

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

Trabalho de Conclusão de Curso

NANOCOMPÓSITOS APLICADOS À TECNOLOGIA DE
FERTILIZANTES NITROGENADOS E FOSFATADOS

Alexandre Antonio Fidelis Martins Junior

São Carlos
Julho / 2026

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

Alexandre Antonio Fidelis Martins Junior

NANOCOMPÓSITOS APLICADOS À TECNOLOGIA DE
FERTILIZANTES NITROGENADOS E FOSFATADOS

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao
Departamento de Química da Universidade Federal de São
Carlos para obtenção do título de Bacharel em Química

Orientador: Prof. Dr. Ricardo Bortoletto-Santos

Coorientador: Prof. Dr. Ivo Freitas Teixeira

São Carlos

Julho / 2026



**FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA (DQ)**

Rod. Washington Luís km 235 - SP-310, s/n - Bairro Monjolinho, São Carlos/SP, CEP 13565-905
Telefone: (16) 33518206 - <http://www.ufscar.br>

DP-TCC-FA nº 11/2026/DQ/CCET

Graduação: Defesa Pública de Trabalho de Conclusão de Curso

Folha Aprovação

FOLHA DE APROVAÇÃO

ALEXANDRE ANTONIO FIDELIS MARTINS JUNIOR

NANOCOMPÓSITOS APLICADOS À TECNOLOGIA DE FERTILIZANTES NITROGENADOS E FOSFATADOS

Trabalho de Conclusão de Curso

Universidade Federal de São Carlos – Campus São Carlos

São Carlos, 26 de junho de 2026

ASSINATURAS E CIÊNCIAS

Cargo/Função	Nome Completo
Orientador	Prof. Dr. Ricardo Bortoletto Santos
Membro da Banca 1	Prof. Dr. Wagner Luiz Polito
Membro da Banca 2	Dr. Alberto Carlos de Campos Bernardi



Documento assinado eletronicamente por **Ricardo Samuel Schwab, Professor(a)**, em 29/06/2026, às 08:22, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site <https://sei.ufscar.br/autenticacao>, informando o código verificador **2334166** e o código CRC **EC807103**.

Referência: Caso responda a este documento, indicar expressamente o Processo nº 23112.001933/2024-38

SEI nº 2334166

AGRADECIMENTO

Primeiramente, quero agradecer a Deus, ele é a minha força e meu alicerce. Sem ele eu não seria nada. Especialmente neste ano de 2026, Deus tem realizado muitas bênçãos na minha vida e na vida da minha família. Sou grato por todas as oportunidades que ele me permitiu realizar. Em suma, obrigado, meu Deus, pai do Senhor Jesus Cristo. Amém.

Em seguida, gostaria de agradecer imensamente à minha mãe, ao meu pai e à minha irmã. Sem vocês, o meu sonho de me formar na UFSCar não poderia ser realizado. Eu amo muito vocês, muito obrigado por tudo, todos os ensinamentos e o apoio de vocês. Hoje eu sou quem sou por meio de vocês. Vocês são meu orgulho e meu espelho.

Queria agradecer também a minha noiva, Julia Carla Morandim no qual eu me casarei este ano de 2026 e a sua família. Todos vocês também me apoiaram muito. Muito obrigado e também amo vocês.

Gostaria de agradecer ao Ricardo Bortoletto, ao Cauê Ribeiro e toda a equipe da Embrapa Instrumentação em São Carlos pela oportunidade que me deram de estagiar e fazer a iniciação científica. Muito obrigado pelo apoio e pelos ensinamentos, saibam que cresci muito profissionalmente com vocês.

Gostaria de agradecer à UFSCar pelos momentos altos e baixos, lutas e vitórias. Essa é uma excelente universidade, sou eternamente grato aos ensinamentos e aprendizados da instituição.

Por fim, mas não menos importante, quero agradecer ao meu cachorro, companheiro e menino velhinho. Que nos deixou no dia 16/06/2026. Muito obrigado amigão, eu vou te amar para sempre. Descanse em paz Digo.

RESUMO

A crescente demanda por alimentos, impulsionada pelo aumento populacional, tem exigido da agricultura moderna maiores índices de produtividade. Os fertilizantes desempenham papel fundamental nesse cenário, porém os produtos convencionais apresentam baixa eficiência agronômica, com perdas significativas de nutrientes por volatilização, lixiviação e fixação no solo. Diante desse problema, a nanotecnologia tem se consolidado como uma estratégia promissora para o desenvolvimento de fertilizantes de liberação controlada, capazes de sincronizar a disponibilidade de nutrientes com a demanda das plantas. Dentre diversas rotas nanotecnológicas, destacam-se duas principais aplicadas a fertilizantes com ênfase em duas abordagens complementares: a produção de nanocompósitos extrudados de ureia e montmorilonita e o desenvolvimento de revestimentos finos de poliuretano com materiais lamelares para grânulos de ureia. Entre os materiais lamelares, a montmorilonita apresenta capacidade de troca catiônica, atua eficazmente na retenção de íons amônio e na redução da volatilização de amônia, enquanto a hidrotalcita, com propriedades de troca aniônica, é capaz de controlar a difusão de fosfatos, retardando sua imobilização no solo. Os nanocompósitos extrudados de ureia e montmorilonita apresentaram liberação lenta do nutriente por até 120 horas em água, com a intercalação da ureia entre as lamelas da argila confirmada por difração de raios X. Os revestimentos de poliuretano contendo menos de 5% de materiais lamelares demonstraram controle efetivo da liberação de nitrogênio e fósforo, reduzindo perdas por volatilização e fixação no solo, com desempenho comparável ou superior ao de revestimentos comerciais mais espessos. Dessa forma, a nanotecnologia aplicada a fertilizantes, especialmente por meio do uso de materiais lamelares em matrizes poliméricas ou em compósitos extrudados, representa uma alternativa viável e com potencial ambiental positivo para aumentar a eficiência da adubação e reduzir os impactos associados à agricultura intensiva.

Palavras-chave: Nanotecnologia; Fertilizantes; Liberação Controlada; Montmorilonita; Hidrotalcita; Nanocompósitos; Revestimentos poliméricos.

ABSTRACT

The growing demand for food, driven by population growth, has required modern agriculture to achieve higher levels of productivity. Fertilizers play a fundamental role in this context; however, conventional products exhibit low agronomic efficiency, with significant nutrient losses due to volatilization, leaching, and fixation in the soil. In light of this problem, nanotechnology has emerged as a promising strategy for developing controlled-release fertilizers that synchronize nutrient availability with plant demand. Among various nanotechnological approaches, two main routes applied to fertilizers stand out, with an emphasis on two complementary approaches: the production of extruded urea-montmorillonite nanocomposites and the development of thin polyurethane coatings coated with lamellar materials. Among the lamellar materials, montmorillonite exhibits cation exchange capacity, effectively retaining ammonium ions and reducing ammonia volatilization, while hydrotalcite, with anion exchange properties, can control phosphate diffusion, thereby delaying phosphate immobilization in the soil. The extruded urea-montmorillonite nanocomposites exhibited slow nutrient release for up to 120 hours in water, with urea intercalation between the clay lamellae confirmed by X-ray diffraction. Polyurethane coatings containing less than 5% of lamellar materials have demonstrated effective control of nitrogen and phosphorus release, reducing losses from volatilization and fixation in the soil, with performance comparable to or superior to that of thicker commercial coatings. Thus, nanotechnology applied to fertilizers, especially through the use of lamellar materials in polymer matrices or extruded composites, represents a viable, low-cost alternative with positive environmental potential to increase fertilization efficiency and reduce the impacts associated with intensive agriculture.

Keywords: Nanotechnology; Controlled-release fertilizers; Montmorillonite; Hydrotalcite; Nanocomposites; Polymer coatings.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Hidrólise da ureia no solo e perda por volatilização (Chen et al., 2008).....	15
Figura 2: Estrutura da Montmorilonita (Pereira, 2014. Figura 10).....	20
Figura 3: Fotografia dos pellets (grânulos) de nanocompósitos de ureia e montmorilonita produzidos por uma extrusora de dupla rosca (Pereira et al. (2012), Figura 1).....	21
Figura 4: Curvas de torque em função do tempo para a (a) montmorilonita pura e para a (b) formulação Mt/Ur 1:1, em diferentes teores de água. (Pereira et al. (2012), Figura 2).....	22
Figura 5: Padrões de difração de raios X mostrando o deslocamento do pico d_{001} para a Mt e seus respectivos nanocompósitos Mt/Ur 1:1, Mt/Ur 1:2 e Mt/Ur 1:4. (Pereira et al. (2012), Figura 3).....	23
Figura 6: Curvas de (a) TGA e (b) DTG comparando a decomposição térmica da ureia pura, argila pura e dos nanocompósitos estudados. (Pereira et al. (2012), Figura 4).....	25
Figura 7: Imagens de MEV da (a) Mt e dos nanocompósitos (b) Mt/Ur 1:1, (c) Mt/Ur 1:2 e (d) Mt/Ur 1:4. Ampliações de 500× (à esquerda) e de 20000× (à direita). (Pereira et al. (2012), Figura 5).....	26
Figura 8: Curva acumulada de liberação de ureia em água ao longo do tempo (até 120 horas). (Pereira et al. (2012), Figura 8).....	28
Figura 9: Estrutura da hidrotalcita. (Goh, Lim e Dong (2008), v. 42, n. 6-7, p. 1343-1368).....	30
Figura 10: Padrões de Difração de Raios X (XRD) do poliuretano e seus compósitos com montmorilonita e hidrotalcita. (Bortoletto-Santos et al. (2020), Figura 1).....	34
Figura 11: Curvas termogravimétricas (TGA) e suas derivadas (DTG) para as diferentes formulações de revestimento. (Bortoletto-Santos et al. (2020), Figura 2).....	36
Figura 12: Curvas de liberação acumulada em água para (a) Ureia e (b) MAP, comparando grânulos nus, com PU puro e com nanocompósitos. (Bortoletto-Santos et al. (2020), Figura 3).....	38

Figura 13: Curvas médias de fósforo (P) remanescente (a) e recuperado (b) durante a incubação em solo de grânulos de MAP não revestidos e revestidos por 42 dias. (Bortoletto-Santos et al. (2020), Figura 4).....	39
Figura 14: Curvas de volatilização de amônia e dinâmica de amônio no solo ao longo de 42 dias de incubação. (Bortoletto-Santos et al. (2020), Figura 5).....	41
Figura 15: Sequência de microtomografias mostrando a dissolução interna gradual do grânulo (UMt50) enquanto a estrutura do revestimento permanece intacta. (Bortoletto-Santos et al. (2020), Figura 6).....	42

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1: Gerado por ChatGPT, em junho de 2026 a partir do comando 'esquema de utilização da amônia como matéria-prima para a fabricação de ureia'.....	14
Esquema 2: Gerado por ChatGPT, em junho de 2026 a partir do comando 'esquema de imobilização no solo MAP fertilizante'.....	17

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Parâmetros mecânicos (tensão de ruptura e módulo de elasticidade) comparando ureia, argila pura e nanocompósitos. (Pereira et al. (2012), Tabela 3)	27
Tabela 2: Códigos dos materiais, teores de nitrogênio e fósforo, bem como a composição das formulações de PU com Mt e LDH. (Bortoletto-Santos et al. (2020), Tabela 1).....	32

LISTA DE SIGLAS E ABREVIACÕES

CTC - Capacidade de troca catiônica

PU - Poliuretana

Mt - Montmorilonita

Mt/Ur 1:1 - Razão massa/massa Montmorilonita 50% / Ureia 50%

Mt/Ur 1:2 - Razão massa/massa Montmorilonita 33,33% / Ureia 66,67%

Mt/Ur 1:4 - Razão massa/massa Montmorilonita 20% / Ureia 80%

TGA - Análise Termogravimétrica

DTG - Termogravimetria Derivada

LDH - Hidróxidos Duplos Lamelares

MAP - Fosfato Monoamônico

MDI - 4,4'-difenilmetano diisocianato

EDX - Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

DRX - Difração de Raios X

CO₂ - Dióxido de carbono

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	13
2. REVISÃO DA LITERATURA	18
2.1. NANOCOMPÓSITOS EXTRUDADOS DE UREIA E MONTMORILONITA.....	19
2.2. AVANÇOS EM NANOCOMPÓSITOS DE POLIURETANA PARA O CONTROLE DE DIFUSÃO DE NUTRIENTES.....	28
3. CONSIDERAÇÕES FINAIS	42
4. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	45

1. INTRODUÇÃO

Entre os principais desafios da sociedade contemporânea está a garantia da segurança alimentar para uma população mundial em constante crescimento. Em 2023, a população global ultrapassou 8,2 bilhões de habitantes e estima-se que alcance aproximadamente 9,7 bilhões até 2050, intensificando a demanda por alimentos e, consequentemente, aumentando a necessidade de expansão da produtividade agrícola sem ampliar proporcionalmente as áreas cultivadas (MAJARON et al., 2025; UNITED NATIONS, 2025). Nesse contexto, a agricultura moderna depende fortemente do emprego de tecnologias capazes de elevar a eficiência produtiva, sendo os fertilizantes minerais um dos principais insumos responsáveis pelos ganhos de produtividade observados nas últimas décadas.

