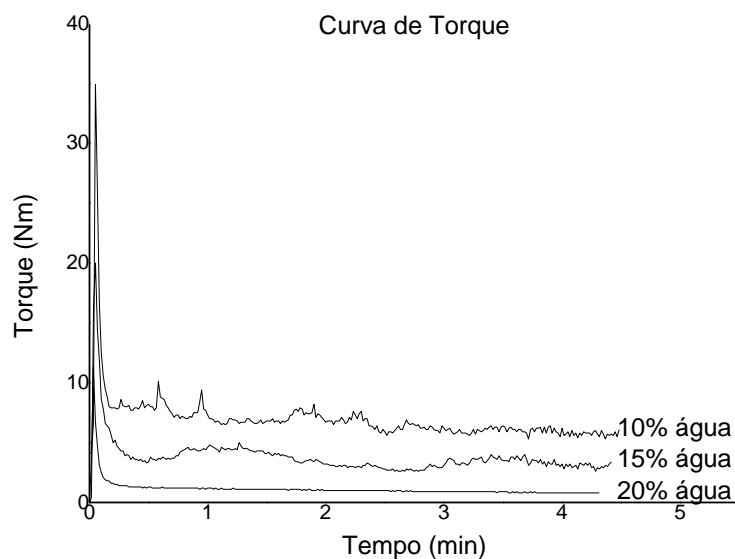


Figura 4.5 Curvas de torque de montmorilonita-ureia (MU 1:1) com teor de 10, 15 e 20% de água.

Os corpos de prova de barra cilíndrica para ensaio de flexão por três pontos foram conformados, como ilustra a Figura 4.6, com o teor de 20% de água na massa. No entanto, devido à dificuldade de retirada de ar na massa plástica durante essa etapa, novas rotas de conformação foram avaliadas. Assim, composições de MUPf 1:1:1 contendo 15 e 20% de água foram preparadas para a conformação de corpos de prova no formato de discos cilíndricos e de barras com seção retangular, via prensagem uniaxial. A Figura 4.7 mostra a foto de corpos de prova preparados para o ensaio mecânico e a Figura 4.8 mostra a foto dos extrudados utilizados para o ensaio de liberação de N.



Figura 4.6 Foto do sistema de conformação de corpos de prova com seção transversal circular para realização do ensaio mecânico de flexão por 3 pontos.



Figura 4.7 Foto dos corpos de provas da composição MUPf 1:1:1 preparados para ensaio mecânico.





Figura 4.8 Foto do material extrudado que foi utilizado para o ensaio de liberação de N por incubação em solo.

### 4.3 Difratomia de raios X

Os difratogramas de raios-X da montmorilonita ureia e paraformaldeído estão ilustrados em Figura 4.9, Figura 4.10 e Figura 4.11, respectivamente.

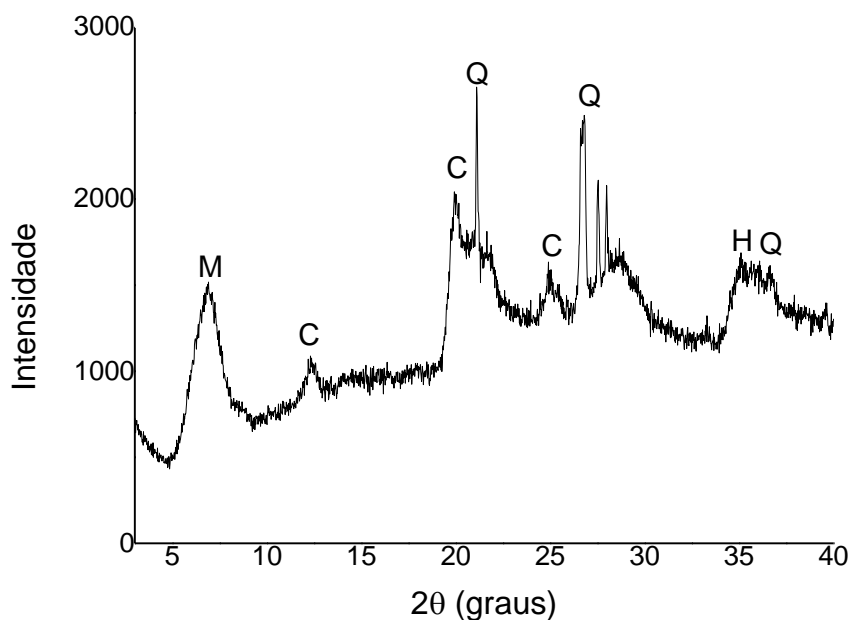


Figura 4.9 Difrátograma de raios X da bentonita (montmorilonita). M: montmorilonita, C: caulinita, Q: quartzo e H: hematita.

O difratograma de raios X da bentonita, apresentado na Figura 4.9, mostra os picos difratados originados da montmorilonita ( $2\theta = 6,8^\circ$ ), quartzo ( $2\theta = 21,1^\circ, 26,8^\circ$  e  $36,6^\circ$ ), caulinita ( $2\theta = 12,3^\circ, 19,9^\circ$  e  $24,9^\circ$ ) e hematita ( $2\theta = 35,1^\circ$ ) [53],[54]. Os difratogramas da ureia e do paraformaldeído (Figura 4.10 e Figura 4.11) demonstram que os materiais, apesar de bem cristalizados, não apresentam picos de difração na região abaixo de  $2\theta = 10^\circ$ , o que confirma que a técnica de difração de raios X pode ser utilizada para identificar a esfoliação do argilomineral.

Os difratogramas das formulações, mostrados na Figura 4.12 e Figura 4.13, foram analisados para a verificação do deslocamento do pico relativo à distância interplanar das lamelas da montmorilonita, apresentado na região  $2\theta = 3-10^\circ$ .

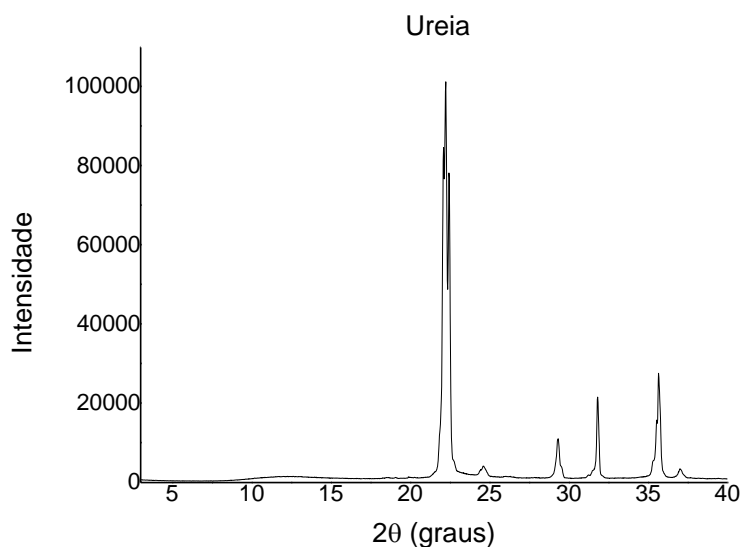


Figura 4.10 Difratograma de raios X da ureia moída (< 850 μm).

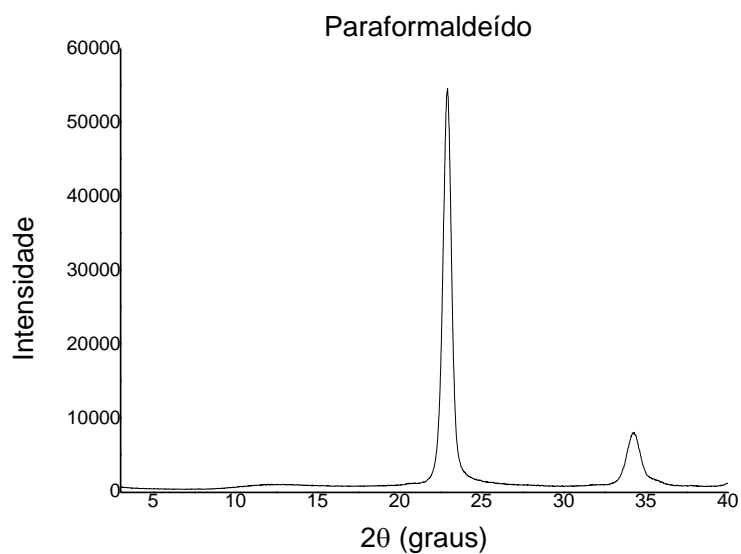


Figura 4.11 Difratoograma de raios X do paraformaldeído.

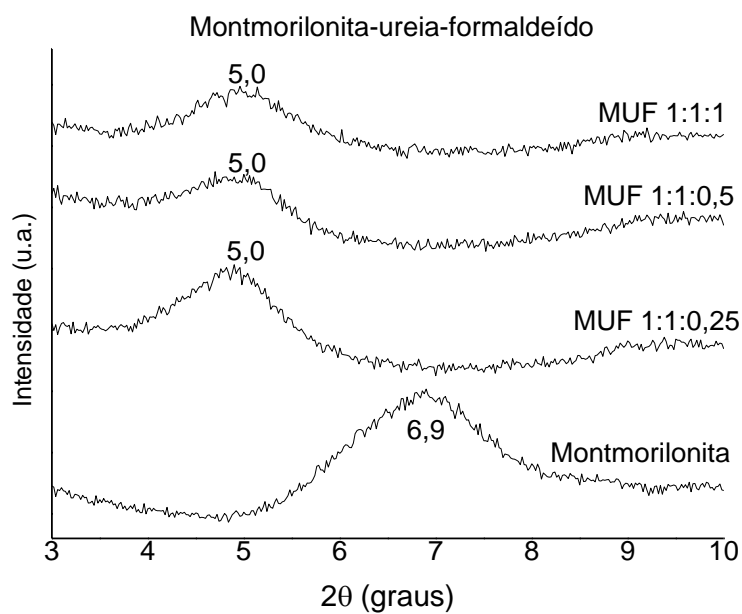


Figura 4.12 Aproximação da região de  $2\theta = 3-10^\circ$ , referente ao pico de montmorilonita dos difratogramas de raios X das composições de montmorilonita-ureia-formaldeído processadas em câmara de mistura Haake.

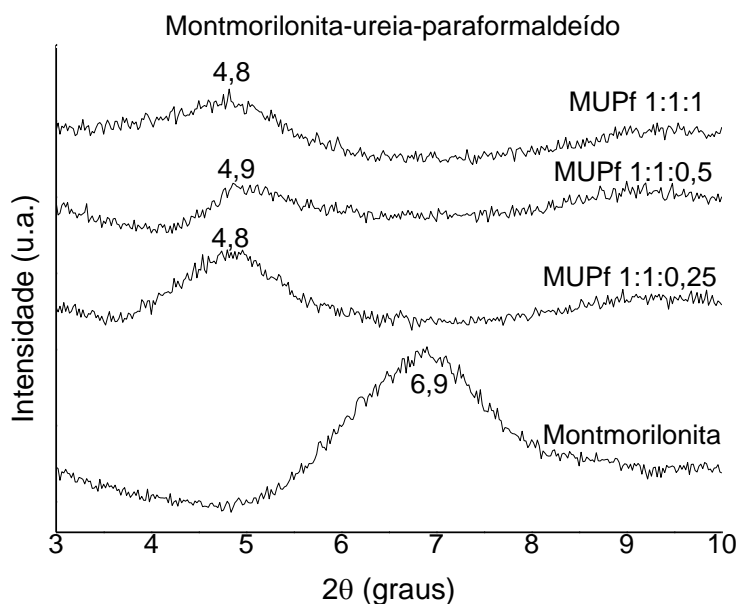


Figura 4.13 Aproximação da região de  $2\theta = 3-10^\circ$ , referente ao pico de montmorilonita dos difratogramas de raios X das composições de montmorilonita-ureia-paraformaldeído, processadas em extrusora de rosca dupla.

Os difratogramas de raios X obtidos demonstram o deslocamento do pico de montmorilonita de  $6,9^\circ$  para valores próximos de  $5^\circ$ . Esse deslocamento está associado à expansão interplanar entre as lamelas de montmorilonita, devido intercalação da ureia entre as lamelas [55],[56]. Tanto o processamento por câmara de mistura Haake, quanto pela extrusora de rosca dupla, apresentaram deslocamento do pico, indicando que houve o cisalhamento mecânico e a intercalação da ureia. Da lei de Bragg (Equação 3.1), com o  $\lambda$  característico de  $0,1546 \text{ nm}$  e  $2\theta$  deslocando de  $6,9^\circ$  para  $5^\circ$ , verificamos o aumento da distância interplanar de  $12,8 \text{ \AA}$  para  $17,7 \text{ \AA}$ .

#### 4.4 FTIR

As matérias-primas foram caracterizadas por espectroscopia vibracional no infravermelho médio. Os espectros da bentonita, da ureia e do paraformaldeído estão apresentados na Figura 4.14, Figura 4.15 e Figura 4.16, respectivamente.

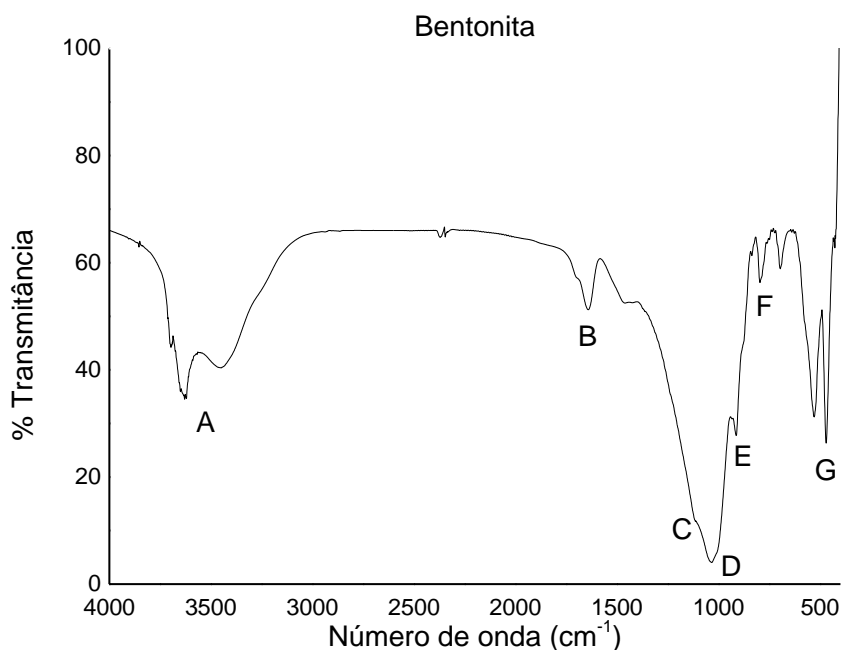


Figura 4.14 Espectro de infravermelho médio da bentonita.

O espectro da bentonita comercial apresentado na Figura 4.14 revela as bandas pertencentes à montmorilonita: A) deformação axial das hidroxilas estruturais e das moléculas de água interlamelares em 3621 e 3457  $\text{cm}^{-1}$ ; B) deformação angular da água de hidratação em 1624  $\text{cm}^{-1}$ ; C) deformação axial da ligação Si-O no plano em 1114 e D) fora do plano e 1032  $\text{cm}^{-1}$ , assim como E) deformações angulares da hidroxila ligada ao alumínio n sítio octaédrico (Al-OH-Al) em 914  $\text{cm}^{-1}$ ; F) vibração da ligação Si-O-Al em 796 e 696  $\text{cm}^{-1}$  podendo estar associada à presença de quartzo na configuração de tridimita desordenada; e G) deformações angulares da ligação Si-O-M em 529 e 471  $\text{cm}^{-1}$ . Esses resultados confirmam as análises de difração de raios X, apresentado na Figura 5.5 [54], [57].



