



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"Júlio de Mesquita Filho"
Instituto de Química de Araraquara



Dissertação de Mestrado

**LIBERAÇÃO CONTROLADA DE NUTRIENTES E NOVOS SISTEMAS PARA
AVALIAÇÃO DE ESPÉCIES QUÍMICAS EMPREGADAS NA FERTILIZAÇÃO**

Thales Gonzaga Antonietti

Araraquara-SP
2015

Thales Gonzaga Antonietti

**LIBERAÇÃO CONTROLADA DE NUTRIENTES E NOVOS SISTEMAS PARA
AVALIAÇÃO DE ESPÉCIES QUÍMICAS EMPREGADAS NA FERTILIZAÇÃO**

Dissertação apresentada no Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (UNESP), como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Clóvis Augusto Ribeiro
Co-Orientador: Prof. Dr. Wagner Luiz Polito

**Araraquara-SP
2015**

THALES GONZAGA ANTONIETTI

1 Dados Pessoais

1.1 Nome: Thales Gonzaga Antonietti

1.2 Data de Nascimento: 30/10/1989

1.3 Filiação: Paulo Sérgio Antonietti e Maria Angela Gonzaga Antonietti

1.4 Estado civil: Solteiro

2 Formação acadêmica

2.1 Bacharel em Química com Atribuições Tecnológicas (2011) -

Instituto de Química de São Carlos (IQSC)- Universidade de São Paulo (USP)

3 Atividades acadêmicas

3.1 Bolsista de Iniciação Científica do CNPq no Laboratório de Química Orgânica e Biocatálise do Instituto de Química de São Carlos – USP (2010), com o Projeto de Pesquisa : *“Resolução enzimática de haloidrinas com a lipase de Candida antarctica”*

3.2 Bolsista de Mestrado pela CAPES entre 03/2013 e 02/2015 no Instituto de Química de Araraquara – UNESP.

4 Experiência Profissional

4.1 Estagiário da Indústria Química Kimberlit Ltda (Fevereiro/2011-Julho/2011)

4.2 Analista do Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento da Indústria Química Kimberlit Ltda (Julho/2011-Maio/2012)

4.3 Supervisor do Laboratório de Controle de Qualidade da Agroplanta Indústrias Químicas Ltda (Maio/2012- Março/2013)

4.4 Responsável Técnico da Linha de Produção de Fertilizantes Foliares da Agroplanta Indústrias Químicas Ltda (Maio/2012- Março/2013)

Dedico este trabalho aos meus pais, que
sempre acreditaram e investiram no meu
futuro...

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por ter me dado a vida.

Aos meus pais, Paulo e Angela, pelo amor infinito e pela enorme confiança que sempre depositaram em mim.

A minha namorada Flaiciane, por ser essa pessoa especial, amável e que me proporciona momentos inesquecíveis ao seu lado.

Ao meu irmão Douglas e minha cunhada Viviane, pelo companheirismo de sempre.

Ao meu sobrinho e afilhado Felipe, um presente que Deus deu a toda a família.

Aos meus avós maternos, Luiz e Jacira, e minha avó paterna Tunica (in memoriam) pelo carinho e dedicação.

Aos meus familiares, pelo respeito e amizade para comigo.

Aos meus amigos que sempre acreditaram no meu crescimento profissional.

Ao meu orientador Professor Clóvis Augusto Ribeiro por possibilitar a realização desse trabalho e compartilhar do seu enorme conhecimento.

Ao meu co-orientador Professor Wagner Luiz Polito pela amizade, pelos conselhos e pela ajuda em minha vida profissional.

A todos os professores e servidores do IQ-UNESP de Araraquara e IQSC-USP pelo apoio e disposição em ajudar.

À CAPES pela bolsa concedida.