No Brasil, o uso de fertilizantes torna-se ainda mais importante devido às características predominantes dos solos agrícolas. Grande parte do território nacional é composta por solos altamente intemperizados, como os Latossolos e Argissolos, que apresentam elevada acidez, baixa fertilidade natural, teores reduzidos de matéria orgânica e baixa disponibilidade de nutrientes essenciais às plantas. Além disso, esses solos apresentam elevadas concentrações de óxidos de ferro e alumínio, capazes de adsorver e precipitar nutrientes, principalmente o fósforo, reduzindo sua disponibilidade para as culturas. Dessa forma, a elevada produtividade agrícola brasileira depende diretamente do uso de corretivos e fertilizantes para suprir as limitações naturais desses solos (MANZATTO, 2002). Como consequência dessa elevada demanda, o Brasil se destaca como um dos maiores consumidores mundiais de fertilizantes minerais. No entanto, apesar da relevância do agronegócio para a economia nacional, o país apresenta forte dependência de importações desses insumos. Os fertilizantes nitrogenados são os mais dependentes do mercado externo, seguidos pelos fertilizantes potássicos e, em parte, pelos fertilizantes fosfatados. Essa dependência torna a agricultura brasileira vulnerável às oscilações do mercado internacional, às variações cambiais e às interrupções das cadeias globais de suprimentos, como observado nos últimos anos.

Nesse cenário, aumentar a eficiência de utilização dos fertilizantes representa não apenas um desafio agrônomo, mas também uma estratégia importante para reduzir custos de produção, aumentar a segurança alimentar e diminuir a dependência externa do país (BRASIL, 2022).

Dentre os fertilizantes nitrogenados, a ureia destaca-se como a principal fonte de nitrogênio utilizada mundialmente devido ao seu elevado teor de nitrogênio, em torno de 45%, associado ao baixo custo de produção e transporte. A obtenção desse fertilizante está diretamente relacionada ao processo Haber-Bosch, um dos maiores marcos tecnológicos da química industrial. Desenvolvido no início do século XX, esse processo possibilitou a síntese de amônia (NH_3) a partir da reação entre nitrogênio atmosférico (N_2) e hidrogênio (H_2), feita sob elevadas temperaturas e pressões, na presença de catalisadores metálicos. A amônia produzida constitui a matéria-prima fundamental para a fabricação da ureia e de diversos outros fertilizantes nitrogenados, como ilustrado no Esquema 1. A ureia é considerada uma das tecnologias responsáveis por sustentar a agricultura moderna e o crescimento populacional observado nas últimas décadas (RIBEIRO, 2012).



Esquema 1: Gerado por ChatGPT, em junho de 2026, a partir do comando 'esquema de utilização da amônia como matéria-prima para a fabricação de ureia'.

Apesar de sua enorme importância, a eficiência agronômica da ureia ainda é limitada. A Figura 1 ilustra a aplicação de ureia no solo, na qual ocorre a hidrólise catalisada pela enzima urease, formando inicialmente carbonato de amônio. Durante esse processo, há um aumento temporário do pH na região ao redor do grânulo, favorecendo a conversão do íon amônio (NH_4^+) em amônia gasosa (NH_3), que é perdida para a atmosfera por volatilização. Essa volatilização representa uma das principais rotas de perda do nitrogênio aplicado, reduzindo significativamente o aproveitamento do fertilizante pelas plantas. Além dessa perda, parte do nitrogênio também pode ser lixiviada na forma de nitrato (NO_3^-) ou transformada em óxido nitroso (N_2O), um gás de efeito estufa cujo potencial de aquecimento global é aproximadamente 300 vezes maior que o do dióxido de carbono (CO_2) (BORTOLETTO-SANTOS et al., 2020; MAJARON et al., 2025; PEREIRA, 2017).

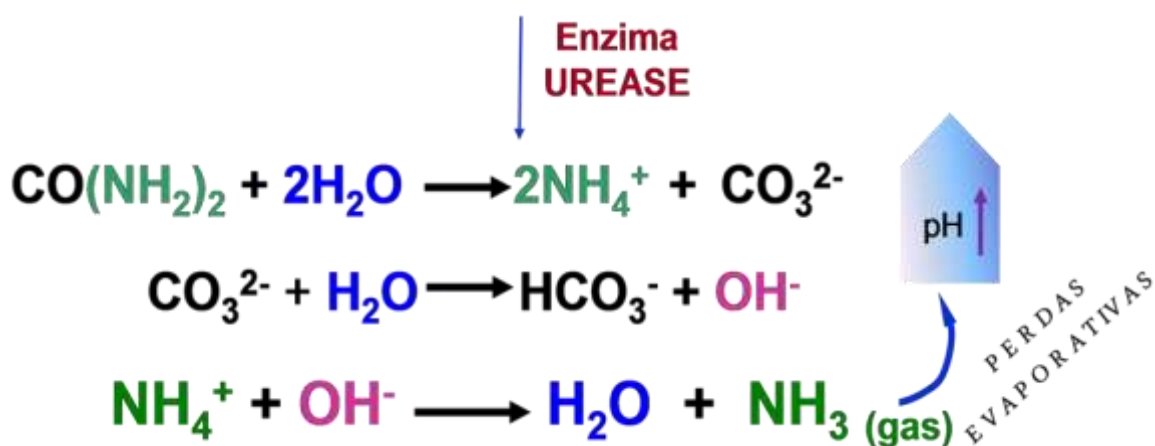


Figura 1. Hidrólise da ureia no solo e perda por volatilização. Fonte: Chen et al. (2008).

Problemas semelhantes são observados para os fertilizantes fosfatados. O fosfato monoamônico (MAP), embora apresente elevada solubilidade e rápida disponibilidade para as plantas, pode sofrer imobilização do fósforo no solo devido à precipitação com minerais contendo ferro e alumínio, reduzindo a disponibilidade de fósforo para absorção radicular. O Esquema 2 relata esse processo de imobilização que é potencializado pela diminuição do pH, onde os grupos hidroxilas recebem mais prótons e fica mais suscetível a ligação com o íon fosfato liberado pelo MAP. Em consequência, tanto os fertilizantes nitrogenados quanto os fosfatados apresentam perdas expressivas que comprometem sua eficiência agrônômica, aumentam os custos de produção e intensificam os impactos ambientais associados à agricultura intensiva (BORTOLETTO-SANTOS et al., 2020; RIBEIRO; CARMO, 2019).

Nesse contexto, fertilizantes de liberação lenta e de liberação controlada têm recebido atenção crescente por possibilitarem maior sincronização entre a disponibilidade de nutrientes no solo e a demanda fisiológica das plantas. Entre as principais estratégias empregadas destacam-se os revestimentos poliméricos, que atuam como barreiras físicas capazes de controlar a difusão de água para o interior do grânulo e, conseqüentemente, a velocidade de liberação dos nutrientes. No entanto, revestimentos convencionais frequentemente necessitam de camadas relativamente espessas para alcançar elevada eficiência, reduzindo o teor de nutrientes do fertilizante e aumentando os custos de fabricação, transporte e aplicação (BORTOLETTO-SANTOS et al., 2020; RIBEIRO; CARMO, 2019).



Esquema 2: Gerado por ChatGPT, em junho de 2026, a partir do comando 'esquema de imobilização no solo MAP fertilizante'.

Nos últimos anos, a nanotecnologia tem se consolidado como uma das abordagens mais promissoras para superar essas limitações. A incorporação de nanomateriais lamelares, como montmorilonita e hidrotalcita, em matrizes poliméricas ou diretamente em nanocompósitos fertilizantes, permite combinar mecanismos físicos e químicos de retenção de nutrientes. Além de aumentar a tortuosidade do caminho de difusão, esses materiais apresentam capacidade de troca iônica, possibilitando a retenção de espécies como NH_4^+ e PO_4^{3-} e reduzindo perdas por volatilização, lixiviação e fixação no solo. Associada à utilização de biopolímeros, como a poliuretana derivada do óleo de mamona, essa tecnologia possibilita o desenvolvimento de fertilizantes mais eficientes, sustentáveis e ambientalmente seguros (BORTOLETTO-SANTOS et al., 2020; MAJARON et al., 2025; RIBEIRO; CARMO, 2019).

Diante desse contexto, este trabalho parte da seguinte questão de pesquisa: de que maneira a nanotecnologia, especialmente por meio do uso de nanocompósitos, pode contribuir para aumentar a eficiência de liberação de nutrientes e reduzir as perdas no sistema solo-planta? Assim, o trabalho tem como objetivo identificar, discutir e sistematizar as principais rotas de aplicação da nanotecnologia no desenvolvimento de fertilizantes, com ênfase em sistemas de liberação controlada. A relevância desta discussão reside no fato de que a melhoria da eficiência dos fertilizantes está diretamente associada não apenas ao aumento da produtividade agrícola, mas também à redução de impactos ambientais, ao uso mais racional de insumos e ao avanço de tecnologias mais sustentáveis para a agricultura.

2. REVISÃO DA LITERATURA

A aplicação da nanotecnologia no desenvolvimento de fertilizantes tem se consolidado como uma estratégia promissora para aumentar a eficiência de uso de nutrientes e reduzir perdas ambientais associadas à adubação convencional. Nesse contexto, diferentes abordagens vêm sendo investigadas na literatura, incluindo a obtenção de nanocompósitos extrudados, o uso de materiais lamelares com capacidade de troca iônica, a incorporação de nanocargas em matrizes poliméricas e o desenvolvimento de revestimentos biodegradáveis para sistemas de liberação lenta e controlada. Essas abordagens podem atuar tanto como barreiras físicas quanto químicas, influenciando diretamente a liberação lenta ou controlada de nitrogênio e fósforo. De modo geral, essas tecnologias buscam modificar a estrutura do fertilizante e o caminho de difusão dos nutrientes, promovendo maior sincronização entre a disponibilidade no solo e a demanda das plantas. Assim, a presente revisão da literatura reúne trabalhos representativos dessa área que discutem diferentes rotas nanotecnológicas para fertilizantes, com foco nos materiais empregados, nos mecanismos de retenção e liberação, bem como nos resultados observados em testes de laboratório, solo e planta.

2.1. NANOCOMPÓSITOS EXTRUDADOS DE UREIA E MONTMORILONITA

Uma das rotas mais relevantes para a implementação de nanotecnologia em fertilizantes, com o objetivo de promover a liberação lenta de macronutrientes, é a produção de nanocompósitos extrudados de ureia e montmorilonita. Essa abordagem parte da necessidade de superar a baixa eficiência da ureia convencional, principal fonte nitrogenada utilizada mundialmente devido ao seu elevado teor de nitrogênio e de sua viabilidade econômica. Apesar dessas vantagens, a aplicação direta de ureia em solos alcalinos ou de textura grossa pode resultar em perdas significativas de nitrogênio por volatilização de amônia e lixiviação de nitrato, reduzindo o aproveitamento do nutriente pelas plantas e aumentando os impactos ambientais associados à fertilização. Nesse contexto, diferentes materiais têm sido estudados para controlar a liberação de ureia, entre eles as zeólitas, que apresentam elevada área superficial e alta capacidade de troca catiônica. Historicamente, as zeólitas foram propostas como matrizes para o controle da liberação de fertilizantes devido à sua elevada área superficial e à capacidade de troca catiônica ($CTC > 2 \text{ meq g}^{-1}$), o que permite a retenção de íons amônio (NH_4^+). No entanto, a disponibilidade limitada, especialmente no Brasil, restringe sua aplicação em larga escala, o que torna necessária a busca por alternativas mais acessíveis e abundantes.