O espectro de infravermelho médio para o paraformaldeído é apresentado na Figura 4.16, onde A: deformação axial de O–H em  $3312\text{ cm}^{-1}$ . B: deformação axial de C–H em  $2983$  e  $2923\text{ cm}^{-1}$ . C: deformação axial assimétrica de C–O–C em  $1239$  e simétrica em  $1092\text{ cm}^{-1}$ . D: deformação axial de C–O em  $934\text{ cm}^{-1}$ .

Os espectros das formulações de montmorilonita-ureia, ureia-formaldeído e montmorilonita-ureia-formaldeído estão apresentados na Figura 4.17, Figura 4.18 e Figura 4.19, respectivamente. O espectro da Figura 4.17 mostra que não há modificações significativas nas bandas de absorção da ureia quando essa é intercalada nas lamelas de montmorilonita, indicando que a ureia possa estar adsorvida na montmorilonita na forma de ureia ou  $\text{NH}_4^+$  (hidrolisada), visto que há água para promoção desta reação.

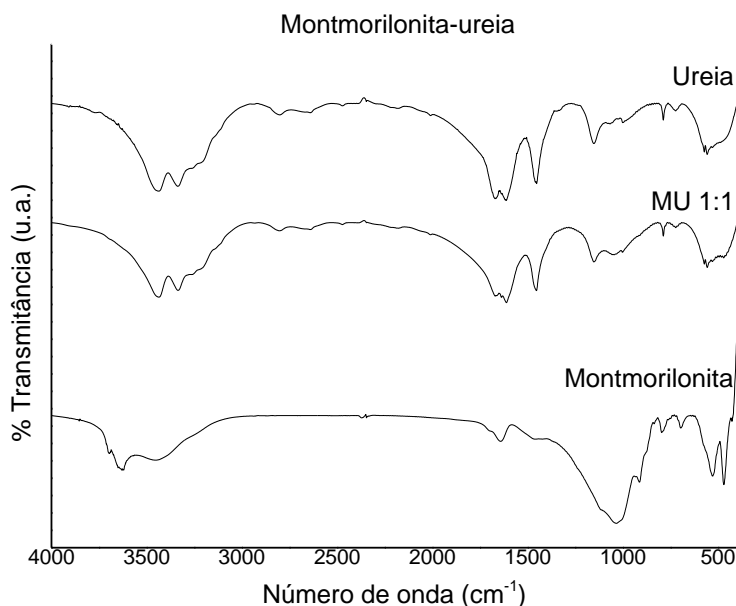


Figura 4.17 Espectro de infravermelho médio para ureia, montmorilonita-ureia e bentonita pura.

O paraformaldeído apresenta um espectro diferente do esperado para o formaldeído, pois a estrutura molecular se trata da forma polimerizada do formaldeído e apresenta ligações C–O–C. Devido à impossibilidade de se obter análises de infravermelho médio e de difração de raios X do formaldeído por causa da sua natureza física em solução com os aparatos disponíveis no laboratório, não foram apresentados seus espectros para comparação nas

formulações contendo formaldeído na composição. Porém, a polimerização de ureia-formaldeído se torna bem visível nos espectros de infravermelho médio pela supressão, deslocamento e o aparecimento de determinadas bandas, referente às ligações provenientes da polimerização, como mostrados na Figura 4.18 e Figura 4.19.

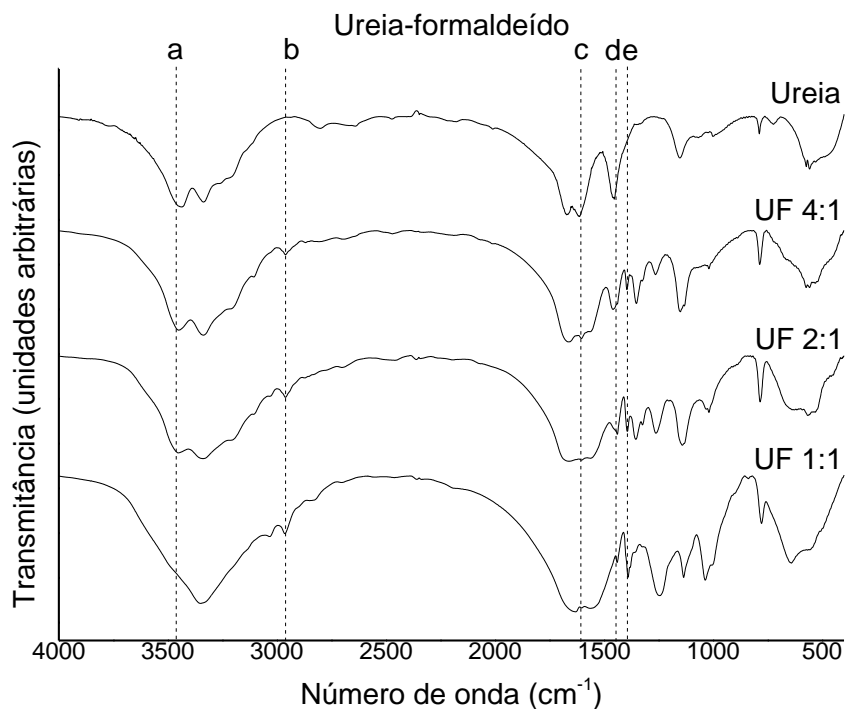


Figura 4.18 Espectro de infravermelho médio para as formulações de ureia-formaldeído nas proporções molares de ureia: formaldeído de 1:0,25, 1:0,5 e 1:1.

Na Figura 4.19, observa-se que ao aumentar o teor de formaldeído ocorrem alterações nas bandas referentes ao: (a) deslocamento da banda de deformação axial assimétrica de N–H em  $3520\text{--}3400\text{ cm}^{-1}$ ; (b) aparecimento da banda na região de  $2983\text{--}2923\text{ cm}^{-1}$ , referente à deformação axial de C–H do formaldeído; (c) diminuição da absorção na região de  $1695\text{--}1650\text{ cm}^{-1}$  referente à deformação axial de C=O e à banda de amida I; (d) diminuição e deslocamento da banda de amida II em  $1650\text{--}1515\text{ cm}^{-1}$ ; (e) aumento ou deslocamento da banda d para  $1400\text{ cm}^{-1}$  da deformação axial de C–N. As modificações que ocorreram em (a), (c), (d) e (e) são fortes indícios da ocorrência da polimerização de ureia-formaldeído.



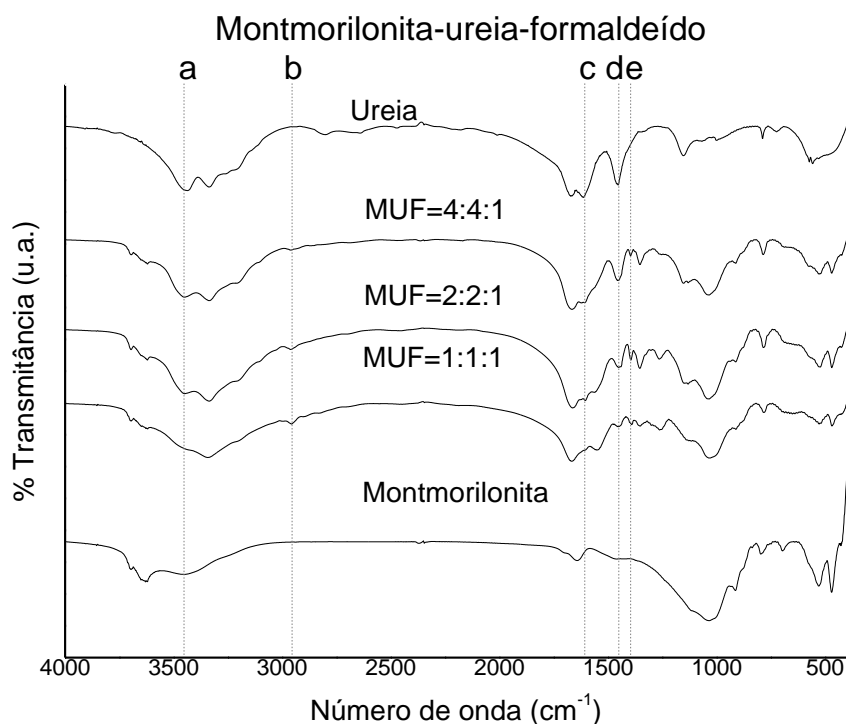


Figura 4.19 Espectro de infravermelho médio das formulações de montmorilonita-ureia-formaldeído.

As bandas que indicam a ocorrência da polimerização de ureia-formaldeído para o caso das formulações ureia-formaldeído também estão presentes no espectro da Figura 4.19 para a formulação de montmorilonita-ureia-formaldeído.

#### 4.5 Análises Térmicas

Como referência, os materiais precursores utilizados foram analisados por TG e DSC, em atmosfera de N, com finalidade de comparação com eventos térmicos presentes nas formulações estudadas. As curvas de TG e DTG das matérias-primas: ureia, montmorilonita e paraformaldeído, estão apresentadas na Figura 4.20.

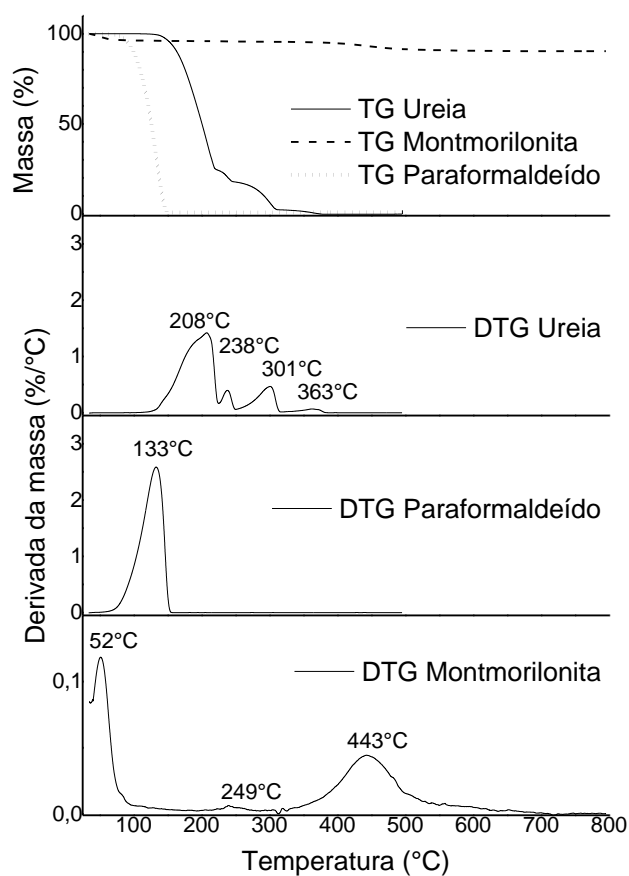


Figura 4.20 Termogravimetria e termogravimetria derivada da ureia, do paraformaldeído e da montmorilonita.

A ureia pura apresentou uma sequência de quatro picos de decomposição. O paraformaldeído apresentou um pico único referente à degradação. A bentonita (montmorilonita) apresenta 4% em massa de água não-constitucional que corresponde ao intervalo de 20-100 °C, 1% referente às hidroxilas estruturais eliminadas no intervalo de 200-400 °C e 4% de matéria orgânica e água fortemente ligada (400-600 °C) [58].

Como início de estudo, sínteses de ureia-formaldeído foram preparadas e a análise dos eventos térmicos está mostrada na Figura 4.21 para a TG e Figura 4.22 para a DTG.

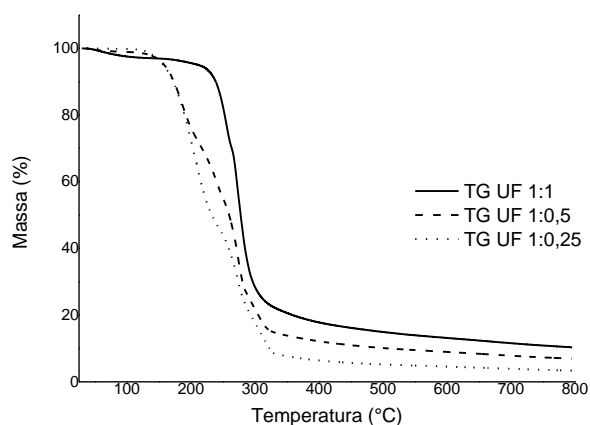


Figura 4.21 TG das formulações de ureia-formaldeído.

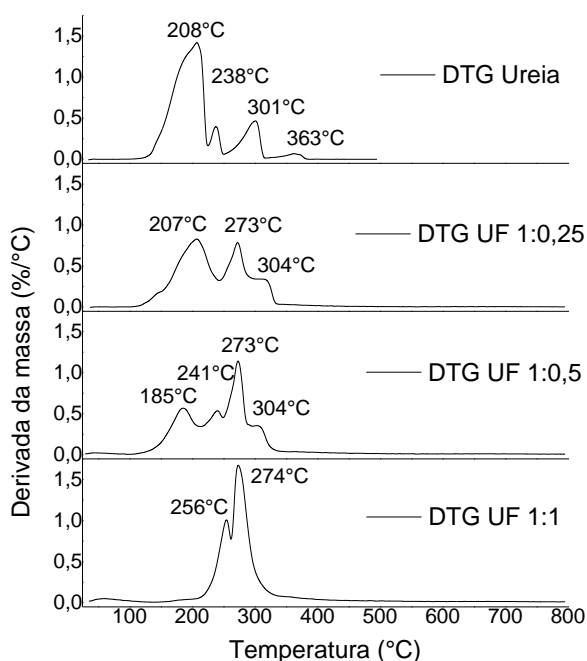


Figura 4.22 DTG das formulações de ureia-formaldeído.

As formulações de polímero ureia-formaldeído começam a apresentar um deslocamento do pico, podendo indicar um possível grau de polimerização e, portanto, deslocando esse evento para valores maiores de decomposição. Na composição de U:F 1:1, observa-se dois picos na curva de DTG, referentes à decomposição da ligação N–H, seguida da ligação de C–N.

A Figura 4.23 e Figura 4.24 apresentam as curvas de TG e DTG das formulações contendo montmorilonita, porém, preparadas com o formaldeído em solução. Já as curvas de TG e DTG mostradas na Figura 4.25 e Figura 4.26

são dos materiais processados com o paraformaldeído como precursor da polimerização. Ambas as composições apresentaram semelhante comportamento de degradação térmica, porém as formulações de formaldeído em solução foram inviabilizadas para conformação de corpos de prova, como explicado anteriormente.

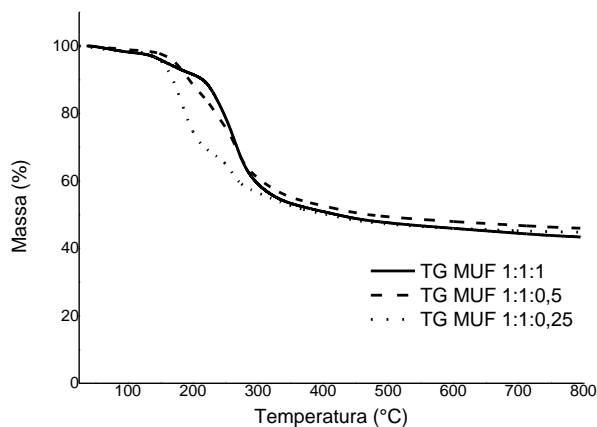


Figura 4.23 TG das formulações montmorilonita-ureia-formaldeído.