*“A mente que se abre a uma nova idéia
jamais voltará ao seu tamanho original”*

(Albert Einstein)

*“Pouco conhecimento faz com que as
pessoas se sintam orgulhosas. Muito
conhecimento, que se sintam humildes. É
assim que as espigas sem grãos erguem-se
desdenhosamente a cabeça para o Céu,
enquanto que as cheias as baixam para a
terra, sua mãe”*

(Leonardo da Vinci)

RESUMO

Este trabalho focalizou procedimentos de fertilização (nitrogenada, potássica e fosfórica) na Agricultura. Investigou-se novos materiais para revestir superfícies de fertilizantes e, também, estudou-se metodologias de medidas visando avaliações de desempenho dos produtos em medidas de CRF (Controlled Release of Fertilizer), com aplicações diretas em produtos e processos. O polímero utilizado no revestimento de uréia, KCl e MAP (monoamônio fosfato) foi desenvolvido à base de uma resina acrílica estirenada. Na formulação do polímero de aplicação foram utilizados compósitos como melaço-de-cana e vinhaça e no processo de aplicação foi adicionado CaCO_3 ou CaSO_4 , estes com papel determinante no processo de liberação gradual, através de um mecanismo de troca catiônica que promove a liberação preferencial de amônio. Neste trabalho apresenta-se um levantamento resumido sobre o tema, reações, estruturas e propriedades químicas relacionadas com a dissolução controlada de uréia e dos outros nutrientes. O polímero usado para o controle do processo de liberação lenta das espécies solúveis na água (umidade) do solo foi avaliado a partir de técnicas de medidas baseadas em sistemas de dissolução acelerada em meio aquoso, desenvolvidas empregando-se Condutometria e Potenciometria (Eletrodo de Íon Seletivo). Também foi investigado comparativamente o efeito salino do KCl e KCl revestido no solo. O polímero foi desenhado quimicamente para exibir propriedades estruturais e químicas favoráveis com foco na economia de nutrientes (redução de doses aplicadas). O polímero modificado empregado no revestimento dos nutrientes foi caracterizado através das análises térmicas DSC (Differential Scanning Calorimetry) e TG (Termogravimetry), visando a determinação de propriedades e características específicas do polímero, como a transição vítrea e a estabilidade. Verificou-se através dessas análises que a modificação realizada no polímero alterou algumas características físico-químicas, como a diminuição da temperatura de transição vítrea de 10,2°C para -2,1°C quando foram adicionados os compósitos melaço-de-cana e vinhaça, podendo promover alterações de funcionalidade e capacidade de troca iônica, o que explica, em parte, a liberação gradual de nutrientes. A liberação gradual foi verificada por meio de análises com eletrodos de íon seletivo para amônio (redução de 70% nos primeiros 5 minutos de acompanhamento), potássio (redução de 30% nos primeiros 10 minutos) e condutometria para fósforo (redução de 75% das espécies carregadas liberadas). A liberação preferencial de amônio foi comprovada pela análise específica de solo tratado com uréia revestida e não-revestida. Após o tratamento do solo com uréia sem revestimento observou-se a predominância de nitrato (67,8%) sobre amônio (32,2%), enquanto que após o tratamento do solo com uréia revestida observou-se a predominância de amônio (54,3%) sobre nitrato (45,7%), além da comprovação da inibição parcial do efeito salino proveniente de KCl revestido no solo. Diante dos resultados que comprovaram a liberação gradual dos nutrientes e da caracterização térmica investigativa concluiu-se que tais produtos são promissores no que diz respeito a agricultura sustentável.

Palavras-chave: Fertilizantes N – P – K Revestidos, Liberação Controlada de Fertilizantes, Sistemas Poliméricos Naturais, Agricultura Orgânica e Biodinâmica.

