



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO**

Instituto de Química

Departamento de Química Orgânica

**GLÁUCIA WANZELLER MARTINS**

**RIO DE JANEIRO**

**Março de 2013**

Gláucia Wanzeller Martins

**METODOLOGIAS PARA PRODUÇÃO DE FERTILIZANTE DE  
LIBERAÇÃO LENTA POR RETICULAÇÃO DE ALGINATO DE SÓDIO  
COM CLORETO DE CÁLCIO**

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de bacharel em Química.

Orientador: Prof. Ph.D. Regina Sandra Veiga Nascimento

Co-Orientador: Prof. MSc. Leonardo dos Santos Cescon

Rio de Janeiro

Março de 2013

## Ficha catalográfica

Martins, Gláucia Wanzeller

M379m Metodologias para produção de fertilizante de liberação lenta porreticulação de alginato de sódio com cloreto de cálcio Gláucia Wanzeller Martins. -- Rio de Janeiro: UFRJ, Instituto de Química, 2013. 75 p. : il. ; 30 cm.

Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química. Departamento de Química Orgânica, 2013.

Orientador: Prof. Dr. Regina Sandra Veiga Nascimento.

Co-Orientador: Prof. MSc. Leonardo dos Santos Cescon.

1. Materiais nanoestruturados 2. Fertilizantes. 3. Revestimento polimérico 4. Alginato de sódio 5. cloreto de cálcio I. Regina Sandra Veiga Nascimento. II. Leonardo dos Santos Cescon. III Universidade Federal do Rio de Janeiro. Instituto de Química. IV. Título.

CDD: 545.1

## AGRADECIMENTOS

Toda honra e glórias eu dou a Deus por ter me dado a vida e com ela a força para os desafios do qual se inclui essa monografia.

Agradeço a colaboração direta e indireta de algumas pessoas para a realização desse projeto, aqui manifesto minha gratidão:

À professora Regina Sandra pela orientação desde os meus primeiros passos na Iniciação Científica durante quatro anos de graduação, por sua dedicação, ajuda e incentivo.

Ao Leonardo pela dedicação, pelo acompanhamento na jornada dos experimentos, pelo ensino e principalmente pela amizade.

À Flaviana pela ajuda nos experimentos e boa vontade. Cristiane pelas análises de Raio X nas minhas amostras e por vez de urgência e com muita presteza foi solícita.

Aos meus amigos de graduação em que juntos enfrentamos os desafios dos cinco anos de formação e vencemos, são eles: Lívia Gonçalves, Susana Sangenis, Danielly Mariano, Rafaela Thereza, Eduardo Coelho, Rafael Mendes e Marcus Vinícius Romualdo.

À Leonice pela compreensão e permissão na liberação do trabalho para a realização dos experimentos desse projeto. Ao Jônatas pelas discussões em química e por muitas vezes contribuir no desenvolvimento dos experimentos.

Ao Fagner por inúmeras vezes me incentivar nessa jornada e consolar pelos obstáculos ao final da graduação.

A “tia Sônia” que já no primeiro contato com a universidade me ajudou muito com sua simpatia e boa vontade.

Aos funcionários do Polo de Xistoquímica, em especial a Luciane e o Paulo Rangel que me ajudaram diretamente com o desenvolvimento desse trabalho.

Ao departamento de Engenharia Metalúrgica e de materiais da COPPE/UFRJ pelas análises de MEV e à Embrapa Solos pela granulação dos materiais.

A toda a minha família por acreditar em mim e torcer em todo o tempo a meu favor.

Ao meu irmão Thiago que me ensinou com atitudes que momentos da vida aparentemente sem esperança se vive com fé; à minha prima Raquel e meu sobrinho Kauã que muito me alegraram nos momentos de tensão no desenvolvimento dessa monografia. E a minha cunhada Juliana por vezes com dedicação me ajudar no projeto.

Em especial agradeço ao meu pai Jorge Martins e minha mãe Maria das Graças W. Martins por verem além das circunstâncias e me ensinarem a “avançar” sempre.

*“Para que todos vejam e saibam, considerem e juntamente entendam que a mão do Senhor fez isso.”*

Isaías 41:20.

## RESUMO

Martins, Gláucia Wanzeller. METODOLOGIAS PARA PRODUÇÃO DE FERTILIZANTE DE LIBERAÇÃO LENTA POR RETICULAÇÃO DE ALGINATO DE SÓDIO COM CLORETO DE CÁLCIO. Rio de Janeiro, 2013. Projeto final de curso (Bacharel em Química). Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro.

Altas doses de fertilizantes devem ser adicionadas no solo para compensar as perdas por lixiviação, volatilização da amônia e desnitrificação em caso de fertilizantes nitrogenados. Essas perdas são responsáveis pela contaminação dos cursos d'água e os que sofrem volatilização e desnitrificação produzindo NO<sub>x</sub> contaminam a atmosfera e agravam o efeito estufa. Uma maneira de reduzir os desperdícios de nutrientes no solo é o emprego de fertilizantes de liberação lenta, esses materiais são sistemas que disponibilizam os nutrientes no solo de forma gradual de acordo com a necessidade do cultivo. A principal forma de fertilizantes de liberação lenta descrita nas literaturas é por encapsulamento de nutrientes, solúveis em água, por revestimento polimérico com polímeros hidrofóbicos que controlam a entrada da água nos grãos e a solubilização dos nutrientes carreando-os para o solo. Outro método de se produzir tais fertilizantes é introduzindo esses nutrientes em argilas, conforme pode ser verificado nas argilas esmectitas que apresentam como estrutura a forma lâminas e entre essas lâminas existe um espaçamento basal que varia dependendo do cátion situado entre elas e do seu grau de hidratação. Esse trabalho tem por objetivo avaliar: o efeito da troca catiônica de Na<sup>+</sup> para Ca<sup>+2</sup> na capacidade de adsorção e retenção de uréia pela montmorillonita; a melhor metodologia de produção de grãos de argila/uréia/alginato de sódio e o efeito de reticulação do alginato com soluções de cloreto de cálcio em diferentes concentrações. Os resultados mostram que os materiais nanoestruturados de adsorções de uréia em argila sódica, reduziram mais a liberação de nitrogênio em meio aquoso em comparação aos fertilizantes de argila cálcica, e os fertilizantes de argila sódica com revestimentos poliméricos reduziram ainda mais a cinética de liberação de nitrogênio não apresentando diferenças significativas no revestimento pelo efeito da reticulação do alginato com diferentes concentrações de cloreto de cálcio. O bom resultado atingido para os fertilizantes de argila sódica consiste em seus revestimentos apresentarem uniformidade e compactação se mostrando um sistema de fertilizante de liberação lenta.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

	Pág
Figura 3.1: Esquema de cadeias de produção de fertilizantes	20
Figura 3.2: Rota dos principais fertilizantes nitrogenados (Fonte: <a href="http://www.fertipar.com.br">http://www.fertipar.com.br</a> )	21
Figura 3.3: Esquema ilustrativo da representação estrutural dos silicatos lamelares montmorilonita (adaptado de BRAGANÇA, 2008).	26
Figura 3.4: Estrutura geral da montmorilonita mais próxima com a distância interplanar basal. (Adaptado de DANA, 1981).	27
Figura 3.5: Representação da hidratação da montmorilonita cálcica e da montmorilonita sódica (SILVA; FERREIRA, 2008)	29
Figura 3.6: Coordenação de amidas com o cátion interlamelar (THENG, 1974)	30
Figura 3.7: Mecanismo de liberação por difusão/dissolução polimérica. (Figura adaptado de Kanistoet al, 2011)	32
Figura 3.8: Esquemas de funcionamento para o recobrimento partículas em leito fluidizado em sistema Wurster (TEUNOU e PONCELET, 2002)	36
Figura 3.9: Algas pardas e o alginato de sódio em sua estrutura (DAVIS et al.,2003)	37
Figura 3.10: Estrutura do alginato de sódio (OLIVEIRA, 2009)	37
Figura 3.11: Modelo “eggbox” proposto para o alginato reticulado com íon cálcio (ALMUSA; ABU; BADWAN, 1999)	38
Figura 4.1: Placa metálica	44
Figura 4.2: Granulador de prato rotativo	45
Figura 4.3: Exibe a extrusora (i) e a prensa utilizada (ii)	46
Figura 4.4: Espectrofotômetro Bioespectro utilizado (SILVA, 2010)	48
Figura 5.1: Figura 5.1 Difratoograma de raios X da Cloisite sódica pura e seca	50
Figura 5.2: Difratoograma de raios X da argila cálcica comparada com a argila sódica	52

Figura 5.3: Micrografia dos pós de argila sódica na coluna da esquerda (A, A') e argila cálcica na coluna direita (B, B'), com ampliação de 5,000X e barra de escala de 5µm	53
Figura 5.4: Figura 5.4: Isotermas de adsorção de uréia em argila sódica e argila cálcica	54
Figura 5.5: Difratoogramas de raios X da cloisite sódica em diferentes concentrações de adsorções de uréia	55
Figura 5.6: Difratoogramas de raios X da cloisite cálcica em diferentes concentrações de adsorções de uréia	55
Figura 5.7: Micrografia com ampliação de 1000X e barra de escala de 10µm: pós de argila sódica e uréia (A) e argila cálcica e uréia (B), ampliação de 5000X e barra de escala de 5µm: pós de argila sódica e uréia(A1) argila cálcica e uréia(B1), ampliação de 10.000X e barra de escala de 1 µm: pós de argila sódica e uréia(A2) argila cálcica e uréia (B2)	58
Figura 5.8: Micrografia com ampliação de 100X e barra de escala de 100µm: grãos de argila sódica e uréia (A) e argila cálcica e uréia (B), ampliação de 300X e barra de escala de 50 µm: grãos de argila sódica e uréia(A1) argila cálcica e uréia(B1), ampliação de 1000X e barra de escala de 10 µm: grãos de argila sódica e uréia(A2) argila cálcica e uréia (B2)	59
Figura 5.9: Micrografia com ampliação de 100X e barra de escala de 100µm: grãos de argila sódica e uréia (A) e grãos de argila cálcica e uréia (B), grãos de argila sódica com uréia e alginato(A1), e grãos de argila cálcica com uréia e alginato(B1)	60
Figura 5.10: Micrografias com ampliação de 300X e barra de escala de 50 µm: grãos de argila sódica e uréia (A2) e grãos de argila cálcica e uréia (B2) grãos de argila sódica com uréia e alginato (A3), e grãos de argila cálcica com uréia e alginato(B3)	61
Figura 5.11: Micrografias com ampliação de 1000X e barra de escala de 10µm: grãos de argila sódica e uréia (A4) e grãos de argila cálcica e uréia (B4) grãos de argila sódica com uréia e alginato(A5), e grãos de argila cálcica com uréia e alginato(B5)	62
Figura 5.12: Curva de calibração para uréia em método colorimétrico	63
Figura 5.13: Gráfico de liberação de uréia em água para grãos de argila cálcica e sódica intercalada com uréia	64
Figura 5.14: Curva de cinética de liberação de uréia em água para grãos de argila sódica e argila cálcica intercalados com uréia e alginato de sódio	64
Figura 5.15: Micrografia dos grãos de argila sódica/ uréia/alginato de sódio/cloreto de sódio:1% (A),5%(A1) e 10%(A2), com ampliação de 300X e barra de escala de 50µm	66
Figura 5.16: Micrografia dos grãos de argila sódica/ uréia/alginato de sódio/cloreto de sódio:1% (A),5%(A1) e 10%(A2), com ampliação de 1000X e barra de escala de 10µm	67

Figura 5.17: Micrografia da secção transversal dos grãos de argila sódica/ uréia/alginato de sódio/cloreto de sódio 1% (A), 5% (A1) e 10% (A2) com ampliação de 5000X e barra de escala de 5µm

67

Figura 5.18: Micrografia da secção transversal dos grãos de argila sódica/ uréia/alginato de sódio/cloreto de sódio 1% (A), 5% (A1) e 10% (A2) com ampliação de 300X e barra de escala de 50µm

68

Figura 5.19: Curva de cinética de liberação de uréia em água para grãos de argila sódica com uréia, alginato de sódio e cloreto de cálcio

69

## LISTA DE TABELAS

	Pág
Tabela 3.1: Características químicas dos principais fertilizantes nitrogenados comercializados no Brasil (Fonte: <a href="http://www.fertipar.com.br">http://www.fertipar.com.br</a> )	22
Tabela 4.1: Materiais utilizados neste projeto	39
Tabela 5.1: Composição química da argila Cloisite por FRX	49
Tabela 5.2: Composição química por FRX da argila pura (sódica) e da argila submetida à troca catiônica por cálcio	51

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CHN – Análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio

CTC – Capacidade de troca catiônica

DAP – Fosfato de diamônio

DRX – Difração de raio X

FRX – Fluorescência de raio X

MAP – Fosfato de monoamônio

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

Tg – Temperatura de transição vítrea

## SUMÁRIO

	Pág
<b>1 INTRODUÇÃO</b>	15
<b>2 OBJETIVO</b>	18
<b>3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	19
3.1 Fertilizantes	19
3.1.2 Fertilizantes nitrogenados	21
<b>3.2 Impactos ambientais causados pela perda de nitrogênio</b>	23
3.2.1 Métodos para minimização das perdas de fertilizantes nitrogenados	24
<b>3.3 Argila</b>	25
3.3.1 Argila esmectítica	26
3.3.2 Troca catiônica em montmorilonita	27
3.3.3 Adsorções de moléculas orgânicas em montmorilonita	29
<b>3.4 Revestimento polimérico</b>	30
3.4.1 Propriedades poliméricas importantes no mecanismo de liberação de nutrientes	32
3.4.2 Técnicas utilizadas para encapsulamentos poliméricos	33
3.4.2.1 Técnica de recobrimento por imersão	34
3.4.2.2 Técnica de recobrimento em leito fluidizado	35
<b>3.5 Alginato de sódio</b>	36
3.5.1 Reticulação de alginato de sódio com cálcio	38
<b>4 MATERIAIS E MÉTODOS</b>	39
<b>4.1 Materiais</b>	39
<b>4.2 Caracterização da argila</b>	40
4.2.1 Fluorescência de raios X (FRX)	40
4.2.2 Difração de raios X.	40
4.2.3 Capacidade de troca catiônica (CTC)	41
<b>4.3 Troca catiônica de sódio para cálcio na argila</b>	41

4.3.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	42
<b>4.4 Isotermas de adsorção de uréia em bentonita</b>	42
4.4.1 Análise elementar de CHN	43
<b>4.5 Preparação de grãos de argila/uréia</b>	43
4.5.1 Placas perfuradas	44
4.5.2 Granulador de prato rotativo	44
4.5.3 Extrusão	45
<b>4.6 Preparação de grãos argila/uréia/alginato de sódio</b>	46
<b>4.7 Reticulação do alginato por imersão</b>	46
<b>4.8 Liberação de uréia em água</b>	47
4.8.1 Determinação da concentração de uréia em solução	47
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>	49
5.1 Caracterização da argila	49
5.1.1 Fluorescência de raios X	49
5.1.2 Difração de raios X	49
5.1.3 Capacidade de troca catiônica	50
<b>5.2 Troca catiônica de sódio para cálcio</b>	51
5.2.1 Composição química por FRX	51
5.2.2 Difração de raios X	51
5.2.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	52
<b>5.3 Isotermas de adsorção de uréia em bentonita</b>	53
5.3.1 Difração de raios X	54
<b>5.4 Preparação de grãos de argila/uréia e argila/uréia/alginato de sódio</b>	55
5.4.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	56
5.4.2 Liberação de uréia em água	62
<b>5.5 Reticulação do alginato por imersão</b>	65
5.5.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	65
5.5.2 Liberação de uréia	68
<b>6 CONSIDERAÇÕES E CONCLUSÕES</b>	70





## 1 INTRODUÇÃO

Com o crescimento da população mundial nas últimas décadas, houve um grande aumento no consumo de alimentos, provocando a necessidade de maior produção agrícola, consequentemente um consumo maior de fertilizantes.

A agricultura, sendo uma vocação natural do Brasil, favorecida por grandes dimensões territoriais, condições climáticas variáveis e solos diversificados, mostram características favoráveis ao plantio e resposta direta da necessidade de produção de fertilizantes.

Os fertilizantes apresentam o importante papel de fornecer ao solo os elementos essenciais para o crescimento da planta, uma vez que o solo por desgastes naturais como erosão e lixiviação pode apresentar deficiências em sais minerais, sendo como principais nitrogênio, fósforo e potássio.

O uso de fertilizantes no solo apresenta uma grande preocupação no setor sócio econômico – ambiental, uma vez que os fertilizantes devem ser aplicados no solo com quantidade cerca de sete vezes mais que a necessidade de consumo das plantas, devido as principais perdas ambientais (WU; LIU, 2008) que são por: lixiviação, devido as precipitações das águas, uma vez que os fertilizantes são compostos muito solúveis em água eles se dissolvem antes que os nutrientes em sua composição permeabilizem no solo e possam nutrir as plantas por volatilização, em caso de fertilizantes nitrogenados, havendo volatilização da amônia e desnitrificação produzindo óxido de nitrogênio (NOx), sendo esses óxidos responsáveis pelo agravamento do efeito estufa (CANTARELA; MARCELINO; 2008). Outra notável perda é por erosão devido à ação dos ventos e por enxurradas, em que partículas de solo em suspensão e nutrientes necessários para o crescimento das plantas são transportados pela ação das águas que não foram retidas ou infiltradas no solo. Esses nutrientes perdidos provocam a contaminação de rios, solos e da atmosfera (NI; LIU; LU, 2009).

Além da contaminação ambiental, o uso excessivo de fertilizantes provoca problemas econômicos consideráveis, uma vez que a demanda interna do País em fertilizantes cresceu de 6,6 milhões de toneladas em 2000 para cerca de 10,1 milhões de toneladas em 2010 (IPNIa). Esse crescimento não só culmina no aumento do consumo de fertilizantes, mas também no custo de mão de obras e de maquinarias para a aplicação dos mesmos nos solos.

Historicamente verifica-se a presença do Estado na implantação de uma infraestrutura industrial nacional de fertilizantes que se deu nas décadas de 70 e 80, com o objetivo de reduzir as dependências de países externos na compra de fertilizantes, porém somente na década de 90 é que essas indústrias, sob a direção de iniciativas privadas, se tornaram mais

competitivas ao mercado externo. Contudo, as importações de fertilizantes ainda em tempos atuais representam cerca de 70% do consumo interno total no país (FERREIRA NETO; FERRAZ, 2002), demonstrando que o Brasil ainda é dependente das indústrias externas produtoras de fertilizantes.

O desafio para a solução do cenário crítico apresentado consiste no aumento da produção substancial interna de fertilizantes de forma a acabar ou diminuir consideravelmente sua dependência externa na compra de fertilizantes e na redução de desperdícios desses nutrientes na agricultura.

Uma forma de minimizar os impactos ambientais relacionados ao uso excessivo de fertilizantes pode ser empregando os chamados fertilizantes de liberação lenta. Esses materiais são sistemas que disponibilizam os nutrientes no solo de forma gradativa de acordo com as necessidades do cultivo (LIU; WANG; QIN; JIN, 2008). Dessa forma os fertilizantes de liberação lenta apresentam grandes vantagens em consideração aos fertilizantes convencionais, onde eles reduzem as perdas excessivas de nutrientes no solo reduzindo assim a poluição ambiental.

Uma das principais maneiras encontrada na literatura para preparar sistemas fertilizantes de liberação lenta é através de revestimento do fertilizante, que em geral são altamente solúveis em água, por membrana polimérica semi-hidrofóbica de forma a dificultar a entrada da água no revestimento semipermeável e promover a difusão dos nutrientes através desses revestimentos para o solo (TOMASZEWSKA; JAROSIEWICZ, 2006). A redução da taxa de liberação dos nutrientes está relacionada às propriedades das membranas formadas, como hidrofobicidade, compactação e homogeneidade na formação dessas membranas.

A formação dos revestimentos pode ser aplicada em diversas técnicas como, aplicação direta onde há o encapsulamento direto do grão de fertilizante por membrana polimérica semi-permeável e uma posterior secagem desses grãos. Inversão de fase, que consiste em sintetizar membranas poliméricas imergindo os grãos de fertilizantes na solução de polímero desejado e posteriormente imergindo esses grãos em uma solução de não solvente onde ocorrerá a precipitação da membrana (ALBRECHT; LUTZOW; WEIGEL; GROTH, SCHOSSIG; LENDLEIN, 2006). Revestimento polimérico por imersão, que consiste em imergir os grãos de fertilizante com o polímero em uma solução de agente reticulante, onde por meio do processo de reticulação do polímero os grãos serão inteiramente recobertos por uma membrana. Essa técnica apresenta uma grande vantagem em relação as já mencionadas que é o revestimento homogêneo e sem falhas da membrana polimérica.

Aplicação em leito fluidizado, onde os grãos de fertilizantes são mantidos em suspensão por um fluxo de ar e estes serão revestidos por soluções poliméricas por meio de spray e simultaneamente secados (TOMASZEWSKA; JAROSIEWICZ, 2006). Esta última em especial permite a obtenção de filmes uniformes e com espessura controlada o que demonstra sua vantagem em relação às outras técnicas.

Outro método alternativo de se produzir fertilizantes de liberação lenta é introduzindo esses nutrientes em materiais nanoestruturados como as argilas, conforme pode ser verificado nas zeólitas e argilas esmectitas que apresentam como estrutura a forma de placas ou lâminas e entre essas lâminas existe um espaçamento basal que varia dependendo do cátion situado entre essas lâminas e do grau de hidratação do cátion (MORELLI, 2009). A inserção de moléculas orgânicas nesses espaçamentos faz com que ocorra expansão entre esses planos da argila esmectítica estando assim diretamente influenciada pela natureza desse cátion interlamelar que pode ser trocado em solução por outros cátions inorgânicos ou orgânicos mudando a natureza da argila de hidrofílica para hidrofóbica (KOZAKI; SAWAGUCHI; FUJISHIMA; SATO, 2010).

Devido a essa propriedade essas argilas são utilizadas em inúmeras aplicações como para catalisadores, adsorventes, agentes descorantes, clarificantes de óleos e gorduras e agentes de filtração (SILVA; FERREIRA, 2008).