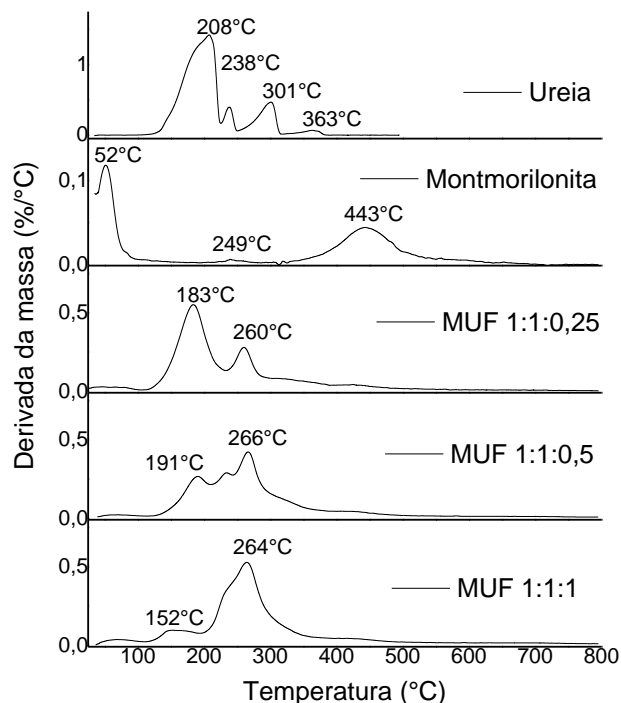


Figura 4.24 DTG da ureia, da montmorilonita e das formulações de MUF.

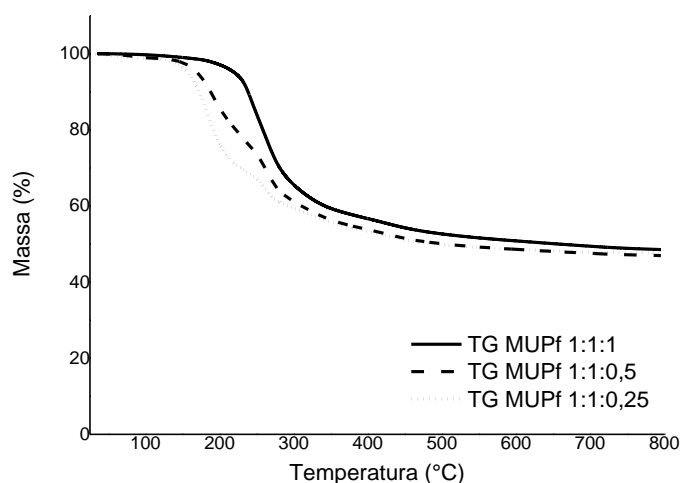


Figura 4.25 TG das formulações montmorilonita-ureia-paraformaldeído.

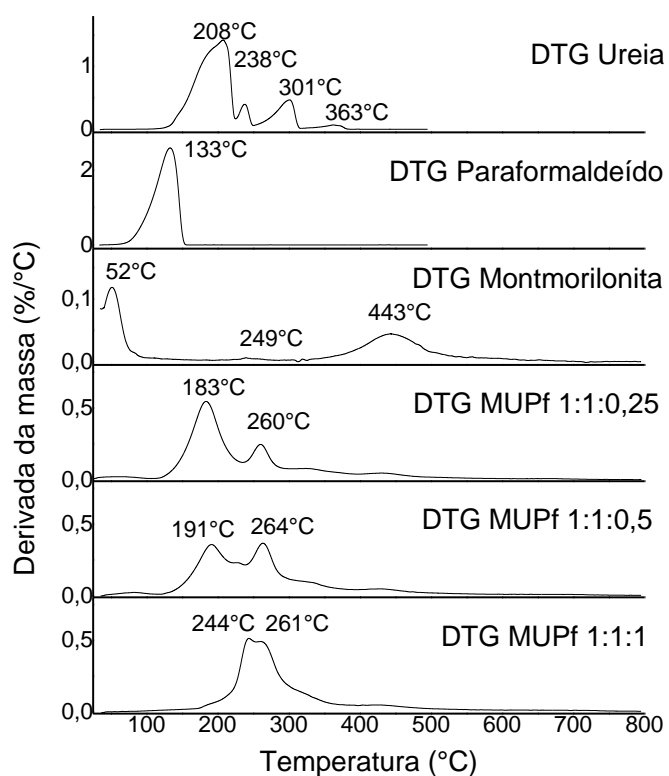


Figura 4.26 DTG das formulações de montmorilonita-ureia-paraformaldeído.

Nas curvas de TG da Figura 4.23 e Figura 4.25, verifica-se que ocorre cerca de 40-50% de perda de massa, referente à fração de ureia livre ou do polímero ureia-formaldeído. O residual é referente ao argilomineral. Nas curvas de DTG da Figura 4.24 e Figura 4.26, verifica-se o deslocamento do primeiro

pico de degradação da ureia para temperaturas maiores. Dessa maneira, a presença do argilomineral não demonstrou haver alterado significativamente a polimerização. Assim como, o deslocamento se manteve, indicando um possível grau de polimerização.

A Figura 4.27 apresenta as curvas de DSC para as composições de MUPf e seus materiais precursores. Pela associação com os comportamentos de perda de massa, é possível associar o pico a 135 °C na ureia à sua fusão, e o pico a 192 °C à decomposição. No paraformaldeído, o pico a 144 °C é associado à depolimerização e volatilização do material. Já na montmorilonita, o pico de baixa intensidade provavelmente é associado à evaporação de água adsorvida. No material apenas com ureia e montmorilonita, nota-se a supressão da fusão da ureia e o deslocamento para temperaturas ligeiramente maiores de decomposição, indicando que o argilomineral interage ao menos fisicamente com a ureia. Já nos materiais com paraformaldeído, a completa supressão do pico de volatilização deste material é um forte indicativo da reação, formando formaldeído e reagindo com a ureia. Nota-se que não houve também indícios de volatilização do formaldeído gerado *in situ*, visto que não houve novos picos de perda de massa.

Também, nota-se que a completa polimerização do material deslocou todos os eventos térmicos para a temperatura de 246 °C, concordando com o observado na termogravimetria – portanto associando esse evento único à decomposição direta do polímero. Esta polimerização nota-se nos demais materiais, pelo deslocamento do pico de decomposição, concordando ainda com a termogravimetria.

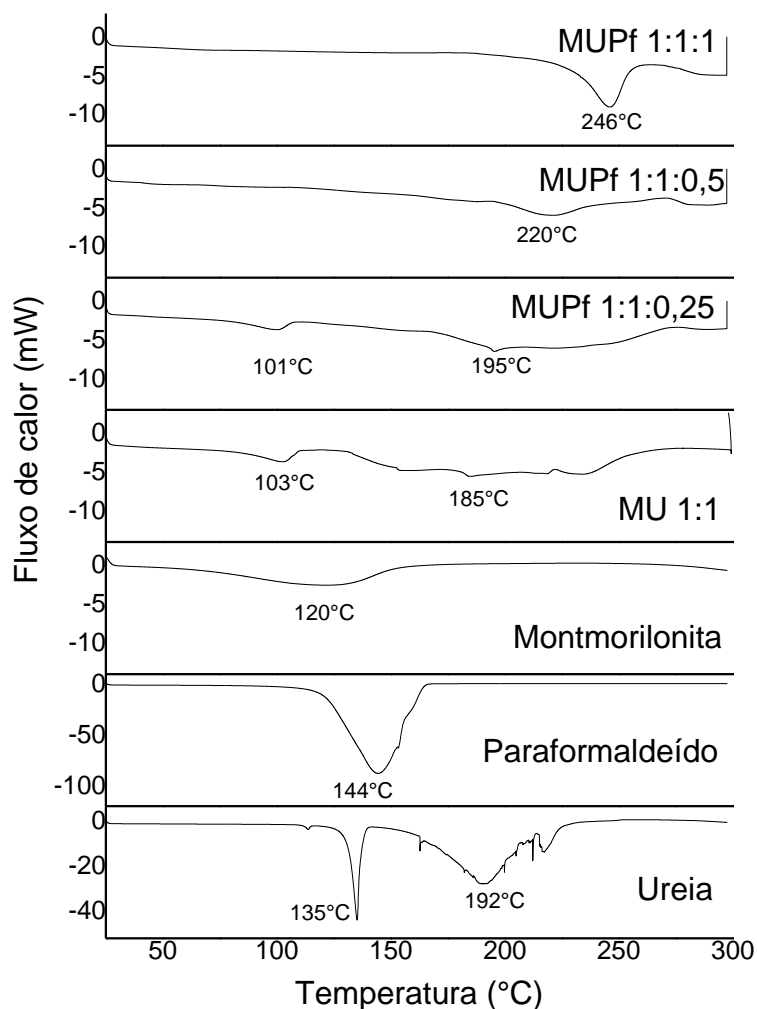


Figura 4.27 Curvas de DSC para os materiais puros e composições montmorilonita-ureia-paraformaldeído

#### 4.6 Ensaio mecânico e Microtomografia

Os corpos de prova na forma de barras cilíndricas, conformados em extrusora pistão manual, foram utilizados para o ensaio mecânico de flexão por três pontos. Neste ensaio, as composições MU e MUPf foram estudadas e seus resultados de resistência mecânica estão apresentados na Figura 4.28 e Figura 4.29.

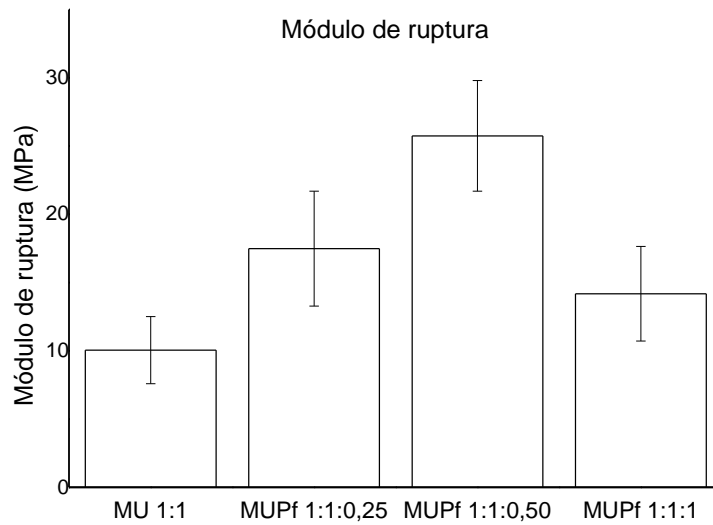


Figura 4.28 Módulo de ruptura do ensaio de flexão em três pontos das barras cilíndricas.

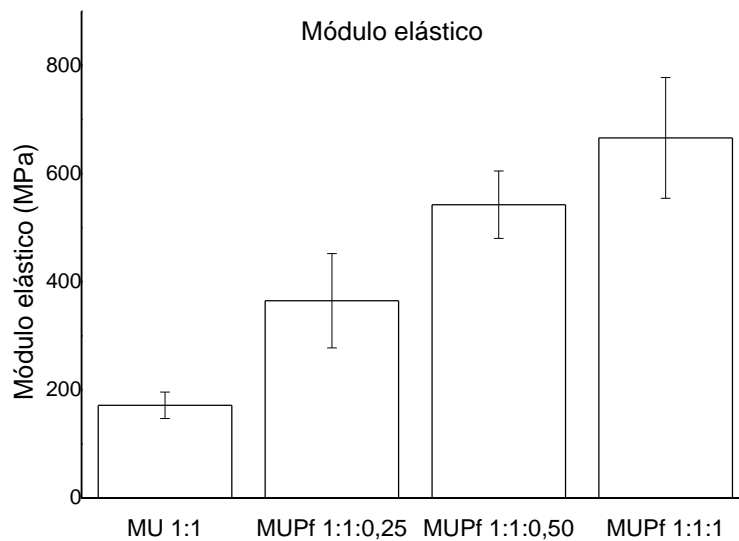


Figura 4.29 Módulo elástico do ensaio de flexão em três pontos das barras cilíndricas.

Os resultados de resistência mecânica estão resumidos na Tabela 4.2. O módulo de ruptura à flexão apresentou uma tendência de aumento em seu valor acompanhando do aumento do teor de paraformaldeído na formulação. A composição com maior teor de paraformaldeído, e conseqüentemente, maior fração de polímero presente, apresentou comportamento frágil, visto que o módulo de ruptura diminuiu, ou seja, a tensão máxima suportada pelo material



diminuiu, e o módulo elástico aumentou, indicando que a rigidez do material aumentou.

Tabela 4.2 Resultado de módulo de ruptura  $\sigma_{rf}$  e módulo elástico E das formulações a partir de ensaio de flexão por três pontos.

Formulação	$\sigma_{rf}$ (MPa)	E (MPa)
MU 1:1	10,0 ± 2,5	16,7 ± 3,0
MUPf 1:1:0,25	17,5 ± 4,2	37,8 ± 10,6
MUPf 1:1:0,5	25,7 ± 4,0	58,9 ± 7,2
MUPf 1:1:1	14,2 ± 3,5	67,1 ± 14,1

Apesar da boa plasticidade e manuseabilidade apresentada pelo material extrudado, os corpos de prova apresentaram grande porosidade, visível a olho nu, distribuídos tanto na superfície como no corpo interno, resultando em baixa resistência mecânica. Dessa maneira, medidas de porosidade aparente e densidade aparente foram realizadas e estão apresentadas na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 Porosidade aparente dos materiais extrudados.

Material	Corpos de prova extrudados – barras cilíndricas	
	Porosidade aparente (%)	Densidade aparente
MU 1:1	6,8 ± 1,9	1,52 ± 0,04
MUPf 1:1:0,25	6,8 ± 2,8	1,49 ± 0,03
MUPf 1:1:0,5	4,9 ± 0,7	1,54 ± 0,01
MUPf 1:1:1	9,1 ± 2,3	1,44 ± 0,01

A Figura 4.30 ilustra as microtomografias de raios X da seção transversal das barras cilíndricas usadas nos ensaios de flexão por três pontos. Como as imagens indicam presença de trincas e vazios em forma de veios, chegando a tamanhos próximos de 20 mm de comprimento e de formato não arredondado, isso indica que esses são provenientes da etapa de processamento. A má conformação dos corpos de prova através da extrusão em pistão pôde ser devido à dificuldade de retirada de ar da massa plástica, causada pelo mau funcionamento da bomba de vácuo do sistema.

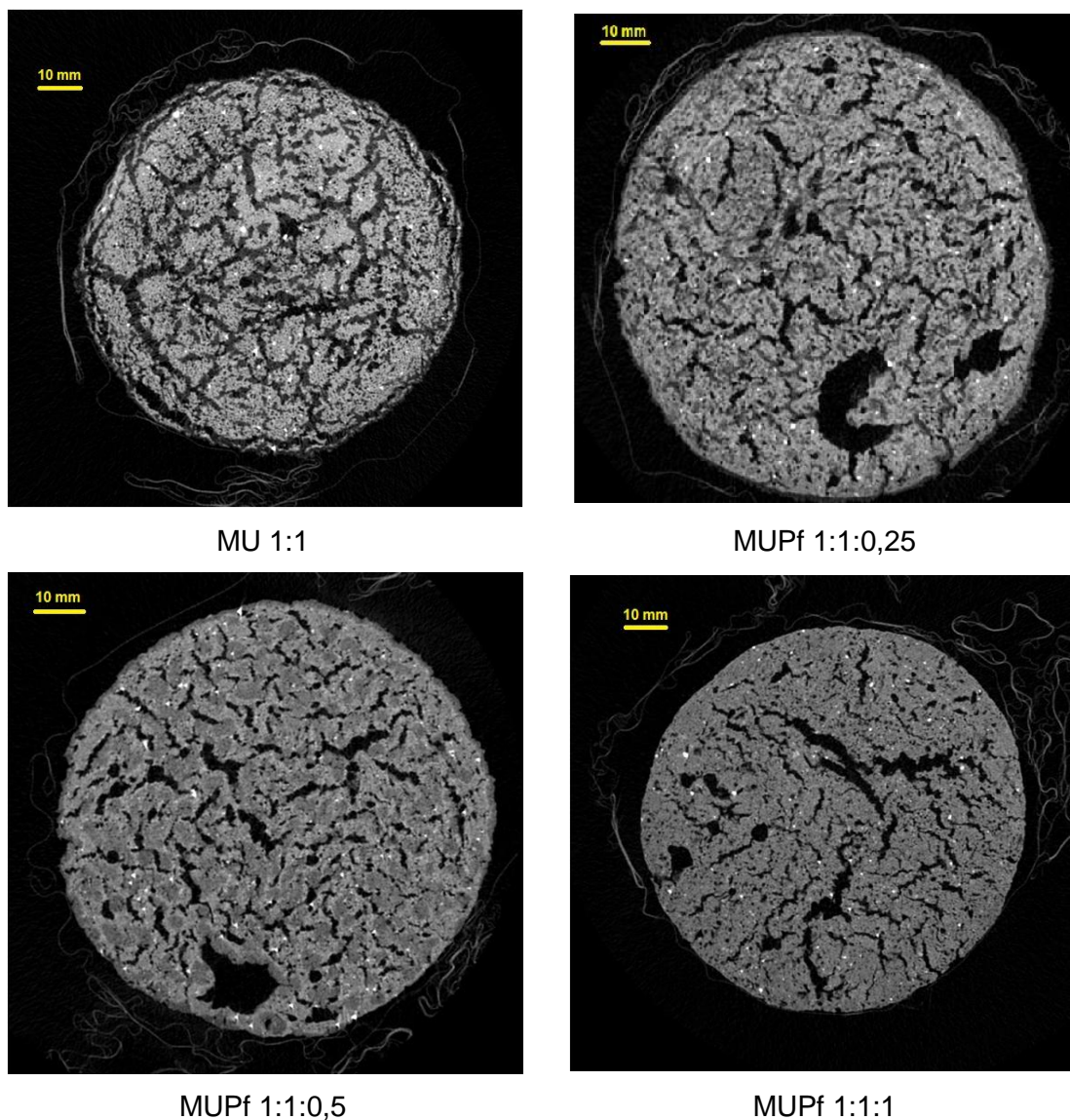


Figura 4.30 Imagens de microtomografia de raios X dos corpos de prova utilizados nos ensaios mecânicos.