ABSTRACT

This paper focused on fertilization procedures (nitrogen, potassium and phosphorous) in Agriculture. We have undertaken an investigation of new materials for coating surfaces of fertilizer and also studied methodologies of measurement, aiming to evaluate the performance of the products in measures of CRF (Controlled Release of Fertilizer), with direct applications in products and processes. The polymer used to coat urea, KCl and MAP (monoammonium phosphate) was developed based on a styrenated acrylic resin. In the formulation of the polymer application were used as sugar cane molasses and vinasse compounds and on the application process was added CaCO_3 or CaSO_4 , with these decisive role in gradual release process by a cation exchange mechanism that promotes preferential release of ammonium. This paper presents a summary on the topic, reactions, structures and chemical properties related to the dissolution controlled urea and other nutrients survey. The polymer used to control the process of the slow release of the species soluble in water (moisture) of the soil was assessed from measurement techniques based on accelerated dissolution in aqueous systems, developed employing Conductometry and Potentiometry (Ion Selective Electrode). Also was investigated comparatively the salt effect of KCl and KCl coated on the ground. The polymer was chemically designed to display favorable structural and chemical properties focusing on nutrient economy (reduction of applied doses). The modified polymer applied in the lining of the nutrient was characterized by thermal analysis of DSC (Differential Scanning Calorimetry) and TG (Thermogravimetry), in order to determine the properties and characteristics of the polymer, such as glass transition and stability. It was found through these analysis that the modification made in the polymer changes some of its physical and chemical characteristics, as the reduction in glass transition temperature of $10,2^\circ\text{C}$ to $-2,1^\circ\text{C}$ when the composite-cane molasses and vinasse was added and may promote changes in functionality and ion exchange capacity, which explains in part the gradual release and preferential ion ammonium from urea. The gradual release was verified by analysis with ion-selective electrodes for ammonium (reduction of 70% in the first 5 minutes of monitoring) and potassium (reduction of 30% in the first 10 minutes) and phosphorus conductometry (reduction of 75% of the charged species). The preferential release of ammonia was confirmed by specific analysis of soil treated with coated and non-coated urea. After treatment of the soil with uncoated urea was observed predominance nitrate (67.8%) of ammonia (32,2%), while the soil after treatment with coated urea was observed the predominance of ammonium (54,3%) over nitrate (45.7%), besides the evidence of partial inhibition of the salt effect from coated KCl the ground. Given the results that show the gradual release of nutrients and investigative thermal characterization is concluded that such products are promising regarding to sustainable agriculture.

Keywords: Coated Fertilizers N - P - K, Controlled Release of Fertilizers, Natural Polymeric Systems, Organic and Biodynamic Agriculture.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Ilustração dos aspectos de implantação de um projeto de uso de sistemas poliméricos no controle de liberação de fertilizantes	21
Figura 2 - Representação da reação de hidrólise da uréia sob catálise	23
Figura 3 - Representação da reação química que promove a volatilização da amônia	23
Figura 4 - Ação da urease na hidrólise da uréia e o efeito do pH sobre a volatilização da amônia.....	23
Figura 5 - Ilustração do Ciclo do nitrogênio e outros processos relacionados.....	24
Figura 6 - Representação das reações oriundas do processo de solubilização do MAP	26
Figura 7 - Ilustração do polímero-base empregado no revestimento da uréia.....	29
Figura 8 - Ilustração do precesso de polimerização em suspensão do polímero-base empregado no revestimento da uréia	31
Figura 9 - Formação do filme de revestimento, à base de poliacrilatos estirenados em suspensão, do polímero-base empregado no revestimento da uréia para resultar no produto revestido.....	32
Figura 10 - Aspectos estruturais mostrando: (a) estrutura linear, (b) estrutura ramificada (derivatizada), (c) estrutura entrecruzada	33
Figura 11 - Aspectos morfológicos do polímero acrílico-estirenado empregado no revestimento de uréia	34
Figura 12 - Aprisionamento de substâncias inorgânicas em formação de filme por polimerização em massa a partir de suspensões poliméricas. (I) Formação da bicamada de surfactante, (II) solubilização dos homopolímeros, (III) Formação de espécies carregadas em micelas	35
Figura 13 - Imagem de um eletrodo seletivo (esquerda) com um eletrodo de referência	39
Figura 14 - Uréia revestida sem pigmento	42
Figura 15 - Microdestilador Splabor Q328S21.....	44
Figura 16 - Bioensaios para determinação de espécies nitrogenadas no solo.....	45
Figura 17 - Esquema da célula analítica para medições de potencial com eletrodos seletivos de íons	47