O presente trabalho se destina a produzir e posteriormente avaliaros materiais nanoestruturados através da adsorção de uréia em argilas bentonitas sendo esta o mineral mais abundante que tem a montmorilonita como principal argilomineral (CZIMEROVA; JANCKOVIC; BUJDAK, 2004).

A uréia foi o fertilizante escolhido para o desenvolvimento desse trabalho por que apresenta em sua composição a maior quantidade de nitrogênio em relação aos outros compostos nitrogenados, sendo este teor de 45% (MAPA, 2007).

O material nanoestruturado, montmorilonita, foi recoberto por uma solução polimérica de alginato de sódio reticulado com cloreto de cálcio pela técnica de imersão, com o propósito de formar membranas poliméricas uniformes com o objetivo de controlar a entrada e a saída da água dificultando assim a solubilização da uréia e com isso poder obter uma liberação mais lenta dos nutrientes que compõem o fertilizante para o solo.

O alginato de sódio é um polímero de natureza hidrofílica muito utilizado para conservação de alimentos e de farmacos, através da reticulação do polímero com cloreto de cálcio será obtido o alginato de cálcio que é insolúvel em água que o torna uma opção promissora para a fabricação de revestimentos poliméricos.

## 2 OBJETIVOS

Este trabalho tem por objetivo preparar grãos de fertilizante nitrogenado de liberação lenta através da:

- Avaliação do efeito da troca catiônica de  $\text{Na}^+$  para  $\text{Ca}^{+2}$  na capacidade de adsorção e retenção de uréia pela montmorillonita. Avaliação da melhor metodologia de produção de grãos de argila/uréia/alginato de sódio.
- Avaliação do efeito de reticulação do alginato com soluções de cloreto de cálcio em diferentes concentrações.
- Avaliação cinética de liberação de nitrogênio para avaliar o teor de nitrogênio liberado para o ambiente externo dos fertilizantes encapsulados de forma a comparar a eficiência das técnicas de revestimento e das diferentes concentrações do agente reticulante.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Fertilizantes

Os fertilizantes podem ser definidos como suplementos responsáveis pela reposição dos elementos retirados do solo após fenômenos naturais como lixiviação e erosão do solo e a colheita, ajudando no crescimento das plantas com a finalidade de conservar ou ampliar o seu potencial produtivo.

Fertilizantes que também são chamados de adubos podem ser de origem mineral, orgânica, natural ou sintética e fornecedores de um ou mais nutrientes para as plantas.

Esses nutrientes podem ser classificados como macronutrientes e micronutrientes, onde se subdividem em macronutrientes: carbono, hidrogênio, oxigênio, nitrogênio, fósforo, potássio, cálcio, magnésio e enxofre; micronutrientes: boro, cloro, cobre, ferro, manganês, molibdênio, zinco, sódio, silício e cobalto (FERNANDES; DIAS, 2006)

O desenvolvimento das plantas depende da presença de cada um desses nutrientes mesmo os que são necessários em mínimas quantidades. O maior prejuízo causado no solo é devido às perdas de nitrogênio (N), fósforo (P) e potássio (K), justificando a composição básica dos fertilizantes que é NPK, em que o percentual de nitrogênio é na forma de N elementar, o teor de fósforo é na forma de pentóxido de fósforo,  $P_2O_5$ , e o potássio na forma de óxido de potássio,  $K_2O$ .

O nitrogênio é o elemento primordial no crescimento das plantas. O fósforo é responsável pelos processos vitais das plantas, devido ao armazenamento e utilização de energia ele promove o crescimento das raízes e a melhora da qualidade dos grãos e também acelera o amadurecimento dos frutos. O potássio é responsável pelo equilíbrio das cargas no interior das células vegetais, fator importante para o controle da hidratação e das doenças das plantas (FERNANDES; DIAS, 2006).

A aplicação dos nutrientes no solo não é direta, tendo em vista que os solos brasileiros são de natureza acentuadamente ácida prejudicando a absorção dos nutrientes pelas plantas, sendo assim, este deve ser previamente tratado com a adição de calcário moído em que promoverá a sua necessária neutralização para uma posterior aplicação dos adubos aumentando a fertilidade do solo (FERNANDES; DIAS, 2006).

Os fertilizantes têm como matéria prima os produtos oriundos da petroquímica e da mineração, como pode ser observado na figura abaixo.

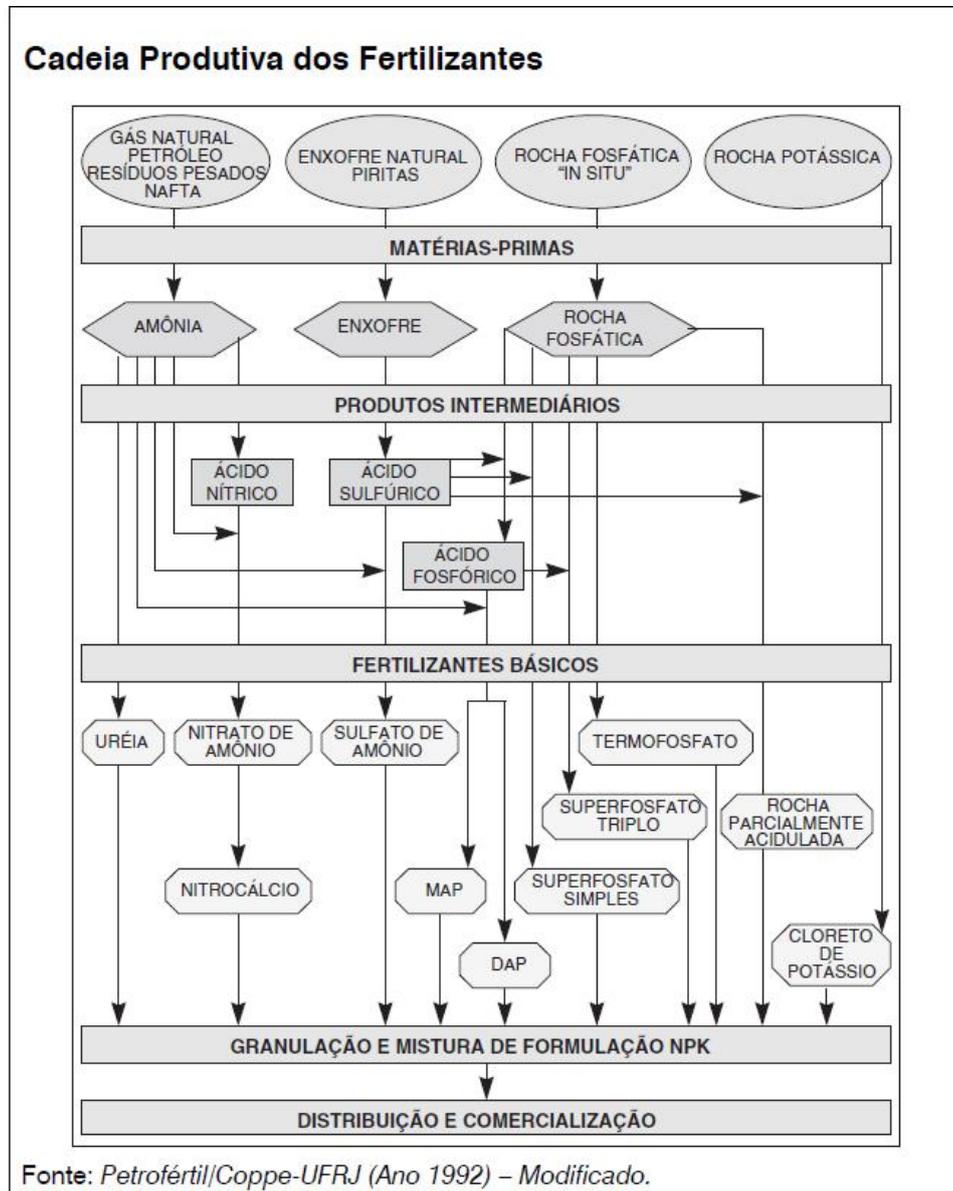


Figura 3.1 Esquema de cadeias de produção de fertilizantes (Fonte: Petrofertil/Coppe-UFRJ, 1992).

A figura 3.1 reproduz esquematicamente toda a cadeia de produção de fertilizantes minerais mostrando desde a extração da matéria-prima até a formulação de produtos industriais para aplicação direta na agricultura.

As primeiras fábricas de produção de fertilizantes no país surgiram com o processo de industrialização em 1940, essas unidades foram instaladas próximas às regiões marítimas em São Paulo (SP) e Rio Grande (RS). No Brasil a principal produtora de matérias-primas é a

Fosfertil que incorporou a antiga Ultrafertil, que atua nas rotas de fosfatos e nitrogenados (FERNANDES; DIAS, 2006).

A produção interna de fertilizantes reduziu consideravelmente o custo dos alimentos, uma vez que aumentou a produtividade agrícola devido à diminuição do valor desses nutrientes não sendo o seu consumo proveniente de total importação.

### 3.1.1 Fertilizantes nitrogenados

Esse tipo de fertilizante tem a classificação mineral, onde seu nutriente é obtido por processo físico, químico ou físico-químico liberando para as plantas o nitrogênio elementar. Os fertilizantes nitrogenados são assim chamados por terem em sua composição o Nitrogênio como nutriente principal. A amônia ( $\text{NH}_3$ ) é a principal matéria prima para a produção de todos os fertilizantes nitrogenados sintéticos, como pode ser observado na figura 3.2.

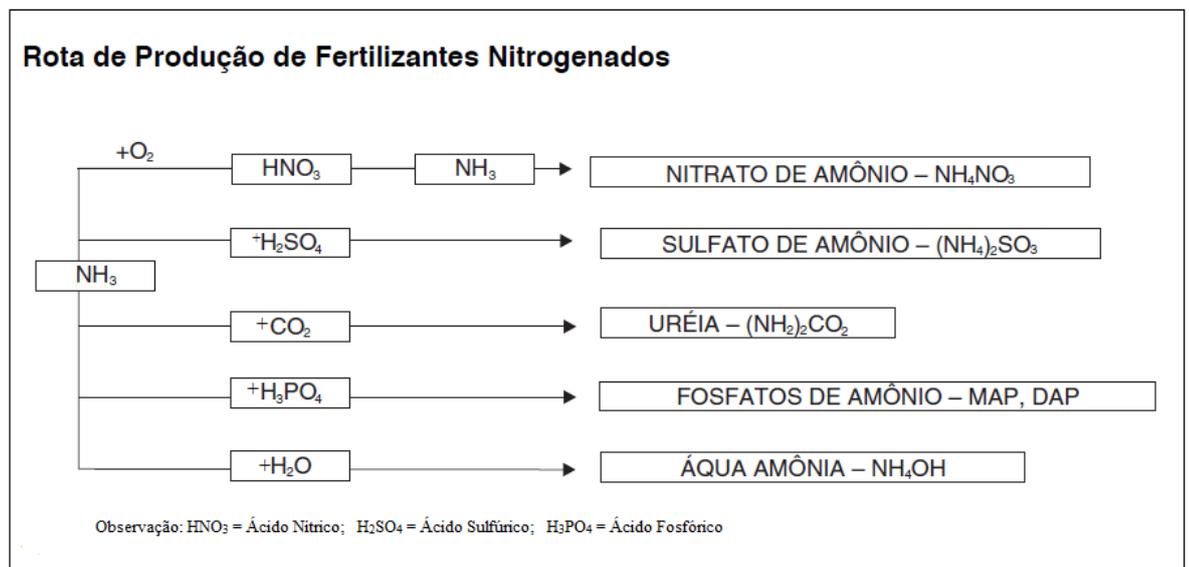


Figura 3.2. Rota dos principais fertilizantes nitrogenados (Fonte: <http://www.fertipar.com.br>)

O nitrogênio é considerado o elemento essencial para as plantas, pois está presente nas composições das mais importantes biomoléculas como ATP, NADH, NADPH, clorofila, proteínas e inúmeras enzimas. Devido a sua alta mobilidade no solo o nitrogênio tem sido alvo de estudos com o objetivo de melhorar a sua absorção e sua metabolização no interior da planta (BREDEMEIER; MUNDSTOCK, 2000). A sua atividade está relacionada ao seu grau de utilização pela planta em relação à quantidade de nitrogênio adicionado no solo. O nitrogênio é absorvido pelas plantas na forma amoniacal ( $\text{NH}_4^+$ ) e nítrica ( $\text{NO}_3^-$ ), o amônio no solo é transformado em nitrato, devido à aeração através do processo de nitrificação, que é a

principal forma de nitrogênio presente no solo e é absorvida pelas plantas (BREDEMEIER; MUNDSTOCK, 2000).

#### Características de adubos nitrogenados

- Altamente solúveis.
- Não deixam resíduos para a próxima safra.
- Aumentam a acidez, devido ao processo de nitrificação.
- Índice de salinidade relativamente alto.
- Não apresenta macronutrientes secundários em sua fórmula (exceto o Sulfato de Amônia).

A uréia, fertilizante utilizado nesse projeto, é o principal adubo nitrogenado, se destacando em relação aos outros por ter em sua composição cerca de 45% de teor de nitrogênio, perdendo somente para a amônia anidra, pode ser obtida pela reação de amônia e gás carbônico sob alta pressão; ela absorve com facilidade a umidade do ar sendo altamente higroscópica.

Existem outros fertilizantes nitrogenados, dentre eles: Sulfato de Amônio -  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  apresenta 21% de nitrogênio (N) e 23% de enxofre (S), é cristalizado e pouco higroscópico; Nitrato de sódio, conhecido por Salitre de Chile –  $\text{NaNO}_3$  apresenta 16% de nitrogênio solúvel em água.

De forma comparativa para uma melhor análise dos principais fertilizantes nitrogenados, vê-se a tabela 3.1 abaixo, onde mostra o percentual de nitrogênio mínimo apresentado pelos principais fertilizantes nitrogenados (MAPA, Instrução normativa nº 5 de 23 de Fevereiro de 2007, anexo II).

#### Características Químicas dos Principais Fertilizantes nitrogenados Comercializados no Brasil

<b>Matéria - Prima</b>	<b>% N Total</b>	<b>% N-NO<sub>3</sub></b>	<b>% N-NH<sub>4</sub></b>	<b>% N-ORG</b>	<b>% S</b>
Amônia Anidra	82			82	
Uréia	45				45
Sulfato de Amônio	20			20	
Nitrato de Amônio	34	16	16		
MAP	9			9	
DAP	17			17	

Tabela 3.1 Características químicas dos principais fertilizantes nitrogenados comercializados no Brasil (Fonte: <http://www.fertipar.com.br>)

### 3.2 Impactos ambientais causados pela perda de nitrogênio

O nitrogênio adicionado no solo por meio de fertilizantes sofre muitas reações que dependem de variáveis como: temperatura, pH, umidade, presença de matéria orgânica e presença de microorganismos.

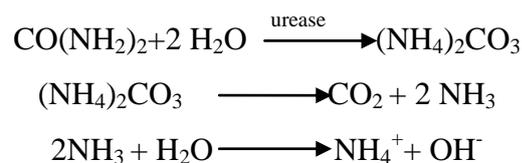
A forma em que o nitrogênio está presente no solo é que caracterizará a sua perda. As perdas são inúmeras das quais as principais são: nitrificação, volatilização da amônia e lixiviação (CANTARELA; MARCELINO; 2008).

A desnitrificação acontece em solos anaeróbicos onde há deficiência de oxigênio que é receptor de elétrons por microorganismos, esses possuem um sistema enzimático que possibilita utilizar  $\text{NO}_3^-$  como receptor de elétrons, tais microorganismos são chamados de desnitrificadores e são muito comuns nesse tipo de solo, como exemplos práticos: solos alagados como os de plantações de arroz e solos com grande presença de matérias orgânicas facilmente decompostas por microorganismos.

O processo de desnitrificação contribui para aumentar em grande escala a depredação do meio ambiente, onde é verificada a emissão de gases de ( $\text{N}_2\text{O}$ ) sendo este gás um dos responsáveis pelo agravamento do efeito estufa, onde ele é entorno de 300 vezes mais nocivo a camada de ozônio em relação ao  $\text{CO}_2$  (IPCC, 2007), contribuindo assim para o aquecimento global.

Fatores que influenciam diretamente no processo de volatilização do nitrogênio dos fertilizantes aplicados ao solo são: temperatura, pH e tipo de solo.

O adubo que mais sofre o processo de volatilização é a uréia, uma vez que é aplicada ao solo ela é transformada pela enzima uréase em carbonato de amônia, provocando a elevação do pH em torno do grão de fertilizante havendo perda de  $\text{NH}_3$  por volatilização na aplicação do adubo na superfície do solo, como pode ser verificado as equações abaixo:



Alguns fatores podem agravar a volatilização de ureia. A influência da temperatura é notável, uma vez que o  $\text{NH}_3$  é um gás que se expande com o aumento da temperatura, facilitando assim a volatilização. Outro fator que apresenta grande influência na

magnitude do processo de volatilização é o tipo de solo. Solos argilosos possuem grande retenção de nitrogênio principalmente na forma de  $\text{NH}_4^+$ .

A lixiviação do nitrato, que é a forma mineral do nitrogênio presente em solos aerados, é a principal perda de nitrogênio disponível às plantas (ERREBHI et al., 1998). Essa perda é influenciada pelas formas de aplicações dos fertilizantes nitrogenados, pelo tipo de solo e o próprio sistema de preparo do solo, onde a relação é direta com o fluxo da água no solo, além disso, a quantidade de matéria orgânica presente é um fator relevante para a perda de nitrogênio por lixiviação, tendo em vista que quanto maior a quantidade de matéria orgânica, maior o teor de nitrogênio no solo decorrente da decomposição destas (SANGOI et al, 2003).

As perdas de nitrogênio na forma de nitrato devido à aplicação de fertilizantes nitrogenados no solo apontam grandes problemas ambientais da qual se pode ressaltar como mais danosa ao ambiente a contaminação de lençóis freáticos, poluindo águas profundas e potáveis.

### 3.2.1 Métodos para minimização das perdas de fertilizantes nitrogenados

A aplicação de fertilizantes nitrogenados está relacionada com a necessidade de nutrição da planta e com a água que é adicionada nos solos por precipitações e irrigações, já que esses adubos são altamente solúveis em água e seu tempo de permanência no solo é diminuído consideravelmente, causando também grandes problemas ambientais e econômicos.

Em vista a esse quadro caótico, na literatura apresentam-se como alternativas para a solução dos problemas de liberação rápida de fertilizantes nitrogenados, os chamados de *enhancedefficiencyfertilizers* (EEF) (AKIYAMA; YAN; YAGI, 2010). Os produtos característicos desses fertilizantes são os chamados de fertilizantes estabilizados e fertilizantes de liberação lenta (RODRIGUES et al, 2010).

Os fertilizantes estabilizados ou também chamados de Inibidores reduzem as perdas de N porque demoram mais a converter o N em formas que seriam facilmente perdidas, pois utilizam aditivos que inibem a uréase, enzima presente no solo que transforma a uréia em carbonato de amônio, e inibidores de nitrificação. A proteção pode durar dias e semanas (SNYDER et al, 2009).

Os fertilizantes de liberação lenta consistem em fertilizantes solúveis revestidos por barreiras protetoras para o nutriente (CANTARELA; MARCELINO, 2008).

São produtos com N na forma tradicional, mas revestidos. Podem ser revestidos com enxofre (S) ou com polímeros.

Na literatura estão presentes inúmeras fontes de pesquisas que mostram trabalhos desenvolvidos para a produção de fertilizantes que retardam a liberação de seus nutrientes para o meio externo, normalmente, os trabalhos encontrados estão relacionados a desenvolvimento de materiais poliméricos para o revestimento de fertilizantes comerciais (WU; LIU, 2008; LIANG; LIU; WU, 2007) e incorporação de nutrientes em suportes minerais (SILVA; FERREIRA, 2008). Esses fertilizantes têm grandes vantagens em relação aos outros convencionais em comparação ao tempo de liberação de seus nutrientes ao meio externo e a poluição ambiental; sendo assim, uma vez reduzida a taxa de aplicação desses adubos no solo é diminuído também o custo do plantio.

Fertilizantes de liberação lenta por incorporação de seus nutrientes em suportes minerais, como argilas, também têm se mostrado uma proposta promissora ao mercado da agricultura, uma vez que as argilas têm a capacidade de inchamento na presença de água que fazem com que a intercalação de compostos orgânicos, como a uréia, seja rápida e eficiente (SILVA; FERREIRA, 2008). Essa propriedade de inchamento em presença de água faz com que as argilas ajam como superabsorventes, ajudando a manter a umidade do solo, diminuindo a frequência de irrigações e sendo muito promissora a sua utilização em solos mais áridos.

### **3.3 Argila**

São materiais nanoestruturados por que tem dimensão nanométrica em pelo menos uma direção e são utilizados em diversas áreas da ciência, como para retirar metais tóxicos de águas residuais, catalisadores, adsorventes, fertilizantes e outros. Essa versatilidade no uso de argilas ocorre devido às variedades desses materiais existentes na natureza e também as propriedades curiosas que eles apresentam como: inchamento, adsorção, plasticidade, propriedades reológicas, possibilidade de trocas catiônicas e onde muitas dessas propriedades estão relacionadas à modificação superficial da argila (PAIVA; MORALES; VALENZUELA, 2008).

### 3.3.1 Argila esmectítica

São aluminossilicatos naturais encontrados em rocha denominada de bentonita a qual apresenta como principal constituinte argilomineral a montmorilonita (SILVA; FERREIRA, 2008), cuja fórmula química geral é  $M_x(Al_{4-x}Mg_x)Si_8O_{20}(OH)_4$ , possui partículas de tamanhos que podem variar de 2  $\mu m$ , 0,1  $\mu m$  e  $\sim 0,5 \mu m$  em diâmetro e possuem formato de placas ou lâminas. A estrutura lamelar é a mais encontrada entre as argilas e são chamadas de filossilicatos 2:1 (RAY; OKAMOTO, 2003), cujas placas são caracterizadas por estruturas constituídas por duas folhas tetraédricas de sílica com uma folha central octaédrica de alumina, que são unidas entre si por átomos de oxigênio que são comuns a ambas as folhas.