Depois de verificado os problemas provenientes da etapa de conformação dos corpos de prova de barras cilíndricas, outro método de conformação foi estudado para a realização dos ensaios de resistência mecânica. Dessa maneira, foram adquiridos moldes para prensagem uniaxial para conformação de corpos de prova no formato de barras retangulares para ensaio de flexão por três pontos e pastilhas cilíndricas para ensaio de compressão diametral.

Os corpos de prova conformados pela prensagem uniaxial foram analisados em microtomografia (Figura 4.31). Os poros presentes nos corpos

de prova prensados apresentaram formato mais arredondado e tamanho da ordem de 0,3 – 2 mm.

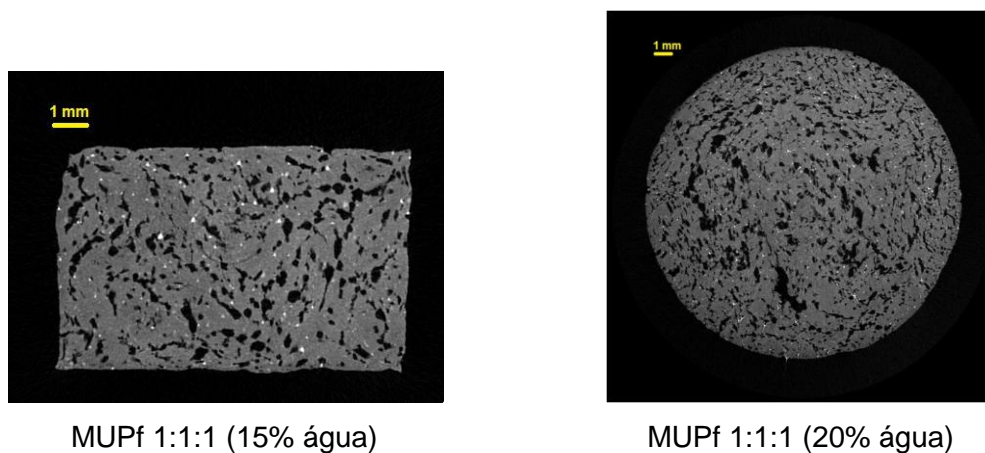


Figura 4.31 Imagens de microtomografia de raios X para amostras conformadas por prensagem uniaxial.

A Figura 4.32 apresenta a variação da porosidade aparente em função do teor de água adicionado à composição enquanto que a Figura 4.33 e a Figura 4.34 ilustram os resultados do ensaio de compressão diametral.

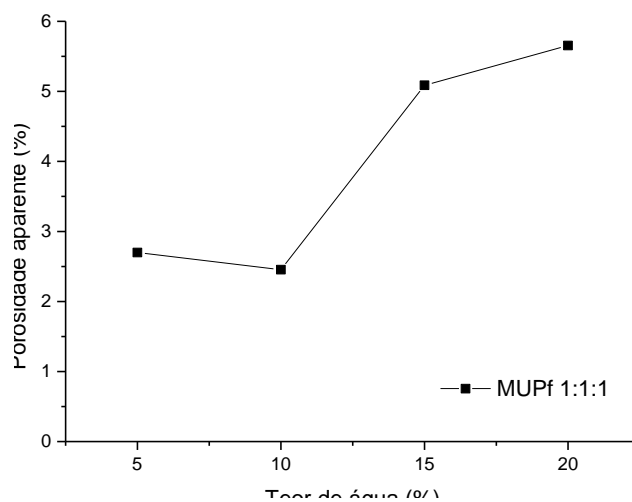


Figura 4.32 Porosidade aparente dos discos cilíndricos prensados uniaxialmente, em função da variação do teor de água na massa.

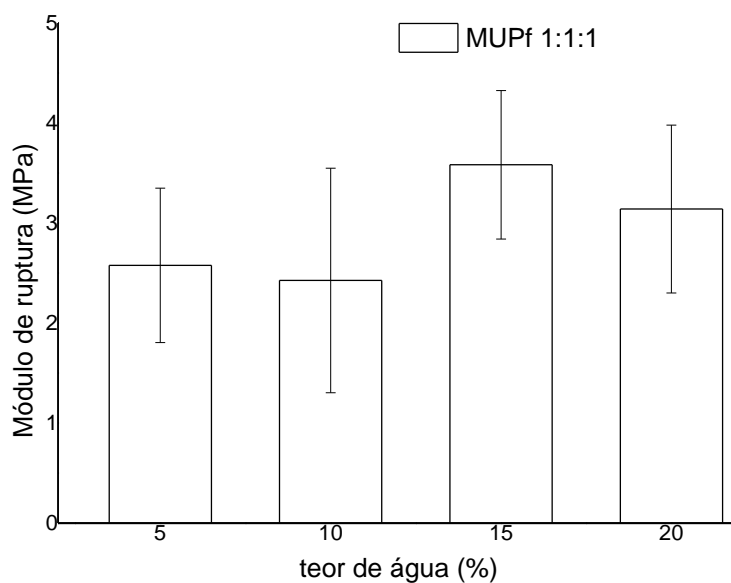


Figura 4.33 Módulo de ruptura do ensaio de compressão diametral para o material MUPf 1:1:1 para diferentes teores de água na massa e conformados por prensagem uniaxial de discos cilíndricos.

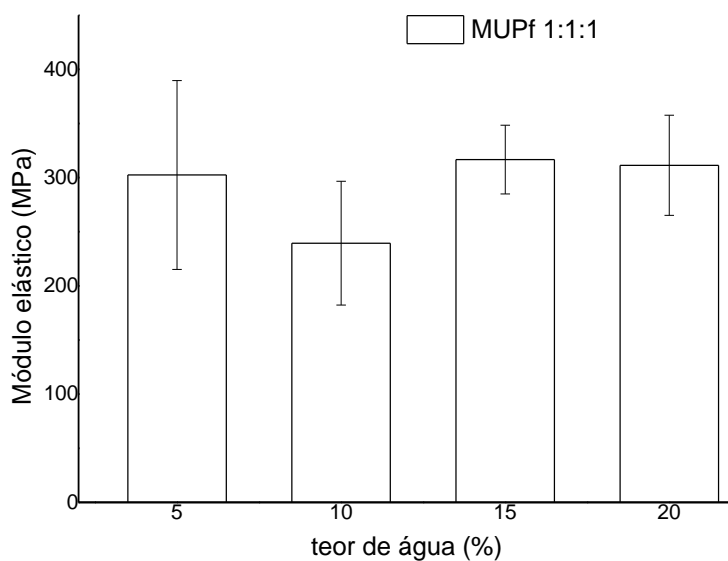


Figura 4.34 Módulo elástico do ensaio de compressão diametral para o material MUPf 1:1:1 para diferentes teores de água na massa e conformados por prensagem uniaxial de discos cilíndricos.

Apesar das conformações a 5 e 10% de água apresentarem baixa porosidade, essas não apresentaram bom preenchimento do molde. Os resultados do ensaio mecânico não apresentaram significativa diferença ao

variar a proporção de água na massa. As formulações contendo 15 e 20% de água apresentaram melhor plasticidade, e por isso, os corpos de prova de barras retangulares foram conformados por prensagem uniaxial utilizando esses teores de água na composição. Os resultados de resistência mecânica para as barras retangulares estão mostrados na Figura 4.35 e Figura 4.36.

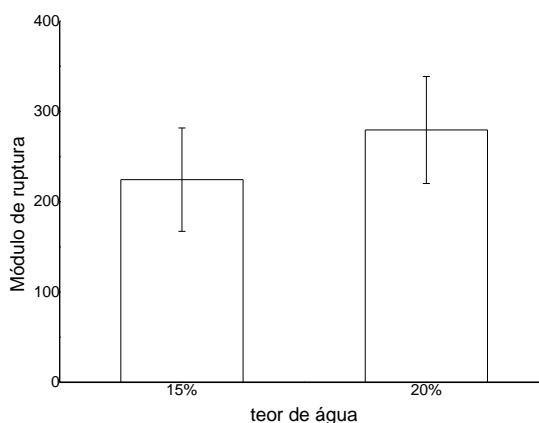


Figura 4.35 Módulo de ruptura do ensaio de flexão por três pontos para o material MUPf 1:1:1 para diferentes teores de água na massa e conformados por prensagem uniaxial de barras retangulares.

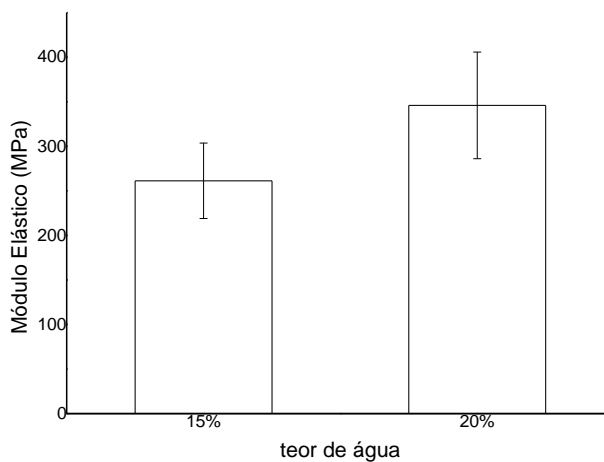


Figura 4.36 Módulo elástico do ensaio de flexão por três pontos para o material MUPf 1:1:1 para diferentes teores de água na massa e conformados por prensagem uniaxial de barras retangulares.

Os resultados de flexão por três pontos dos corpos conformados por prensagem, quando comparados aos resultados dos corpos extrudados, apresentaram resistência à ruptura com uma ordem de grandeza maior. Devido

aos problemas com o molde de prensagem, não foi realizado o ensaio mecânico para todas as composições. Porém, para extrusão dos pellets foi determinado o teor de 20% de água na composição.

Os pellets extrudados, ilustrados nas imagens de microtomografia da Figura 4.37, apresentaram poros de tamanhos muito menores e com formato mais arredondado. Para a composição MU 1:1, a ureia preenche parcialmente a região dos poros, enquanto que na composição MUPf 1:1:1, a segregação da ureia não é visível dentro dos poros, obtendo assim, uma estrutura mais homogênea. Além disso, ao acrescentar maior teor de paraformaldeído, observou-se porosidade na forma de veios de tamanho maior podendo ser provenientes da retração do polímero e também pela evaporação da água presente no sistema.

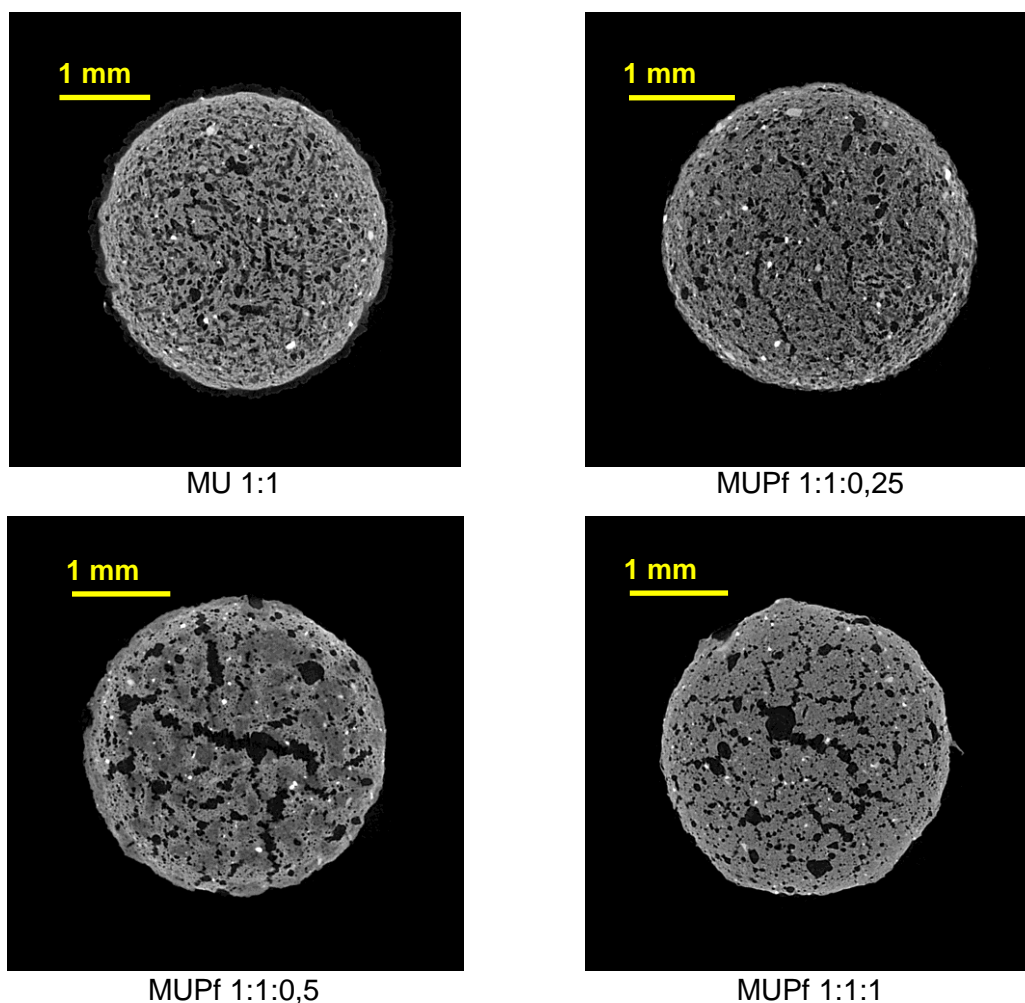


Figura 4.37 Microtomografia de raios X dos pellets extrudados.

Tabela 4.4 Porosidade e densidade aparente dos pellets extrudados.

Material	Pellets extrudados	
	Porosidade aparente (%)	Densidade aparente
MU 1:1	4,1 ± 0,5	1,42 ± 0,02
MUPf 1:1:0,25	13,7 ± 3,0	1,41 ± 0,01
MUPf 1:1:0,5	7,2 ± 1,3	1,47 ± 0,01
MUPf 1:1:1	8,9 ± 0,3	1,46 ± 0,01

A porosidade apresentada nos pellets tem forma e tamanho muito similar aos corpos de prova prensados, podendo os resultados mecânicos ser comparados mais fielmente aos corpos de prova prensados. Visto que na teoria de Griffith para fraturas frágeis, a curvatura na ponta da trinca é característica determinante na resistência mecânica, dessa maneira, a presença de poros arredondados dos corpos prensados apresentam menor tensão acumulada na ponta do defeito em comparação com os veios apresentados nos corpos extrudados [59].