Entre as alternativas potenciais, as argilas aluminossilicatadas naturais, como a montmorilonita (Mt), destacam-se por apresentarem propriedades estruturais favoráveis à formação de compósitos. A montmorilonita é um aluminossilicato lamelar pertencente ao grupo das esmectitas, dentre as suas propriedades, destacam-se a sua carga negativa superficial, elevada capacidade de troca de cátions, elevada área específica, elevada capacidade de inchamento em contato com a água, que pode chegar a 20 vezes o seu volume inicial, propriedades de intercalação de outros componentes entre as camadas (ou lamelas) e resistência à temperatura e solventes (BORTOLIN et al., 2013; PAIVA et al., 2008). Além de realizar trocas catiônicas e intercalar espécies neutras em seus espaços interlamelares, sobretudo na presença de água estrutural. A

estrutura da Mt, como ilustrada na Figura 2, é constituída de duas folhas tetraédricas ocupadas por íons Si^{4+} e dois terços dos sítios octaédricos preenchidos por Al^{3+} e Mg^{2+} (PEREIRA, 2014). Esse tipo de preenchimento presente na estrutura da Mt gera um desequilíbrio de carga nas superfícies externas e nas regiões intercamadas, resultando em deficiência de cargas positivas, que pode ser compensada pela adsorção de cátions nos espaços interlamelares, os quais podem ser trocáveis na estrutura (BORTOLETTO-SANTOS, 2019). Essas características fazem com que o material atue não apenas como fase dispersa em um compósito, mas também como um componente funcional capaz de interferir diretamente na mobilidade do nutriente. Nesse cenário, e no trabalho de Pereira et al. (2012), nanocompósitos foram preparados a partir de montmorilonita (Mt) e ureia (Ur) em diferentes proporções mássicas (m/m), denominadas Mt/Ur 1:1, Mt/Ur 1:2 e Mt/Ur 1:4, evidenciando a possibilidade de obtenção de materiais com alto teor de ureia e comportamento diferenciado de liberação em água (PEREIRA et al., 2012). Outra vantagem relacionada a Mt é que ela pode ser moldada com eficiência por extrusão, pois a argila apresenta elevada plasticidade, cuja característica está associada, sobretudo, às interações de atração entre suas lamelas e ao efeito lubrificante da água presente entre elas.

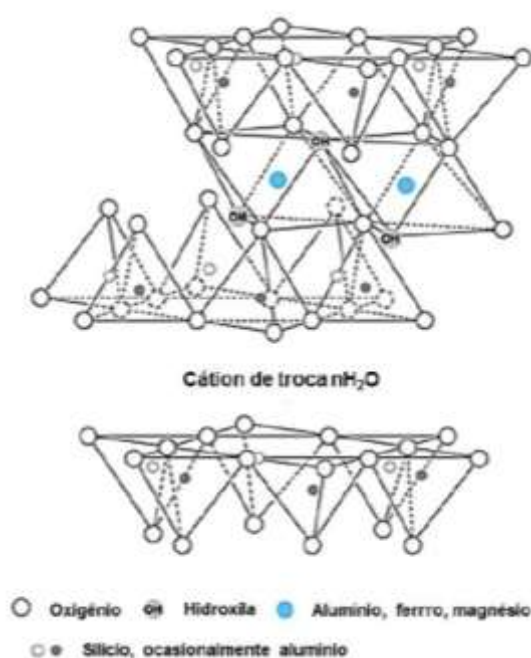


Figura 2. Estrutura da montmorilonita. Fonte: Pereira, 2014. Figura 10.

Um dos aspectos mais inovadores dessa proposta está no processamento por extrusão plástica a frio. Diferentemente de rotas que exigem solventes, reações em fase líquida ou temperaturas elevadas, a extrusão é industrialmente atraente por permitir a produção contínua de grânulos com baixo consumo de água, o que reduz significativamente os custos de secagem, facilita de escalonamento e permite o controle do tamanho final das partículas. Além disso, o uso de temperaturas próximas de 35 °C é especialmente importante no caso da ureia, pois evita sua decomposição térmica e a formação de biureto, composto indesejável do ponto de vista agrônômico. Também, a montmorilonita apresenta plasticidade adequada para esse tipo de processamento, resultado das interações entre suas lamelas e do efeito lubrificante da água presente entre elas. No estudo de Pereira et al. (2012), a argila comercial utilizada apresentava tamanho médio de partícula em torno de 230 nm, o que favorece sua dispersão na matriz e justifica a classificação do material obtido como nanocompósito. A Figura 3 mostra os pellets (grânulos) produzidos via extrusão, contendo ureia e nanoargila.

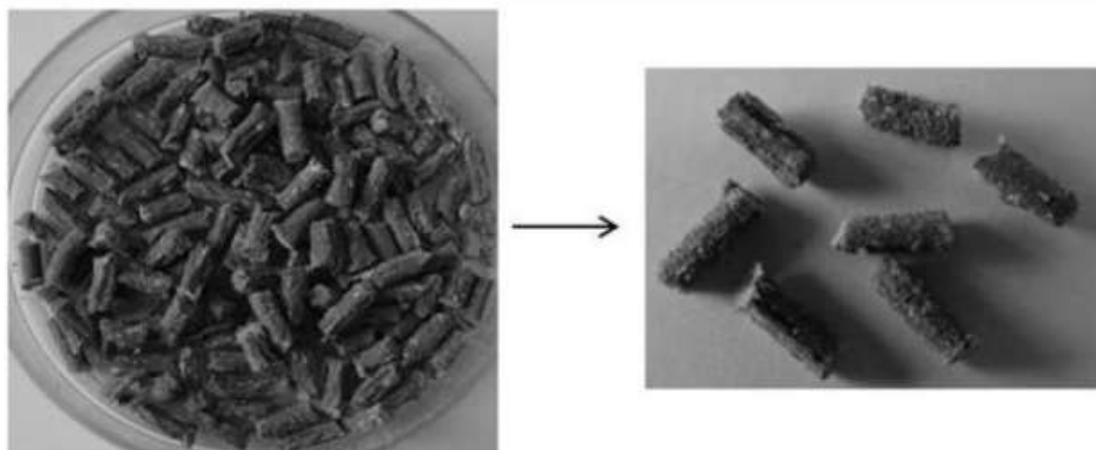


Figura 3. Fotografia dos pellets de nanocompósitos de ureia e montmorilonita produzidos por uma extrusora de dupla rosca. Fonte: Pereira et al. (2012), Figura 1.

Para determinar as condições ideais de processamento, os autores utilizaram reometria de torque, técnica empregada para avaliar a plasticidade das misturas em função do teor de água. Os autores submeteram diferentes quantidades de água à montmorilonita pura (Mt) e também às diferentes misturas de montmorilonita/ureia (Mt/Ur), a fim de avaliar o ponto ideal de plasticidade da mistura. Os resultados a partir do reômetro de torque, apresentados na Figura 4, mostraram que a montmorilonita pura exigia pelo menos 10% de umidade para atingir torque estável e comportamento plástico adequado à extrusão. No entanto, a presença de ureia alterou significativamente esse comportamento, de modo que, na composição Mt/Ur 1:1, a mistura tornou-se processável com apenas 7% de água e, em formulações com maior teor de ureia, a plasticidade foi obtida com cerca de 5% de umidade (não apresentada no artigo). Esse resultado indica que a ureia exerce um efeito plastificante no sistema, reduzindo a viscosidade da mistura e facilitando o processamento. Tal efeito foi atribuído à intercalação da ureia entre as lamelas da argila, modificando as interações intermoleculares e o comportamento ao cisalhamento durante a extrusão, ou seja, a ureia reduz a viscosidade da mistura ao se intercalar nos espaços interlamelares, alterando as forças de ligação entre as partículas de argila (PEREIRA et al., 2012).

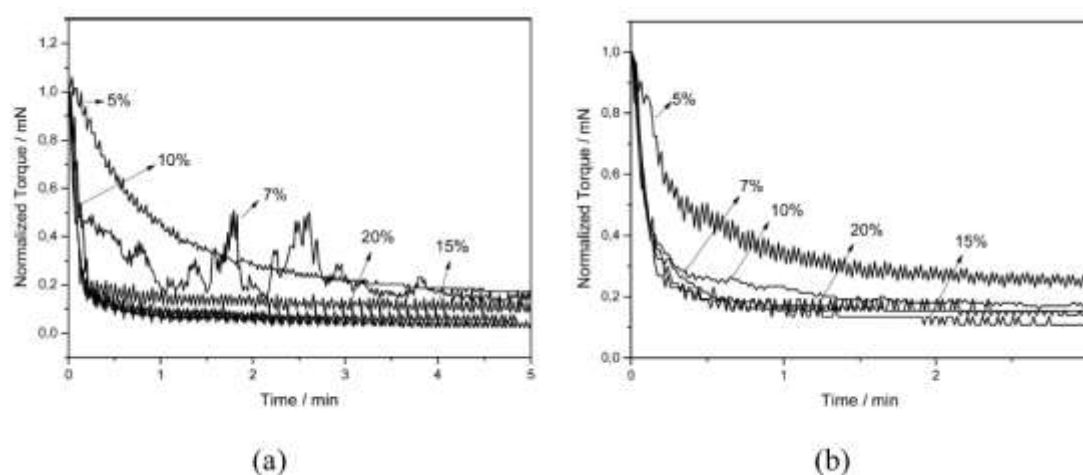


Figura 4. Curvas de torque em função do tempo para (a) montmorilonita pura e (b) formulação Mt/Ur 1:1, em diferentes teores de água. Fonte: Pereira et al. (2012), Figura 2.

A formação do nanocompósito foi confirmada por difração de raios X, como evidenciado pelo difratograma apresentado na Figura 5. De acordo com a Figura 5, é possível notar o deslocamento do ângulo de difração do plano basal d_{001} (pico em $2\theta = 6,6^\circ$), característico da separação entre as lamelas da montmorilonita. A montmorilonita pura apresentou reflexão basal correspondente ao espaçamento interplanar em torno de 1,34 nm, enquanto os nanocompósitos exibiram expansão para aproximadamente 1,93 nm. Esse aumento de 0,59 nm do espaçamento basal evidenciou que moléculas de ureia foram efetivamente inseridas entre as camadas lamelares da argila, caracterizando um processo de intercalação. Como esse valor foi semelhante entre as diferentes formulações, os autores informam que a capacidade de intercalação da montmorilonita foi atingida já nas composições com menor teor de ureia, enquanto o excedente do nutriente permaneceu na fase livre na matriz. Dessa forma, o sistema resultante não correspondeu a uma simples mistura física, mas a uma estrutura híbrida em que parte da ureia está intercalada na argila e parte permanece distribuída fora da região interlamelar, influenciando o comportamento final de liberação.

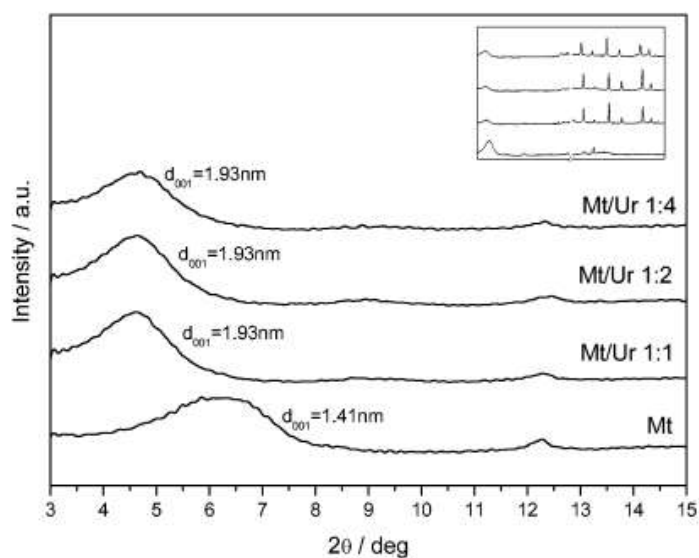


Figura 5. Padrões de difração de raios X mostrando o deslocamento do pico d_{001} para a Mt e seus respectivos nanocompósitos Mt/Ur 1:1, Mt/Ur 1:2 e Mt/Ur 1:4. Fonte: Pereira et al. (2012), Figura 3.