Os tetraédricos de silício compartilhados em duas dimensões formam uma folha, onde três dos quatro oxigênios do tetraedro,  $SiO_4$ , são compartilhados com os tetraedros vizinhos. Essas folhas tetraédricas são unidas as folhas octaédricas constituídas por brucita  $[Mg(OH)_2]$  e gibbsita  $[Al(OH)_3]$  originando assim os trifórmicos (lamela 2:1, onde se verifica folhas tetraédrica –octaédrica- tetraédrica), como pode ser observado na figura 3.3.

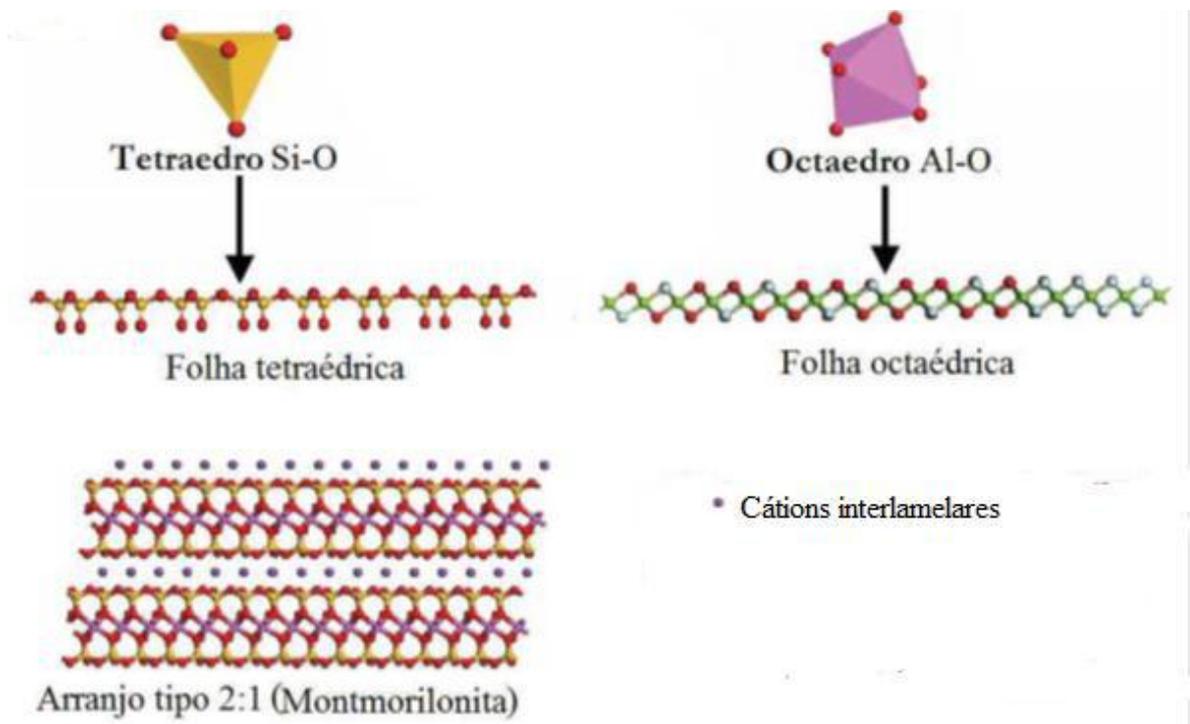
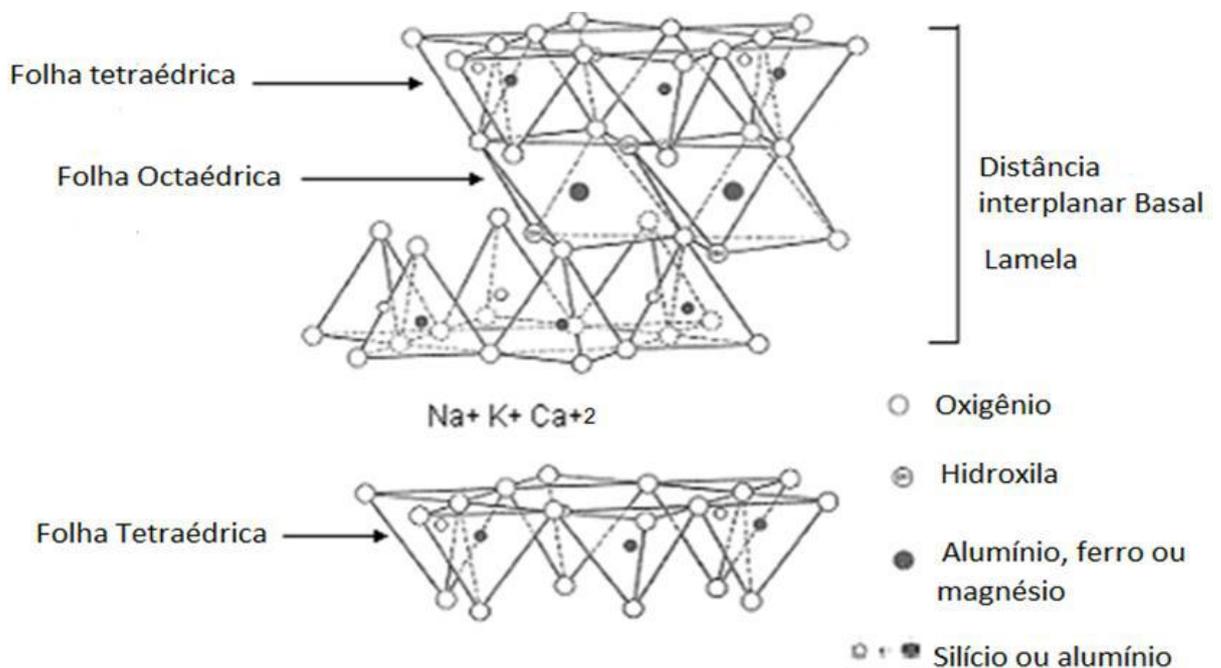


Figura 3.3: Esquema ilustrativo da representação estrutural dos silicatos lamelares montmorilonita (adaptado de BRAGANÇA, 2008).

O empilhamento dessas lâminas é feito por meio de forças de van der Waals ou dipolo gerando intercâmbios (RAY; OKAMOTO, 2003).

As substituições isomórficas dentro das lamelas podem ser feitas pela troca de  $\text{Al}^{+3}$  por outros cátions como  $\text{Mg}^{+2}$  e  $\text{Fe}^{+2}$  nas folhas octaédricas e nas tetraédricas podem ser observadas as trocas de  $\text{Si}^{+4}$  por  $\text{Al}^{+3}$ , essas substituições isomórficas podem variar a fórmula geral da montmorilonita. A substituição de  $\text{Al}^{+3}$  por cátions  $\text{Mg}^{+2}$  e  $\text{Fe}^{+2}$  causam deficiência de cargas positivas entre as lamelas da argila, que são contrabalançados pela presença de  $\text{Ca}^{+2}$  e  $\text{Na}^{+1}$  no espaço interplanar entre as lâminas.



A figura 3.4. Estrutural da montmorilonita mais próxima com a distância interplanar basal. (Adaptado de DANA, 1981).

A distância interplanar basal verificada na figura 3.4 acima é a diferença de planos consecutivos das folhas octaédricas, essa diferença varia de 0,95 a 1,9nm que depende do cátion interlamelar e do grau de hidratação do cátion (THENG, 1974).

### 3.3.2 Troca catiônica em montmorilonita

A capacidade de troca catiônica é uma propriedade altamente relevante das argilas, pois pela troca de cátions pode modificá-las quimicamente e influenciar diretamente em suas propriedades físico-químicas e em suas aplicações tecnológicas.

A montmorilonita exibe uma alta capacidade de troca de cátion que varia de 80 a 100 meq por 100g de montmorilonita (RAY; OKAMOTO, 2003).

Quando as lamelas individuais da montmorilonita são submersas em um meio aquoso, as moléculas de água são adsorvidas na superfície das folhas de sílica que são então separadas umas das outras. Esse comportamento é denominado de inchamento interlamelar e é controlado pelo cátion que está posicionado entre as lâminas da argila.

A espessura da camada de água que entra no espaço interlamelar depende da natureza do cátion e a quantidade de água disponível (BRINDLEY, 1955). Se o cátion é o sódio, o inchamento pode variar de 9,8Å quando a argila é exposta ao ar e 40,0Å quando a argila é totalmente dispersa em meio líquido (LUMMUS; AZAR, 1986). No caso da argila cálcica a quantidade de água adsorvida é limitada e as partículas continuam unidas umas as outras por interação elétrica e de massas, a diferença do inchamento das argilas sódicas e das argilas cálcicas se dá pela força de atração entre as camadas, que é acrescentada pela presença de cálcio que é bivalente, onde reduz assim a quantidade de água adsorvida entre as lamelas, enquanto que o sódio provoca uma força atrativa menor por ser monovalente permitindo que uma maior quantidade de água penetre entre as camadas e seja então adsorvida (SILVA; FERREIRA, 2008). Um esquema da diferença de adsorção por argila sódica e cálcica está representado na figura abaixo.

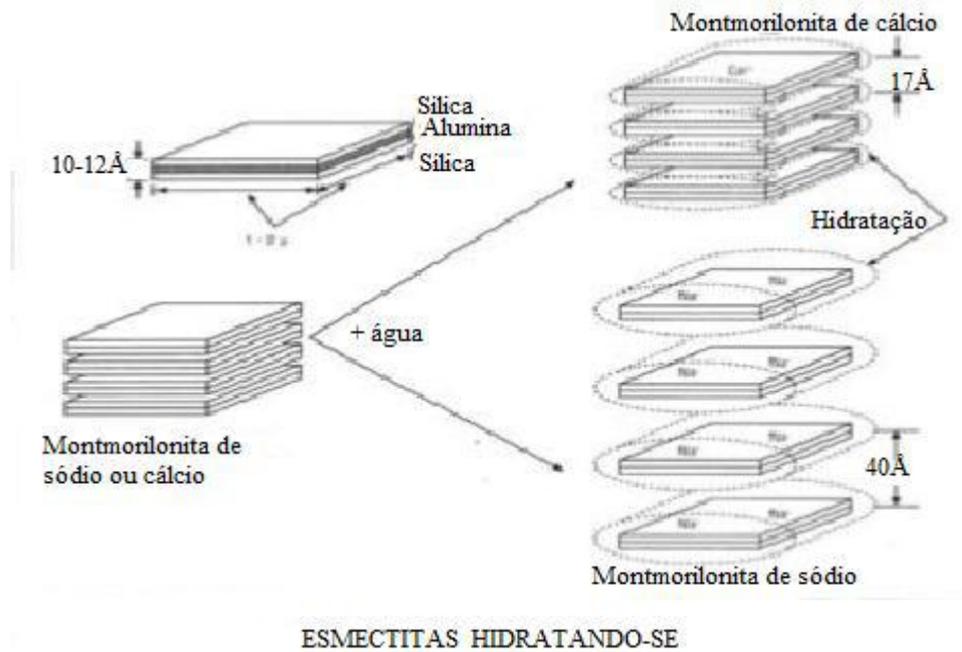


Figura 3.5 Representação da hidratação da montmorilonita cálcica e da montmorilonita sódica (SILVA; FERREIRA, 2008)

### 3.3.3 Adsorções de moléculas orgânicas em montmorilonita

A inserção de moléculas orgânicas em montmorilonita pode modificar seu caráter hidrofílico para hidrofóbico, fazendo com que ocorra expansão entre os planos d001 da argila esmectítica, e com isso proporciona diversas aplicações industriais para essas argilas como o interesse desse projeto na área de fertilizantes (SILVA; FERREIRA, 2008).

O interesse da adsorção desse projeto se concentra em adsorver uréia, sendo essa uma molécula polar podendo ser adsorvida na estrutura da montmorilonita formando complexos com os cátions interlamelares. As adsorções dessas moléculas orgânicas são bastante influenciadas pelas interações de van der Waals, onde suas adsorções estão relacionadas diretamente em sua interação com os cátions interlamelares e seu tamanho (THENG, 1974). A figura abaixo mostra a interação de amidas com os cátions interlamelares.

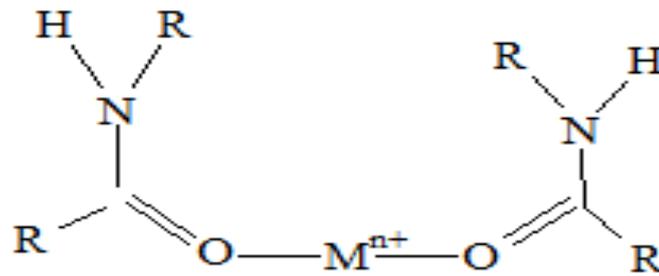


Figura 3.6 Coordenação de amidas com o cátion interlamelar(THENG, 1974).

Desta forma pode-se afirmar que a uréia pode ser adsorvida em grandes quantidades na argila montmorilonita, uma vez que ela é coordenada ao cátion interlamelar com mais de uma molécula por cátion e também por que há interações entre as próprias moléculas de ureia se diferenciando assim, das espécies carregadas positivamente que são adsorvidas pela troca dos cátions interlamelares originais da montmorilonita, sendo limitada suas adsorções pela capacidade de troca catiônica da argila.

### 3.4 Revestimentos poliméricos

Revestimentos poliméricos têm devastas aplicações em diversas áreas, com os avanços tecnológicos pode ser verificado o uso de polímeros com variadas funções, por exemplo, na área biomédica, farmacêutica, e campos agrícolas (BORZACCHIELLO et al 2001), preservação de alimentos como frutas e verduras retardando a maturação desses (CASARIEGO et al 2008), revestimentos poliméricos para medicamentos de forma a promover liberação lenta de sua composição no organismo, e no revestimento de fertilizantes para liberação lenta de seus nutrientes no solo, em que consiste o propósito desse projeto.

Diversas técnicas de revestimentos poliméricos podem ser encontradas na literatura, entre as mais empregadas estão à aplicação direta de solução dos polímeros; recobrimento por método de inversão de fase, recobrimento por meio de aplicação da solução do polímero por método do equipamento em Leito fluidizado e recobrimento pelo método de imersão.

Os polímeros utilizados para revestimento dos grãos de fertilizantes são diversos, desde não biodegradáveis e hidrofóbicos como poli(cloreto de vinila), borracha natural, poli(ácido láctico) (HANAFI; ELTABI; AHMAD, 2000), a biodegradáveis e hidrofílicos quitosana e alginato de cálcio (WU; LIU; LIANG, 2008) que foi o escolhido para o desenvolvimento desse trabalho .

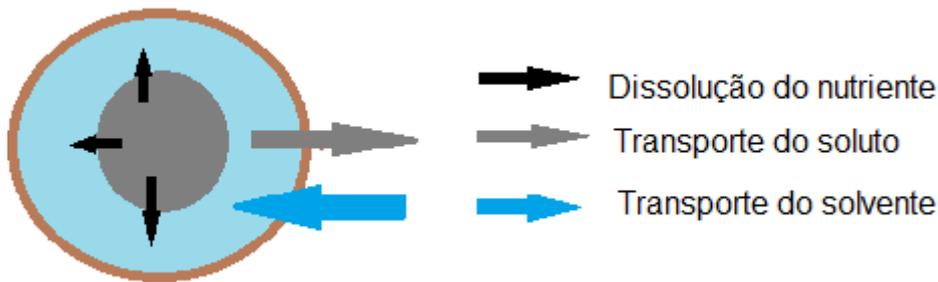
Os principais mecanismos responsáveis pela liberação dos nutrientes do fertilizante com revestimento polimérico são: àqueles destinados aos que os revestimentos são solúveis ao meio de liberação e os que têm revestimentos insolúveis no meio em que ocorrerá a liberação que em geral é a água. Será discutido no presente trabalho o mecanismo cujos revestimentos são solúveis ao meio de aplicação, uma vez que é ao que esse projeto se destina.

O mecanismo de liberação é por dissolução do polímero (KAUNISTO et al, 2011) esses mecanismos de liberação podem ser fortemente verificados na literatura na área de fertilizantes e de fármacos.

Por definição, dissolução restritamente, pode ser definida como o processo pelo qual um solvente entra numa substância sólida formando uma solução (MANADAS; PINA; VEIGA, 2002). E por definição, difusão é o transporte de matéria do um meio mais concentrado para outro meio menos concentrado.

Correlacionando esses conceitos, torna-se mais fácil o entendimento do mecanismo de liberação difusão/dissolução, em que aplicado a fertilizantes de liberação lenta é por definição a presença de uma membrana (barreira polimérica), com canais ou poros que podem ser feitos pela presença de aditivos no polímero, onde por essas falhas haverá o transporte de massas, em que a água entrará através da membrana provocando a dissolução dos nutrientes do adubo e sua consequente difusão do meio interno do sistema mais concentrado para o meio externo menos concentrado.

Na situação de membranas poliméricas hidrofílicas o processo de dissolução também inclui a deformação do polímero de revestimento dos pellets, onde o retardamento da liberação dos nutrientes que se concentram do interior do fertilizante está intimamente relacionado com a espessura do encapsulamento (KAUNISTO et al, 2011).



A figura 3.7 Mecanismo de liberação por difusão/dissolução polimérica. (Figura adaptado de Kanistoet al, 2011)

### 3.4.1 Propriedades poliméricas importantes no mecanismo de liberação de nutrientes.

As propriedades do polímero têm influência direta na liberação dos nutrientes, elas quem vão determinar quais as características que uma membrana polimérica deve ter para se conseguir o recobrimento desejado.

As características mais importantes de um polímero que estão diretamente ligadas ao recobrimento são: peso molecular, Temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), cristalinidade e o caráter de permeabilidade do polímero a água.

O peso molecular é a principal propriedade conferida ao polímero, é ele que confere ao material polimérico propriedades mecânicas interessantes e úteis, o termo mais correto para descrever o tamanho das moléculas é massa molecular ao invés de peso molecular, que geralmente é expressa em unidade de g/mol. Uma determinada faixa de peso molecular pode conferir ao polímero uma determinada propriedade que terá uma aplicação ótima, por isso o controle do peso molecular do polímero é essencial para sua aplicação prática (CANEVAROLO, 2006; ODIAN, 2004).

Temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) é àquela na qual o domínio amorfo de um polímero apresenta as propriedades características do estado vítreo como fragilidade, dureza e rigidez e ela é uma importante característica no processo de formação de filmes, uma vez que quanto menor a  $T_g$ , menor temperatura de formação de filmes uniformes e sem falhas(FROHOFFHÜLSMANN, SCHMITZ; LIPPOLD, 1999).

Cristalizar é uma tendência conferida a todos os polímeros e o grau de cristalização influencia na liberação dos nutrientes, pois a presença de microcristais na membrana polimérica representa o empacotamento das cadeias do polímero agindo como uma barreira para dificultar o processo de difusão através da membrana, influenciando a liberação dos nutrientes.

Importante ressaltar que o grau de cristalização e a Tg também influenciam nas propriedades mecânicas dos polímeros que são elas muito importantes para a obtenção de membranas perfeitas ao recobrimento como: módulo que é a resistência à deformação; tensão a ruptura que é a tensão necessária para romper o polímero; alongação de ruptura que é a extensão de alongação até o ponto de ruptura do material; alongação elástica é a medida da elasticidade onde o material ainda apresenta alongação reversível (IMMICH, 2009).

A característica de permeabilidade à água que confere ao polímero é extremamente importante para o desenvolvimento desse projeto, uma vez que os mecanismos de liberação considerados se referem à entrada da água nos grãos de fertilizantes.

A propriedade que descreve a afinidade do polímero com a água é a hidrofiliabilidade, esse caráter é conferido ao polímero pelo número de grupos hidroxila que ele apresenta em sua cadeia polimérica, pois quanto mais grupamento hidroxila o polímero apresentar maior será a afinidade dele com a água. É de suma importância o controle dessa propriedade na membrana de recobrimento dos fertilizantes, por que a taxa de liberação dos nutrientes depende diretamente dessa variável.

#### 3.4.2 Técnicas utilizadas para encapsulamentos poliméricos

As técnicas de encapsulamento mais notáveis na literatura são: técnica de recobrimento por aplicação direta; aplicação por inversão de fase; aplicação por spray de solução polimérica e imersão.

É importante ressaltar que a técnica de encapsulamento ou de recobrimento dos fertilizantes deve ser escolhida com cautela, levando em consideração o método de utilização como maquinaria, de forma a ser viável a produção de revestimento em escala industrial mantendo a reprodutibilidade, solventes utilizados se tóxicos ou não e o tempo despendido para fazer o recobrimento nas diferentes técnicas. A técnica utilizada é responsável pela formação de membranas uniformes para a avaliação da cinética de liberação de nutrientes dos fertilizantes recobertos.

Técnica de recobrimento por aplicação direta é caracterizada pela obtenção da solução polimérica por meio de um solvente altamente volátil, onde os grãos de fertilizantes são submersos a solução polimérica por um determinado tempo e depois esses grãos recobertos com a solução de polímero são postos para secar onde o solvente é vaporizado ficando somente a membrana polimérica recobrindo os fertilizantes (HANAFI;

ELTABI; AHMAD, 2000). A desvantagem dessa técnica está em formar recobrimentos não uniformes e grânulos aglomerados.

Recobrimento por inversão de fase consiste em submersão dos grãos de fertilizantes na solução do polímero de recobrimento e uma posterior submersão desses grãos em uma solução de não solvente com o objetivo de precipitar a solução polimérica na superfície dos grãos recobrando-os e uma posterior secagem desses fertilizantes (TOMASZEWSKA; JAROSIEWICZ; KARAKULSKI, 2002; TOMASZEWSKA; JAROSIEWICZ, 2004).

A inversão de fase em comparação com a técnica de aplicação direta não apresenta aglomeração nos grãos se esses forem submetidos individualmente a solução polimérica e a de não solvente de forma individual, porém esse método se torna inviável para reprodução em grande escala.