#### 4.7 Liberação de N

Determinada a condição de processamento dos pellets, esses foram submetidos aos ensaios de liberação de nitrogênio em meio aquoso e em solo. Para tal, foi necessária a avaliação do conteúdo de nitrogênio total presente nos materiais produzidos (Tabela 4.5).

O ensaio de liberação em meio aquoso foi realizado para verificação da liberação de ureia para o meio. A Figura 4.38 ilustra o comportamento de liberação total de ureia em função do tempo para os diferentes materiais.

Tabela 4.5 Nitrogênio total presente nos materiais usados no teste de liberação.

Material	N total (%)
MU 1:1	19,2%
MUPf 1:1:0,25	21,5%
MUPf 1:1:0,5	21,9%
MUPf 1:1:1	21,1%

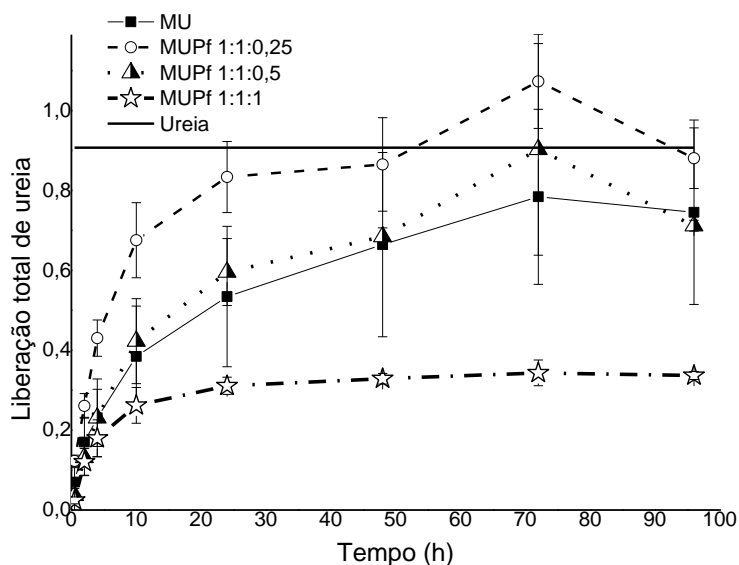


Figura 4.38 Curvas de liberação de ureia dos materiais em meio aquoso.

As curvas da Figura 4.38 mostram que a composição contendo montmorilonita apresenta um retardo na liberação de ureia. Com o aumento do teor de paraformaldeído nos materiais, esses apresentaram tendência de maior retardo da liberação, porém, a formulação MUPf 1:1:1 apresentou uma liberação parcial que se estabilizou em aproximadamente 30% do conteúdo de ureia, após 24 h.

O material MUPf 1:1:0,5 apresentou um comportamento semelhante ao de MU 1:1. A maior taxa apresentada pelo material MUPf 1:1:0,25 pode ser devido a maior quantidade de ureia adsorvida na montmorilonita do que ureia polimerizada com formaldeído, assim como, a menor liberação de MUPf 1:1:0,5 pode estar associada à maior fração polimerizada, e portanto, maior retenção de ureia para o meio. A retenção de ureia no caso de MUPf 1:1:1 se deve ao fato da ureia estar ligada como polímero, sendo assim, insolúvel em água, e necessitando de processos de quebra da cadeia polimérica (urease).

A Figura 4.39 ilustra a duplicata dos béqueres contendo o material residual do ensaio de liberação de ureia. O material MUPf 1:1:1 não solubilizou completamente e seu resíduo foi analisado em TG e DSC.



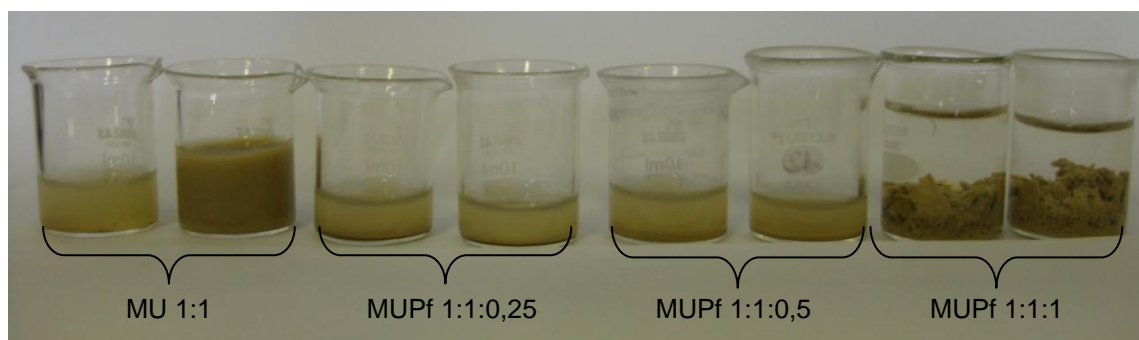


Figura 4.39 Foto do material residual no béquer interno após o ensaio de liberação em meio aquoso.

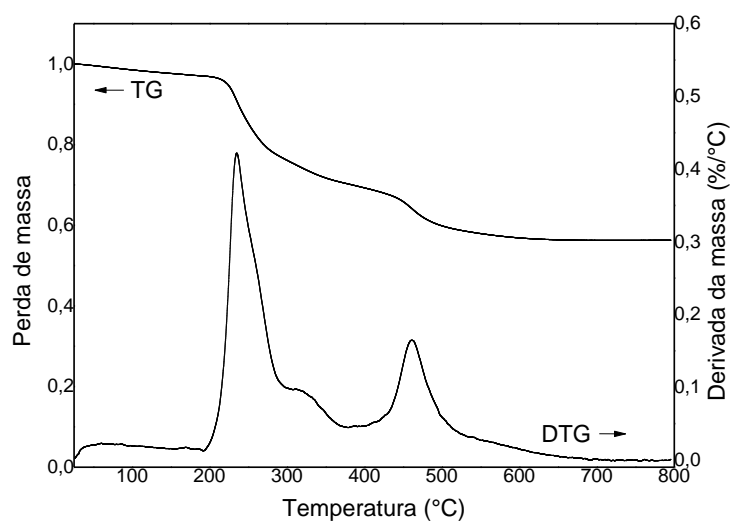


Figura 4.40 TG e DTG do material resíduo de MUPf 1:1:1 após ensaio de liberação em meio aquoso.

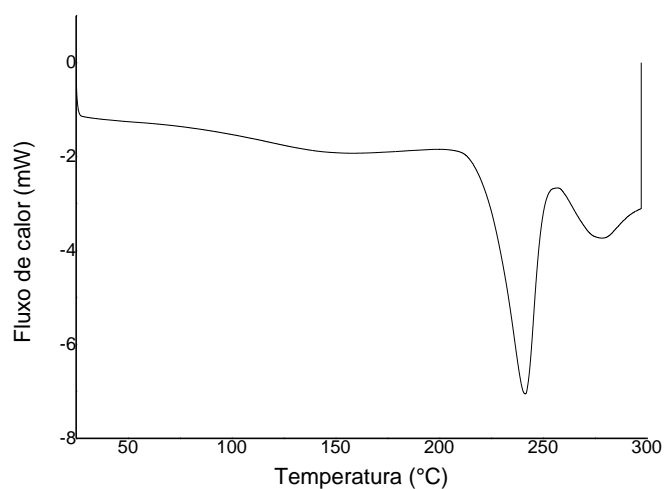


Figura 4.41 DSC do material residual de MUPf 1:1:1 após ensaio de liberação de ureia em meio aquoso.

Através da Figura 4.40 e Figura 4.41, verifica-se a perda de água a 115 °C, a degradação do polímero insolúvel a 235 °C e oxidação do carbono residual a 462°C. Esses resultados indicam que a fração não liberada deva corresponder às cadeias mais extensas do polímero formado, enquanto que os outros materiais não apresentaram resíduos insolúveis durante o ensaio, podendo conter polimerização com cadeias menores.

O ensaio de liberação em meio aquoso mostra uma relação entre a ureia livre presente em cada material que é liberada para o meio aquoso em função do tempo. O mecanismo de transformação da ureia em amônio, pela hidrólise enzimática da urease, e posteriormente, o mecanismo de transformação de amônio em nitrato, pela nitrificação das bactérias, foi verificado através do ensaio de incubação em solo. O solo utilizado foi o Haplic Gley Upland Soil, com as propriedades químicas como segue na Tabela 4.6.

Tabela 4.6 Propriedades químicas do solo Haplic Gley Upland Soil.

pH(H <sub>2</sub> O)	N-total		C-total (g kg <sup>-1</sup> )	P† disponível (mg kg <sup>-1</sup> )	CTC (cmol(+) kg <sup>-1</sup> )	Cátions trocáveis (mg kg <sup>-1</sup> )		
	(g kg <sup>-1</sup> )					K	Ca	Mg
5,98	3,2	41,8	69	21,1	178	760	58	

† Método Truog

Dois testes de incubação em solo foram realizados com o intuito de estudo da presença de nitrogênio inorgânico total, na forma de amônio e nitrato, no solo através da variação do teor de água no solo, temperatura e dos materiais estudados, como ilustra o esquema da Figura 4.42.

$$\text{Experimento 1} = \begin{pmatrix} \text{Material} \\ \text{Controle} \\ \text{Ureia} \\ \text{MU 1: 1} \\ \text{MUPf 1: 1: 0,25} \\ \text{MUPf 1: 1: 0,5} \\ \text{MUPf 1: 1: 1} \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} \text{CRA}^* \\ 60\% \\ 70\% \\ 80\% \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} \text{Réplica} \\ \text{I} \\ \text{II} \\ \text{III} \end{pmatrix} = 270 \text{ amostras}$$

CRA\*: Capacidade de retenção de água

$$\text{Experimento 2} = \begin{pmatrix} \text{Material} \\ \text{Controle} \\ \text{Ureia} \\ \text{MU 1:1} \\ \text{MUPf 1:1:0,25} \\ \text{MUPf 1:1:0,5} \\ \text{MUPf 1:1:1} \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} \text{Temperatura} \\ 25^{\circ}\text{C} \\ 30^{\circ}\text{C} \\ 35^{\circ}\text{C} \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} \text{Réplica} \\ \text{I} \\ \text{II} \\ \text{III} \end{pmatrix} = 270 \text{ amostras}$$

Figura 4.42 Esquema do experimento de incubação em solo.

A Figura 4.43 mostra a liberação de amônio para todos os materiais estudados, incubados à capacidade de retenção de água do solo de 60, 70 e 80%, à 30 °C para o primeiro experimento; e temperatura de 25, 30 e 35 °C, com 60% de água, para o segundo experimento.

Verifica-se na Figura 4.43 que a ureia e o material MU 1:1 apresentaram comportamento semelhante de liberação total de amônio em 5 dias, enquanto que os materiais MUPf (contendo a fase polimerizada) apresentaram um retardo para liberação total de amônio em 10 dias. Ao aumentar o teor de paraformaldeído na formulação, verificou-se maior retenção de amônio, atingindo liberação parcial para o material MUPf 1:1:1.

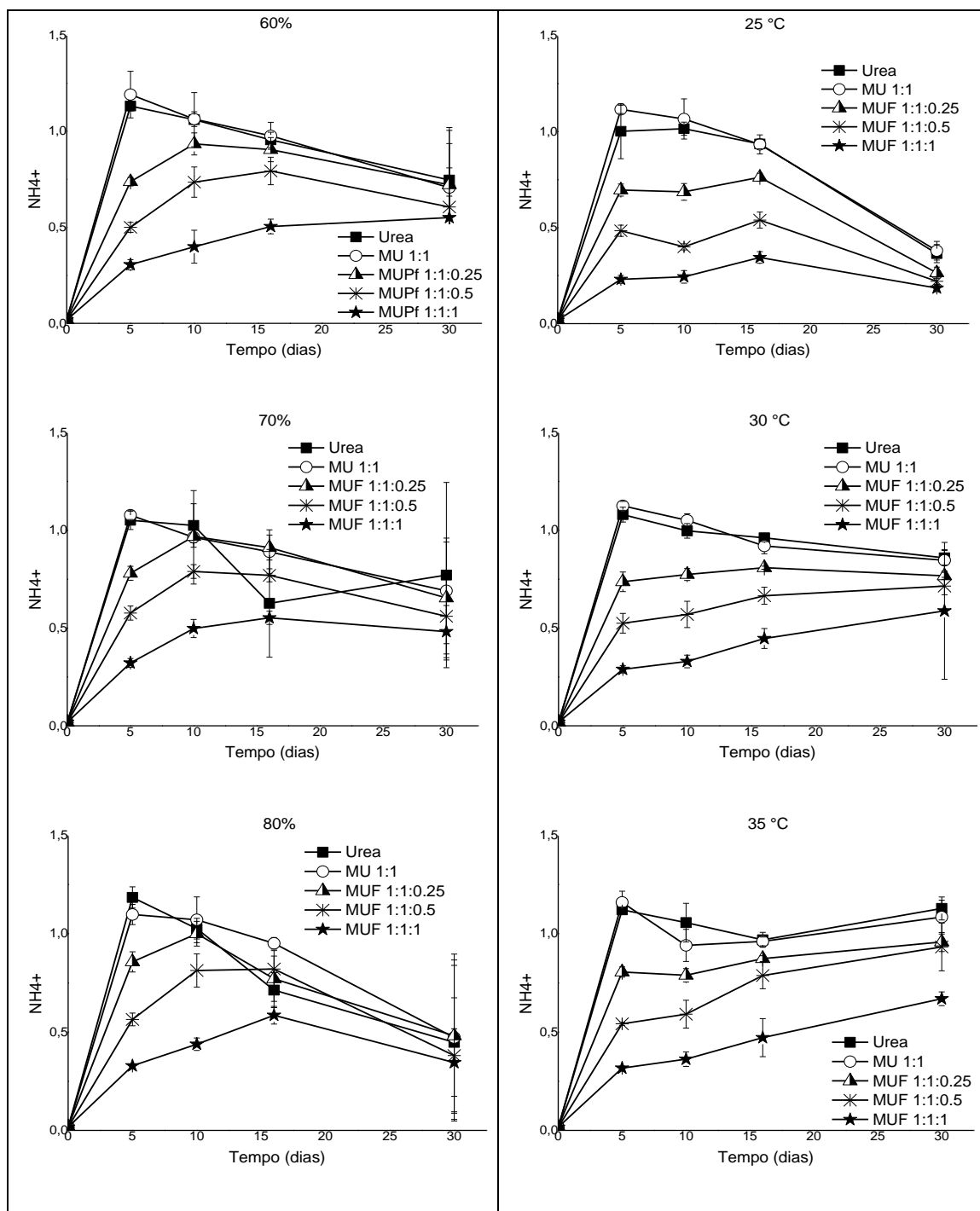


Figura 4.43 Curvas de taxa de liberação de amônio do experimento com variação do teor de água (esquerda) e variação de temperatura (direita).

A Figura 4.44 mostra a liberação de nitrato, e a Figura 4.45 apresenta curvas de liberação de nitrogênio inorgânico total (amônio + nitrato).

Após a liberação de amônio para o meio, esse sofre o processo de nitrificação, como já mostrado na Figura 2.1, e tal fenômeno pôde ser verificado na Figura 4.44. Como observado, após 10 a 15 dias de incubação, inicia-se a

queda de amônio e aumento de nitrato no meio, indicando o consumo de amônio pela nitrificação e a formação de nitrato, forma pela qual a planta consome o nitrogênio.