A análise termogravimétrica (TGA) foi feita com o intuito de descrever a estabilidade térmica da montmorilonita (Mt) e da ureia intercalada durante a decomposição térmica dos materiais sólidos, assim como as análises térmicas também contribuíram para compreender as interações entre os componentes. As Figuras 6a e 6b apresentam as curvas termogravimétricas e suas respectivas derivadas (DTG) para a ureia, a montmorilonita e seus nanocompósitos estudados. A montmorilonita pura apresentou elevada estabilidade térmica, com baixa perda de massa até 600 °C, mantendo cerca de 95% de massa residual nessa temperatura. A primeira perda de massa, entre 25 e 150 °C, está associada à remoção de água adsorvida, incluindo água não estrutural, água presente nas regiões interlamelares e água coordenada a cátions trocáveis. Em sequência, a perda acima de 350 °C está relacionada à desidroxilação da estrutura e à decomposição de matéria orgânica. Nos nanocompósitos, por outro lado, o perfil térmico passou a ser predominantemente governado pela decomposição da ureia. Um resultado particularmente importante foi observado para a formulação Mt/Ur 1:1 (máximo teor de argila), na qual houve uma redução de 17 °C na primeira temperatura de degradação da ureia (de 212 °C para 195 °C) em relação ao material puro. Esse comportamento sugere que a interação com a superfície carregada da montmorilonita altera a organização da ureia, reduzindo sua cristalinidade e favorecendo a decomposição a uma temperatura ligeiramente inferior. Em formulações com maior teor de ureia, como 1:4, esse efeito se torna menos evidente, o que reforça a interpretação de que uma parte significativa do nutriente se encontra livre e não diretamente associada à argila.

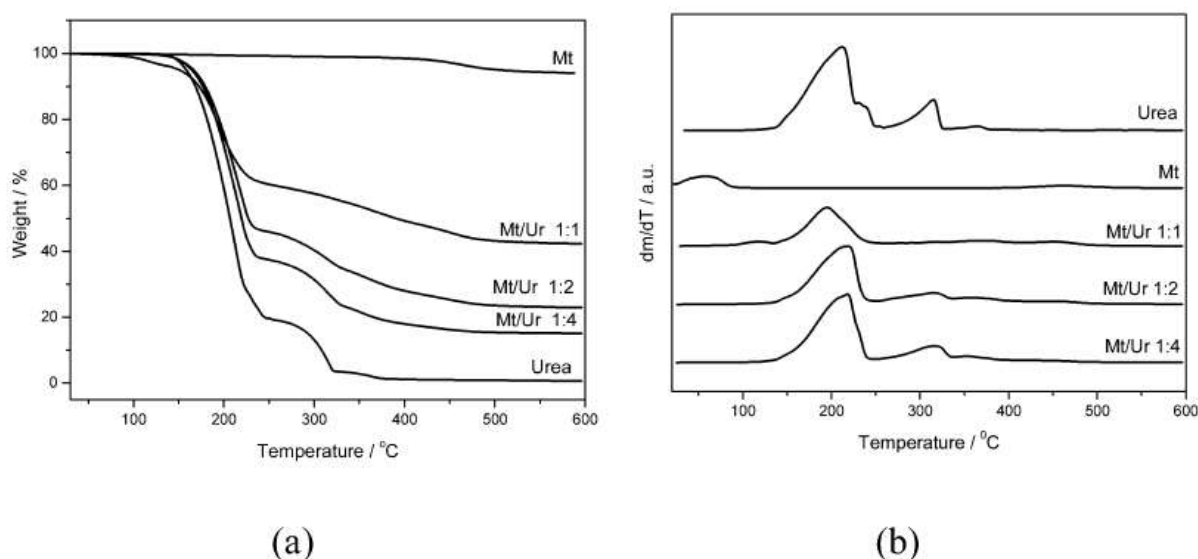


Figura 6. Curvas de (a) TGA e (b) DTG comparando a decomposição térmica da ureia pura, argila pura e dos nanocompósitos estudados. Fonte: Pereira et al. (2012), Figura 4.

Do ponto de vista morfológico, as análises por microscopia eletrônica de varredura (Figura 7), acoplada à espectroscopia de energia dispersiva (EDX), mostraram diferenças expressivas entre a argila pura e os materiais processados. A Figura 7a revela que a montmorilonita apresenta uma estrutura lamelar típica, com placas empilhadas de forma relativamente organizada. Após o processamento (Figuras 7b a 7d), os nanocompósitos exibiram morfologia mais heterogênea, com regiões atribuídas à ureia cristalizada e outras associadas à fase argilosa. Em maiores ampliações, são visíveis espaços vazios, possivelmente resultantes da remoção de cristais de ureia durante a preparação da amostra.

A Tabela 1 também apresenta os resultados da análise EDX, que complementa essa interpretação ao identificar a composição química das regiões observadas. A análise da composição química dessas regiões confirmou a coexistência de domínios ricos em carbono, nitrogênio e oxigênio, associados à ureia (regiões marcadas nas figuras como “1”), e de domínios ricos em silício e alumínio, característicos da argila (regiões marcadas nas figuras como “2”). Em conjunto, esses resultados indicaram que os materiais possuem estrutura bifásica, na qual a ureia

constitui a matriz contínua e a montmorilonita atua como fase dispersa, exercendo função estrutural e funcional no controle da liberação do nutriente.

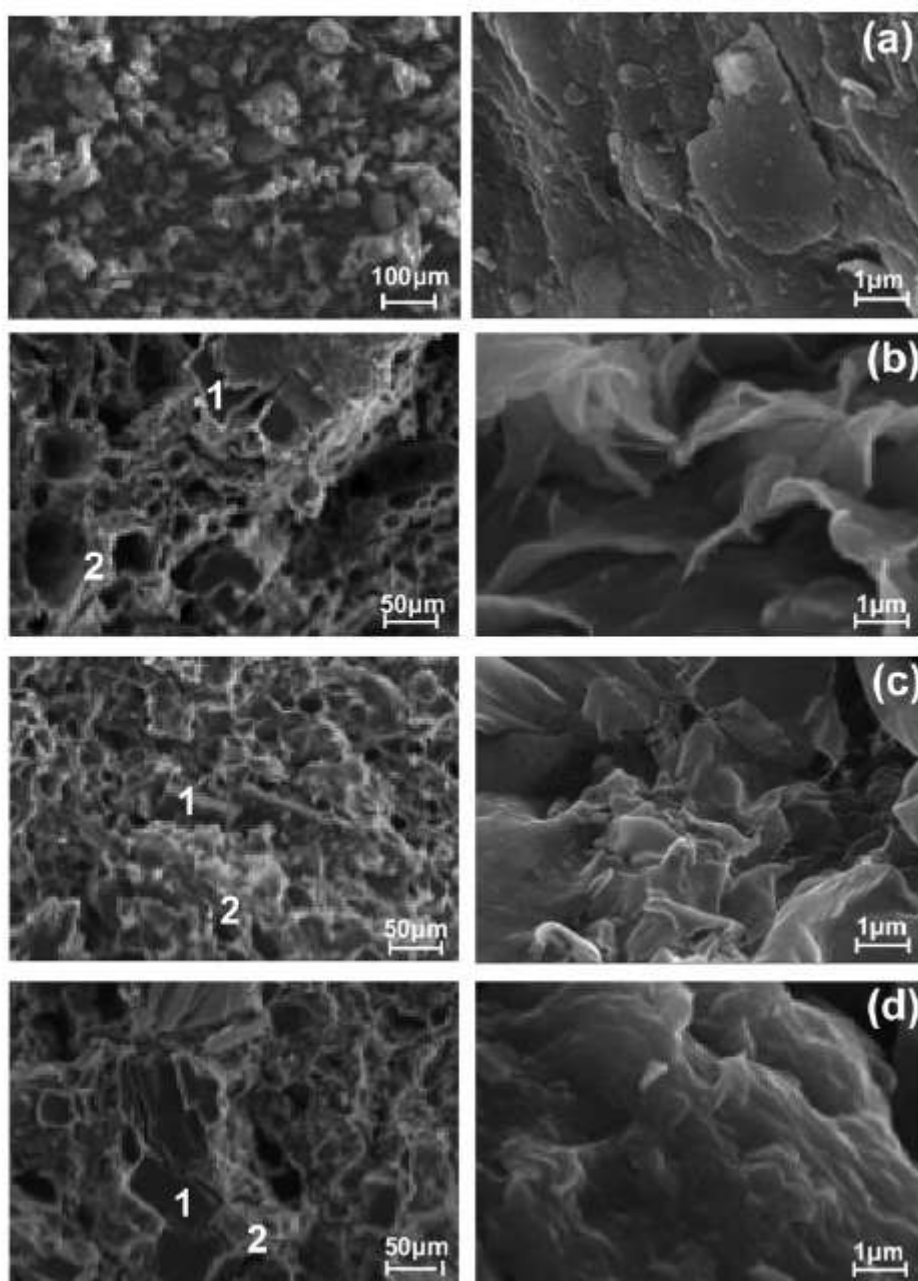


Figura 7. Imagens de MEV da (a) Mt e dos nanocompósitos (b) Mt/Ur 1:1, (c) Mt/Ur 1:2 e (d) Mt/Ur 1:4. Ampliações de 500× (à esquerda) e de 20000× (à direita). Fonte: Pereira et al. (2012), Figura 5.

Tabela 1. Parâmetros mecânicos (tensão de ruptura e módulo de elasticidade) comparando ureia, argila pura e nanocompósitos.

Formulações	σ^a (MPa)	E^b
urea	$2,083 \pm 0,4507$	$3,32 \pm 1,45$
Mt (extrudada)	$12,32 \pm 13,71$	$6,00 \pm 1,90$
Mt/Ur 1:1	$>35,13 \pm 3,627$	$0,99 \pm 0,64$
Mt/Ur 1:2	$>31,24 \pm 3,516$	$1,06 \pm 0,51$
Mt/Ur 1:4	$>33,20 \pm 3,495$	$2,01 \pm 0,90$

^a σ = stress. ^b E = elasticity modulus.

Fonte: Pereira et al. (2012), Tabela 3.

A principal evidência da eficiência desses sistemas, contudo, está na cinética de liberação em água, considerada uma condição de liberação mais drástica e apresentada na Figura 8. Em ensaios de imersão total, a ureia pura dissolveu-se praticamente por completo em menos de uma hora, enquanto os nanocompósitos foram capazes de retardar a liberação por até 120 horas (5 dias). A formulação Mt/Ur 1:1 apresentou a maior retenção, embora não tenha sido observada uma relação linear simples entre o teor de argila e a redução da liberação. Com base nas curvas de liberação da Figura 8 e nas conclusões dos autores, a melhor formulação foi Mt/Ur 1:1, na qual a argila atuou como barreira física, impedindo a solubilização da ureia e sua passagem para o meio aquoso. Esse comportamento indica que o efeito da montmorilonita não depende apenas de sua quantidade, mas, principalmente, de como está distribuída e interage com a matriz de ureia. Porém, quando analisadas as formulações Mt/Ur1:2 e Mt/Ur1:4, nota-se que a retenção da ureia ocorre tão bem em função do tempo quanto em comparação à formulação Mt/Ur1:1. Isso se deve ao fato de grandes quantidades de Mt poderem gerar “buracos” na estrutura do nanocompósito, comprometendo a barreira física. Assim, o retardo da dissolução não pode ser interpretado apenas como resultado da presença de uma barreira física, mas sim como consequência da estrutura nanocompósita formada, que cria caminhos difusionais mais tortuosos e regiões de retenção

associadas às interações entre ureia, água e as lamelas de argila. Dessa maneira, os nanocompósitos extrudados de ureia e montmorilonita representam uma estratégia promissora para o desenvolvimento de fertilizantes de liberação lenta, aliando simplicidade de processamento e potencial de redução de perdas de nitrogênio no sistema solo-planta.