#### 3.4.2.1 Técnica de recobrimento por imersão

O recobrimento pela técnica de imersão, utilizada no presente projeto, consiste em imergir pellets de fertilizantes compostos de argila/uréia/polímero em um solvente que se reticulará com o polímero que compõe o fertilizante, formando assim uma membrana polimérica em volta dos grãos, em que a variável a ser controlada nesse processo é: concentração da solução reticulante. Esse processo é promissor em consideração ao tempo de procedimento, a homogeneidade do revestimento e a facilidade de manuseio dos equipamentos envolvidos, se mostrando uma proposta oportunista para o recobrimento em escala industrial.

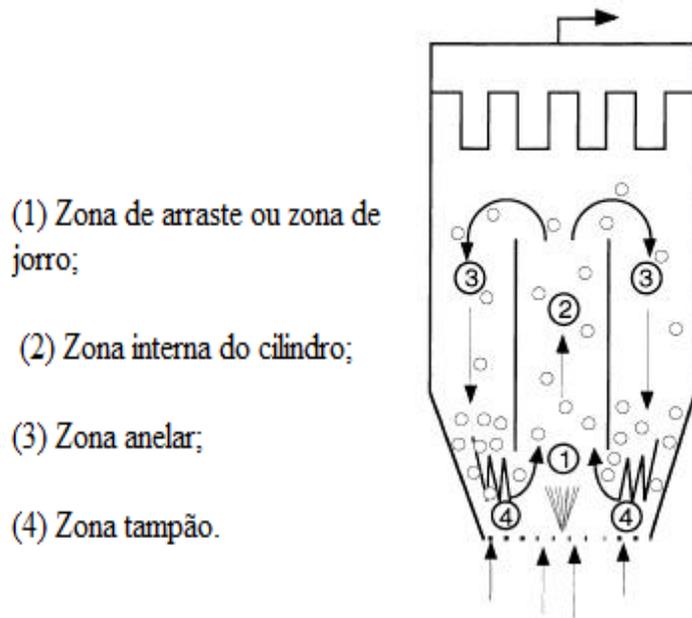
Métodos que utilizam revestimento por aplicação de spray têm recebido atenção considerável pelas indústrias farmacêuticas, alimentícias, de agrotóxicos, de corantes e outros produtos químicos industriais (HERMATI; SALEH; PONT, 2003).

O mecanismo consiste em aplicação da solução polimérica por meio de spray simultaneamente à movimentação dos grãos a serem recobertos e ao fluxo de ar aquecido para a secagem desses grãos. As vantagens desse método em relação aos outros consiste em poder controlar a espessura do revestimento polimérico com boa reprodutibilidade, pois a área superficial das partículas sólidas fica completamente disponível para o recobrimento formando filmes uniformes.

### 3.4.2.2 Técnica de recobrimento em leito fluidizado

Essa técnica consiste em manter os sólidos em suspensão por um fluxo de ar de temperatura controlada que sai da base do leito fluidizado onde promove nos grãos de fertilizantes um movimento de convecção, em contrapartida a solução polimérica é adicionada aos grãos que estão suspensos pelo fluxo de ar formando um recobrimento totalmente uniforme e a secagem simultânea desses grãos, sendo possível controlar a espessura da membrana de recobrimento (HERMATI; SALEH; PONT, 2003). O revestimento em leito fluidizado pode ser de quatro tipos: com spray no topo do leito (top spray), com spray na base do leito (bottom spray), com sistema Wurster e com disco rotativo. O método utilizado nesse trabalho é o sistema Wurster, ele apresenta uma peça cilíndrica no leito chamada de divisor, a presença desse cilindro interno divide o escoamento das partículas a serem recobertas em quatro zonas principais onde pode ser observado o esquema dessas quatro zonas na figura 3.4.

A zona (1) observada figura 3.8 abaixo é o local onde as partículas são levadas para o cilindro interno, zona (2), através da corrente de ar aquecido e é nessa área que as partículas são molhadas pela solução polimérica encapsulante e simultaneamente secadas na zona (2). A zona (3) é onde as partículas já recobertas caem em direção ao fundo da câmara fluidizante e a zona (4) é onde as partículas se movem saltando para zona (1) iniciando assim um novo ciclo para o início de mais uma camada de recobrimento polimérico( TUNALA, 2005).



#### Fluxo de ar aquecido

Figura 3.8. Esquemas de funcionamento para o revestimento partículas em leito fluidizado em sistema Wurster (TEUNOU e PONCELET, 2002).

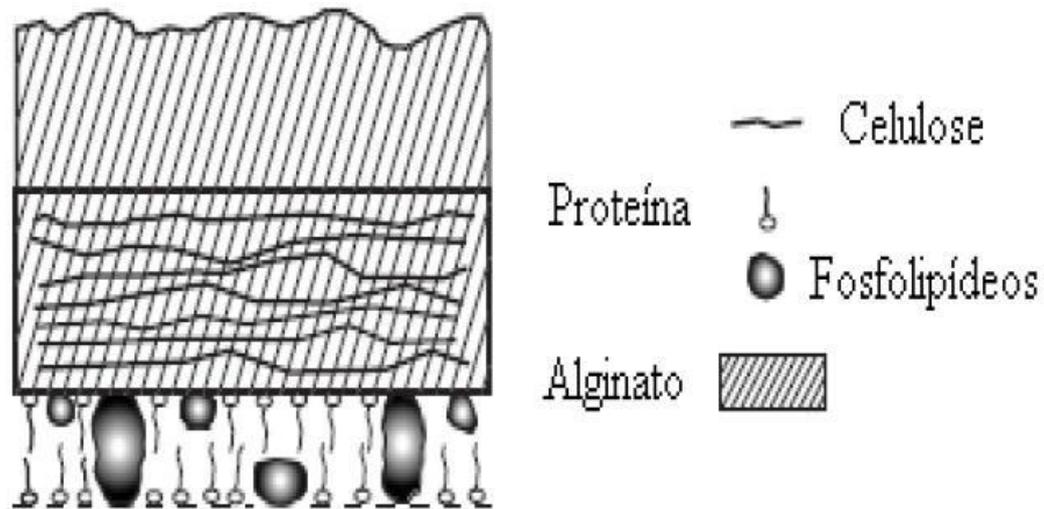
O revestimento em leito fluidizado permite ter o controle de vários parâmetros como temperatura e velocidade do fluxo do ar, vazão da solução polimérica que sairá no bico do nebulizador, e pressão do bico. Esses parâmetros são controlados com o objetivo de se obter o revestimento dos grãos perfeitamente uniforme e com baixa probabilidade de falhas, tendo relação direta na liberação dos nutrientes.

### 3.5 Alginato de sódio

O alginato de sódio é um polissacarídeo biodegradável, não tóxico, inerte e biocompatível (CARRASQUE; MORAES, 2009) encontrado em algas pardas (Phaeophyceae) proveniente do ácido algínico, esse sal é o componente estrutural da parede e dos espaços intercelulares dessas algas (MCHUGH, 1987).

O alginato de sódio é muito utilizado nas indústrias devido a sua solubilidade em uma ampla faixa de solvente, termo plasticidade, atividade de superfície e sua grande capacidade de formar filmes (OLIVEIRA, 2009), é utilizado na indústria farmacêutica para composição de comprimidos como por exemplo para indigestão; utilizado também para a fabricação de moldes em odontologia; na indústria têxtil ele é utilizado em tingimento reativo, e outra grande aplicação desse polímero é nas indústrias alimentícias, para aumentar a viscosidade e como emulsificante, para formação de embalagens

antimicrobianas (ZACTITI, 2004) e por fim, na área agrícola como agente de liberação controlada de pesticidas e nutrientes (BAJPAI, 2003).



A figura 3.9 Algas pardas e o alginato de sódio em sua estrutura (DAVIS et al.,2003).

O alginato de sódio é formado por ligações 1-4 entre os ácidos  $\beta$ -D manurônico (M) e  $\alpha$ -L-gulurônico (G) arranjos em bloco ao longo da cadeia linear (LISBOA, 2011) como pode ser verificado na figura.

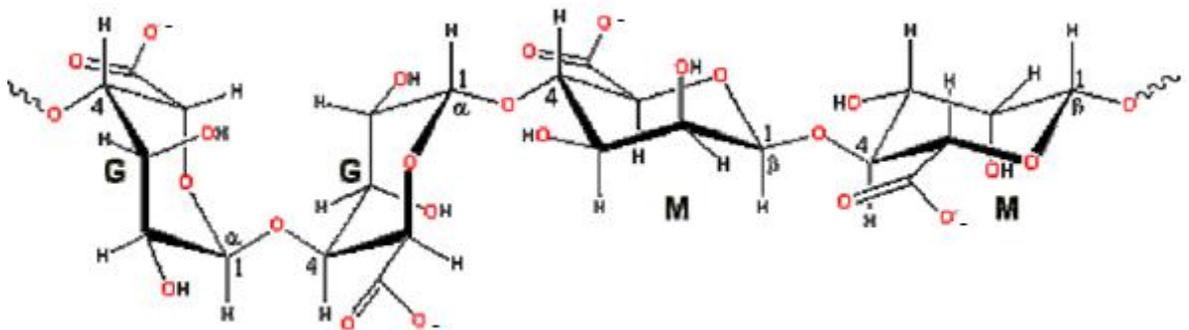


Figura 3.10. Estrutura do alginato de sódio (OLIVEIRA, 2009).

### 3.5.1 Reticulação de alginato de sódio com $\text{Ca}^{+2}$

O alginato de sódio é hidrofílico e em suas maiores aplicações como a de formar géis fortes e biofilmes para encapsulamento se torna necessário que este seja totalmente ou parcialmente insolúvel em água, essa modificação em sua solubilidade se dá no alginato de sódio a partir de adição de agentes reticulantes, onde é formada ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas formando redes ou retículos (OLIVEIRA, 2009), esses retículos se dão pela substituição do íon sódio nas regiões do monômero G onde essas regiões alinhadas formam cavidades com uma estrutura de losangos que podem ser preenchidas por moléculas de água ou por cátions como o cálcio formando assim, o modelo “egg box” demonstrado na figura abaixo.

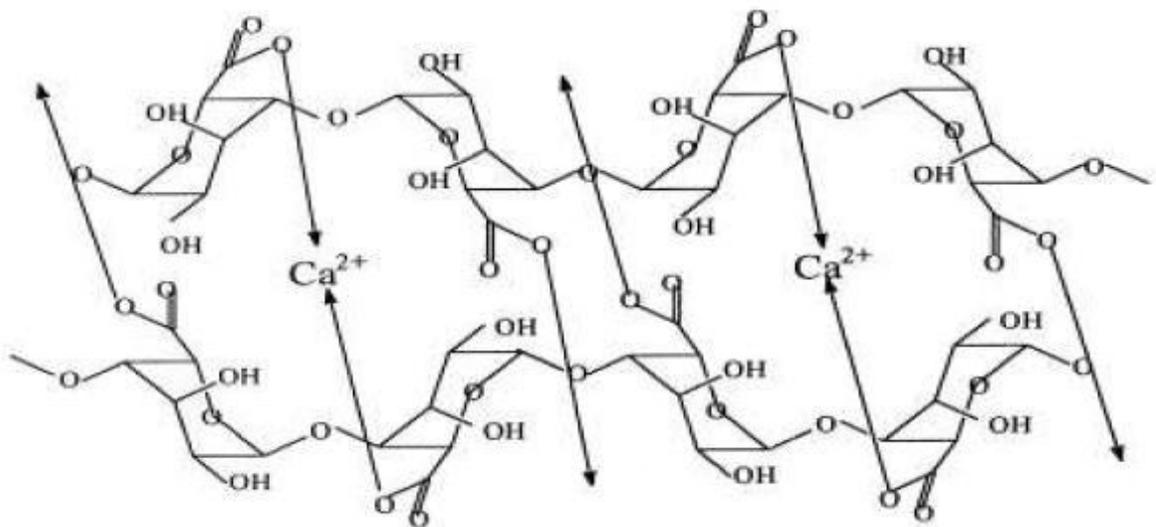


Figura 3.11. Modelo “eggbox” proposto para o alginato reticulado com íon cálcio (AL-MUSA; ABU; BADWAN, 1999).

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo apresenta os materiais e os métodos realizados no presente trabalho.

### 4.1 Materiais

A tabela abaixo apresenta os materiais utilizados neste projeto e seus respectivos fornecedores.

<b>Materiais</b>
Alginato de Sódio- Fabricante VETEC
Argila BentonitaCloisite – Fabricante Southern Clay Company
Cloreto de Cálcio – Fabricante VETEC
Quite enzimático colorimétrico – Fabricante Human do Brasil

Tabela 4.1 Materiais utilizados no projeto

## 4.2 Caracterização da Argila

A argila Cloisite<sup>®</sup>, fornecida pela *Southern Clay Company* foi caracterizada quanto à composição química por Fluorescência de raios-X (FRX), quanto ao espaçamento interlamelar por Difração de raios-X (DRX), e quanto a capacidade de troca catiônica (CTC) pelo método da adsorção com azul de metileno, todos descritos a seguir.

### 4.2.1 Fluorescência de raios X (FRX)

O método tem o objetivo de determinar a composição química da argila com destaque para a composição de cátions trocáveis, uma vez que o teor e a natureza dos cátions trocáveis são importantes para os mecanismos de adsorção e retenção de uréia, que são alvos deste trabalho.

A análise foi realizada com a argila submetida a secagem a 90 °C por 24 h e na forma de pó. As amostras foram preparadas por fusão na diluição de 1:5 tendo a mistura de boratos ( $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  e  $\text{LiBO}_2$ ) como fundente. Foi utilizado espectrômetro de fluorescência de raio-X sequencial wds, Shimadzu, Modelo XRF-1800.

### 4.2.2 Difração de raios X (DRX)

Esse método consiste em caracterizar o espaçamento interlamelar basal das argila utilizada com intuito de correlacionar o espaçamento com a natureza do cátion interlamelar e o grau de hidratação ou com a adsorção de moléculas. Dessa forma a comparação do espaçamento da argila pura com a argila submetida aos tratamentos posteriores será de grande importância para o desenvolvimento do presente trabalho. A análise foi realizada com a amostra de argila na forma de pó e submetida a secagem a 90 °C por 24 h. O equipamento utilizado foi um difratômetro Rigaku com filamento de cobre ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ) e a tensão aplicada de 40 kV, com corrente de 20 mA. A varredura da análise foi ao longo de ângulo  $2\theta$  de 2 a  $15^\circ$  com intervalos de  $0,02^\circ/\text{s}$ . A análise gera difratograma que relaciona a intensidade do sinal de radiação refletida com o ângulo de incidência  $2\theta$ , que está relacionado com a distância interplanar pela lei de Bragg definida por  $n\lambda = 2d\text{sen}\theta$ .

#### 4.2.3 Capacidade de troca catiônica (CTC)

A capacidade de troca catiônica (CTC) representa a quantidade total de cátions trocáveis. A determinação da CTC é fundamental para a avaliação dos processos de adsorção na montmorilonita que são dependentes da CTC.

O método de adsorção com azul de metileno consiste em determinar por titulação o teor de azul de metileno adsorvido na argila. Pelo fato do azul de metileno possuir grande capacidade de adsorção na argila, o método tem sido muito utilizado para determinação da CTC em argilas.

Uma solução padrão de azul de metileno foi preparada contendo 3,7242 g do azul de metileno anidro (grau analítico, Vetec Química) dissolvidos para 100,00 mL de solução. Para a análise, cerca de 2 g da argila foram misturados em 150 mL de água e dispersados com auxílio de ultra-sonicador (Hielscher – UP200S) por aproximadamente 5 minutos para preparar uma suspensão da argila com boa dispersão em água. Em seguida a solução padrão de azul de metileno foi gotejada sobre a suspensão de argila, sob constante agitação, em intervalos de 1 mL. Nos estágios finais da titulação o intervalo de adição foi reduzido para 0,5 mL. A cada adição a mistura foi mantida em agitação por cerca de 5 minutos quando então uma gota da suspensão foi vertida sobre papel de filtro para observação. O volume do ponto estequiométrico da adsorção foi determinado quando foi observada uma leve coloração azul na solução em volta dos grãos de argila adsorvidos. O procedimento foi realizado em duplicata.

#### **4.3 Troca catiônica de sódio para cálcio na argila**

Esse método tem por objetivo trocar o cátion monovalente sódio localizado nos sítios catiônicos da argila pelo cátion bivalente cálcio. A troca catiônica irá possibilitar a avaliação do efeito da natureza do cátion interlamelar nos processos de adsorção e retenção de uréia na argila. O procedimento de troca catiônica foi feito com 100g de argila sódica cloisite com 1,5 L de água, essa mistura foi mantida em agitação por um agitador magnético em 500 rpm sob aquecimento a 70 °C por 1h. Foram adicionados 20 g de cloreto de cálcio e o aquecimento foi mantido por 1 h. Em seguida manteve-se a agitação e sem aquecimento por 24 h. O material foi centrifugado a 700 rpm por 10 min e lavado com água destilada para retirar o excesso de cloreto de cálcio adicionando.

O sobrenadante foi desprezado e o sólido foi vertido e espalhado em papel de filtro para a remoção do excesso de água e secado em estufa a 90 °C por 48 h. O Argila submetida a troca catiônica foi caracterizada quanto a composição química por Fluorescência de raios X (FRX), e quanto ao espaçamento interlamelar por Difração de raios X (DRX), por métodos descritos anteriormente, e quanto à morfologia por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), descrita no item 4.3.1 a seguir.

#### 4.3.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A MEV é uma técnica bastante utilizada na área de microscopia com o objetivo de visualizar estruturas sólidas com grande ampliação e alta resolução.

Para análise da morfologia da superfície dos grãos, os mesmos foram fixados em superfície metálica através de fita de carbono com duas faces adesivas e metalizados com deposição de ouro em metalizadorEmitech, modelo K550. As imagens foram coletadas em microscópio eletrônico de varredura JEOL modelo JSM – 6460 LV do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da COPPE/UFRJ. O feixe de elétrons foi produzido com filamento de tungstênio com tensão de aceleração de 15 kV.

#### **4.4 Isotermas de adsorção de uréia em bentonita**

O procedimento de isotermas de adsorções foi realizado com o objetivo de avaliar a capacidade da uréia presente em uma solução aquosa migrar para uma fase sólida por interações físicas e químicas. Essas interações variam de acordo com a temperatura e com a concentração de uréia, por esse motivo o processo é realizado a temperatura constante e em diferentes concentrações de uréia.

A fase sólida do processo é a argila bentonita sódica e argila bentonita com os íons trocados de sódio para cálcio, e a solução de substrato é composta de uréia e água.

Os ensaios de adsorções foram feitos com uma mistura de 1g de bentonita sódica e cálcica com 20 mL de soluções de uréia em diferentes concentrações e em seguida mantidas em agitação mecânica a temperatura de 30 °C por 16h. As misturas foram centrifugadas a 7000 rpm por 10 min. O sobrenadante foi descartado e o sólido foi vertido e espalhado em papel de filtro para a remoção do excesso de solução e secado em estufa a 60 °C por 48 h. O material sólido foi caracterizado quanto ao teor de uréia adsorvida por análise elementar de CHN, por método descrito no item 4.4.1 a seguir, e quanto ao

espaçamento interplanar basal por difração de raios-X (DRX) pelo mesmo procedimento descrito anteriormente no item 4.2.2.

#### 4.4.1 Análise elementar de CHN

O objetivo desse ensaio consiste em determinar as quantidades totais dos elementos carbono, hidrogênio e nitrogênio para a determinação do teor de uréia adsorvido as argilas. A análise consiste em transformar por oxidação completa todas as formas de C, H e N em seus óxidos que posteriormente são reduzidos a  $N_2$ ,  $CO_2$  e  $H_2O$  que são separados em coluna cromatográfica e detectados.

A análise foi realizada em analisador elementar de CHN ThermoFinnigan EA 1112 com tubo de quartzo a  $900\text{ }^\circ\text{C}$  tendo hélio como gás de arraste na vazão de 130 mL/min e alimentação de oxigênio para combustão na vazão de 250 mL/min. Para cada análise foram pesados de 3 a 10 mg de amostra em forma de pó em cápsulas de estanho.

#### 4.5 Preparação de grãos de argila/uréia

É importante a formação de grãos para produção de fertilizantes, uma vez que não se torna viável a adição de fertilizantes em pó no solo devido a grande perda dos nutrientes por causa de maior superfície de contato deste na área aplicada facilitando assim, sua perda por chuva e outros fenômenos ambientais (ALCARDE; GUIDOLIN; LOPES, 1998).

O processo de adsorver a uréia na argila bentonita foi feito através da mistura entre esses componentes em solução de modo a obter na massa final 25% de nitrogênio.

Preparou-se uma solução de 535,7g de uréia com 500mL de água aquecida a  $60\text{ }^\circ\text{C}$  e misturou em 464,3g de argila bentonita sódica sendo feito uma pasta homogênea que foi posteriormente seca em estufa a  $60\text{ }^\circ\text{C}$  por 120 h. O material após secar foi moído para obtenção do material em forma de pó. Esse procedimento foi repetido para a obtenção de fertilizantes da argila bentonita que teve seus íons trocados de sódio para cálcio.

Esses materiais em pó produzidos foram levados para ser granulados em: placas perfuradas, granulador de prato rotativo e por extrusão.

#### 4.5.1 Placas perfuradas

As placas metálicas quadradas têm lados de 20 cm e 3 mm de espessura com orifícios de 3 mm de diâmetro (figura 4) de forma a obter a granulação recomendada na norma para a produção de fertilizantes com diâmetro entre 2 a 4 mm.

Produziu-se uma pasta com 150 g dos materiais moídos anteriormente adicionando-se 150mL de água e depositado a pasta sobre as placas perfuradas, em seguida o material foi posto para secar em estufa a 60 °C por 72 h, após a secagem os grãos formados nos orifícios da placa metálica foram retirados .



Figura 4.1. Placa metálica

#### 4.5.2 Granulador de prato rotativo

O granulador de prato rotativo inclinado (Figura 4.2) consiste na criação de movimento que faz com que os grãos caiam uns sobre os outros e com auxílio de material aderente, neste caso foi utilizada a água, os grãos aglomeram e aumentam de tamanho. Cerca de 1 kg de pó da mistura argila /uréia, como descrito acima, foi colocado no prato e um spray de água era adicionada sobre o pó com o prato em constante movimento giratório. Os grãos de fertilizantes eram separados por seleção visual quando chegavam ao diâmetro exigido para a produção de fertilizantes. Estes grãos foram secos em estufa a 60 °C por 48 h e depois peneirados para a obtenção de grãos com o diâmetro entre 2 a 4mm.