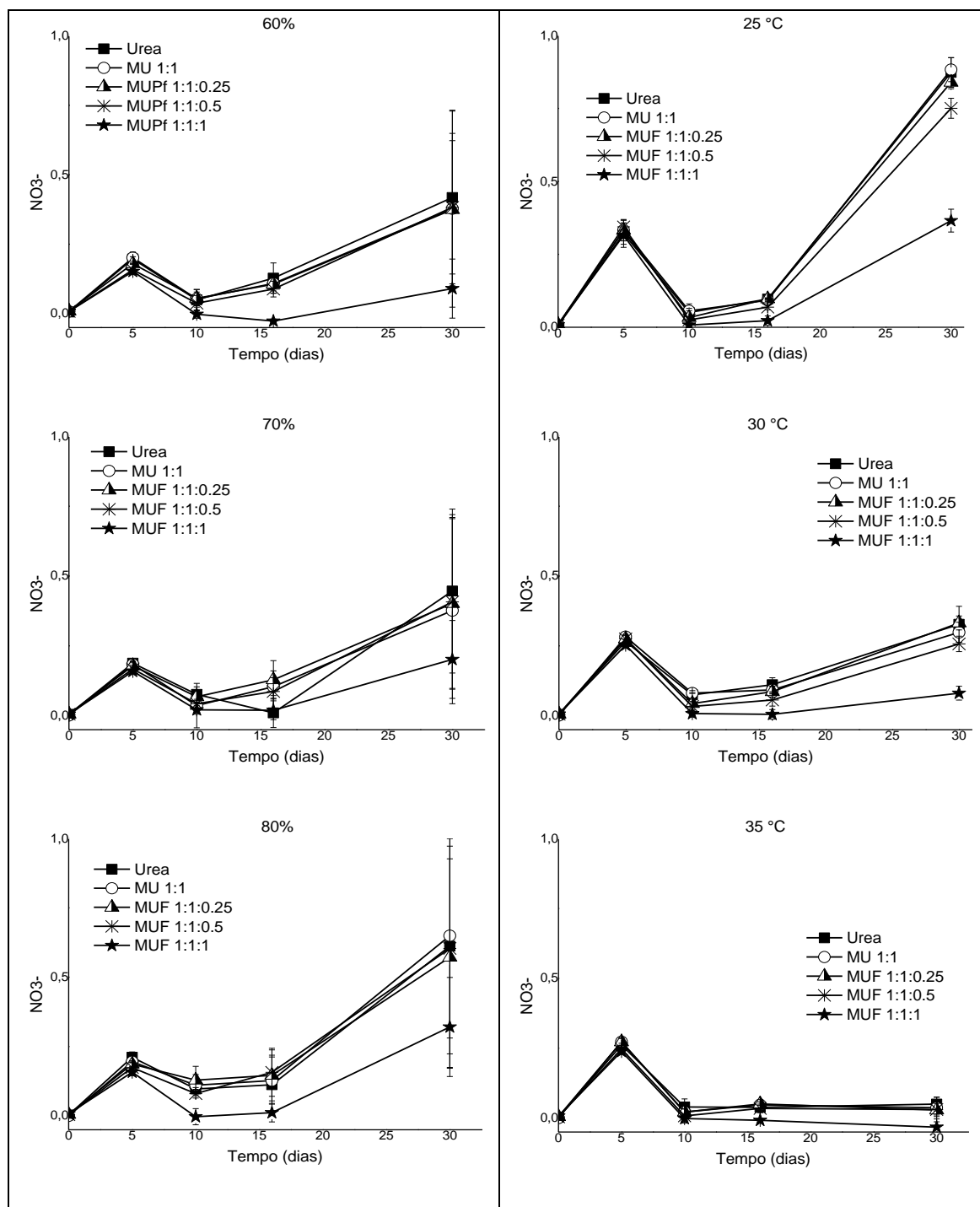


Figura 4.44 Curvas de taxa de liberação de nitrato do experimento com variação do teor de água (esquerda) e variação de temperatura (direita).

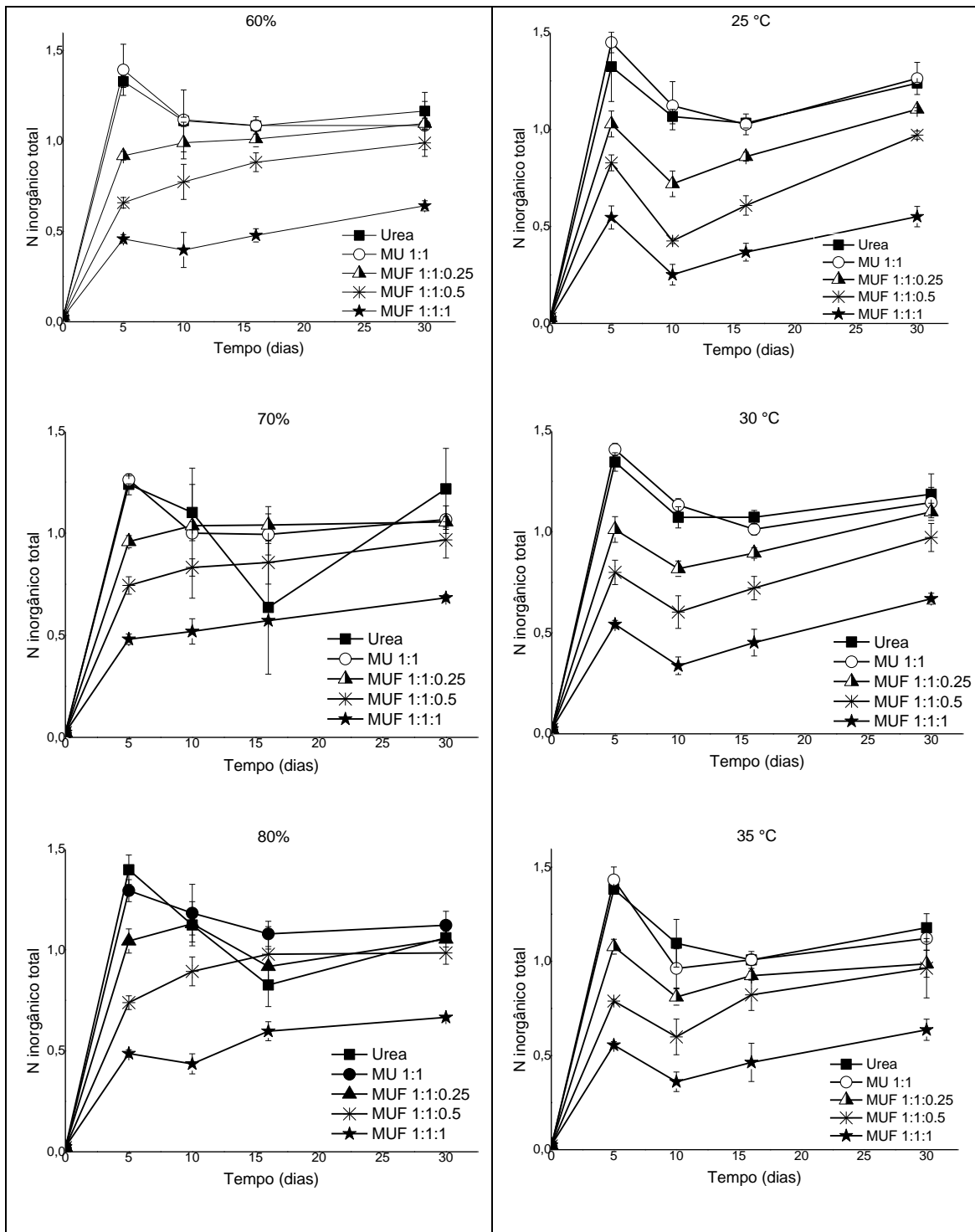


Figura 4.45 Curvas de taxa de liberação do nitrogênio inorgânico total para solo com 60, 70 e 80% da sua capacidade de retenção de água.

A taxa de liberação total de nitrogênio, soma de amônio e nitrato liberados, está mostrada na Figura 4.45. A taxa total de N apresenta um máximo de liberação por volta de 5 dias, seguido de uma queda na liberação e atinge uma liberação estável até o final do experimento, em 30 dias de incubação.

Para melhor visualização dos efeitos que influenciaram a liberação do amônio, nitrato e nitrogênio total para o meio, estão mostradas da Figura 4.46 a Figura 4.50 as curvas de liberação para cada composição estudada. Os resultados de taxa de liberação da ureia estão apresentados na Figura 4.46.

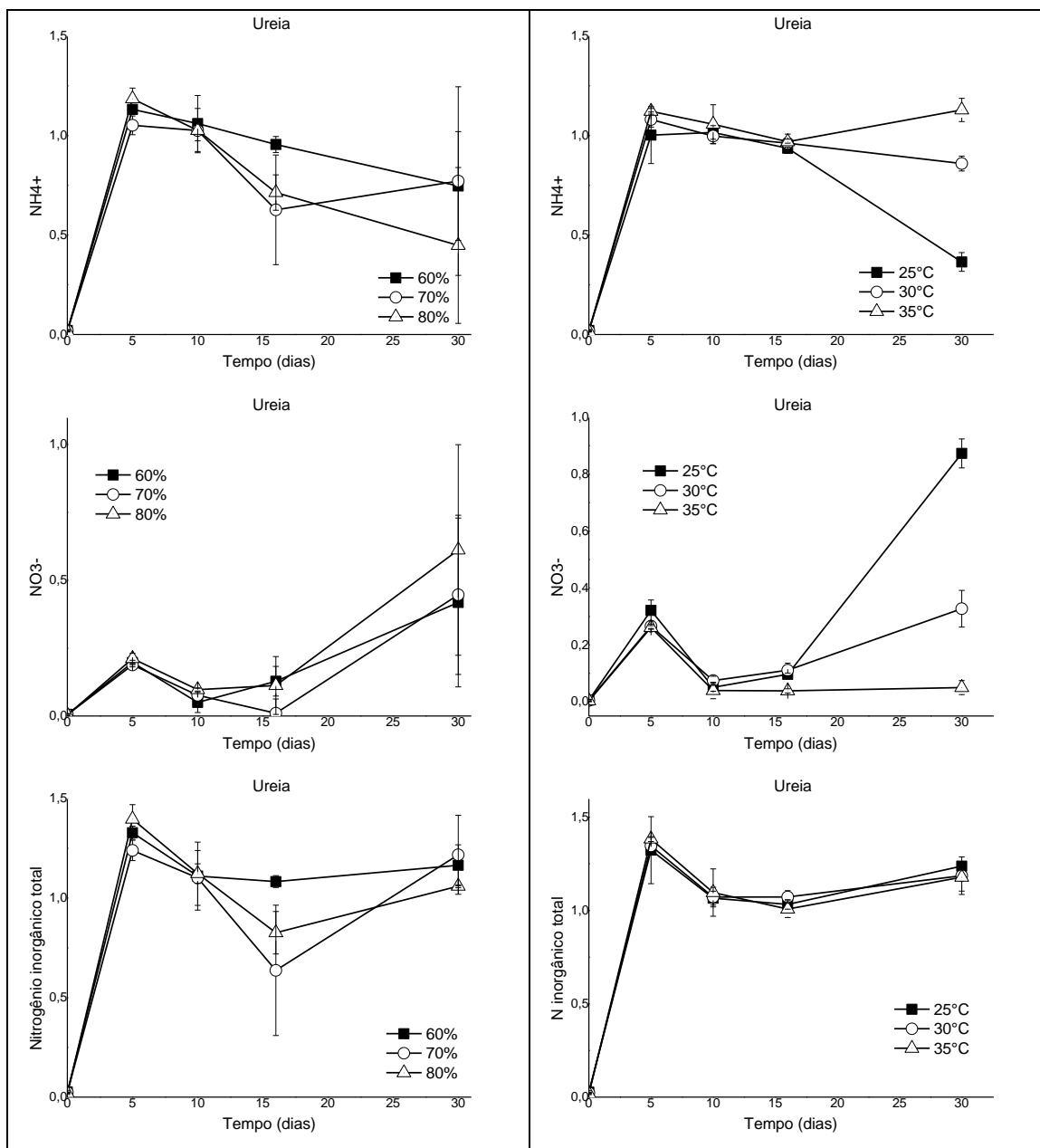


Figura 4.46 Curvas de taxa de liberação de amônio, nitrato e nitrogênio inorgânico total no ensaio de incubação da ureia.

A ureia apresentou liberação completa de amônio em 5 dias e a nitrificação se iniciou a partir de 10-15 dias. Para o experimento 1, de variação de umidade no solo, não houve significativa diferença na liberação de amônio e formação do nitrato em função da umidade. Para o experimento 2, de variação

de temperatura de incubação, a nitrificação atingiu o máximo para a temperatura de 25 °C, enquanto que para 35 °C a nitrificação não ocorreu.

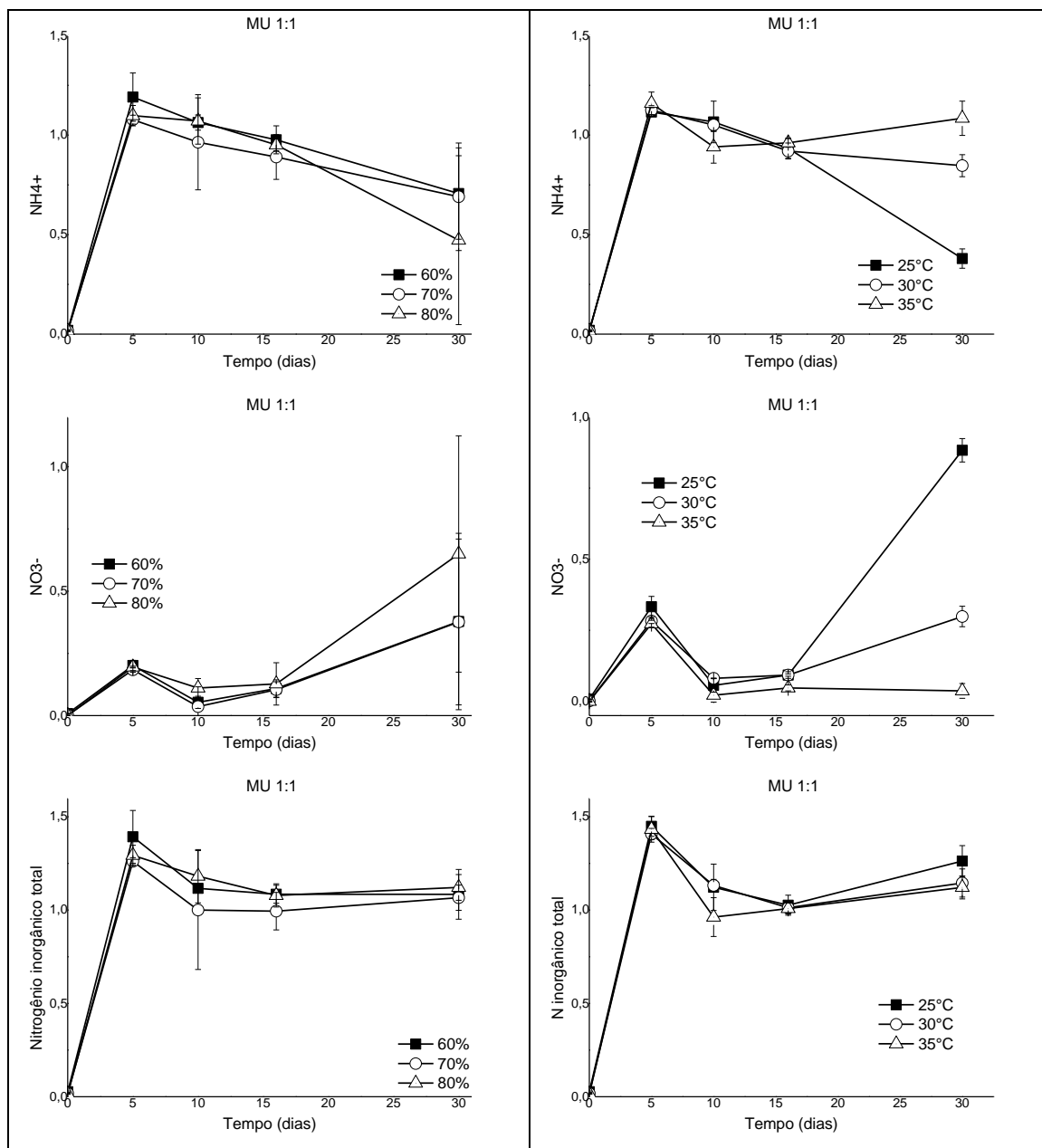


Figura 4.47 Curvas de taxa de liberação de amônio, nitrato e nitrogênio inorgânico total no ensaio de incubação formulação MU 1:1.