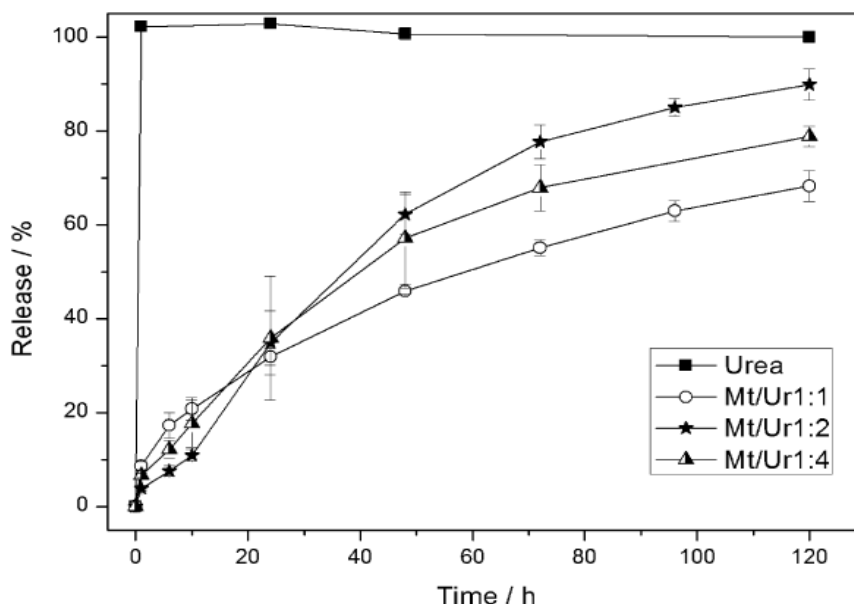


Figura 8. Curva acumulada de liberação de ureia em água ao longo do tempo (até 120 horas).

Fonte: Pereira et al. (2012), Figura 8.

2.2. AVANÇOS EM NANOCOMPÓSITOS DE POLIURETANA PARA O CONTROLE DE DIFUSÃO DE NUTRIENTES

Na agricultura moderna, um dos maiores desafios é o de superar a baixa eficiência agronômica dos fertilizantes convencionais, como a ureia e o fosfato monoamônico (MAP). Como alternativa para a resolução desse problema, o trabalho de Bortoletto-Santos et al. (2020) fundamentou-se na aplicação de uma tecnologia de revestimento de grânulos, a qual é uma estratégia para reduzir perdas por volatilização de amônia (NH_3) e imobilização de fósforo (P) no solo. Os fertilizantes revestidos enfrentam um impasse econômico em comparação aos não revestidos, visto que, para serem eficazes, exigem camadas de revestimento espessas, chegando a representar 20% da massa total do fertilizante. Isso resulta em uma redução significativa no teor

final de nutrientes (por exemplo, de 45% para 36% de nitrogênio), elevando os custos por unidade de nutriente aplicado. Nesse contexto, o objetivo central do artigo em estudo foi o desenvolvimento de um sistema de revestimento fino (4% em massa) baseado em nanocompósitos de poliuretana (PU) que integrassem barreiras físicas e mecanismos de troca iônica para um controle superior da liberação.

Para o retardo do macronutriente nitrogênio, utilizou-se a PU com menos de 5% de montmorilonita, pois é uma argila que apresenta afinidade por cátions e realiza troca iônica do íon NH_4^+ , proveniente da degradação da ureia liberada no solo, com os cátions da estrutura interna da argila. Já para a retenção do macronutriente fósforo, utilizou-se a PU com menos de 5% de hidrotalcita (LDH, do inglês *Layered Double Hydroxide*), visto que é uma argila que apresenta afinidade por ânions e realiza a troca iônica do íon fosfato (PO_4^{3-}) por ânions carbonato em sua estrutura.

O uso de argilas como modificadores em matrizes poliméricas vem ganhando destaque devido às suas variadas propriedades, como a possibilidade de modificações químicas (TEIXEIRA-NETO; TEIXEIRA-NETO, 2009). Além disso, os argilominerais são materiais que não agredem o meio ambiente (JIA; ZHANG; LU, 2020; TEIXEIRA-NETO; TEIXEIRA-NETO, 2009). Nesse âmbito, a inclusão de argilominerais em revestimentos à base de biomassa, principalmente, óleos vegetais tem o intuito de aumentar a eficiência dos revestimentos, visto que na maioria dos produtos comerciais, essa eficiência é dada apenas pelo efeito de barreira física na liberação de nutrientes, determinada pela fratura do revestimento. Nesse contexto, dentre os materiais lamelares, podem-se destacar os hidróxidos duplos lamelares (LDH), conhecidos como argilas aniônicas, que apresentam estrutura do tipo brucita ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) (CUNHA; FERREIRA; CONSTANTINO, 2010). Esse tipo de material lamelar se difere dos argilominerais, como montmorilonita, por apresentar excesso de carga positiva em sua estrutura (ou deficiência de carga

negativa), que é contrabalanceada pela intercalação de ânions entre as camadas, como ilustrado na Figura 9.

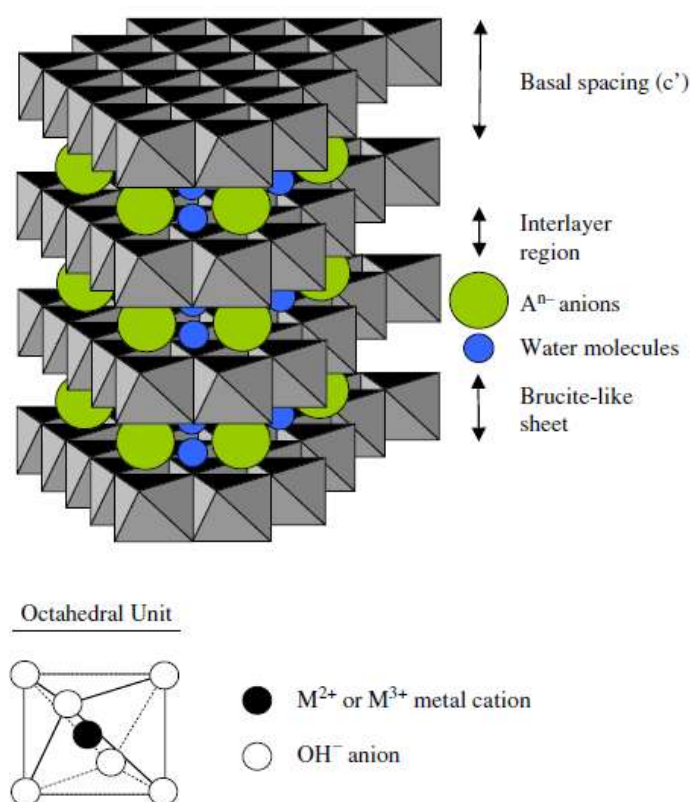


Figura 9. Estrutura da hidrotalcita. Fonte: Goh, Lim e Dong (2008), Figura 1.

O surgimento das cargas se deve à composição química do tipo $[M_{1-x}^{2+}M_x(OH)_2]_x^+$, que são balanceadas por ânions como CO_3^{2-} ou SO_4^{2-} , trocáveis reversivelmente e intercalados (EVANS; SLADE, 2006; BERNARDO et al., 2018; COELHO; SANTOS; SANTOS, 2007). Assim, os hidróxidos duplos lamelares se destacam pela elevada capacidade de troca aniônica e de adsorção de cátions, bem como pela versatilidade (HOSNI; SRASRA, 2010; BERNARDO et al., 2016; BERNARDO et al., 2018).

A escolha do material para atuar como matriz recaiu sobre a poliuretana derivada do óleo de mamona, por ser um polímero biodegradável e de fonte renovável, que apresenta adequada adesão à superfície da ureia e resistência mecânica. A poliuretana é resultado da reação de polimerização do óleo de mamona com MDI (4,4'-difenilmetano diisocianato), na proporção em

massa de 60:40 (óleo:MDI). O recobrimento dos grânulos foi feito pela aplicação da poliuretana (PU) em um equipamento do tipo prato rotativo metálico, operando a 30 rpm, equipado com anteparos laterais de 25 cm e com fluxo de ar aquecido entre 70 e 80 °C, condição que favorece a secagem e a formação homogênea do filme sobre a superfície do fertilizante. Vale destacar que a fração de PU utilizada foi mantida em 4% em massa, o que corresponde à aplicação de 40 g de polímero para cada 1 kg de material fertilizante.

Além disso, os materiais lamelares foram incorporados à matriz polimérica em proporções variando de 2 a 5% em massa, em relação à massa total do fertilizante, sendo empregadas montmorilonita e hidrotalcita de origem comercial. No caso da hidrotalcita, foi feito tratamento térmico por calcinação a 500 °C durante 3 horas, com o objetivo de modificar sua estrutura e melhorar sua interação com o sistema polimérico.

A inovação proposta pelos autores consistiu na incorporação de baixos teores (inferiores de 5% em peso) de materiais lamelares na matriz de PU, a fim de funcionalizar o revestimento. Foram selecionadas a montmorilonita (Mt), uma argila esmectita com alta capacidade de troca catiônica, e a hidrotalcita (LDH), um hidróxido duplo lamelar com propriedades de troca aniônica. A hipótese estudada foi a de que a montmorilonita atuaria especificamente na retenção do cátion amônio (NH_4^+), enquanto a hidrotalcita seria eficaz no controle da difusão de ânions fosfato (PO_4^{3-}).

A preparação do nanocompósito consistiu em ureia ($(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, Synth), de grau comercial, e argila montmorilonítica na forma de bentonita natural. O argilomineral foi utilizado sem a realização de etapas prévias de purificação ou modificação química, preservando suas características originais. As partículas de bentonita apresentavam tamanho médio de aproximadamente 230 nm, favorecendo maior potencial de interação com as moléculas de ureia. A composição química do material argiloso foi determinada por espectroscopia de fluorescência de raios X, permitindo a identificação e quantificação dos principais óxidos presentes em sua

estrutura mineralógica. Os resultados obtidos para a composição elementar encontram-se apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Códigos dos materiais, teores de nitrogênio e fósforo, bem como a composição das formulações de PU com Mt e LDH. Fonte: Bortoletto-Santos et al. (2020), Tabela 1.

Material/Formulação	Código	Total N (%)	Total P (%)
Ureia (sem revestimento)	Urea	46,1 ± 0,2	-
Ureia + PU (4,0 wt.%) [¶]	UPU	44,6 ± 0,2	-
Ureia + PU (4,0 wt.%) + Hidrotalcita (5,0 wt.%)	ULDH50	43,1 ± 0,2	-
Ureia + PU (4,0 wt.%) + Montmorilonita (2,0 wt.%)	UMt20	42,8 ± 0,3	-
Ureia + PU (4,0 wt.%) + Montmorilonita (3,5 wt.%)	UMt35	43,1 ± 0,2	-
Ureia + PU (4,0 wt.%) + Montmorilonita (5,0 wt.%)	UMt50	43,1 ± 0,1	-
MAP (sem revestimento)	MAP	11,7 ± 0,1	21,8 ± 0,6
MAP + PU (4,0 wt.%)	MPU	11,4 ± 0,2	18,1 ± 0,4
MAP + PU (4,0 wt.%) + Hidrotalcita (2,0 wt.%)	MLDH20	11,4 ± 0,5	18,4 ± 0,7
MAP + PU (4,0 wt.%) + Hidrotalcita (3,5 wt.%)	MLDH35	11,1 ± 0,5	18,2 ± 0,7
MAP + PU (4,0 wt.%) + Hidrotalcita (5,0 wt.%)	MLDH50	11,0 ± 0,4	18,2 ± 0,9
MAP + PU (4,0 wt.%) + Montmorilonita (5,0 wt.%)	MMt50	11,1 ± 0,4	18,3 ± 0,2

[¶]wt.% = porcentagem em massa.