Figura 4.2 granulador de prato rotativo

#### 4.5.3 Extrusão

Outro método para a formação de grãos de fertilizantes utilizado foi por um mecanismo de extrusão em que utilizou-se dois moldes de aço inox sendo um deles um recipiente em aço inox 316 com uma perfuração de diâmetro de 3,0 mm e o outro é uma peça que é usada como um êmbolo feita do mesmo aço; a pasta produzida de composição argila sódica e cálcica/uréia descrita anteriormente, foi depositada no interior da peça perfurada e o êmbolo era pressionado sobre a massa por uma prensa hidráulica forçando assim a passagem do material argiloso através de um orifício onde posteriormente a massa extrusada foi seca em estufa por 48h e depois cortada em pedaços de aproximadamente 3 mm.

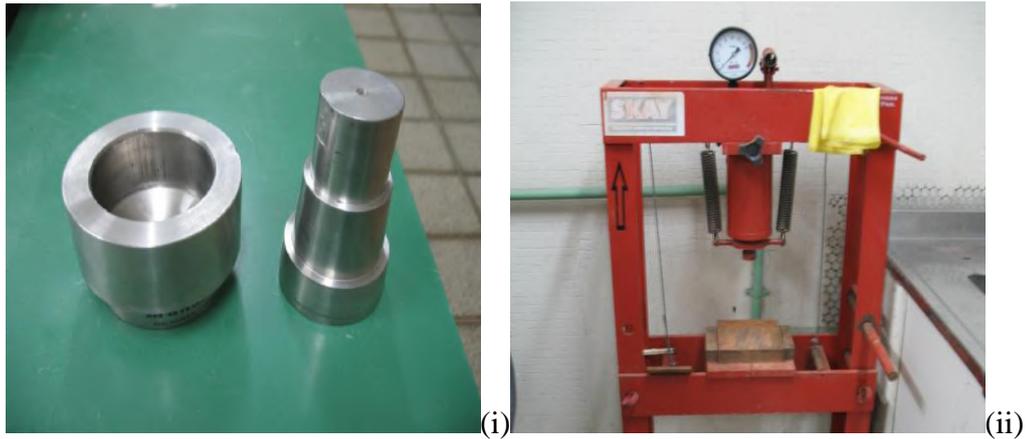


Figura 4.3 Exibe a extrusora (i) e a prensa utilizada (ii)

#### 4.6 Preparação de grãos agila/uréia/alginato de sódio

Para produção de grãos contendo alginato de sódio, o alginato de sódio em solução a 10 % (m/m) foi misturado na massa de argila/uréia produzida no item 4.5. A quantidade de alginato de sódio foi adicionada de forma a obter material com 10 % em massa desse polímero.

A pasta produzida do material foi submetida à produção de grãos pelos métodos das placas perfuradas e de extrusão descritos nos itens 4.5.1 e 4.5.3, respectivamente.

#### 4.7 Reticulação do alginato por imersão

Tendo em vista que o processo de formação de membranas deve produzir filmes uniformes de maneira simples, rápida e reproduzível, dentro desse contexto a técnica de imersão se demonstra muito promissora (OLIVEIRA, 2009).

Essa técnica é feita com o material a ser recoberto na presença do polímero que comporá a membrana de recobrimento, onde esse sistema será imerso em uma solução de agente reticulante onde através do processo de reticulação como descrito no ítem 3.5.1 formará uma capsula em volta do material.

Esse processo foi feito com o material obtido pelo método de extrusão descrito no ítem 4.5.3, em que o material extrusado ao sair do suporte metálico foi mergulhado em solução de  $\text{CaCl}_2$  com concentrações de 1 %, 5% e 10% (m/v). Posteriormente esse material extrusado foi cortado em pedaços de aproximadamente 3 mm de comprimento e novamente submersos na solução de  $\text{CaCl}_2$ . O tempo total de contato com a solução de

CaCl<sub>2</sub> foi de 90 min. Em seguida os grãos foram secos a 60 °C por aproximadamente 120 h.

#### **4.8 Liberação de uréia em água**

O teste de liberação de nitrogênio em meio aquoso foi realizado para avaliar a cinética de liberação de nitrogênio dos grãos de sistemas de fertilizantes argila sódica e cálcica/uréia, argila sódica e cálcica/uréia/alginato de sódio e argila sódica e cálcica/uréia/alginato de sódio reticulado.

Foi pesado cerca de 1 g dos grãos dos sistemas de fertilizantes e mergulhados em 20 mL de água destilada. A mistura foi mantida em repouso por tempos de 0 a 480 min. Após decorrido o tempo determinado a mistura foi centrifugada a 5.000 rpm por 1 min. Um volume de 1,00 mL do sobrenadante da mistura foi diluído para 100,00 mL com água destilada, as soluções do sobrenadante diluído foram analisadas para determinação da concentração de uréia pelo método enzimático colorimétrico descrito no ítem 4.8.1

##### **4.8.1 Determinação da concentração de uréia em solução**

O ensaio de teor de nitrogênio em solução foi determinado pelo método colorimétrico, que se baseia na formação do denominado azul de indofenol. O ensaio é realizado com um quite composto de três reagentes indicados para análise de uréia em plasma, urina e soro denominado de UréiaLiquicolor, fabricado pela empresa Human do Brasil, as composições dos reagentes são:

- Reagente 1 - Tampão pH 7: tampão fosfato 120 mmol/L, salicilato de sódio 60 mmol/L, nitroprussiato de sódio 5 mmol/L e EDTA 1 mmol/L;
- Reagente 2 - Reagente de colorimétrico: tampão fosfato 120 mmol/L, hipoclorito de sódio 6 g/L e hidróxido de sódio 100 mmol/L;
- Reagente Enzimático: urease > 5000 KU/L.

O reagente 1 e a enzima foram misturados na proporção de uma parte de enzima para 200 partes do reagente 1, formando o reagente 1A . Um volume de 100 µL da solução de uréia a ser analisada foi tratado com 1mL do reagente 1A e a mistura é mantida a temperatura ambiente por 10 min. Em seguida foi acrescido 1 mL do reagente 2 e a mistura foi deixada em repouso por 10 min. A absorbância das soluções foi determinada no espectrofotômetro Biospectro no comprimento de onda de 578 nm.

O mesmo procedimento foi executado com soluções padrão de uréia para construção de curva de calibração.



Figura 4.4 Espectrofotômetro Bioespectro utilizado (SILVA, 2010)

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 Caracterização da argila

#### 5.1.1 Fluorescência de raios X

A argila Cloisite apresentou composição química apresentada na tabela 5.1. A composição química mostra que os maiores teores são de alumínio e silício coerente com o fato de se tratar de um aluminossilicato. A argila também apresenta teores consideráveis de ferro e magnésio que formam os principais cátions que substituem o alumínio nas substituições isomórficas (DANA, 1981). Dos principais cátions trocáveis ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  e  $\text{Ca}^{+2}$ ) pode-se observar o predomínio do sódio como o principal cátion trocável por apresentar este o teor de 2,1 %, consideravelmente maior que potássio, 0,07 %, e cálcio com teor de 0,37 %.

Tabela.5.1 Composição química da argila Cloisite por FRX

Elemento	Na	Mg	Al	Si	P	S	K	Ca	Ti	Fe	Zn	Zr	Cl	Rb
% (m/m)	2,1	0,87	11,0	28,9	0,01	0,08	0,07	0,37	0,09	3,5	0,02	0,01	ND	ND

#### 5.1.2 Difração de raios X

Essa análise mostra através do difratograma de raios X o ângulo de difração dos picos que informa sua relação com a distância interplanar basal calculada pela lei de Bragg, onde se pode verificar o espaçamento das lâminas no interior da argila.

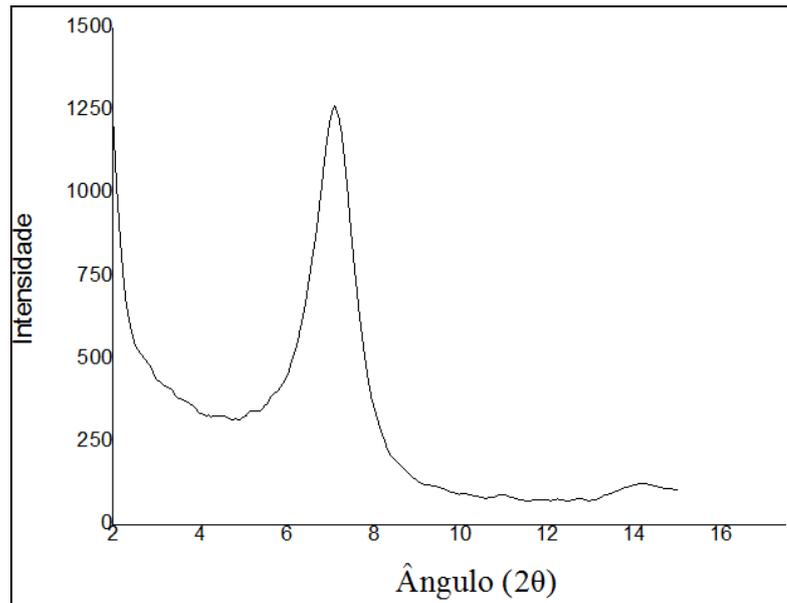


Figura 5.1 Difratoograma de raios X da Cloisite sódica pura e seca

Pelo difratograma pode-se verificar o pico de reflexão em ângulo  $2\theta$  de  $7,09^\circ$  referente a difração nos planos cristalino da bentonita cloisite sódica e a distância interplanar basal da argila é de  $12,5 \text{ \AA}$ .

### 5.1.3 Capacidade de troca catiônica

A análise por titulação com azul de metileno indicou uma capacidade de troca catiônica de  $109,8 \text{ meq}/100 \text{ g}$ . A capacidade de troca catiônica das montmorilonitas pode variar de 80 a  $150 \text{ meq}/100 \text{ g}$  (SANTOS, 1989), dessa forma a argila utilizada no presente trabalho apresentou resultado dentro do esperado.

A análise de composição química apresentada no item 5.1.1 pode ser utilizada para calcular o teor total de cátions trocáveis. O somatório dos teores dos três cátions trocáveis apresentados, sódio, potássio e cálcio, representa uma capacidade de troca catiônica de  $111,6 \text{ meq}/100 \text{ g}$ . O valor está próximo do encontrado pela análise por titulação com azul de metileno.

## 5.2. Troca catiônica de sódio para cálcio

### 5.2.1 Composição química por FRX

A composição química da argila trocada para cálcio em comparação com a argila pura, predominantemente sódica está apresentada na tabela 5.2. A composição química sofre alteração significativa apenas nos teores de sódio e cálcio, que são os principais cátions trocáveis. Na argila pura, predominantemente sódica, o teor de sódio representa 81,8 % do total de cátions trocáveis enquanto o cálcio representa 16,6 % e potássio apenas 1,6 %. Após o processo de troca catiônica a argila apresentou teor de sódio representando 15,9 % do total de íons trocáveis enquanto o cálcio representa 83,5 % e potássio apenas 0,5 %. Dessa forma a mudança evidente na composição química da argila após o procedimento de troca indica que o processo de troca de sódio por cálcio foi bem sucedido.

Tabela 5.2: Composição química por FRX da argila pura (sódica) e da argila submetida à troca catiônica por cálcio

Identificação	Na	Mg	Al	Si	P	S	K	Ca	Ti	Fe	Zn	Zr	Cl	Rb
Argila A-Ca	0,9	0,76	10,0	25,7	0,02	0,05	0,05	4,1	0,08	3,2	0,01	0,01	0,5	ND
Argila A-Na	2,1	0,87	11,0	28,9	0,01	0,08	0,07	0,37	0,09	3,5	0,02	0,01	ND	ND

### 5.2.2 Difração de raios X

O difratograma de raios-X, figura 5.2, para a argila submetida ao procedimento de troca catiônica apresentou pico de reflexão em ângulo  $2\theta$  de  $6,16^\circ$  referente a difração nos planos cristalino da montmorilonita. Dessa forma a distância interplanar basal da argila é de  $14,3 \text{ \AA}$ . O resultado indica que ocorreu aumento do espaçamento interlamelar da argila após a troca por cálcio, uma vez que a argila sódica apresentou espaçamento de  $12,5 \text{ \AA}$ . O aumento no espaçamento pode estar relacionado com o maior tamanho do cálcio comparado ao sódio.

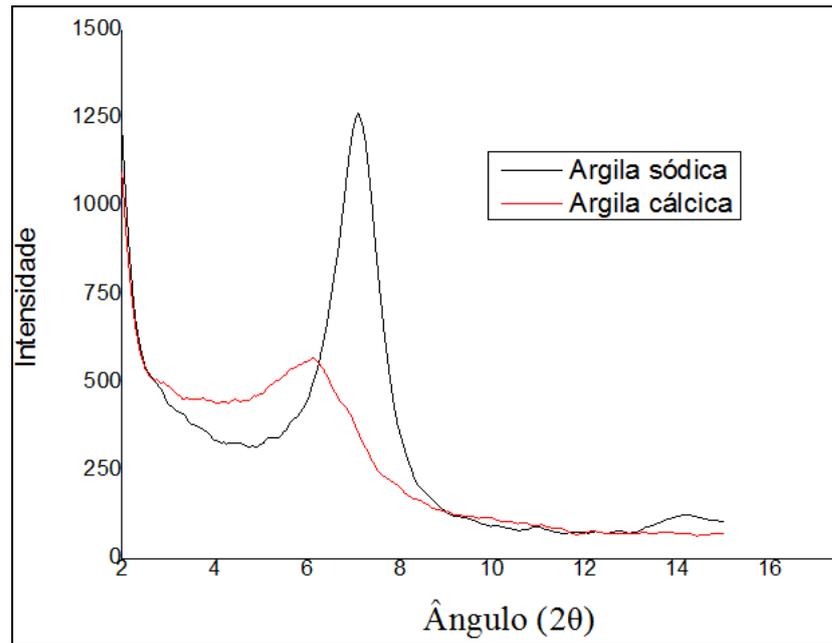


Figura 5.2 Difratoograma de raios X da argila cálcica comparada com a argila sódica.

### 5.2.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As micrografias dos grãos de argila sódica pura e argila trocada por cálcio, mostradas na figura 5.3 mostra diferenças entre as superfícies dos grãos. A argila sódica apresentou grãos com aparência compactada e superfície lisa, enquanto a argila trocada por cálcio apresentou aparência de superfície mais porosa e fragmentada.

A argila sódica apresenta maior interação com a água dada a maior capacidade de hidratação do sódio em comparação com o cálcio (SILVA; FERREIRA, 2008). A interação com a água pode ser responsável por maior coalescência dos grãos que pode originar uma estrutura mais compacta após a secagem.

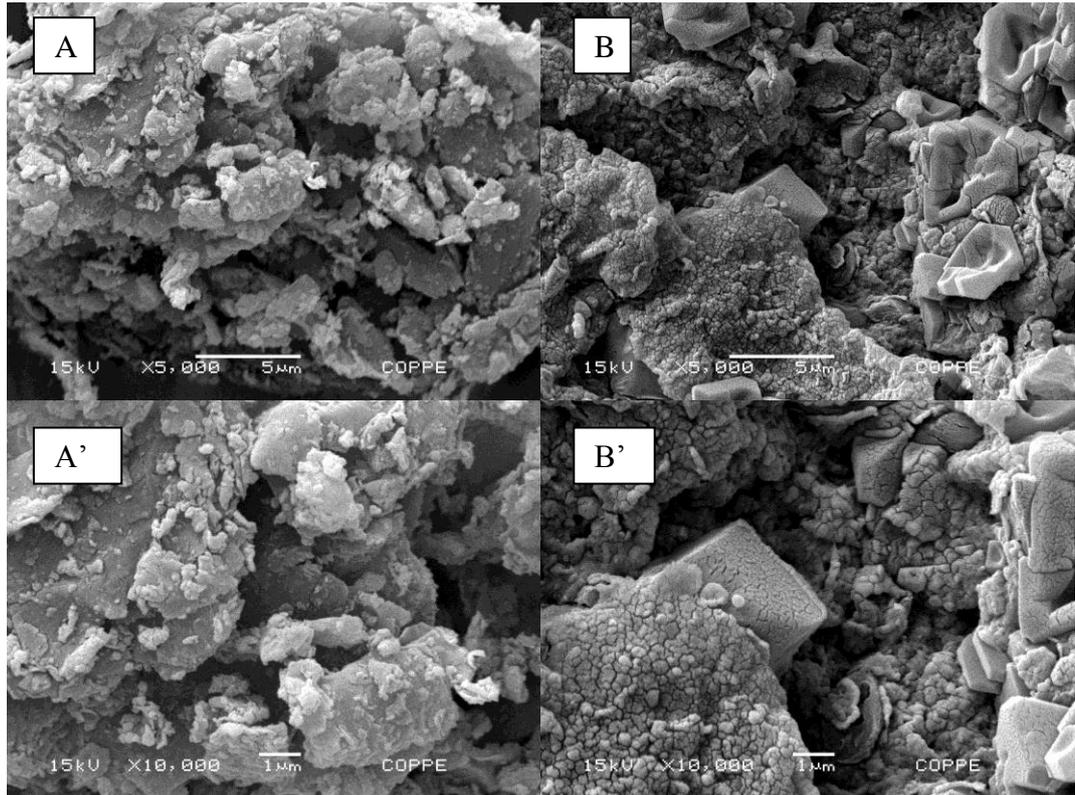


Figura 5.3 Micrografia dos pós de argila sódica na coluna da esquerda (A, A') e argila cálcica na coluna direita (B, B'), com ampliação de 5,000X e barra de escala de 5µm.

### 5.3 Isotermas de adsorção de uréia em bentonita

A figura 5.4 mostra as isotermas de adsorção de uréia em argila sódica e argila cálcica a partir dos valores calculados em função do teor de C e N da análise elementar de CHN. Nas isotermas pode-se perceber que a uréia adsorveu em maiores quantidades na argila sódica do que na argila cálcica. A adsorção na argila sódica atinge valores de aproximadamente 23 mmol/g enquanto na argila cálcica atinge cerca de 8 mmol/g. A diferença na capacidade de adsorção da uréia pode ser explicada pelo fato do cálcio diminuir o grau de expansão das entrecamadas da argila dificultando dessa forma a entrada de moléculas de uréia.

O valor máximo de adsorção de uréia na argila sódica, de 23 mmol de N/g é um excelente resultado pois mostra que a argila é capaz de adsorver grandes quantidades de uréia formando material com alto teor de nitrogênio. O valor de 23 mmol de N/g é equivalente a um material com aproximadamente 25 % de N, valor próximo a fertilizantes nitrogenados dentre os mais utilizados como sulfato de amônio, que apresenta 20 % de N.

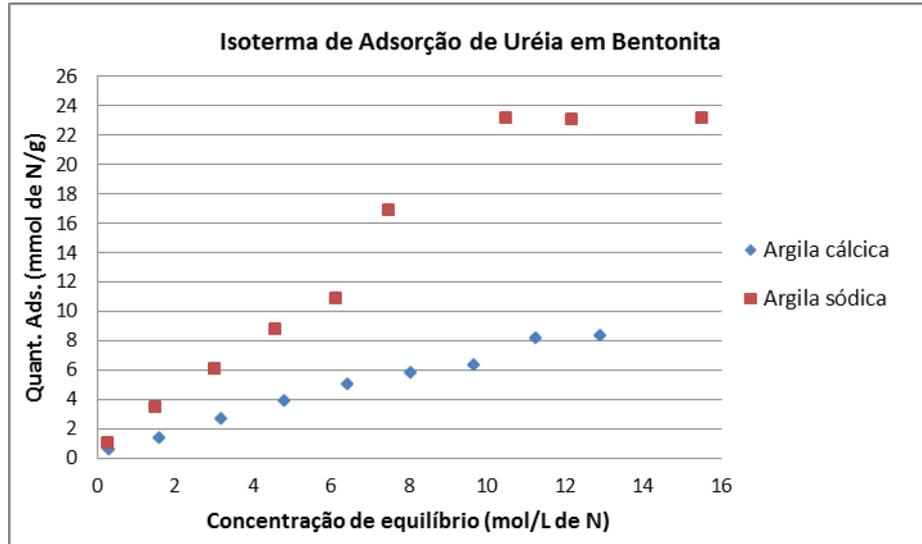


Figura 5.4: Isotermas de adsorção de uréia em argila sódica e argila cálcica

### 5.3.1 Difração de raios X

As figuras 5.5 e 5.6. mostram os difratogramas das amostras provenientes dos ensaios de adsorção de uréia com argila sódica e argila cálcica respectivamente, com diferentes teores de N adsorvido. As amostras da adsorção com argila sódica mostram considerável diminuição do ângulo de difração quando o branco é comparado com as amostras contendo uréia adsorvida, indicando aumento no espaçamento interlamelar decorrente da acomodação da uréia na argila. O espaçamento de 12,6 Å na amostra tratada apenas com água aumenta chegando a 18,0 Å para a amostra com 23 mmol de N/g, que corresponde ao topo de adsorção.

A argila cálcica apresenta uma diminuição do ângulo de difração, e conseqüentemente aumento da distância interplanar basal. Entretanto, quando comparada com a argila sódica o aumento foi consideravelmente menor. O espaçamento da amostra submetida ao tratamento apenas com água é de 15,4 Å e aumenta para 16,2 Å na amostra de maior teor de uréia adsorvida.

O cálcio por ser divalente apresenta maior capacidade de evitar expansão das entrecamadas, o que dificulta a entrada e acomodação de moléculas de uréia na entrecamada. Os resultados de difração de raios-X confirmam os resultados encontrados para as isotermas de adsorção que mostram que a argila sódica apresentou maior capacidade de adsorção de uréia quando comparada com a argila cálcica.