O material MU 1:1 apresentado na Figura 4.47 obteve resultados de liberação de amônio muito similares ao da ureia. A liberação de amônio foi máxima em 5 dias de incubação, o nitrato começou ser formado por volta de 10-15 dias, e a taxa total de formação de nitrato foi para a condição do experimento 2 à temperatura de 25 °C. À 30 °C houve nitrificação parcial atingindo cerca de 30%, e não ocorreu nitrificação à 35 °C.



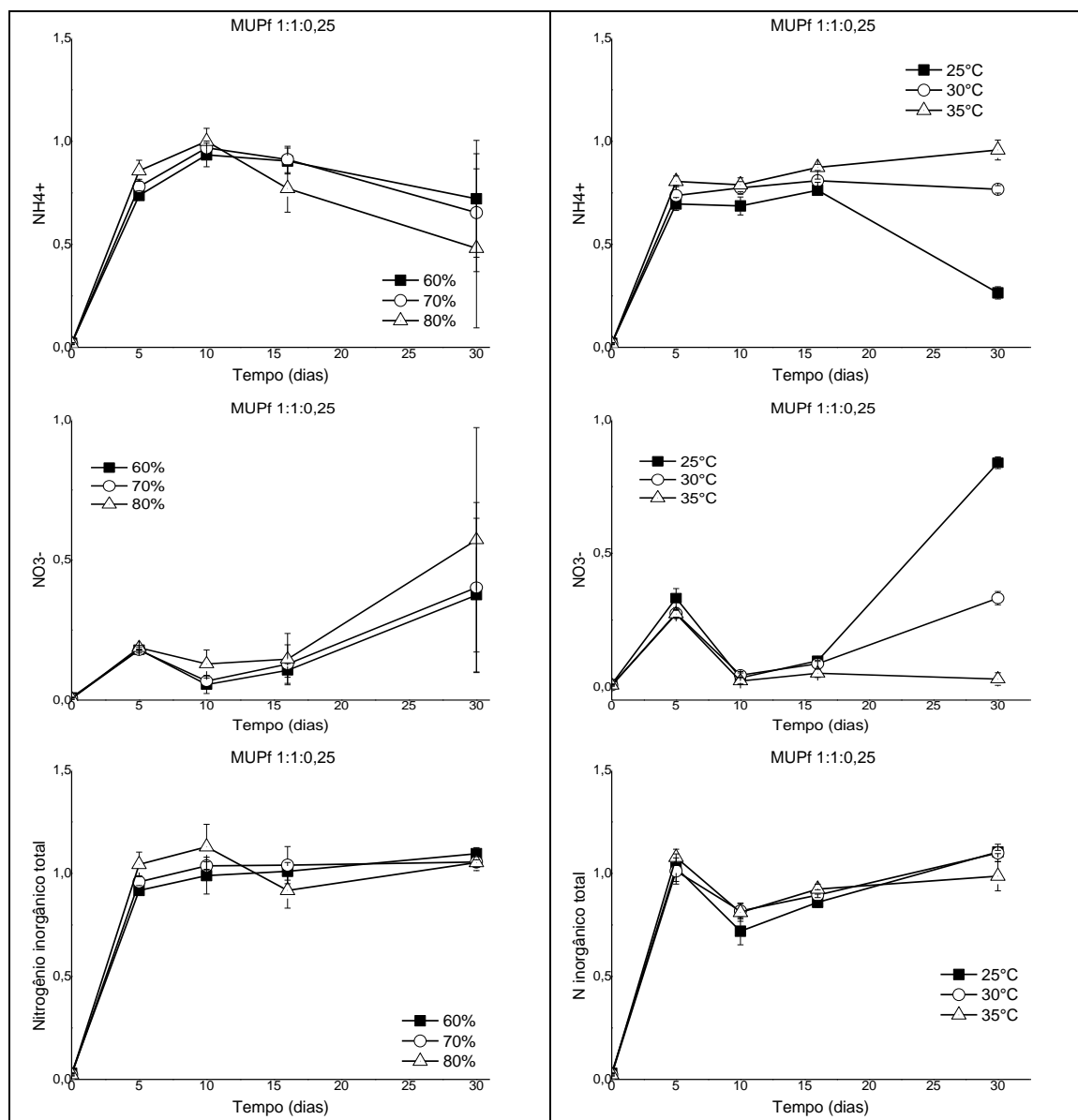


Figura 4.48 Curvas de taxa de liberação de amônio, nitrato e nitrogênio inorgânico total no ensaio de incubação formulação MUPf 1:1:0,25.

O material MUPf 1:1:0,25 da Figura 4.48 apresenta um retardo na taxa de liberação de amônio, atingindo a liberação total em 10 dias, e a nitrificação se inicia a partir do dia 10 para todas as condições experimentadas. O teor de água presente no solo não apresentou significativa alteração na taxa de liberação de amônio. A nitrificação sofreu grande influência da temperatura de incubação, com tendência de bloqueio da nitrificação para temperaturas maiores. A umidade do solo teve pequena influência para a nitrificação, onde se verifica leve tendência ao aumento da nitrificação para maior teor de água no solo.

A Figura 4.49 apresenta os resultados para o material MUPf 1:1:0,5. A taxa de liberação de amônio teve um retardo e atingiu seu máximo em 15 dias. A nitrificação teve início em 15 dias e apresentou uma tendência de maior nitrificação no meio com maior quantidade de água, assim como, com temperaturas mais brandas.

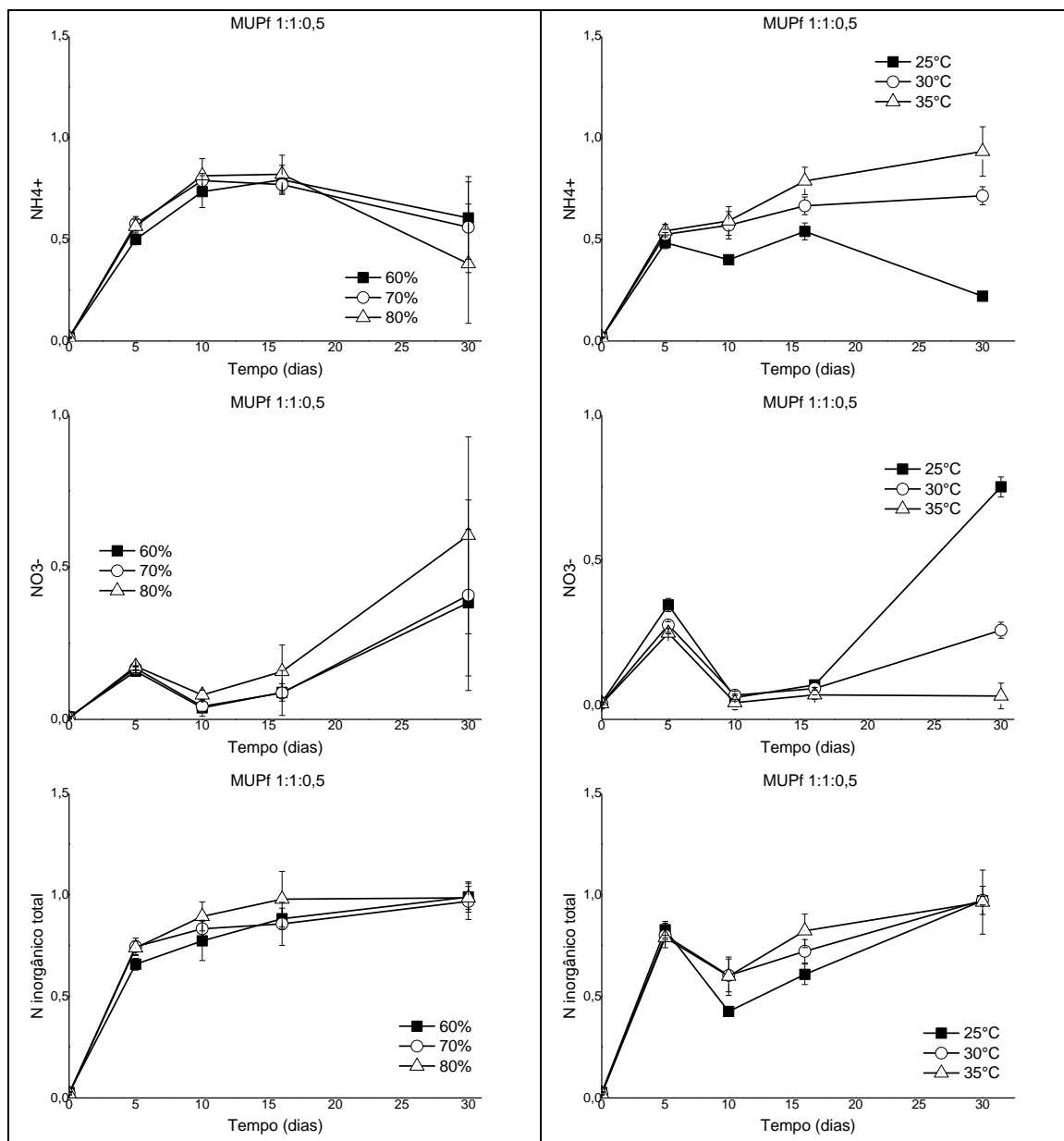


Figura 4.49 Curvas de taxa de liberação de amônio, nitrato e nitrogênio inorgânico total no ensaio de incubação formulação MUPf 1:1:0,5

A composição MUPf 1:1:1, no qual esperava-se maior teor de polimerização, verifica-se que a urease para a liberação de amônio foi retardada atingindo liberação máxima em 15 dias, porém não atingiu o máximo de N disponível no material. Devido a menor taxa de amônio liberada, menor quantidade de nitrato foi formado, atingindo apenas 40%.

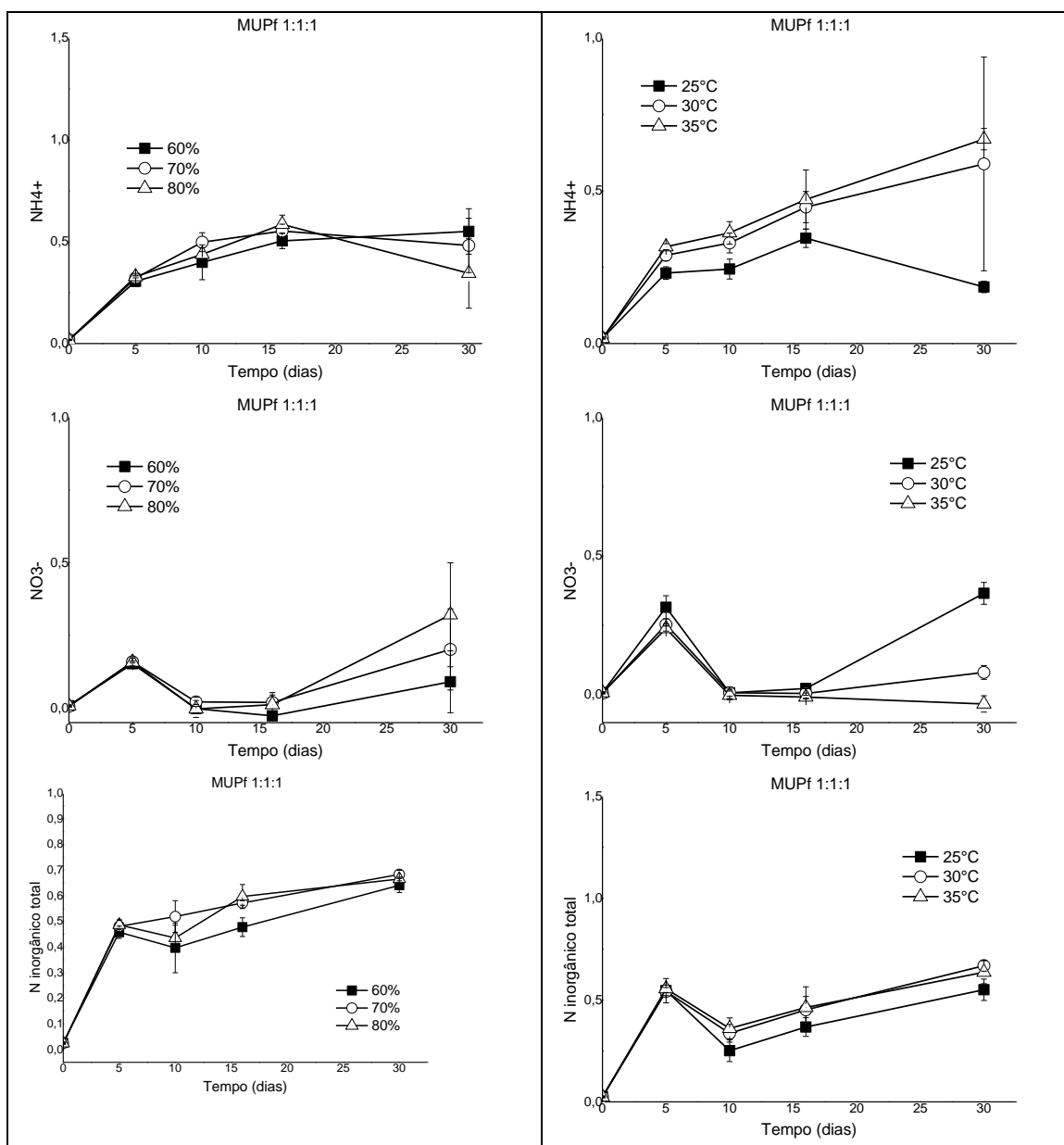


Figura 4.50 Curvas de taxa de liberação de amônio, nitrato e nitrogênio inorgânico total no ensaio de incubação formulação MUPf 1:1:1.

Apesar dos gráficos de liberação de N, em função do tempo, apresentarem informações visuais dos efeitos que influenciam os resultados, os dados foram tratados estatisticamente para confirmação do efeito predominante na liberação do nutriente. A Tabela 4.7 mostra a análise estatística com teste de p valor para o primeiro experimento, enquanto que a Tabela 4.8 indica o estudo para o segundo experimento.

Tabela 4.7 Análise estatística dos efeitos principais que influenciam na liberação do nitrogênio em função do tempo para o experimento 1.

	<b>Efeito principal</b>	<b>Dia 0</b>	<b>5° dia</b>	<b>10° dia</b>	<b>15° dia</b>	<b>30° dia</b>
<b>NH<sub>4</sub><sup>+</sup></b>	Materiais		A			AF
	Teor de água		AF	AF	AF	
	Interação dos efeitos		AF		A	
<b>NO<sub>3</sub><sup>-</sup></b>	Materiais	AF	A	AF		AF
	Teor de água		AF	A		
	Interação dos efeitos			A		
<b>TIN</b>	Materiais	AF	A			
	Teor de água		AF	AF	AF	AF
	Interação dos efeitos		A		A	

Tabela 4.8 Análise estatística dos efeitos principais que influenciam na liberação do nitrogênio em função do tempo para o experimento 2.