Figura 18 - Célula analítica desenvolvida para medições com ISE em meio aquoso	48
Figura 19 - Curvas DSC para o polímero sem aditivos	50
Figura 20 - Curvas DSC para o polímero com aditivos	51
Figura 21 - Curva DSC para uréia sem revestimento	52
Figura 22 - Curva DSC para uréia com revestimento	52
Figura 23 - Curva TG para o polímero sem aditivos	54
Figura 24 - Curva TG para o polímero com aditivos	54
Figura 25 - Imagem por MEV de um grânulo de uréia sem revestimento com ampliação de 70 vezes.....	56
Figura 26 - Imagem por MEV de um grânulo de uréia revestida com ampliação de 70 vezes	56
Figura 27 - Imagem por MEV de um grânulo de uréia revestida seccionada	57
Figura 28 - Gráfico da liberação de amônio em solos tratados com uréia com e sem revestimento	61
Figura 29 - Ensaio de determinação de nitrogênio para vasos com solo não tratado com fertilizantes	62
Figura 30 - Ensaio de determinação de nitrogênio para vasos com solo tratado com uréia sem revestimento	63
Figura 31 - Ensaio de determinação de nitrogênio para vasos com solo tratado com uréia revestida	63
Figura 32 - Gráfico de pH em função do volume de HCl 0,031 molL ⁻¹ adicionado ...	65
Figura 33 - Gráfico de condutividade em função do volume de HCl 0,031 molL ⁻¹ adicionado.....	66
Figura 34 - Gráfico comparativo de condutividade dos lixiviados de amostras de solo contendo KCl e KCl revestido.....	68
Figura 35 - Curva de calibração para Eletrodo de Íon Seletivo de amônio.....	69
Figura 36 - Gráfico comparativo da liberação de nitrogênio (na forma de amônio) em meio aquoso proveniente de Uréia e Uréia revestida.....	71
Figura 37 - Curva de calibração de Eletrodo de Íon Seletivo de potássio	72
Figura 38 - Gráfico comparativo da liberação de K ⁺ em meio aquoso proveniente de KCl e KCl revestido	75
Figura 39 - Gráfico de condutividade comparativo da liberação de espécies carregadas provenientes do MAP e MAP revestido	76

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Índice Salino de diversos fertilizantes	25
Tabela 2 - Características do polímero-base acrílico estirenado	29
Tabela 3 - Ilustração das características do melaço empregado no polímero-base do revestimento do fertilizante granulado	37
Tabela 4 - Resultados obtidos a partir dos experimentos com DSC	53
Tabela 5 - Resultados obtidos a partir dos experimentos com TG	55
Tabela 6 - Teor de amônio no solo anteriormente ao tratamento com fertilizantes ..	57
Tabela 7 - Acompanhamento da liberação de amônio em solo tratado com uréia sem revestimento: médias dos teores de amônio acompanhadas dos seus respectivos desvios-padrão	59
Tabela 8 - Acompanhamento da liberação de amônio em solo tratado com uréia revestida: médias dos teores de amônio acompanhadas dos seus respectivos desvios-padrão.....	60
Tabela 9 - Teores de amônio e nitrato (mgkg^{-1}) após tratamentos com uréia revestida e não-revestida, com respectivos desvios-padrão calculados	62
Tabela 10 - Acompanhamento do pH em função do volume de $\text{HCl } 0,031 \text{ molL}^{-1}$...	64
Tabela 11 - Condutividade (μScm^{-1}) de amostras de solo tratados com KCl e KCl revestido.....	67
Tabela 12 - Calibração de ISE para amônio	68
Tabela 13 - Medidas relativas a liberação de amônio proveniente de uréia não-revestida.....	70
Tabela 14 - Medidas relativas a liberação de amônio proveniente de uréia revestida	70
Tabela 15 - Calibração de ISE para potássio.....	72
Tabela 16 - Medidas relativas a liberação de potássio proveniente de KCl não-revestido.....	73
Tabela 17 - Medidas relativas a liberação de potássio proveniente de KCl revestido	74
Tabela 18 - Medidas de condutividade média (μScm^{-1}) relativas a liberação de MAP	76

LISTA DE TERMOS MENOS USUAIS

Carga: No sentido de um aditivo (orgânico ou inorgânico) para formar um material de revestimento. O termo apropriado, em Inglês, é filler.