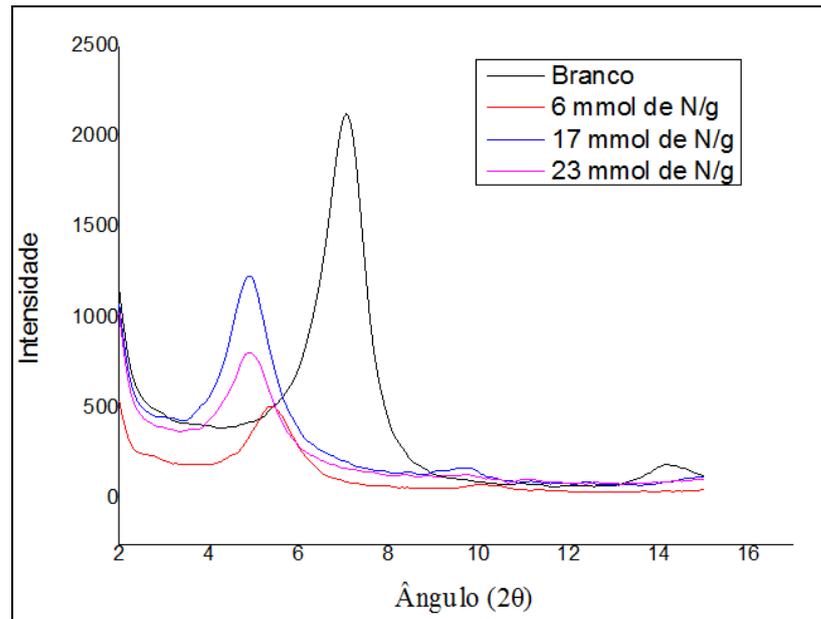


Figura 5.5 Difratoformas de raios X da cloisite sódica em diferentes concentrações de adsorções de uréia

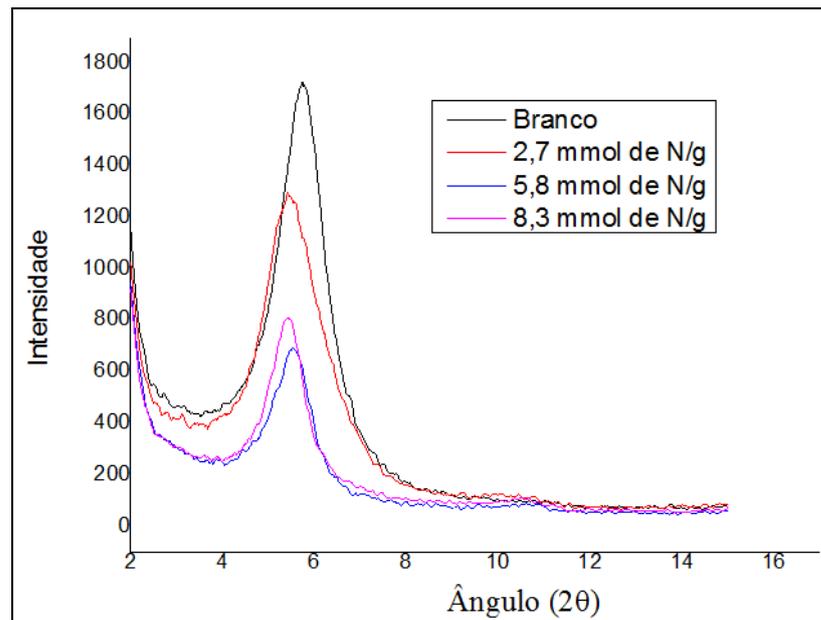


Figura 5.6 Difratoformas de raios X da cloisite cálcica em diferentes concentrações de adsorções de uréia.

#### 5.4 Preparação de grãos de argila/uréia e argila/uréia/alginato de sódio

Os três métodos de preparação de grãos investigados, placas perfuradas, granulador de prato rotativo e extrusão, formam grãos de argila e uréia, sem adição de polímero, compactos, firmes e nas dimensões adequadas. Os grãos produzidos em

granulador de prato rotativo apresentam entretanto a vantagem de serem redondos, o que facilita procedimentos posteriores de revestimento polimérico e até mesmo a aplicação no solo por maquinários.

Já as misturas de argila/uréia/alginato de sódio apresentam uma série de limitações. O granulador de prato rotativo, aparentemente a melhor técnica, necessita que os grãos estejam na forma de pó para possibilitar a granulação. Entretanto a massa de argila e uréia contendo polímero, após secagem é de difícil moagem para formação de pó. Neste caso os grãos devem ser preparados sem presença de polímero e posteriormente ser recobertos com alginato de sódio. O recobrimento dos grãos com alginato de sódio é impossibilitado pela alta viscosidade das soluções do polímero, o que impossibilita a aplicação por spray em leito fluidizado, principal técnica de revestimento.

As placas perfuradas a extrusão apresentaram a grande vantagem de possibilitar a moldagem dos grãos antes da secagem da massa de argila/uréia/alginato de sódio. Dessa forma evita uma etapa de secagem, em geral por um longo tempo, chegando a dias, e não necessita de moagem da massa. Comparando as duas técnicas, a extrusão apresentou a vantagem de formar grãos mais compactos e sem falhas, uma vez que os grãos formados pelas placas perfuradas apresentaram bolhas de ar já que a secagem ocorre dentro do molde e em geral ocorre leve encolhimento da massa durante a secagem. O processo de extrusão ainda apresenta a vantagem de que os grãos podem ser imersos na solução reticulante para formar alginato de cálcio imediatamente após sua execução eliminando mais uma etapa de secagem entre a formação do grão e a reticulação.

Dessa forma, o processo de extrusão foi o mais viável para preparação dos grãos de argila e uréia contendo polímero. Cabe ressaltar que o processo de extrusão é o mais simples e prático para o caso de aumento de escala para produção industrial, quando comparado com os demais processos testados e ainda possibilita que a etapa de reticulação ocorra logo em seguida, sem interrupção do processo.

#### 5.4.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A figura 5.7 mostra as micrografias das misturas de argila sódica e cálcica com uréia na forma de pó. As micrografias correspondentes a argila sódica/uréia mostram todos os grãos com aparência semelhante, mais uniformes e compactos, o que indica a presença de apenas um material. A homogeneidade do material indica que a uréia

misturada na massa foi incorporada na estrutura da argila por adsorção, uma vez que não é possível encontrar grãos de uréia separados da argila.

As micrografias correspondentes às misturas de argila cálcica e uréia mostram dois tipos de grãos com aparência distinta. Uns grãos com aparência porosa, semelhante à argila cálcica pura, apresentada no item 5.2.3, e outro grãos mais liso e forma regular, típico de cristais. Dessa forma as micrografias sugerem a presença de cristais de uréia não incorporada na argila. O resultado apresentado na micrografia está em concordância com o que já foi constatado pelas isotermas de adsorção, de que a argila cálcica possui menor capacidade de adsorção. Uma vez que o teor de uréia misturado foi o mesmo para as duas argilas (equivalente a 25 % de N), a argila cálcica por ter menor capacidade de adsorção apresentará maiores quantidades de uréia não adsorvida na massa.

As micrografias apresentadas na figura 5.8 são correspondentes aos grãos de argila sódica e cálcica com uréia preparados pelo processo de extrusão. As micrografias mostram que os grãos produzidos com argila sódica são mais compactos e homogêneos que os formados pela argila cálcica. A diferença no grau de compactação pode estar relacionada com a diferença de plasticidade e interação com água dos grãos dos dois tipos de argila, já comentado no item 5.2.3. A maior interação com a água por parte dos grãos da argila sódica pode auxiliar na compactação dos mesmos na moldagem da massa.

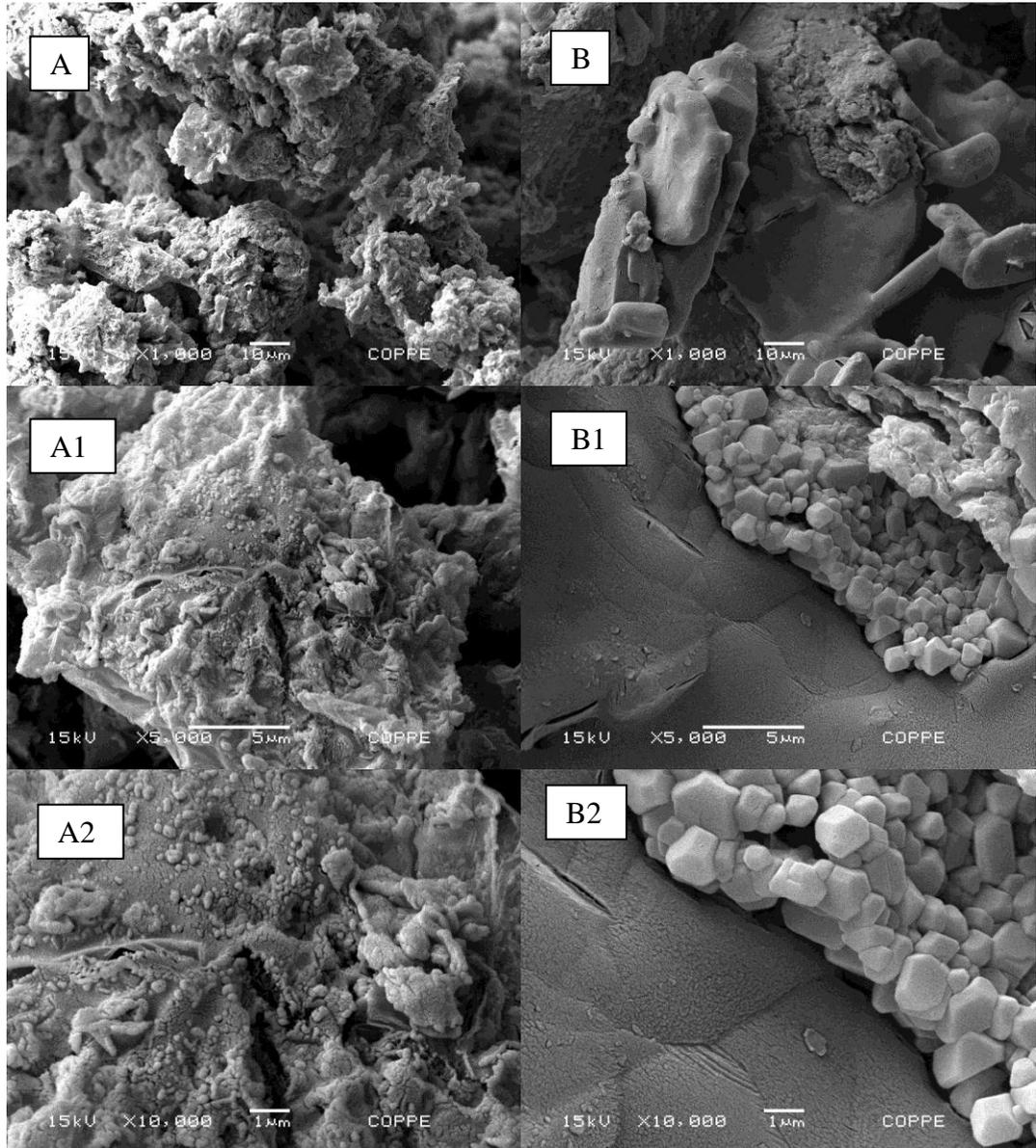


Figura 5.7 Micrografia com ampliação de 1000X e barra de escala de 10µm: pós de argila sódica e uréia (A) e argila cálcica e uréia (B), ampliação de 5000X e barra de escala de 5µm: pós de argila sódica e uréia(A1) argila cálcica e uréia(B1), ampliação de 10.000X e barra de escala de 1 µm: pós de argila sódica e uréia(A2) argila cálcica e uréia (B2)

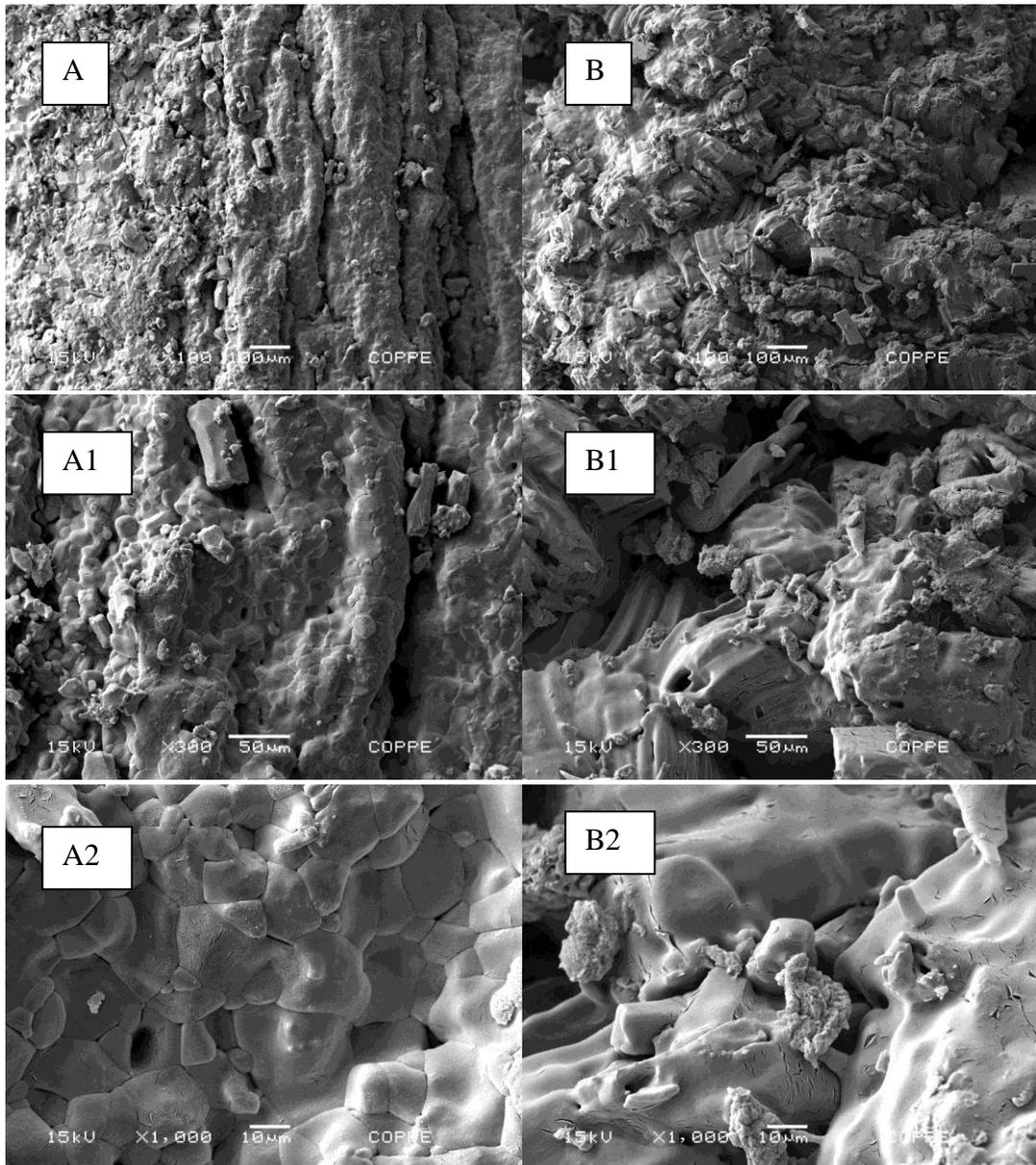


Figura 5.8 Micrografia com ampliação de 100X e barra de escala de 100µm: grãos de argila sódica e uréia (A) e grãos de argila cálcica e uréia (B), grãos de argila sódica com uréia e alginato(A1), e grãos de argila cálcica com uréia e alginato(B1).

As micrografias mostradas nas figuras de 5.9 a 5.11 mostram os grãos de argila sódica e cálcica com uréia e nos dois casos com e sem a presença de alginato de sódio na massa. É possível perceber que o sistema formado por argila sódica e uréia ao ser acrescido de alginato de sódio apresenta maior uniformidade e compactação dos grãos quando comparado com a mistura sem o polímero. Já os grãos formados pela argila cálcica, que já apresentavam menor grau de compactação e uniformidade, aparentar estar menos homogêneos e compactos quando foram produzidos com adição de alginato de sódio. A diminuição do grau de compactação e aumento no grau de heterogeneidade do material contendo argila cálcica ao ser misturado com alginato de sódio pode estar

relacionado com a reticulação do alginato em alguns pontos uma vez que a argila cálcica pode ter cálcio disponível. A reticulação pode ocorrer na primeira porção da solução de alginato em contato com a argila e não em outras partes dificultando a homogeneidade e compactação do material durante o processo de moldagem.

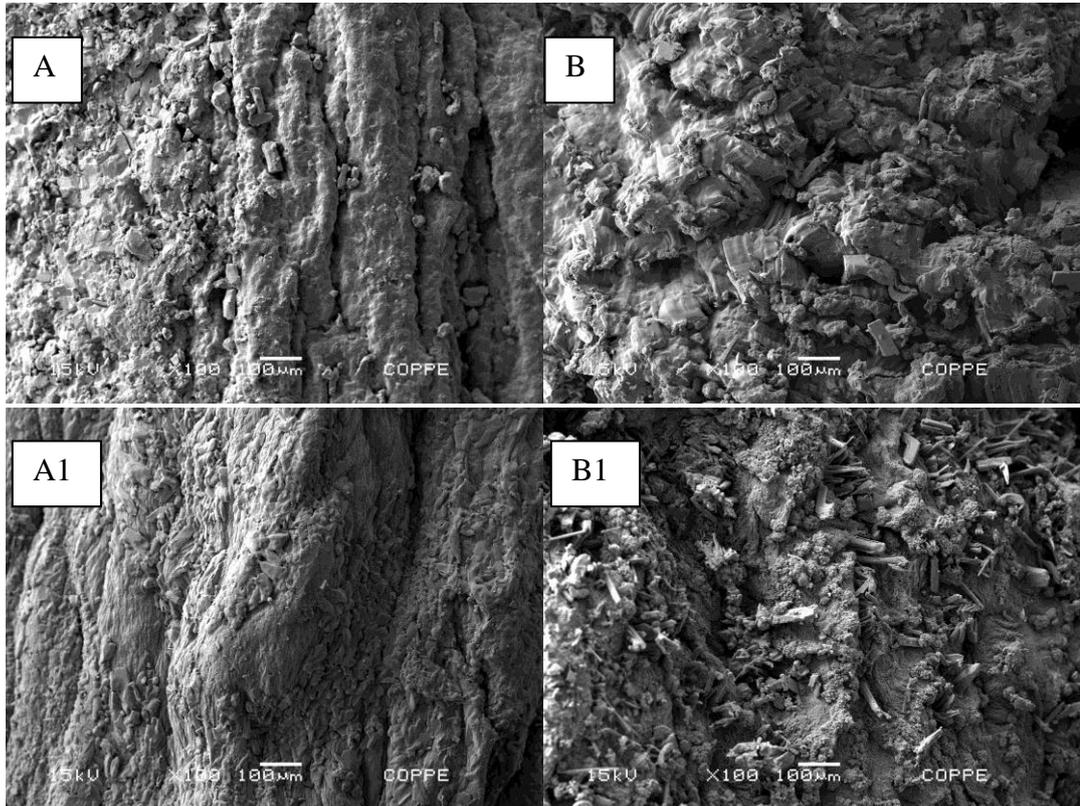


Figura 5.9 Micrografia com ampliação de 100X e barra de escala de 100µm: grãos de argila sódica e uréia (A) e grãos de argila cálcica e uréia (B), grãos de argila sódica com uréia e alginato (A1), grãos de argila cálcica com uréia e alginato (B1).

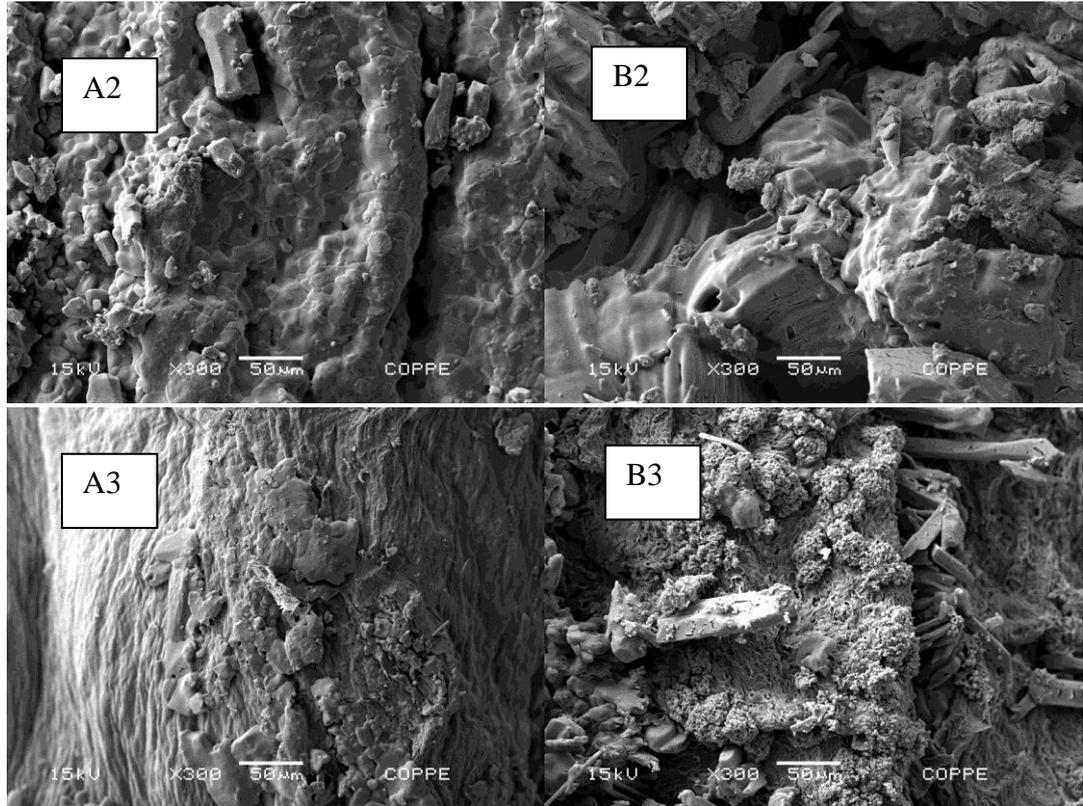


Figura 5.10 Micrografias com ampliação de 300X e barra de escala de 50  $\mu\text{m}$ : grãos de argila sódica e uréia (A2) e grãos de argila cálcica e uréia (B2) grãos de argila sódica com uréia e alginato (A3), e grãos de argila cálcica com uréia e alginato(B3).