Os autores fizeram análises de difração de raios X (DRX) para investigar como os materiais lamelares (montmorilonita e hidrotalcita) se distribuíam na matriz de poliuretana à base de óleo de mamona. A Figura 10a mostra os difratogramas em que, no caso da montmorilonita, o pico de difração característico em torno de 9° tornou-se menos perceptível nos nanocompósitos. Essa redução na intensidade do pico sugere que as lamelas de argila não permaneceram empilhadas de forma ordenada; ao contrário, parte delas foi esfoliada e outra parte formou tatoide na matriz polimérica. Para confirmar essa hipótese, os pesquisadores utilizaram enxofre elementar como padrão interno, pois ele não reage com a poliuretana e está presente em quantidade constante. A comparação das intensidades dos picos de enxofre com as da argila indicou que houve dispersão efetiva das lamelas.

No caso da hidrotalcita, o padrão de difração original foi alterado devido a um processo de calcinação prévia. Essa calcinação resultou no surgimento de dois picos intensos em 43° e 63° , indicando uma modificação estrutural do material, de acordo com a Figura 10b. Essa transformação foi proposital para favorecer a incorporação das lamelas na matriz de poliuretana e evitar o chamado "efeito memória", que poderia levar à reconstrução da estrutura lamelar original. A baixa intensidade desses picos nos nanocompósitos também sugeriu uma boa dispersão das partículas de hidrotalcita na matriz polimérica.

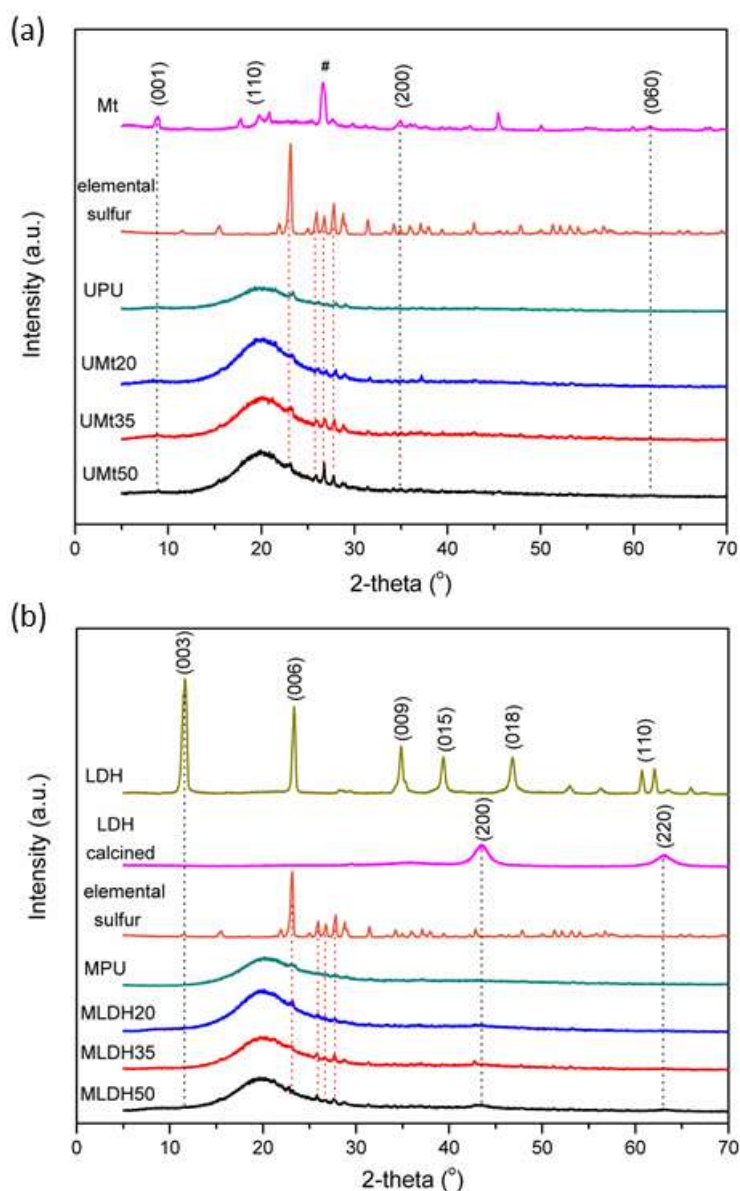


Figura 10. Padrões de difração de raios X (XRD) da poliuretana e de seus compósitos com montmorilonita e hidrotalcita. Fonte: Bortoletto-Santos et al. (2020), Figura 1.

A termogravimetria revelou detalhes importantes sobre o comportamento térmico dos revestimentos. De acordo com as Figuras 11a e 11b, que dizem respeito a curvas termogravimétricas (TGA) e suas derivadas (DTG) para as diferentes formulações de revestimento da hidrotalcita, respectivamente, para a hidrotalcita pura foram observadas três etapas de perda de massa: a primeira, entre 150 °C e 250 °C, atribuída à remoção de água adsorvida e interlamelar; a

segunda, com pico em 309,4 °C, referente à desidroxilação da estrutura; e a terceira, em 430,2 °C, correspondente à perda de CO₂. Essas perdas representaram 13,6%, 10,5% e 16,2% da massa total da hidrotalcita, respectivamente. Quando a hidrotalcita foi incorporada a poliuretana, observaram-se pequenos aumentos nas temperaturas das duas primeiras etapas de degradação (entre 3 e 8 °C e entre 6 e 12 °C, respectivamente), indicando que a presença das partículas aumentou a cristalinidade de certos segmentos do polímero.

No entanto, a terceira etapa de degradação ocorreu a uma temperatura cerca de 16 °C mais baixa, sugerindo que a hidrotalcita também facilitou a degradação da poliuretana em alguma extensão. De acordo com as Figuras 11c e 11d, que apresentam curvas termogravimétricas (TGA) e suas respectivas derivadas (DTG) para as diferentes formulações de revestimento da hidrotalcita e da montmorilonita pura, respectivamente, foi observada apenas uma perda de massa significativa, entre 25 °C e 110 °C, associada à eliminação de água adsorvida, intercalada e coordenada aos cátions trocáveis, totalizando 12,2% da massa da argila. Nos nanocompósitos com montmorilonita, as duas primeiras etapas de degradação da poliuretana também apresentaram pequenos aumentos de temperatura (1-4 °C e 1-10 °C, respectivamente), novamente sugerindo um aumento na cristalinidade de segmentos do polímero. Contudo, a terceira etapa foi deslocada para temperaturas mais baixas, entre 20 e 27 °C, indicando um efeito ainda mais pronunciado da montmorilonita na degradação da matriz polimérica. Em todos os casos, o resíduo final a 700 °C correspondeu exatamente à porcentagem de material lamelar adicionado à poliuretana.

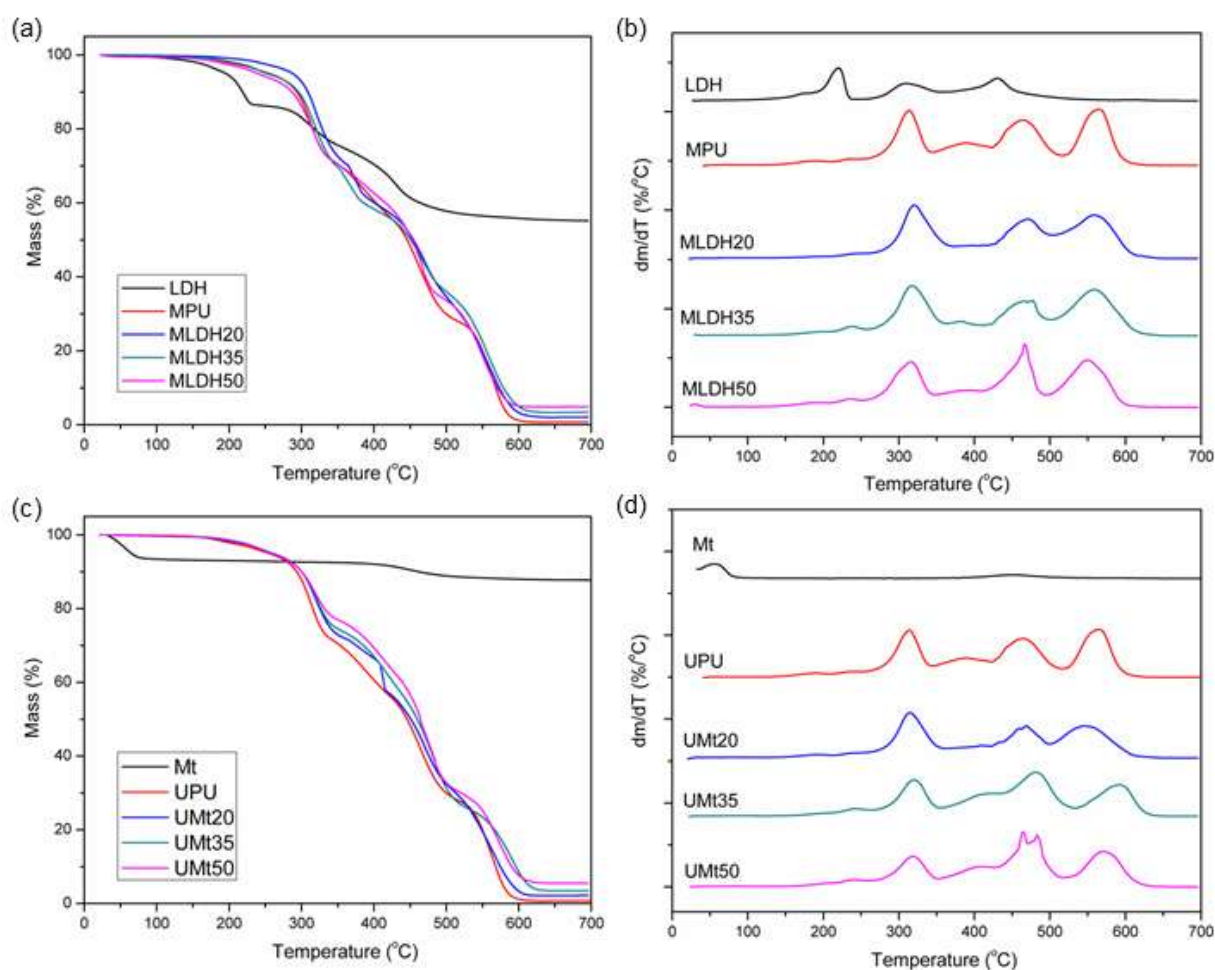


Figura 11. Curvas termogravimétricas (TGA) e suas derivadas (DTG) para as diferentes formulações de revestimento. Fonte: Bortoletto-Santos et al. (2020), Figura 2.

A cinética de liberação dos nutrientes foi monitorada ao longo do tempo para cada uma das formulações avaliadas (PEREIRA et al., 2012; BORTOLETTO-SANTOS et al., 2016). Os ensaios foram conduzidos sob temperatura controlada de 25 °C, visando reproduzir condições constantes durante todo o período experimental. Para acompanhar a liberação dos nutrientes, foram retiradas amostras de 500 µL da solução em intervalos regulares. Durante os primeiros dez dias, as coletas foram feitas a cada 24 horas, permitindo uma avaliação detalhada da fase inicial de liberação. A partir do décimo dia, as amostragens passaram a ocorrer em intervalos de 48 horas até o vigésimo dia de experimento. Adicionalmente, foram efetuadas coletas complementares nos dias 25 e 30,

possibilitando a análise do comportamento de liberação em períodos mais prolongados. As amostras obtidas em cada etapa foram utilizadas para a quantificação da ureia e do fósforo liberados, permitindo a construção dos perfis cinéticos de liberação dos fertilizantes avaliados.