Carga: No sentido de polarização interfacial, carga elétrica superficial, o polímero ligante pode exibir sítios aniônicos ou catiônicos e o “preenchedor de espaços” (filler) condiciona essa polarização alterando a densidade de cargas elétricas.

Fertilizantes Revestidos: São Grânulos de ureia, KCl, MAP e DAP recobertos com uma camada de um material sintético ou natural, geralmente, polímeros e/ou biopolímeros.

Liberação Controlada de Fertilizantes: Processo em que devido a uma proteção (barreira física) de material (polímero ou compósito) que inibe a dissolução. No caso da ureia, inibe a reação de hidrólise.

Liberação Retida de Fertilizantes: Processo em que devido a uma proteção (barreira física) de material (polímero ou compósito) que, além de inibir a dissolução, retém o nutriente e, de alguma forma, controla e/ou dirige a liberação das espécies fertilizantes. No caso da ureia, inibe a reação de hidrólise e controla os efeitos anteriores de absorção.

Ligante: Íon ou molécula que forma uma ligação covalente com um cátion dando um complexo organometálico.

N- NO_3^- e N- NH_4^+ : Forma de escrever as espécies nitrogenadas, representando os efeitos acidulantes e alcalinizantes.

Sustentabilidade: Economicamente honesto, socialmente justo e, ambientalmente favorável.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ATP	Adenosina trifosfato
ENU	Eficiência de Nutrição
CRF	Controlled Release of Fertilizers
USR	Ureia sem revestimento
UCR	Ureia com revestimento
PSA	Polímero sem aditivos
PCA	Polímero com aditivos
PAA	Ácido Poliacrílico
PS	Poliestireno
PDSV	Poli divinil Estireno
ATRP	Transferência Atômica por Polimerização Radicalar
UV	Ultravioleta
PMMA	Poli metil Metacrilato
MMA	Metacrilato de Metila
DCPO	Peróxido de Dicumilo
NNP	Nitrogênio não-Proteico
P&D	Pesquisa e Desenvolvimento
MAP	Monoamônio fosfato
ANDA	Associação Nacional para a Difusão de Adubos
ABIQUM	Associação Brasileira da Indústria Química
IFA	International Fertilizer Industry Association
DSC	Differential Scanning Calorimetry
TG	Thermogravimetry
CTC	Capacidade de Troca Catiônica
SD	Standard Deviation
ISE	Ion Selective Electrode

LISTA DE SÍMBOLOS

CaCO₃	Carbonato de Cálcio
H⁺	Próton
HCO₃⁻	Íon bicarbonato
CO₂	Anidrido carbônico
H₂O	Água
K	Potássio
KCl	Cloreto de Potássio
K₂O	Óxido de Potássio
K₂SO₄	Sulfeto de Potássio
N	Nitrogênio
NH₃	Amônia
NH₄⁺	Íon Amônio
NO₂⁻	Íon Nitrito
NO₃⁻	Íon Nitrato
N₂	Dinitrogênio
NO_x	Oxidos de Nitrogênio
N₂O	Oxido Nitroso
O₂	Dioxigênio
P	Fósforo
PO₄⁻³	Fosfato
(NH₄)H₂PO₄	Fosfato de monoamônio
H₃PO₄	Ácido fosfórico
SO₄²⁻	Sulfato
CaSO₄	Sulfato de Cálcio
mV	Mili-Volts
μScm⁻¹	Micro-Siemens por centímetro
mScm⁻¹	Mili-Siemens por centímetro
molL⁻¹	Mol por Litro
mL	Mililitro
L	Litro