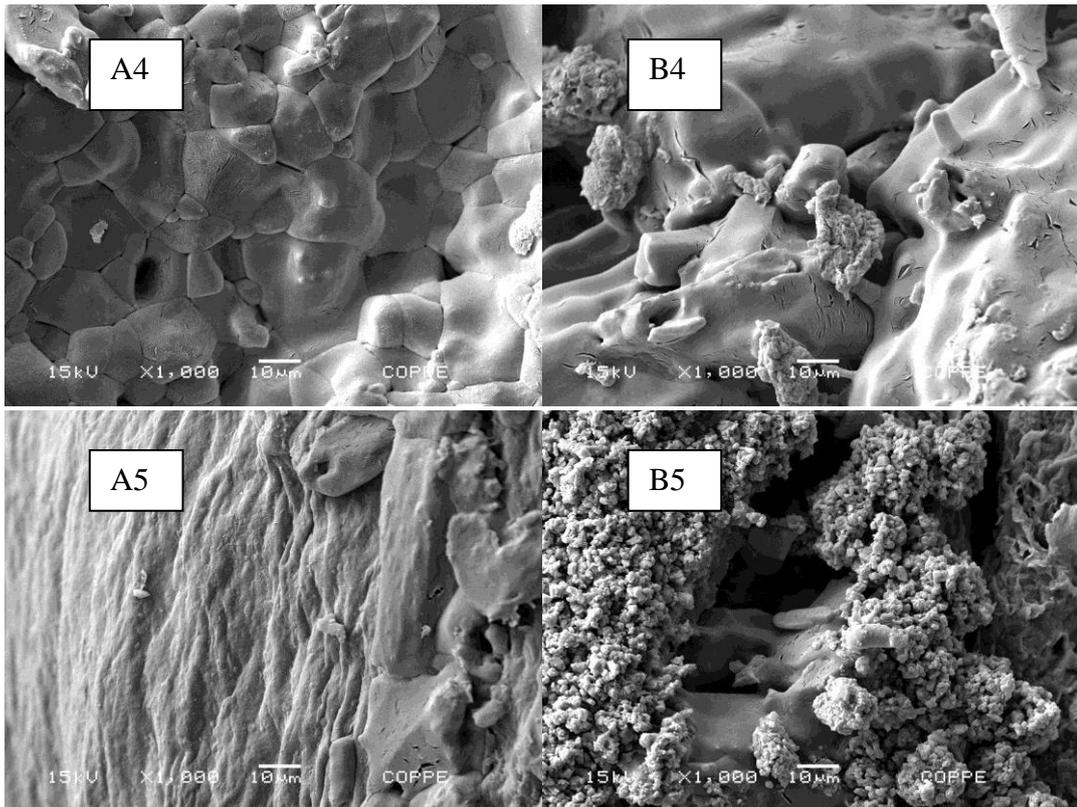


Figura 5.11 Micrografias com ampliação de 1000X e barra de escala de 10µm: grãos de argila sódica e uréia (A4) e grãos de argila cálcica e uréia (B4) grãos de argila sódica com uréia e alginato(A5), e grãos de argila cálcica com uréia e alginato(B5).

#### 5.4.2 Liberação de uréia em água

A análise de teor de uréia em água, necessária para a construção das curvas de liberação de uréia utilizando quite enzimático-colorimétrico apresentou linearidade satisfatório da absorvância medida em função do teor de uréia em solução, uma vez que as curvas de calibração realizadas para cada série de medidas apresentam coeficiente de correlação maior que 0,99. A figura 5.12 mostra uma curva de calibração como exemplo.

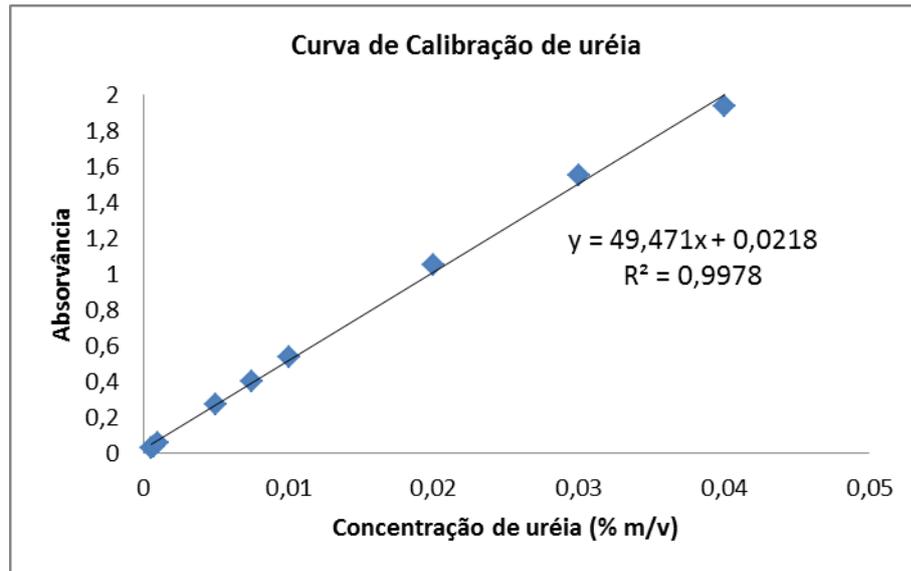


Figura 5.12 Curva de calibração para uréia em método colorimétrico

A figura 5.13 mostra as curvas de liberação de uréia em água para os grãos de argila e uréia produzidos pela argila sódica e pela argila cálcica. Como se pode observar no gráfico para liberação dos grãos de argila sódica, a liberação inicial de uréia é aproximadamente 14 % e atinge 100 % de uréia liberada em torno de 60 min. O resultado já revela retenção de uréia pelo sistema, uma vez que por imersão direta em água a uréia pura por ser bastante solúvel atinge 100 % de liberação já no tempo considerado inicial do ensaio.

Os grãos produzidos com argila cálcica pela análise do gráfico de liberação de nitrogênio, vê-se que a liberação inicial de uréia é de 28 % e atinge 100 % do teor de uréia liberada em cerca de 30 min. Dessa forma é possível perceber que os grãos de argila cálcica e uréia apresentam menor capacidade de retenção da uréia que os produzidos com argila sódica. O resultado pode estar associado com a menor capacidade de adsorção da uréia pela argila cálcica, de forma que a uréia que não está adsorvida e acomodada na estrutura da argila deverá ser liberada com maior velocidade. Outro fator que pode contribuir para o aumento na liberação por parte dos grãos produzidos com argila cálcica é o menor grau de compactação dos grãos, observado nas micrografias de MEV. A menor compactação provoca esfacelamento dos grãos em contato com a água aumentando a superfície de contato com a água.

A figura 5.14 mostra as curvas de liberação de uréia para as amostras contendo alginato de sódio. As duas amostras apresentam liberação mais lenta quando comparadas às amostras sem polímero. As amostras atingiram 100 % de uréia liberada em

aproximadamente 120 min para argila cálcica e em 240 min para a argila sódica. A presença do polímero dificulta a difusão e transporte do nutriente para o meio externo uma vez que o polímero está distribuído por toda a massa e apresenta elevada viscosidade, o que pode explicar um retardamento na liberação em comparação com os sistemas sem polímero. Com a adição do alginato de sódio os grãos produzidos com argila cálcica apresentam mais uma vez liberação mais rápida, o que pode ser explicado pelo menor grau de compactação e pela heterogeneidade dos grãos visualizadas nas micrografias de MEV.

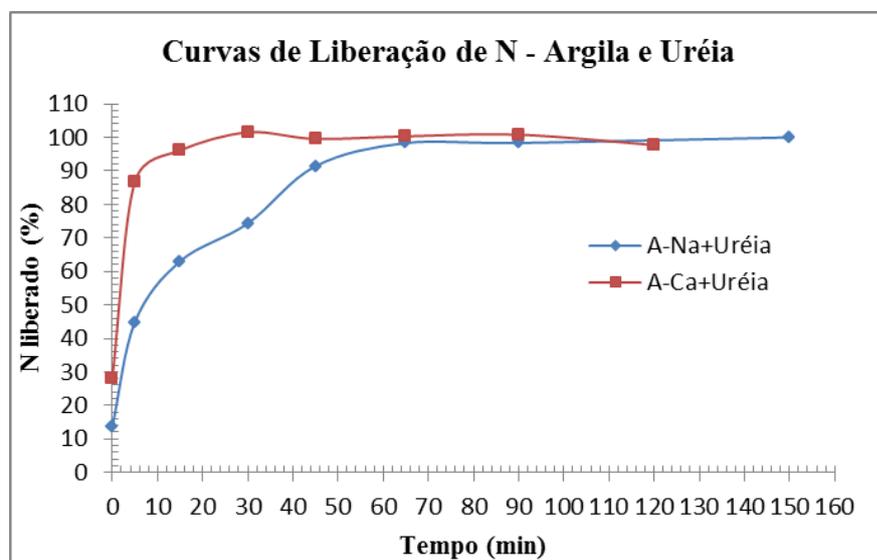


Figura 5.13 Gráfico de liberação de uréia em água para grãos de argila cálcica e sódica intercalada com uréia

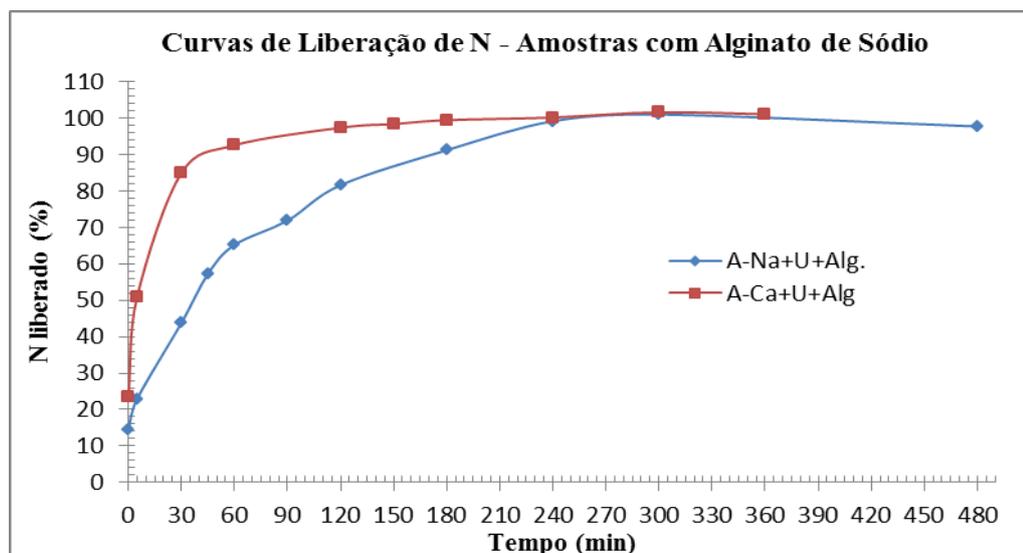


Figura 5.14 Curva de cinética de liberação de uréia em água para grãos de argila sódica e argila cálcica intercalados com uréia e alginato de sódio

## 5.5. Reticulação do alginato por imersão

A massa de argila sódica e uréia contendo alginato de sódio ao ser mergulhada nas soluções de cloreto de cálcio imediatamente após a extrusão mostrou nítida formação de revestimento polimérico sólido instantaneamente preservando a forma do material extrusado, que pode ser manipulado sem ser desfeito. Entretanto o material extrusado a partir da massa de argila cálcica e uréia contendo alginato de sódio se desfez completamente quando em contato com as soluções de cloreto de cálcio, de forma que não possibilitou a formação de grãos.

A diferença no comportamento pode estar relacionada com a falta de homogeneidade do material produzido com argila cálcica. Com já foi discutido, a presença do cálcio na argila pode estar provocando reticulação quando alginato de sódio é misturado à massa e essa reticulação ocorre de forma heterogênea. Esta heterogeneidade pode estar sendo responsável por uma perda do formato do grão quando em contato com a solução, uma vez que o alginato de sódio por não estar distribuído da mesma forma ao longo da superfície do grão e dessa forma ao ser reticulado não forma filme na superfície com muitas falhas de forma que este filme não é suficiente para manter a estrutura do grão.

### 5.5.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As figuras de 5.15 a 5.17 mostram as micrografias da superfície dos grãos reticulados com cloreto de cálcio em soluções de diferentes concentrações. As micrografias indicam que o revestimento polimérico por reticulação de alginato de sódio com cloreto de cálcio se mostrou uniforme ao longo das superfícies dos grãos, mesmo nas cavidades do grão, uma vez que por ocorrer reticulação por imersão em solução, a mesma pode penetrar nas cavidades e falhas do grão revestindo a superfície no interior destes espaços. Nota-se que ainda com o aumento da ampliação das imagens, não é possível observar uma diferença significativa na aparência da superfície do revestimento proveniente do aumento da concentração do  $\text{CaCl}_2$ , sugerindo assim a solução de  $\text{CaCl}_2$  a 1 %, a menor concentração utilizada já foi capaz de promover revestimento uniforme e sem falhas.

As micrografias das secções transversais dos grãos, figura 5.18, mostram que a aparência interna e externa dos grãos são bem próximas sendo as internas menos

uniformes apresentando orifícios, com isso não é possível visualmente delimitar a espessura dos revestimentos, o que sugere que a reticulação do polímero com cloreto de cálcio está atingindo camadas mais internas dos grãos.

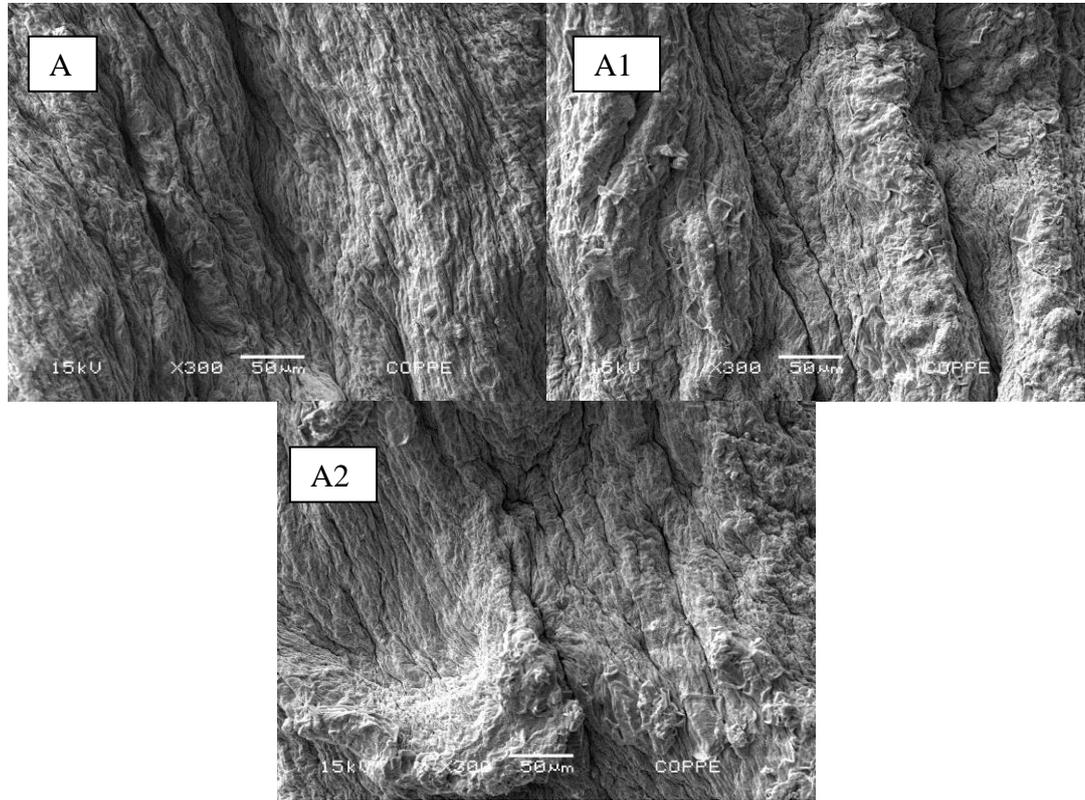


Figura 5.15 Micrografia dos grãos de argila sódica/ uréia/ alginato de sódio/ cloreto de sódio: 1% (A), 5% (A1) e 10% (A2), com ampliação de 300X e barra de escala de 50µm.

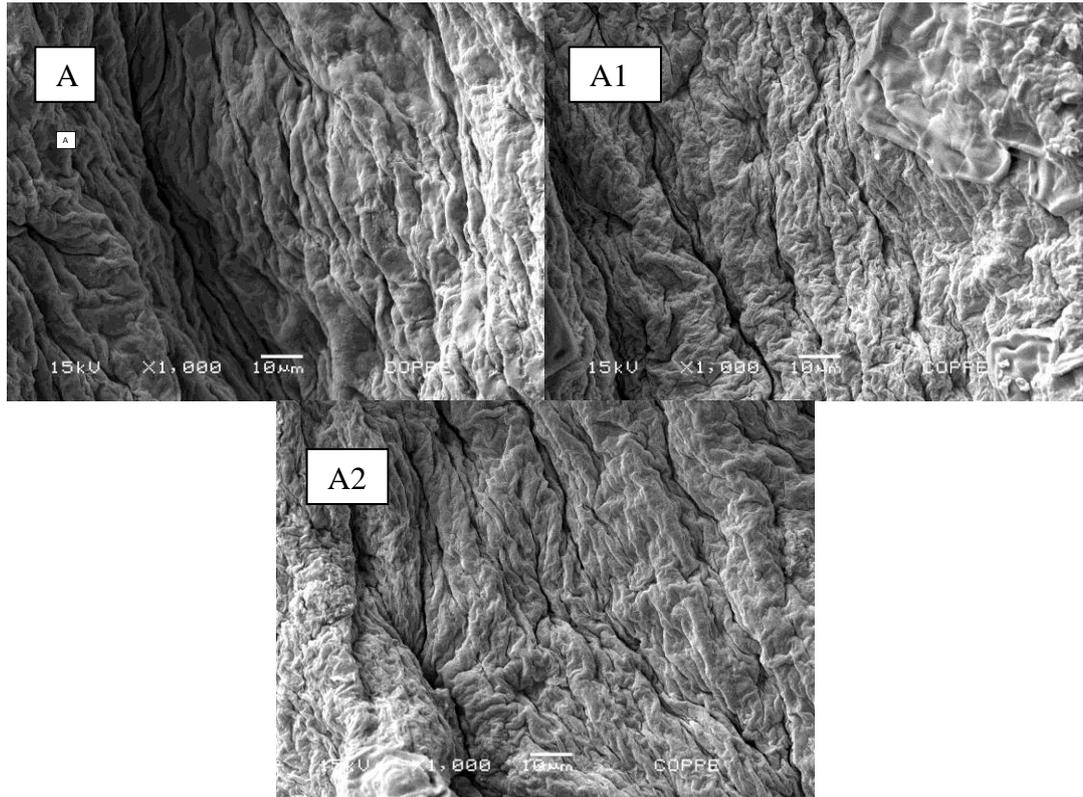


Figura 5.16 Micrografia dos grãos de argila sódica/ uréia/alginato de sódio/cloreto de sódio:1% (A),5%(A1) e 10%(A2), com ampliação de 1000X e barra de escala de 10µm.

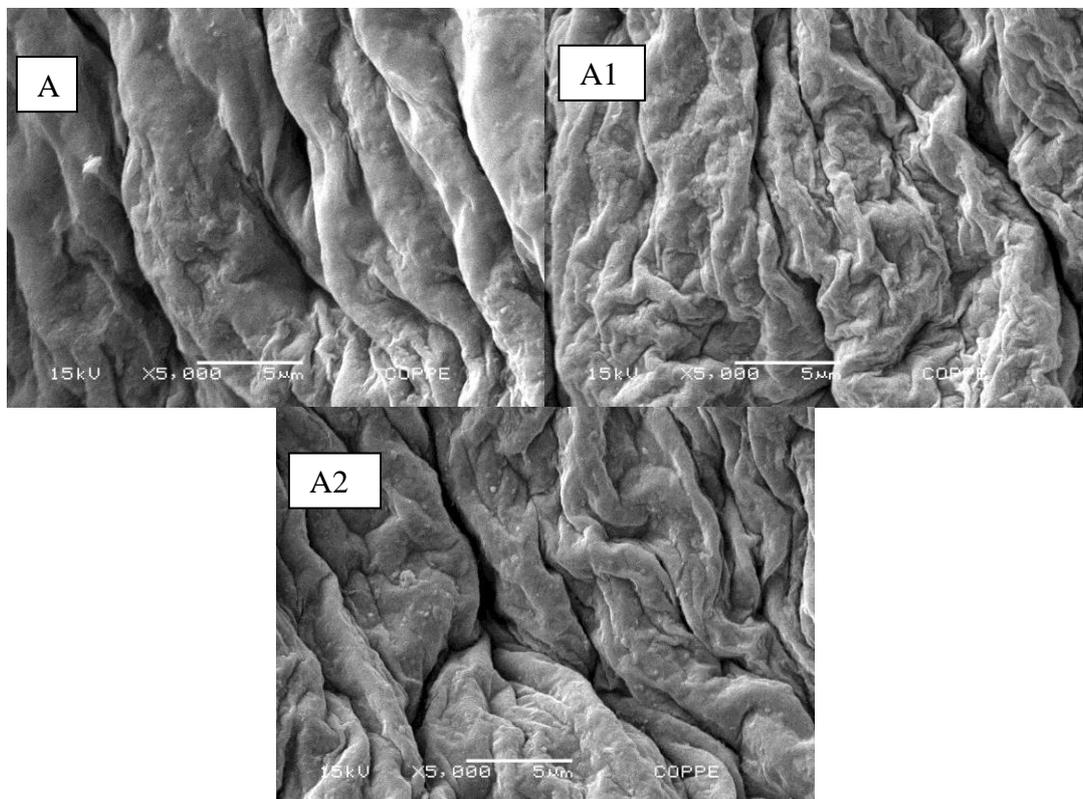


Figura 5.17 Micrografia dos grãos de argila sódica/ uréia/alginato de sódio/cloreto de cálcio:1% (A),5%(A1) e 10%(A2), com ampliação de 5000X e barra de escala de 5µm.