Os testes de liberação em água mostraram diferenças marcantes entre os fertilizantes revestidos e os não revestidos. De acordo com as Figuras 12a e 12b, a ureia sem revestimento liberou mais de 90% do seu conteúdo em apenas 4 horas. Já os grânulos revestidos apenas com poliuretana (sem argila) apresentaram liberação mais lenta, atribuída à barreira física formada pelo polímero. Conforme observado na Figura 12a, quando a montmorilonita foi adicionada ao revestimento, a liberação da ureia foi ainda mais retardada, e esse efeito foi diretamente proporcional à quantidade de argila presente. Os autores propuseram dois mecanismos para explicar esse fenômeno: primeiro, as lamelas da montmorilonita atuam como uma barreira física adicional, dificultando o contato da água com o núcleo do grânulo; e segundo, a montmorilonita pode adsorver moléculas de ureia, pois seus cátions interlamelares (como Ca^{2+}) podem ser trocados por íons amônio gerados pela hidrólise da ureia. Essa combinação de efeitos fez com que a liberação de nitrogênio caísse de cerca de 70% (apenas poliuretana) para aproximadamente 20% (maior teor de montmorilonita) ao longo de 200 horas.

As curvas de liberação em água dos grânulos de MAP, apresentadas na Figura 12b, mostraram que o MAP sem revestimento se solubilizou rapidamente. O revestimento apenas com poliuretana retardou a liberação, mas a adição de hidrotalcita (que tem afinidade por ânions) foi muito mais eficaz. Isso ocorre porque o íon fosfato (PO_4^{3-}) pode substituir os íons carbonato na superfície da hidrotalcita durante a reidratação, ficando retido. Por outro lado, a adição de montmorilonita ao revestimento do MAP não trouxe benefício adicional, já que essa argila tem afinidade por cátions, não por ânions. Esses resultados confirmaram que a escolha do material lamelar deve levar em conta a carga iônica do nutriente a ser liberado.

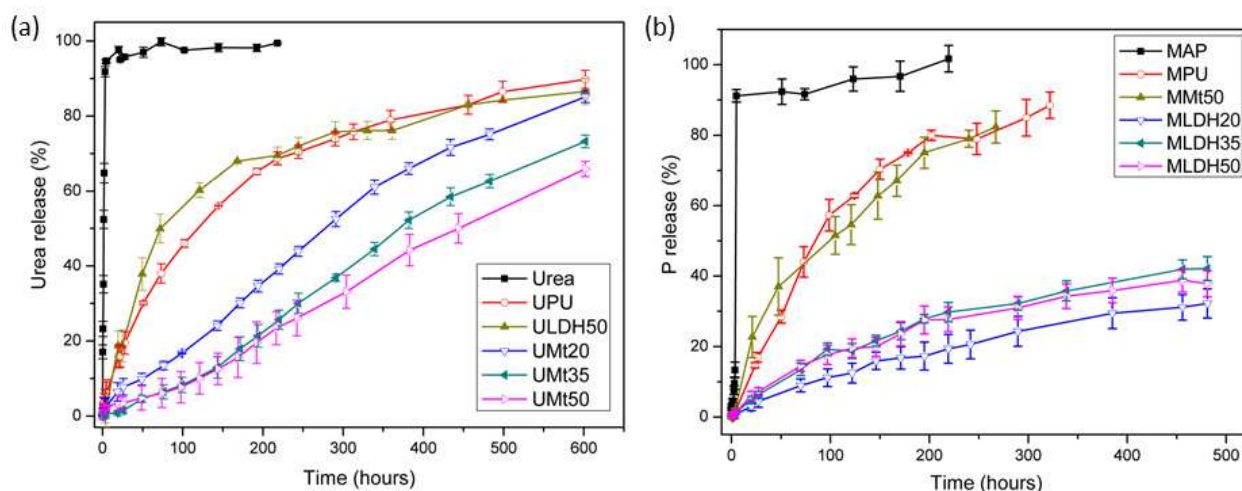


Figura 12. Curvas de liberação em água para (a) ureia e (b) MAP, comparando grânulos sem revestimento e revestidos com PU e seus respectivos nanocompósitos. Fonte: Bortoletto-Santos et al. (2020), Figura 3.

Os experimentos de incubação no solo revelaram informações sobre a dinâmica do fósforo. O MAP não revestido apresentou rápida imobilização, com 45% do fósforo total fixado pelo solo após apenas 3 dias (Figura 13a), chegando a 72% em 42 dias (Figura 13 b). Esse comportamento era esperado devido à alta solubilidade do MAP e à forte interação do fosfato com os constituintes do solo. Além disso, o revestimento contendo apenas poliuretana (sem hidrotalcita) já se mostrou eficaz em retardar a imobilização do fósforo, conforme discutido em trabalhos anteriores do grupo. No entanto, a adição de hidrotalcita trouxe benefícios adicionais em todas as concentrações testadas. O resultado mais impressionante foi observado na amostra MLDH50 (maior teor de hidrotalcita), na qual praticamente não houve imobilização do fósforo até os 28 dias de incubação. Isso indica que mesmo pequenas quantidades de hidrotalcita são capazes de controlar eficazmente a difusão do fosfato para fora do grânulo, mantendo o nutriente disponível por mais tempo e reduzindo sua fixação no solo.

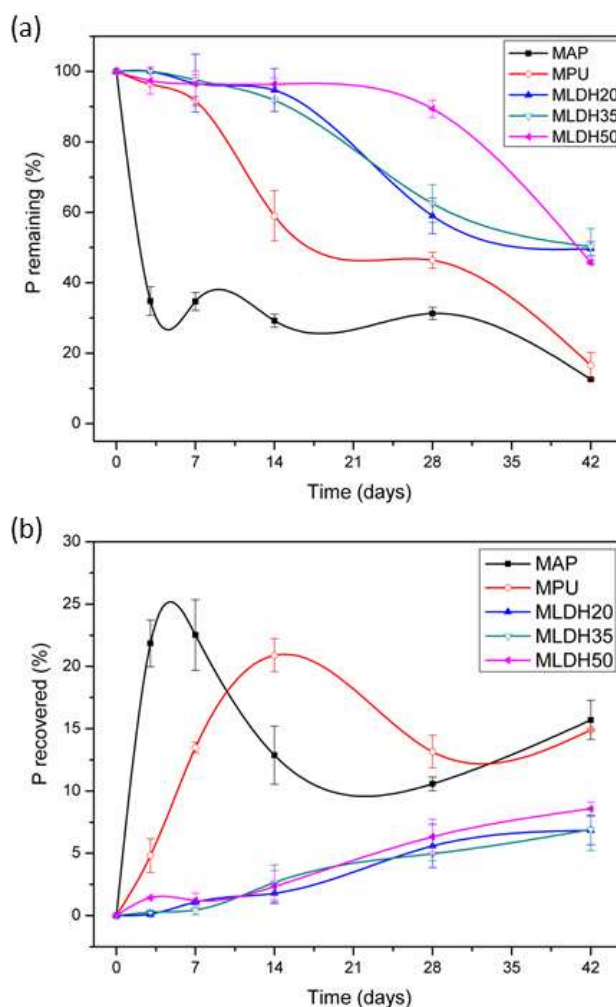


Figura 13. Curvas médias de fósforo (P) remanescente (a) e recuperado (b) durante a incubação em solo de grânulos de MAP não revestidos e revestidos por 42 dias. Fonte: Bortoletto-Santos et al. (2020), Figura 4.

A dinâmica do nitrogênio mostrou-se mais complexa devido à possibilidade de volatilização da amônia. De acordo com a Figura 14a, a ureia não revestida foi completamente solubilizada nas primeiras 24 horas, e a perda por volatilização de NH_3 atingiu 49,8% do nitrogênio total aplicado aos 7 dias de incubação. Essa rápida perda foi atribuída à alta taxa de hidrólise da ureia em solos com baixa capacidade de troca catiônica e baixa capacidade tampão de acidez. Os grânulos revestidos apenas com poliuretana atrasaram a liberação, mostrando que praticamente

não houve volatilização nos primeiros 7 dias. No entanto, aos 14 dias, a perda começou a aumentar, atingindo 48,7% aos 42 dias.

A adição de montmorilonita ao revestimento reduziu ainda mais a volatilização, como visto na Figura 14b. Especificamente, a amostra UMt50 (maior teor de argila) manteve uma taxa de volatilização relativamente baixa até os 14 dias e, mesmo ao final de 42 dias, as perdas foram significativamente menores do que as observadas para a ureia não revestida ou apenas revestida com a matriz polimérica.

Os autores também mediram os teores de N-NH_4^+ trocável no solo. Para a ureia não revestida, o pico de amônio ocorreu aos 3 dias (39,2% do N aplicado), mas depois caiu devido à volatilização. Para os revestimentos com montmorilonita (UMt35 e UMt50), a formação de amônio foi atrasada, atingindo o máximo apenas aos 42 dias. Esse atraso é benéfico, pois sincroniza melhor a disponibilidade de nitrogênio com a demanda das plantas. No balanço final, os revestimentos com montmorilonita reduziram as perdas totais de nitrogênio para cerca de 20%, comparado a 55% para a ureia não revestida e 45% para o revestimento apenas com poliuretano.

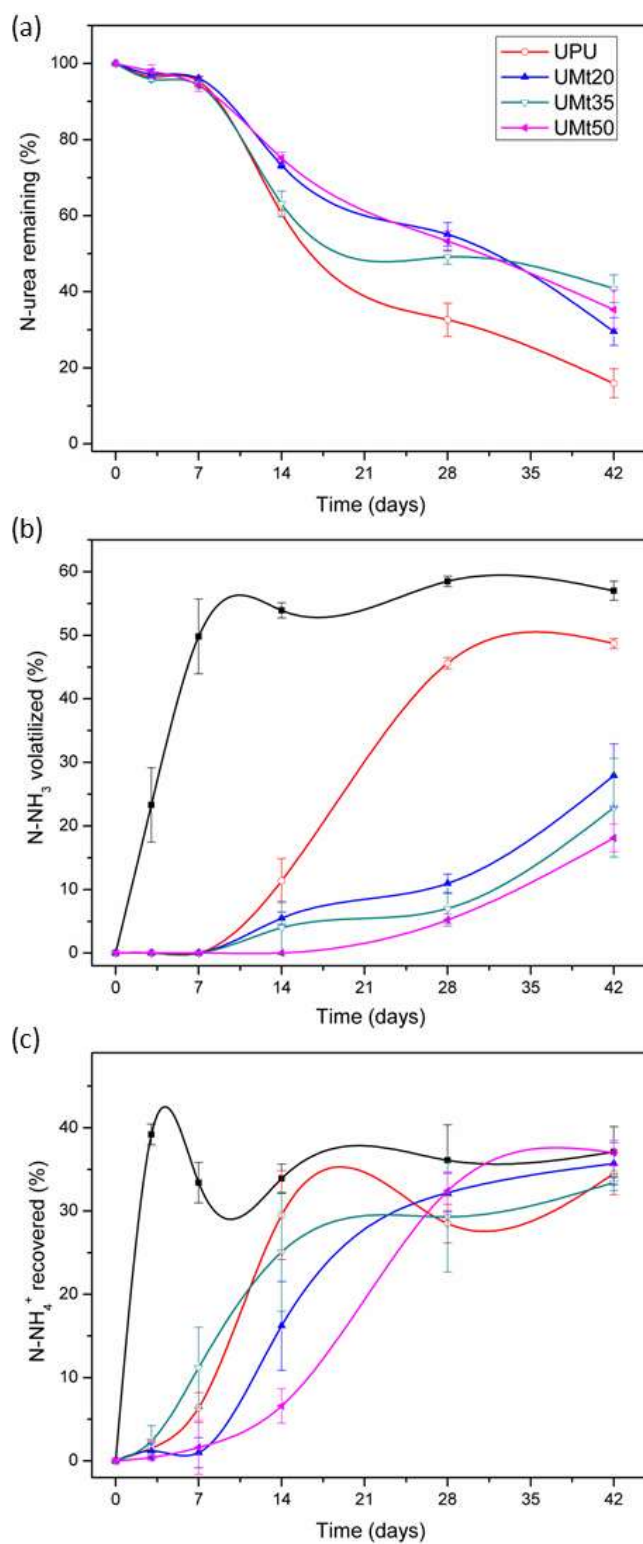


Figura 14. Curvas de volatilização de amônia e dinâmica de amônio no solo ao longo de 42 dias de incubação. Fonte: Bortoletto-Santos et al. (2020), Figura 5.