mg	Miligramma
g	Grama
kg	Kilogramma

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	19
1.1 Fertilizantes de Liberação Gradual	19
1.2 Uréia revestida e a relação entre sua estrutura e reatividade	22
1.3 Dados sobre a hidrólise da uréia	22
1.4 KCl revestido e sua relação com a salinidade do solo	24
1.5 MAP revestido e o equilíbrio das espécies fosforadas	26
1.6 O mercado de fertilizantes	27
1.7 Polímeros acrílicos modificados para revestimento de fertilizantes	28
1.8 Adição de compósitos: Melaço, Vinhaça e $\text{CaCO}_3/\text{CaSO}_4$	34
1.9 Técnicas de medida: Eletrodo de Íon Seletivo (ISE) e Condutimetria	38
2 OBJETIVOS	40
2.1 Objetivos gerais	40
2.2 Objetivos específicos	40
3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	41
3.1 Preparação do polímero e processo de revestimento	41
3.2 Análise Térmica	42
3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura	43
3.4 Análise de solo para verificação da liberação controlada de amônio	43
3.5 Análise de solo para verificação da liberação preferencial de amônio	44
3.6 Análise condutimétrica para avaliação da salinidade do solo	46
3.6.1 Experimento para verificação do consumo de prótons associado com a salinidade	46
3.6.2 Experimento para o monitoramento comparativo da salinidade do solo para os produtos KCl revestido e KCl sem revestimento	46
3.7 Análise de liberação controlada	46
3.7.1 Calibração de ISE para amônio	46
3.7.2 Experimento para determinação de amônio com ISE	47
3.7.3 Calibração de ISE para potássio	48
3.7.4 Experimento para determinação de potássio com ISE	49
3.7.5 Experimento para determinação de espécies provenientes do MAP	49
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	50

4.1 Caracterização térmica de USR, UCR, PSA e PCA	50
4.2 Imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura	55
4.3 Análise de solo para verificação da liberação controlada de amônio	57
4.4 Análise de solo para verificação da liberação preferencial de amônio	61
4.5 Análise condutimétrica para avaliação da salinidade do solo	64
4.5.1 Verificação do consumo de prótons associado com a salinidade.....	64
4.5.2 Monitoramento comparativo da salinidade do solo para os produtos KCl revestido e KCl sem revestimento	66
4.6 Análise de liberação controlada	68
4.6.1 Calibração de ISE para amônio.....	68
4.6.2 Determinação de amônio com ISE	69
4.6.3 Calibração de ISE para potássio	71
4.6.4 Determinação de potássio com ISE	73
4.6.5 Determinação de espécies provenientes do MAP	75
5 CONCLUSÕES	77
REFERÊNCIAS	

1 INTRODUÇÃO

1.1 Fertilizantes de liberação gradual

Muito recentemente, a pesquisa envolvendo a tecnologia de fertilizantes de liberação lenta e controlada tem ganhado destaque após a divulgação de estudos que revelavam um crescimento da demanda por alimento superior ao crescimento da produtividade agrícola, de uma forma geral.

Como se sabe, a produtividade agrícola está diretamente relacionada com a eficiência do uso de fertilizantes, principalmente os nitrogenados como a uréia (BROCKEL and HAHN, 2004). A pesquisa envolvendo esse tema tem se destacado principalmente em alguns países europeus, Estados Unidos, Japão e Austrália. Na verdade, a motivação inicial para o estudo de revestimento de fertilizantes foi a necessidade de suprir carências nutritivas em algumas culturas, sendo o primeiro tipo de encapsulamento, o enxofre ventilado (CHEN, 2006), essencial no processo de produção de aminoácidos como a cisteína, a metionina e o triptofano. Com o avançar das pesquisas e da observação dos resultados agrônômicos, a possibilidade de se desenvolver materiais poliméricos não prejudiciais ao solo e a planta, para promover uma liberação controlada de nutrientes e, desta maneira, evitar perdas, tornou-se realidade (TRENKEL, 2010).

De um modo geral, o revestimento da superfície da uréia, bem como de outros fertilizantes, pode ser feito a partir de vários produtos e a opção por polímeros vem sendo investigada há vários anos (GRANT, 2005).