	<b>Efeito principal</b>	<b>Dia 0</b>	<b>5° dia</b>	<b>10° dia</b>	<b>15° dia</b>	<b>30° dia</b>
<b>NH<sub>4</sub><sup>+</sup></b>	Materiais		AF	A	AF	AF
	Teor de água		AF	AF	AF	AF
	Interação dos efeitos			A	A	
<b>NO<sub>3</sub><sup>-</sup></b>	Materiais	AF	AF	AF	AF	AF
	Teor de água			AF	AF	AF
	Interação dos efeitos					A
<b>TIN</b>	Materiais	AF			A	
	Teor de água		AF	AF	AF	AF
	Interação dos efeitos					

A: afeta (p valor < 0,05)

AF: afeta fortemente (p valor < 0,01)

A Tabela 4.7 e a Tabela 4.8 mostram as análises estatísticas de p valor para verificar os principais efeitos que afetaram a liberação de nitrogênio para o meio. Os resultados do experimento 1 indicam que o processo enzimático de urease para liberação de amônio é fortemente afetado pelo conteúdo de água no solo, pois o processo enzimático ocorre mais facilmente na presença da umidade. Como o processo de nitrificação depende do processo da urease, essa etapa foi indiretamente afetada pelo conteúdo de água, assim como, foi afetada pelo tipo de material. Para os dias 5 e 15 ainda há interação entre os eventos.

O experimento 2 mostra claramente a influência tanto do material quanto da temperatura para o processo de urease e de nitrificação. Como pôde ser observado nas curvas de taxa de liberação do amônio e do nitrato. Quanto maior o teor de paraformaldeído na composição, maior a fração polimérica e mais tardio é a liberação de amônio. A nitrificação ocorreu fortemente à temperatura de 25 °C, parcialmente à 30 °C e completamente inibida à 35 °C.



## 5 CONCLUSÕES

Neste trabalho, demonstrou-se que é possível obter um fertilizante de liberação controlada a partir de um nanocompósito, onde a matriz constitui-se com o próprio fertilizante. A reação de formação de formaldeído a partir de um precursor sólido mostrou-se como alternativa prática para obter os grânulos por extrusão de massa plástica, na qual o argilomineral montmorilonita foi essencial para conferir a processabilidade. A reação de polimerização no grânulo foi observada pelas análises térmicas e espectroscópicas.

A composição se mostrou otimizada em condições intermediárias de reação, ou seja, nas quais a matriz não é integralmente polimerizada restando um significativo teor de ureia livre. Essa condição foi interessante para a liberação, na qual observou-se que é possível associar a liberação total da ureia com máxima resistência mecânica. O argilomineral mostrou-se importante para a processabilidade e para o controle da liberação em alta quantidade de água, sendo pouco influente em condições de campo quando comparado aos grânulos polimerizados, em ensaios de incubação em solo. Por outro lado, o material completamente polimerizado mostrou-se parcialmente insolúvel, indicando que esta condição poderia reter ureia sem acesso ao solo. Novamente, as condições de polimerização intermediária foram mais eficientes na incubação, indicando a faixa ótima para obtenção deste produto.

Estes resultados confirmam as premissas iniciais do trabalho de pesquisa e abrem a possibilidade real de desenvolvimento de um novo produto para fertilização de solos.





## 6 REFERÊNCIAS

- [1] “GeoHive - Population Statistics.” [Online]. Available: <http://www.geohive.com/>. [Accessed: 17-Jun-2012].
- [2] U. N. I. D. O. International Fertilizer Development Center., *Fertilizer manual*. Dordrecht; Norwell, MA; Vienna, Austria; Muscle Shoals, Ala.: Kluwer Academic in cooperation with □; UNIDO □; IFDC, 1998.
- [3] ANDA, “Investimentos no Brasil,” 2010. [Online]. Available: <http://www.anda.org.br/multimidia/investimentos.pdf>. [Accessed: 06-Jun-2012].
- [4] ANDA, “Mercado de fertilizantes - Janeiro/Novembro 2013.” [Online]. Available: <http://www.anda.org.br/estatistica/comentarios.pdf>. [Accessed: 26-Jan-2014].
- [5] Food and Agriculture Organization of the United Nations and International Fertilizer Industry Association, *Fertilizers and their use: a pocket guide for extension officers*, 4th ed. rev. Rome: Food and Agriculture Organization of the United Nations □: International Fertilizer Industry Association, 2000.
- [6] N. Oliveira, “Aumentar a produção de fertilizantes nitrogenados é uma das prioridades da Petrobras | Agência Brasil,” *Agência Brasil*. [Online]. Available: <http://memoria.ebc.com.br/agenciabrasil/noticia/2012-08-22/aumentar-producao-de-fertilizantes-nitrogenados-e-uma-das-prioridades-da-petrobras>. [Accessed: 26-Jan-2014].
- [7] P. Lucena, “Petrobras - posicionamento atual e perspectivas de produção de fertilizantes nitrogenados,” 29-Mar-2010. [Online]. Available: [http://www.agricultura.gov.br/arq\\_editor/file/camaras\\_tematicas/Insumos\\_a\\_gropecuarios/46/Petrobras.pdf](http://www.agricultura.gov.br/arq_editor/file/camaras_tematicas/Insumos_a_gropecuarios/46/Petrobras.pdf). [Accessed: 17-Jun-2012].
- [8] E. I. Pereira, F. B. Minussi, C. C. T. da Cruz, A. C. C. Bernardi, and C. Ribeiro, “Urea–Montmorillonite-Extruded Nanocomposites: A Novel Slow-Release Material,” *J. Agric. Food Chem.*, vol. 60, no. 21, pp. 5267–5272, May 2012.
- [9] A. M. Dave, M. H. Mehta, T. M. Aminabhavi, A. R. Kulkarni, and K. S. Soppimath, “A review on controlled release of nitrogen fertilizers through

- polymeric membrane devices,” *Polym.-Plast. Technol. Eng.*, vol. 38, no. 4, pp. 675–711, 1999.
- [10] I. Moldovan, N. N. Popovici, and G. Chivu, *The technology of mineral fertilizers*. London: The British Sulphur, 1969.
- [11] W. A. R. Lara Cabezas, G. H. Korndorfer, and S. A. Motta, “Volatilização de N-NH<sub>3</sub> na cultura de milho: II. Avaliação de fontes sólidas e fluidas em sistema de plantio direto e convencional,” *R Bras Ci Solo*, vol. 21, pp. 489–496, 1997.
- [12] V. R. Gowariker, *The fertilizer encyclopedia*. Hoboken, N.J.: John Wiley & Sons, 2009.
- [13] M. E. Trenkel, *Slow- and controlled-release and stabilized fertilizers: an option for enhancing nutrient use efficiency in agriculture*. Paris: IFA, International fertilizer industry association, 2010.
- [14] M. NYBORG, E. D. SOLBERG, and D. G. PAULY, “Coating of phosphorus fertilizers with polymers increases crop yield and fertilizer efficiency,” *Better Crops*, vol. 79, no. 3, 1995.
- [15] P. J. Vaughan and R. S. Coe, “Geometric flow properties of germanate analog of forsterite,” *Tectonophysics*, vol. 46, no. 1–2, pp. 187–196, 1978.
- [16] M. L. Mignoni, C. Detoni, and S. B. C. Pergher, “Estudo da síntese da zeólita ZSM-5 a partir de argilas naturais,” *Quím. Nova*, vol. 30, pp. 45–48, 2007.
- [17] D. W. Ming and F. A. Mumpton, “Minerals in soil environments,” in *Zeolites in soils*, 2nd ed., Madison: Soil Society of America, 1989, pp. 873–911.
- [18] R. M. Barrer, *Hydrothermal Chemistry of Zeolites*. Pergamon: Academic Press, 1982.
- [19] J. K. Bartz and R. L. Jones, “Availability of nitrogen to sudangrass from ammonium-saturated clinoptilolite,” *Soil Sci. Soc. Am. J.*, vol. 47, pp. 256–262, 1983.
- [20] G. Fergunson and I. Pepper, “Ammonium retention in soils amended with clinoptilolite,” *Sci. Soc. Am. J.*, vol. 51, pp. 231–234, 1987.

- [21] C. Macknown and T. Tucker, "Ammonium nitrogen movement in a coarse textured soil amended with zeolite," *Soil Sci. Soc. Am. J.*, vol. 49, pp. 235–238, 1985.
- [22] Z. L. He, D. V. Calvert, A. K. Alva, Y. C. Li, and D. J. Banks, "Clinoptilolite zeolite and cellulose amendments to reduce ammonia volatilization in a calcareous sandy soil," *Plant Soil*, vol. 247, pp. 253–260, 2002.
- [23] A. C. Alves, T. C. Alves, F. . Macedo, A. C. C. Bernardi, P. P. A. Oliveira, and R. C. Rochetti, "Adição de zeólita para redução da volatilização de amônia em solo fertilizado com uréia," Embrapa Pecuária Sudeste, São Carlos, Circular Técnica 55, 2007.
- [24] A. C. C. Bernardi, P. R. P. Paiva, and M. B. M. Monte, "Produção de matéria seca e teores de nitrogênio em milho para silagem adubado com uréia misturada a zeólita," Embrapa Pecuária Sudeste, São Carlos, Comunicado Técnico 77, 2007.
- [25] J. E. Gruener, D. W. Ming, K. E. Henderson, and C. Galindo, "Common ion effects in zeoponic substrates: wheat plant growth experiment," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 61, no. 1–3, pp. 223–230, Jul. 2003.
- [26] M. Reháková, S. Čuvanová, M. Dživák, J. Rimár, and Z. Gaval'ová, "Agricultural and agrochemical uses of natural zeolite of the clinoptilolite type," *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, vol. 8, no. 6, pp. 397–404, Dec. 2004.
- [27] P. de S. Santos and H. S. Santos, *Ciência e Tecnologia de Argilas*, 2nd ed., vol. 1. São Paulo: Editora Edgard Blücher Ltda., 1989.
- [28] J. Konta, "Clay and man: clay raw materials in the service of man," *Appl. Clay Sci.*, vol. 10, no. 4, pp. 275–335, Nov. 1995.
- [29] H. H. Murray, "Traditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite: a general overview," *Appl. Clay Sci.*, vol. 17, no. 5–6, pp. 207–221, Nov. 2000.
- [30] D. W. Ming and J. B. Dixon, "Quantitative determination of Clinoptilolite in soils by a cation-exchange capacity method," *Clays Clay Miner.*, vol. 35, no. 6, pp. 463–468, 1987.

- [31] G. H. Korndörfer, D. L. Anderson, V. C. Mundim, and M. S. Simões, "Produção de adubos fluidos para cana-de-açúcar," *Revista STAB*, vol. 14, no. 2, pp. 25–29, 1995.
- [32] C. C. Boswell, W. R. Owers, B. Swanney, and H. P. Rothbaum, "Sulfur/sodium bentonite mixtures as sulfur fertilizers. 1. The effects of S/Na-bentonite ratios on the rate of dispersion and particle size distribution of elemental sulfur dispersed from laboratory-produced prills," *Fertil. Res.*, vol. 15, no. 1, pp. 13–31, Jan. 1988.
- [33] A. R. Till, *Sulphur and sustainable agriculture*. Paris (28 rue Marbeuf, 75008): IFA, International fertilizer industry association, 2010.
- [34] B. I. Caldwell and R. B. Fletcher, "Process for pelletizing a sulphur-bentonite clay mixture and the product formed thereby," 413366909-Jan-1979.
- [35] M. Nascimento, *Fertilizantes e sustentabilidade o potássio na agricultura brasileira, fontes e rotas alternativas*. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2004.
- [36] J. I. de Jong and J. de Jonge, "The reaction of urea with formaldehyde," *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, vol. 71, no. 7, pp. 643–660, 1952.
- [37] V. E. Lessmann, "Estudo da reação de cura de resinas ureia-formaldeído por espectrometria de ressonância magnética nuclear," Master, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2008.
- [38] G. B. Neyman and E. A. Derr, "Homogeneous granules of slow-release fertilizer and method of making the same," 2002/0011087 A131-Jan-2002.
- [39] W. Cao, M. Chen, L. Duan, J. Liang, H. Yang, W. Zhang, and D. Zhu, "Manufacture of slow release fertilizer involves heating and mixing solid urea or urea solution with formaldehyde solution to obtain mixed slurry, and mixing phosphorous or nitrogen fertilizer, with urea formaldehyde solution," CN101475414-A□; CN101475414-B08-Jul-2009.
- [40] R. L. Mikkelsen, "Biuret in Urea Fertilizers," *Better Crops*, vol. 3, pp. 6 – 7, 2007.
- [41] M. Ionashiro and I. Giolito, "Nomenclatura, padrões e apresentação dos resultados em análise térmica," Instituto de Química da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2002.

- [42] S. V. (Coord. . CANEVAROLO JUNIOR, *Técnicas de caracterização de polímeros*. São Paulo: Artliber, 2004.
- [43] R. M. Silverstein, F. X. Webster, and D. J. Kiemle, *Identificação espectrométrica de compostos orgânicos*. Rio de Janeiro: LTC, 2006.
- [44] M. R. Mitchell, R. E. Link, G. D. Quinn, B. T. Sparenberg, P. Koshy, L. K. Ives, S. Jahanmir, and D. D. Arola, "Flexural Strength of Ceramic and Glass Rods," *J. Test. Eval.*, vol. 37, no. 3, p. 101649, 2009.
- [45] W. D. Callister, *Materials science and engineering: an introduction*, 8th ed. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, 2010.
- [46] M. F. B. Falcão and J. B. Soares, "Considerações sobre o ensaio de compressão diametral no estudo de materiais de pavimentação," Universidade Federal do Ceará, Ceará, Brasil.
- [47] ASTM International, "Standard Test Method for Splitting Tensile Strength of Cylindrical Concrete Specimens." ASTM, 19-Jan-2014.
- [48] D. W. Richerson, *Modern ceramic engineering: properties, processing, and use in design*, 2nd ed., rev. and expanded. New York: M. Dekker, 1992.
- [49] ASTM International, "Standard Test Method for Total Nitrogen in Organic Materials by Modified Kjeldahl Method." ASTM.
- [50] M. Tomaszewska and A. Jarosiewicz, "Use of Polysulfone in Controlled-Release NPK Fertilizer Formulations," *J. Agric. Food Chem.*, vol. 50, no. 16, pp. 4634–4639, Jul. 2002.
- [51] T. K. With, T. D. Petersen, and B. Petersen, "A simple spectrophotometric method for the determination of urea in blood and urine," *J. Clin. Pathol.*, vol. 14, pp. 202–204, Mar. 1961.
- [52] J. A. Kiernan, "Formaldehyde, formalin, paraformaldehyde and glutaraldehyde: What they are and what they do.," *Microsc. Today*, vol. 00, no. 1, pp. 8–12, 2000.
- [53] A. P. F. Albers, F. G. Melchiades, R. Machado, J. B. Baldo, and A. O. Boschi, "Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X," *Cerâmica*, vol. 48, no. 305, pp. 34–37, Mar. 2002.

- [54] C. Paluszkiwicz, M. Holtzer, and A. Bobrowski, "FTIR analysis of bentonite in moulding sands," *J. Mol. Struct.*, vol. 880, no. 1–3, pp. 109–114, May 2008.
- [55] F. Djouani, F. Herbst, M. M. Chehimi, and K. Benzarti, "Synthesis, characterization and reinforcing properties of novel, reactive clay/poly(glycidyl methacrylate) nanocomposites," *Constr. Build. Mater.*, vol. 25, no. 2, pp. 424–431, Feb. 2011.
- [56] M. Park, C. Y. Kim, D. H. Lee, C. L. Choi, J. Choi, S.-R. Lee, and J.-H. Choy, "Intercalation of magnesium–urea complex into swelling clay," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 65, no. 2–3, pp. 409–412, Mar. 2004.
- [57] L. M. Lira, C. B. Dornelas, and L. M. Cabral, "Avaliação de bentonita sódica purificada e bentonita sódica intercalada como promotores de dissolução de clorpropamida em comprimidos preparados por granulação úmida e compressão direta," *Rev. Ciênc. Farm. Básica E Apl.*, vol. 29, no. 2, pp. 151–160, 2008.
- [58] A. E. I. Elkhalifah, S. Maitra, M. A. Bustam, and T. Murugesan, "The effect of the molar mass of ammonium cations on the thermal behavior of organomontmorillonites," *Int. J. Chem. Environ. Eng.*, vol. 3, no. 1, p. 6, Feb. 2012.
- [59] R. W. Davidge, *Mechanical behaviour of ceramics*. Cambridge; New York: Cambridge University Press, 1979.