Para entender como o revestimento se comportava ao longo do tempo, os pesquisadores fizeram imagens de microtomografia dos grânulos revestidos com a formulação UMt50 em diferentes tempos de incubação no solo (0, 3, 7, 14 e 42 dias), como apresentado na Figura 15. A Figura 15 revela que o revestimento atua como uma membrana que mantém sua integridade estrutural ao longo de todo o período. O grânulo se dissolve de dentro para fora, de forma contínua e lenta, liberando o nutriente gradualmente. Essa observação visual confirmou os dados cinéticos e demonstrou que o revestimento não se rompe nem perde sua funcionalidade mesmo após 42 dias no solo.

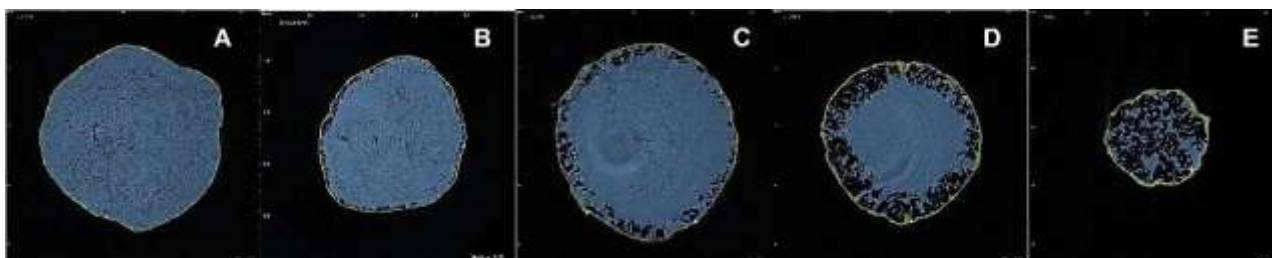


Figura 15. Sequência de microtomografias mostrando a dissolução gradual do grânulo (UMt50), enquanto a estrutura do revestimento permanece intacta. Fonte: Bortoletto-Santos et al. (2020), Figura 6.

3. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Após analisar as diferentes rotas nanotecnológicas aplicadas a fertilizantes, bem como suas características e resultados experimentais, torna-se evidente que algumas abordagens se destacam em relação às demais. Dentre os sistemas estudados, os nanocompósitos extrudados de ureia e montmorilonita apresentam a vantagem da simplicidade de processamento, uma vez que a extrusão aproveita a plasticidade natural da argila e o efeito plastificante da ureia para moldar grânulos (ou pellets) com estrutura interna capaz de retardar a dissolução. No entanto, quando comparados aos revestimentos poliméricos, esses sistemas apresentam menor flexibilidade no ajuste da cinética de

liberação, uma vez que o controle é determinado essencialmente pela proporção entre os componentes.

Os revestimentos de poliuretana à base de óleo de mamona, por sua vez, destacam-se pela possibilidade de funcionalização com diferentes materiais lamelares, permitindo a adaptação do sistema conforme a carga iônica do macronutriente-alvo. A montmorilonita mostrou-se eficaz especificamente para a retenção de nitrogênio na forma de amônio, enquanto a hidrotalcita demonstrou superioridade no controle da liberação de fosfatos. Essa seletividade iônica confere aos revestimentos nanocompósitos um grau de versatilidade que os torna mais atrativos para aplicações em diferentes contextos agrícolas. Também, quando comparados aos revestimentos comerciais convencionais, que frequentemente exigem espessuras elevadas (da ordem de 20% da massa do grânulo), os sistemas nanocompósitos estudados operam com teores inferiores a 5% de material funcional, mantendo, ou até superando, o desempenho de liberação controlada. Essa característica representa um avanço significativo, pois a redução da espessura do revestimento implica em menor custo de produção, maior teor final de nutrientes no produto e menores custos logísticos. Do ponto de vista ambiental, os resultados indicam que a redução das perdas de nitrogênio por volatilização de amônia e de fósforo por fixação no solo representa um ganho expressivo em eficiência agronômica e sustentabilidade. Os revestimentos contendo montmorilonita reduziram as perdas totais de nitrogênio para aproximadamente 20%, em comparação a cerca de 55% observados para a ureia não revestida, enquanto a incorporação de hidrotalcita praticamente eliminou a imobilização do fósforo durante os primeiros 28 dias de incubação. Entretanto, embora os resultados laboratoriais e os ensaios de incubação em solo demonstrem o elevado potencial dessas tecnologias, sua validação ainda requer etapas adicionais de desenvolvimento. Como próximos passos, os materiais deverão ser avaliados inicialmente em ensaios com plantas conduzidos em casa de vegetação, permitindo investigar parâmetros como absorção de nutrientes, desenvolvimento vegetal, produção de biomassa e eficiência agronômica

em condições controladas. Posteriormente, estudos em campo serão fundamentais para verificar o desempenho dos fertilizantes em diferentes tipos de solo, condições climáticas e sistemas de manejo, além de avaliar sua viabilidade para aplicação em larga escala. Outro aspecto importante refere-se à aplicação prática dos nanocompósitos desenvolvidos. Os nanocompósitos extrudados de ureia e montmorilonita apresentam potencial para utilização direta como fertilizantes de liberação lenta, enquanto os nanocompósitos de poliuretana contendo montmorilonita ou hidrotalcita destinam-se ao revestimento de fertilizantes comerciais, como ureia e MAP, promovendo maior controle na liberação de nitrogênio e fósforo sem comprometer significativamente o teor de nutrientes dos grânulos. Dessa forma, ambas as abordagens representam alternativas promissoras para o desenvolvimento de fertilizantes inteligentes, capazes de aumentar a eficiência do uso de nutrientes e reduzir perdas ao ambiente.

Dessa forma, conclui-se que a nanotecnologia aplicada a fertilizantes, especialmente por meio da utilização de materiais lamelares em matrizes poliméricas ou em nanocompósitos extrudados, constitui uma estratégia promissora para o desenvolvimento da próxima geração de fertilizantes inteligentes. A combinação entre maior eficiência no uso de nutrientes, redução das perdas ambientais e possibilidade de adaptação aos processos industriais existentes evidencia o elevado potencial dessas tecnologias para contribuir com uma agricultura mais sustentável, produtiva e alinhada às demandas futuras por segurança alimentar e uso racional dos recursos naturais.

4. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BERNARDO, M. P.; GUIMARÃES, G. G. F.; MAJARON, V. F.; RIBEIRO, C. Controlled release of phosphate from layered double hydroxide structures: dynamics in soil and application as smart fertilizer. *Sustainable Chemistry & Engineering*, v. 6, p. 5152–5161, 2018.

BERNARDO, M. P.; MOREIRA, F. K. V.; COLNAGO, L. A.; RIBEIRO, C. Physico-chemical assessment of [Mg-Al-PO₄]-LDHs obtained by structural reconstruction in high concentration of phosphate. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 497, p. 53–62, 2016.

BORTOLETTO-SANTOS, R. Estudo do comportamento difusional de nutrientes em filmes de revestimento poliméricos: compreensão de processos de liberação controlada de fertilizantes. Tese (Doutorado) — *Universidade de São Paulo, Instituto de Química de São Carlos*, 2019.

BORTOLETTO-SANTOS, R.; PLOTEGHER, F.; MAJARON, V.F.; da SILVA, M.G.; POLITO, W.L.; RIBERIO, C. Polyurethane nanocomposites can increase the release control in granulated fertilizers by controlling nutrient diffusion. *Applied Clay Science*, v. 199, 2020.

BORTOLIN, A.; AOUADA, F. A.; MATTOSO, L. H. C.; RIBEIRO, C. Nanocomposite PAAm/methyl cellulose/montmorillonite hydrogel: evidence of synergistic effects for the slow release of fertilizers. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 61, p. 7431–7439, 2013.

BRASIL. Plano Nacional de Fertilizantes 2050. *Conselho Nacional de Fertilizantes e Nutrição de Plantas*, Brasília, DF: Presidência da República, 2022. Disponível em:

<https://www.gov.br/planalto/pt-br/acompanhe-o-planalto/noticias/2022/03/plano-nacional-de-fertilizantes-2050>. Acesso em: 30 jun. 2026.

CHEN, L.; XIE, Z.; ZHUANG, X.; CHEN, X.; JING, X. Controlled release of urea encapsulated by starch-g-poly(L-lactide). *Carbohydrate Polymers*, v. 72, p. 342–348, 2008.

COELHO, A. C. V.; SANTOS, P. S.; SANTOS, H. S. Argilas quimicamente modificadas – uma revisão. *Química Nova*, v. 30, n. 5, p. 1282-1294, 2007.

CUNHA, V. R. R.; FERREIRA, A. M. C.; CONSTANTINO, V. R. L. Hidróxidos duplos lamelares: nanopartículas inorgânicas para armazenamento e liberação de espécies de interesse biológico e terapêutico. *Química Nova*, v. 33, n. 1, p. 159-171, 2010.

EVANS, D. G.; SLADE, R. C. T. Structural aspects of layered double hydroxides. *Structure and Bonding*, v. 119, p. 1-87, 2006.

PEREIRA, E.; NOGUEIRA, A. R.; CRUZ, C.; GUIMARÃES, G.; FOSCHINI, M.; BERNARDI, A.; RIBEIRO, C. Controlled Urea Release Employing Nanocomposites Increases the Efficiency of Nitrogen Use by Forage. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, v. 5, 2017.

GOH, K. H.; LIM, T-T.; DONG, Z. Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: a review. *Water Research*, v. 42, n. 6-7, p. 1343-1368, 2008.

HOSNI, K.; SRASRA, E. Evaluation of phosphate removal water by calcined-LDH synthesizes from the dolomite. *Colloid Journal*, v. 72, p. 423-431, 2010.

JIA, C.; ZHANG, M.; LU, P. Preparation and characterization of polyurethane-/ HDL nanocomposite- coated urea as controlled-release fertilizer. *Polymer-Plastics Technology and Materials*, v. 59, p. 1-10, 2020.

PAIVA, L.; MORALES, A.; VALENZUELA-DÍAZ, F. Organophilic clays: Characteristics, preparation methods, intercalation compounds and characterization techniques. *Cerâmica*. v. 54, p. 213-226, 2008.

PEREIRA, E. Estudo do processo de liberação lenta de fertilizantes a partir de nanocompósitos de matriz ureia. Tese (Doutorado) — *Universidade Federal de São Carlos, Departamento de Química*, 2014.

PEREIRA, E. I.; MINUSSI, F. B.; CRUZ, C. C. T.; BERNARDI, A. C. C.; RIBEIRO, C. Urea–montmorillonite-extruded nanocomposites: a novel slow-release material. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 60, p. 5267–5272, 2012.

RIBEIRO, C.; CARMO, M. Why nonconventional materials are answers for sustainable agriculture. *MRS Energy & Sustainability: A Review Journal*, v. 6, p. 1-15, 2019.

RIBEIRO, D. Processo de Haber-Bosch. *Revista de Ciência Elementar*, v. 1, n. 1, p. 31, 2012.

MAJARON, V. F.; VELLANI, C. L.; JUNIOR, A. A. F. M.; SOARES, S. M.; PUTTI, F. F.; DE MELLO INNOCENTINI, M. D.; BERNARDI, A. C. C.; POLITO, W. L.; RIBEIRO, C.; BORTOLETTO-SANTOS, R. Role of Nanocomposite Structure in Polyurethane Coatings for

Slow-Release Fertilizers: A Case Study with *Brachiaria brizantha*. *ACS Agricultural Science & Technology*, v. 5, p. 2082-2089, 2025.

MANZATTO, C. V.; FREITAS JUNIOR, E. de; PERES, J. R. R. (Ed.). Uso agrícola dos solos brasileiros. Rio de Janeiro: Embrapa Solos. cap. 6, p. 61-77, 2002.

TEIXEIRA-NETO, E.; TEIXEIRA-NETO, A. A. Modificação química de argilas: desafios científicos e tecnológicos para obtenção de novos produtos com maior valor agregado. *Química Nova*, v. 32, n. 3, p 809-817, 2009.

UNITED NATIONS. The World's Cities in 2025 – Data Booklet. (UN DESA/POP/2025/TR/NO. 14). Copyright © 2025 by *United Nations*, made available under a Creative Commons license CC BY 3.0, 2025.