Os polímeros empregados como materiais de revestimentos de fertilizantes são diversificados (SALVAGIOTTI, 2008) e, em sua cura (estabilização), ocorre uma auto-organização estrutural sobre os grânulos de fertilizantes com formação de filmes protegendo a superfície, que sem essa membrana (usualmente semipermeável e com controle de permeabilidade) estaria sujeita a fenômenos de hidrólise e/ou hidratação das espécies químicas iônicas ou moleculares. Frequentemente, os efeitos protetivos decorrentes da membrana induzem maior resistência à solubilização ou hidrólise, como no caso da uréia (SUN et al, 2005).

Sempre que se desenvolvem insumos agrícolas revestidos, há situações que requerem o estudo de materiais funcionalmente ativos que são aplicados como “cargas inorgânicas” que, de alguma forma, agem no controle da formação do filme

e/ou desempenham um papel relevante do ponto de vista reológico (anti-escorrimento, anti-aglomerante ou espessante) evitando perdas de processamento (MAENE, 1995)

Inclusive, no caso das resinas desenvolvidas como revestimento de fertilizantes, empregam-se cargas inorgânicas como é o caso do enxofre ventilado bem com o carbonato de cálcio (CaCO_3), entre outros, que além dos efeitos de formação do filme, têm ação nutricional relevantes. Também, no caso dos sais inorgânicos (sulfatos e carbonatos de metais alcalinos terrosos) há a ocorrência de fortes efeitos de cargas induzidas superficialmente (cátions e ânions empregados nas camadas de revestimento), que podem ter papel preponderante, tanto no fenômeno de formação do filme, bem como no processo controlado de liberação do fertilizante (JAROSIEWICZ and TOMASZEWSKA, 2003). Tanto no caso da uréia, como no caso do KCl e MAP, o número de camadas (ou de capas) pode variar de tal modo que a porcentagem em sólidos varia desde 2,0 a 10,0%. Fica evidente que o teor da capa implica em uma diminuição dos teores de fertilizantes, sendo que, a garantia que se estabelece, depende das características do filme (WU, LIU and LIANG, 2008), sendo altamente desejável que a liberação de nutrientes se estenda por períodos pré-determinados pelo projeto químico do sistema (TRENKEL, 2010). Adicionalmente, deve-se ressaltar que o uso de biomateriais (oriundos da biomassa vegetal) introduz um fator de biodegradabilidade que favorece a decomposição do filme de revestimento pelos micro-organismos do solo.

Na reposição de N, a uréia é um fertilizante que atende aos mais diversos requisitos, apresentando fácil assimilação e fácil solubilização, sendo nutriente mineral bastante efetivo para a produção de grãos. Tais aspectos é tema discutido amplamente (CANTARELLA and RAIJ, 1986).

Assim, justificam-se muito os recentes desenvolvimentos de materiais que, ao serem aplicados sobre a superfície dos grânulos dos fertilizantes, controlam a liberação de uma forma química assimilável (Slow-Release Controlled Fertilizer).

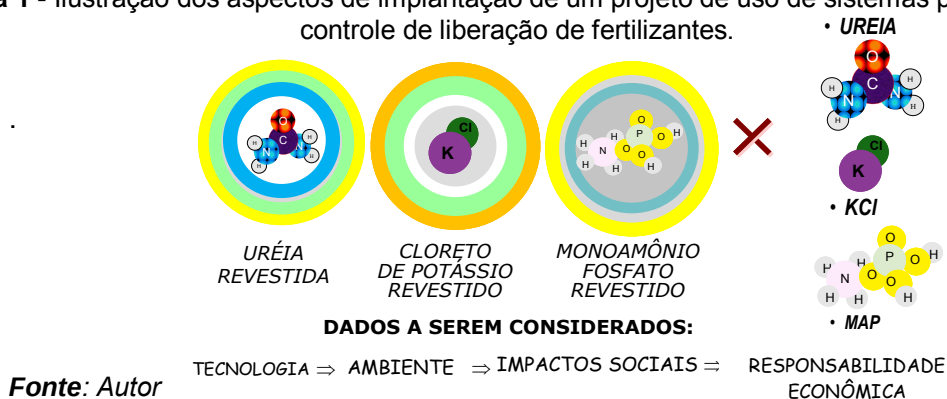
No mundo todo são intensivas as atividades de P & D focalizando o tema “materiais de revestimento” (coatings) e, esse tema abrangente, com foco na seleção e escolha de membranas de materiais para fertilizantes (DU and ZHOU, 2002; LIAO et al., 2001; SUN et al., 2005).