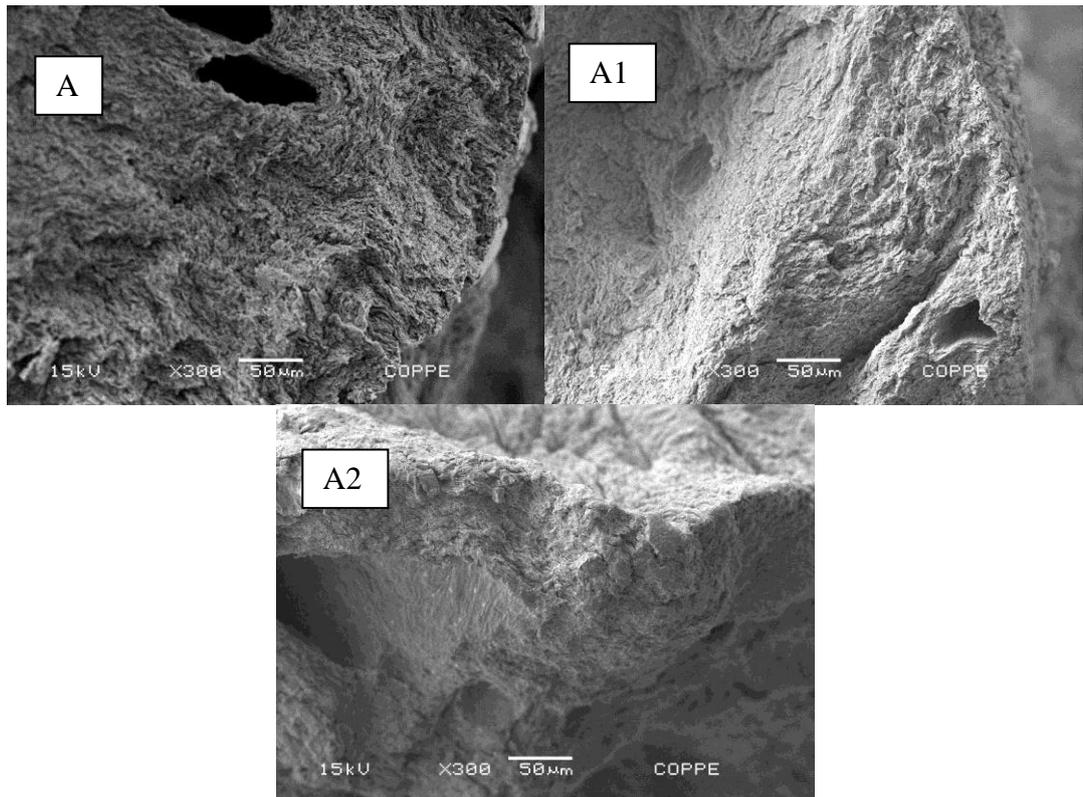


Figura 5.18 Micrografia da secção transversal dos grãos de argila sódica/ uréia/alginato de sódio/cloreto de cálcio 1% (A), 5% (A1) e 10% (A2) com ampliação de 300X e barra de escala de 50µm

### 5.5.2. Liberação de uréia

A figura 5.19 mostra as curvas de liberação de uréia em água para as amostras de argila sódica e uréia contendo alginato reticulado com cálcio em comparação com as amostras sem polímero e com alginato de sódio. A taxa de liberação de uréia mostra considerável redução quando os grãos são submetidos ao processo de reticulação com cálcio. As amostras com alginato reticulado com solução de  $\text{CaCl}_2$  a 1 % liberam apenas 30 % do total de uréia presente em 480 min, seguida da amostra reticulada com  $\text{CaCl}_2$  a 5 %, que libera 22 % do total de uréia, e da amostra reticulada com  $\text{CaCl}_2$  a 10 %, que libera 19 % do total de uréia presente. O aumento da concentração do agente reticulante provocou redução na liberação de uréia. Isso ocorre devido ao aumento do grau de reticulação do alginato de sódio com o cloreto de cálcio. Quanto maior o grau de reticulação, maior a barreira oferecida à entrada de água nos grãos para solubilização e transporte dos nutrientes. Entretanto a diferença na taxa de liberação pode ser considerada uma diferença pouco acentuada, o que pode indicar que a solução de  $\text{CaCl}_2$  a 1 %, a menor utilizada já foi suficiente para produzir material com grau de reticulação capaz de promover grande retenção da uréia.

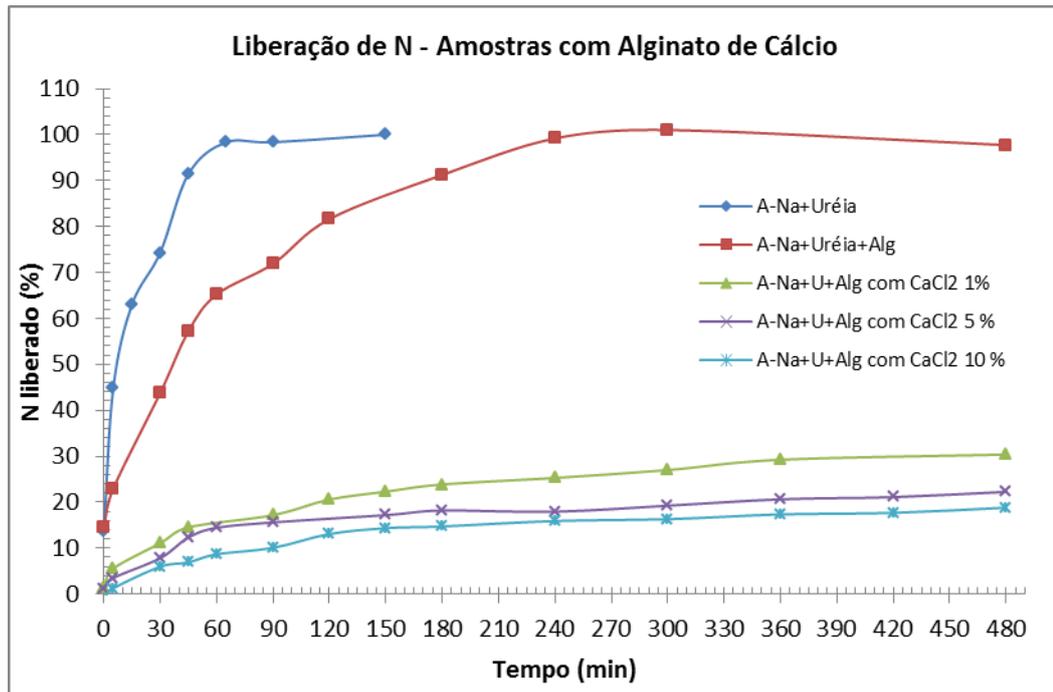


Figura 5.19 Curva de cinética de liberação de uréia em água para grãos de argila sódica com uréia, alginato de sódio e cloreto de cálcio.

## 6 CONSIDERAÇÕES E CONCLUSÕES

A partir dos resultados apresentados podem-se fazer as seguintes considerações:

- A argila sódica teve os cátions interlamelares trocados para cálcico produzindo argila predominantemente cálcica de maneira satisfatória.
- A uréia foi adsorvida nas entrecamadas da argila bentonita sódica, apresentando um teor máximo de 25 % de N mostrando ser um sistema capaz de adsorver uréia produzindo material com teor adequado de nitrogênio para aplicação como fertilizante nitrogenado.
- O material composto pelo sistema de argila cálcica teve um teor de adsorção de uréia menor comparado com a argila sódica.
- Por apresentar menor capacidade de adsorção de uréia, o sistema argila/uréia produzido com argila cálcica apresentou cristais de uréia não adsorvidos e conseqüentemente uma liberação mais acelerada da uréia. Dentre as técnicas avaliadas, a extrusão se mostrou a mais eficiente para a produção dos grãos de argila/uréia e argila/uréia/alginato de sódio.
- A técnica de reticulação por imersão se mostrou simples e eficiente para promover a reticulação do alginato de maneira satisfatória, gerando materiais com considerável redução das taxas de liberação de uréia. As taxas de liberação tiveram pequena influência da concentração de  $\text{CaCl}_2$  na solução reticulante.

A combinação da técnica de adsorção da uréia em argila sódica e o revestimento com alginato reticulado com cálcio se mostrou alternativa promissora para a produção de fertilizante de liberação lenta utilizando polímero natural, biodegradável e biocompatível através de técnicas de preparação simples, sem uso de solventes orgânicos e equipamentos complexos.

## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AKIYAMA, H., YAN, X., K. Evaluation effectiveness of enhanced- efficiency fertilizers as mitigation options for N<sub>2</sub>O and NO emissions from agricultural soils: meta-analysis. *Global Change Biology*, 16, p. 1837-1846, 2010.
- ALCARDE, J. C., GUIDOLIN, J. A., LOPES, A. S. Os adubos e a eficiência das adubações. ANDA (Associação Nacional para difusão de adubos), Boletim técnico, n. 3,3 ed, São Paulo, 1998.
- AL-MUSA, S.; ABU ,F.D; BADWAN, A. A. Evaluation of parameters involved in preparation and release of drug loaded in crosslinked matrices of alginate. *Journal of Controlled Release*, v. 57, p. 223-232, 1999.
- BAJPAI, A. K; GIRI, A. Water Sorption behaviour of highly swelling (carboxymethylcellulose – g – polyacrylamide) hydrogels and release of potassium nitrate as agrochemical. *Carbohydrate Polymers*, v. 53, p. 271-279, 2003.
- BORZACCHIELLO, A., AMBROSIO, L., NETTI, P.A., et al., 2001. Chitosan-based hydrogels: synthesis and characterization. *Journal of Materials Science-Materials in Medicine* 12, 861–864.
- BRAGANÇA, F. DO C. Nanocompósitos poliméricos com argila preparados a partir de Dispersões aquosas: efeito dos contra-íons e autoadesão. Dissertação (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química Departamento de Físico-Química. Campinas, 2008.
- BREDEMEIER, C., MUNDSTOCK, C. M. Regulação da adsorção e assimilação do nitrogênio pelas plantas. *Ciência Rural*, v. 30, n. 2, p. 365 – 372, 2000.
- BRINDLEY, G.W., *Structural Mineralogy of Clays*, Clays and Clays Technology Bulletin 169, p. 53, 1955.
- CANTARELA, H., MARCELINO, R. Fontes alternativas de nitrogênio para a cultura do milho. *Informações Agronômicas*, n. 122, p. 12-14, jun, 2008.
- CARRASQUE, S. L.; MORAES, M. A. Avaliação do efeito da reticulação térmica nas propriedades de membranas de quitosana e alginato projetadas para o recobrimento de lesões de pele. Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2009.

- CASRIEGO, A., SOUZA, B. W. S., VICENTE, A. A., TEIXEIRA, J. A., CRUZ, L. DÍAZ, R. Chitosan coatings surface properties as effected by plasticizer, surfactant and polymer concentration in relation to the surfasse properties of tomato and carrot. *FootHydrocolloids*, 22, p. 1452-1459, 2008.
- CZIMEROVA, A., JANCKOVIC, L., BUJDAK, J., Effect of the exchangeable cátions on the Spectral properties of methylene blue in clay dispersions, *J. Colloid Interface Sci.* 274 (2004) p. 126 - 132.
- DANA, J. D. **Manual de Mineralogia**. Rio de janeiro: Livro de técnicos e Científicos, p.643, 1974.
- DIAS, V. P., FERNANDES, E. Fertilizantes: uma visão global sintética. BNDES Setorial, n. 24, p. 97-138, 2006.
- DUPRAT, F., GALLANT, D., GUILBOT, A., MERCIER, C., ROBIN, J. P. In les polymèrsvégétaux eds. Monties B., Gautier-Villars, 176-231, 1980.
- ERREBHI, M. et al. Patato yield response and nitrate leaching as influenced by nitrogen management. **Agronomy Journal**,v.90, n.1, p.10-15, 1998
- FERREIRA NETO, YUSLEI; FERRAZ, CELSO PINTO. A indústria Nacional de fertilizantes e a agricultura – Dissertação (mestrado) -Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Geociencias, 2002.
- FROHOFF-HÜLSMANN, M. A., SCHMITZ, A., LIPPOLD, B. C. Aqueous ethyl cellulose dispersions containing plasticizers of diferente water solubility and hydroxypropil methylcellulose as coating material for diffusion pelletsI. Drug release rates from coated pellets. *International journal of Pharmaceutics*, 177, p. 69-82, 1999.
- GUERRA, P. M. Modificação Química do Amido de Mandioca e Blendagem com Poliéster Biodegradável – Dissertação ( Mestrado).Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de engenharia química. Ciência e tecnologia de materiais. Campinas, 2010.
- HANAFI, M. M., ELTAB, S. M., AHMAD, M. B. Physical and chemical characteristics of controlled release compound fertilizer. *European Polymer Journal*, 36, p. 2081-2088,2000.
- HANAFI, M. M., ELTABI, S. M. AHMAD, M. B. Physical and chemical characteristics of controlled release compound fertilizer. *European Polymer Journal*, 36, p. 2081-2088,2000.

- HEMATI, M., CHERIF, R., SALEH, K., PONT, V. Fluidized bed coating and granulation: influence of process-related variables and physicochemical properties on the growth kinetics. *Powder Technology*, 130, p. 18– 34, 2003.
- IMMICH, ANA PAULA SERAFINI. Reticulação de compostos poliméricos pararecobramento de superfícies – Dissertação (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina. Departamento de engenharia química e engenharia de alimentos. Florianópolis, 2009.
- IPCC 2007. In: *Climate Change 2007: The Physical Science Basis*. SOLOMON, S., QUIN, D., MANNING, M., CHEN, Z., MARQUIS, M., AVERYT, K. B., TIGNOR, M., MILLER, H. L. **Contribution of working group I to the fourth assessment report of the Intergovernmental Panel on Climate Change**. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom e New York, NY, USA, 996p.
- IPNIa – International Plant Nutrition Institute. Evolução do consumo aparente de nitrogênio no Brasil – 1950 a 2010. Disponível em: <http://www.ipni.org.br>.
- KAUNISTO, E., MAURUCCI, M., BORGQUIST, P., AXELSSON, A. Mechanistic modelling of drug release from polymer-coated and swelling and dissolving polymer matrix systems. *International journal of Pharmaceutics*, 418, p. 54-77, 2011.
- KOZAKI, T., SAWAGUCHI, T., FUJISHIMA, A., Sato, S., Effect of exchangeable cations on apparent diffusion of Ca<sup>2+</sup> ions in Na- and Ca-montmorillonite mixtures. Division of Energy and Environmental Systems, Graduate School of Engineering, Hokkaido University, N13 W8, Kita-ku, Sapporo 060-8628, Japan. *Physics and Chemistry of the Earth* 35 (2010) 254–258 2010.
- LIANG, R., LIU, M., WU, L., Controlled release NPK compound fertilizer with the function of water retention, *Reactive & Functional Polymers* 67 (2007) 769–779
- LISBOA, S.M. Obtenção e caracterização do sistema compósito alginato de Na – dióxido de Titânio em formas de pó e de membrana – Dissertação (Doutorado). Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Programa de Pós-Graduação em Química. Natal, 2011.
- LIU, Y., WANG, T., QIN, L., JIN, Y., Urea particle coating for controlled release by using DCPD modified sulfur. *Powder Technology*, 183, p. 88-93, 2008.
- LUMMUS, J.L. & AZAR, J.J., *Drilling Fluids Optimization a Practical Field Approach*, Penn- Well Publishing Company, Tulsa, Oklahoma, 1986.
- MANADAS, R., PINA, M. E., VEIGA, F. A dissolução in vitro na previsão da absorção oral de fármacos em formas farmacêuticas de liberação modificada. *Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas*, vol. 38, n. 4, out/dez., 2002.
- MAPA – Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Instrução Normativa Nº 5, de 23 de Fevereiro de 2007. Diário Oficial da União, 01 de mar de 2007, seção 1, p. 10.

MCHUGH, D. J. Production, properties and uses of Alginates. In: FAO Fisheries Technical Papers, p. 58-115, 1987.

MORELLI, C. F. Nanocompósito de PP/PP-g-AM/argila organofílica: processamento, propriedades mecânicas, termo-mecânicas e de permeação de gás. Dissertação (mestrado) – Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, 2009.

NETZ E GONZÁLEZ ORTEGA. Fundamentos de Físico-Química, cap.8

NI, B., LIU, M., LU, S. Multifunctional slow-release urea fertilizer from ethylcellulose and superabsorbent coated formulations. *Chemical Engineering Journal*, 155, p. 892-898, 2009.

OLIVEIRA, F.A. Desenvolvimento, caracterização e aplicação de biofilmes e esferas obtidas a partir de carboximetilcelulose e alginato de sódio em processos de liberação controlada de nutrientes – Dissertação (Doutorado). Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Química. Florianópolis, 2009.

PAIVA, L. B.; MORALES, A. R.; VALENZUELA DIAZ, F. R. Organoclays: Properties, preparation and applications. *Applied Clay Science*, In Press, Corrected Proof, Available online 29 February 2008.

RAY, S. S; OKAMOTO, M. Polymer/ layered nanocomposites: a review from preparation to processing. *Progress In Polymer Science*, 28, p. 1539, 2003.

RIBEIRO, E. P.; SARAVALLI, E. A. G. **Química de alimentos**. Editora Edgar Blücher Ltda. São Paulo, 2004.

RODRIGUES, M. A., SANTOS, H., RUIVO, S., ARROBAS, M. Slow-release N fertilizers are not an alternative to urea for fertilization of autumn-grown tall cabbage, *European Journal of Agronomy*, 32, p. 137-143, 2010.

SANGOI, L., ERNANI, P. R., LECH, V. A., RAMPAZZO, C. Lixiviação de nitrogênio afetada pela forma de aplicação de uréia e manejo dos restos culturais de aveia em dois solos de texturas contrastantes. *Ciência Rural*, v. 33, n. 1, p.65-70, 2003.

SCHLEMMER, D. Estudo das propriedades de nanocompósitos amido/montmorilonita, utilizando óleos vegetais como plastificantes – Dissertação (Doutorado). Universidade de Brasília. Programa de Pós Graduação em Química. Laboratório de Pesquisa em Polímeros LabPol. Brasília, 2011.

SILVA, A. R. V., FERREIRA, H. C. Argilas bentoníticas: conceitos, estruturas, propriedades, usos industriais, reservas, produção e produtores/fornecedores nacionais e internacionais. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, 3, p. 26-35, 2008.

SILVA, A. R. V., FERREIRA, H. C. Esmectitas organofílicas: conceitos, estruturas, propriedades, síntese, usos industriais e produtores/fornecedores nacionais e internacionais *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v.3.3, p. 01-1, 2008.

SILVA, C. J. Compostos Nanoestruturados para liberação controlada de fertilizantes – Trabalho de conclusão de Curso. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Instituto de Química. Rio de Janeiro, 2010.

SINGH, G. D., BAWA, A. S., RIAR, C. S., SAXENA, D. C. Influence of heat-moisture treatment acid modification on physicochemical rheological thermal and morphological characteristics of Indian Water Chestnut (Trapanatans) starch and its application in biodegradable films. *Starch/Stärke*, v.61, p. 503-513, 2009

SNYDER, C. S., BRUULSEMA, T. W., JENSEN, T. L., FIXEN, P. E. Review of greenhouse gas emissions from crop production system and fertilizer management effects. *Agricultural, Ecosystems and Environment*, 133, p. 247-266, 2009.

SWINKELS, J. J. M. Composition and properties of commercial and native starch. *STARCH/STARKE*, V.37, P.1-5, 1985.

TEUNOU, E., PONCELET, D. Batch and continuous fluid bed coating – review and state of the art; *Journal of Food Engineering*, 53, p. 325–340, 2002.

THENG, B. K. G. **The chemistry of Clay-organic reactions**, John Wiley & Sons, New York, 1974.

TOMASZEWSKA, M., JAROSIEWICZ, A. Encapsulation of mineral fertilizer by polysulfone using aspraying method. *Desalination*, 198, p. 346–352, 2006.

TOMASZEWSKA, M., JAROSIEWICZ, A. Polysulfone coating with starch addition in CRF formulation. *Desalination*, 163, p. 247-252, 2004.

TOMASZEWSKA, M., JAROSIEWICZ, A., KARAKULSKI, K. Physical and chemical characteristics of polymer coating in CRF formulation. *Desalination*, 146, 2002, p. 319-323.

TUNALA, LEONARDO FERNANDES. Desenvolvimento de equipamento para recobrimento de partículas em Leito de Jorro Fluidizado – Dissertação (mestrado) – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Departamento de Engenharia Química. Rio de Janeiro, 2005.

TURTON, R., CHENG, X. X. The scale-up of spray coating process for granular solids and tablets. *Powder Technology*, 150, p.78-85, 2005.

W.ALBRECHT, k LUTZOW, TH. WEIGEL, TH. GROTH, M. SCHOSSIG, A. LENDLEIN., Development of highly porous microparticles from poly(ether imide) prepared by a spraying/coagulateon process. *JournalofMembrane Science*, v. 273, Issues 1-2, p. 106-115, 31 March 2006.

WU, L., LIU, M. Preparation and properties of a double-coated slow-release NPK compound fertilizer with superabsorbent and water-retention. *Bioresource Technology* 99 547–554, 2008.

WU, L., LIU, M. Preparation and properties of chitosan-coated NPK compoundfertilizer with controlled-release and water-retention. *Carbohydrate Polymers*, 72, p. 240 - 247, 2008.

WURZBURG, O. B. Cross-linking starches. In: WURZBURG, O. B. Modified starches: properties and uses. Florida: CRC Press, 1989, p. 41-53.

ZACTITI, M. E. Desenvolvimento e caracterização de filmes biodegradáveis de alginato de calcio sem e com sorbato de potássio – Dissertação (Doutorado).Universidade Estadual de Campinas.Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Campinas, 2004.