Uma das principais características desejáveis numa membrana que reveste nutriente é que ela permita a liberação lenta e controlada do insumo no solo e que esta liberação ocorra após sua função de proteção ser exercida satisfatoriamente (JOLY, 1993). Esta membrana deve formar um composto com espessura apropriada e reprodutível, devendo ter dureza que, efetivamente, proteja o substrato (fertilizante), com boa resistência à abrasão mecânica, resistência à permeação de umidade e resistência às decomposições controladas pelo “design” químico do filme de revestimento (FINCK, 1992). Espera-se, ainda, que a membrana seja decomposta naturalmente (WHITTINGTON, 2005), liberando pequenas quantidades de nutrientes e que por meio da ação decompositora discreta dos microrganismos, melhore as características de estrutura e textura do solo.

Com relação a essas características adicionais, deve ocorrer um compromisso entre a concentração da membrana (na base seca), de tal modo que esta concentração seja pequena e atenda às características de “ambientalmente amigável” ao lado do bom controle de liberação lenta. Para tanto, podem ser empregados, ainda aditivos de decomposição (DONALD, 1991).

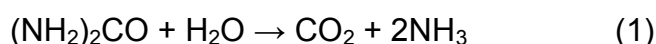
Do ponto de vista Agroambiental e de Sustentabilidade, deve-se sempre ter em mente que os setores relacionados ao Agronegócio têm a preocupação constante com a economia e daí o apelo econômico no uso de fertilizantes revestidos, no lugar de fertilizantes não revestidos (Figura 1). Deve-se ressaltar que polímeros de alto custo, como poliuretanas têm sido substituídos pelos de menor custo, os quais, com modificações químicas e/ou aditivos, têm produzido ótimos resultados, colocando fim as limitações econômicas dos fertilizantes de liberação gradual (SHAVIV, 2005).

Figura 1 - Ilustração dos aspectos de implantação de um projeto de uso de sistemas poliméricos no controle de liberação de fertilizantes.



1.2 Uréia revestida e a relação entre sua estrutura e reatividade

A uréia é utilizada como fertilizante nitrogenado devido ao seu elevado conteúdo de N (entre 44 e 46% em massa). Porém, ela apresenta algumas desvantagens, como as perdas por volatilização e lixiviação, o que é relatado entre 17 e 50% para a uréia não revestida (CANTARELLA & RAIJ, 1986). A uréia encapsulada pode reduzir tais perdas pela metade, devido a inibição da enzima “urease” que catalisa a hidrólise da uréia em dióxido de carbono e amônia (Equação 1):



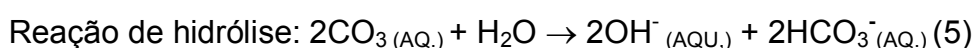
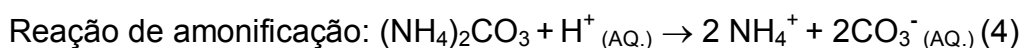
A “urease” é um catalisador biológico e encontra-se principalmente em sementes, micro-organismos e invertebrados, já nas plantas, a “urease” encontra-se no citoplasma. A hidrólise da uréia também pode ser catalisada quimicamente pela adição de ácido (KIM et al, 1981). Além disso, a uréia revestida pode proporcionar a liberação preferencial de amônio (NH_4^+) no solo em detrimento da liberação de NO_3^- , provavelmente pela inibição da reação de nitrificação (Equação 2), catalisada por enzimas de oxirredução:



Tal fato proporciona um ganho de energia às plantas e um maior aproveitamento de nutrientes, propiciando melhores condições de dissolução ativa de compostos que liberam macronutrientes.

1.3 Dados sobre a hidrólise da uréia

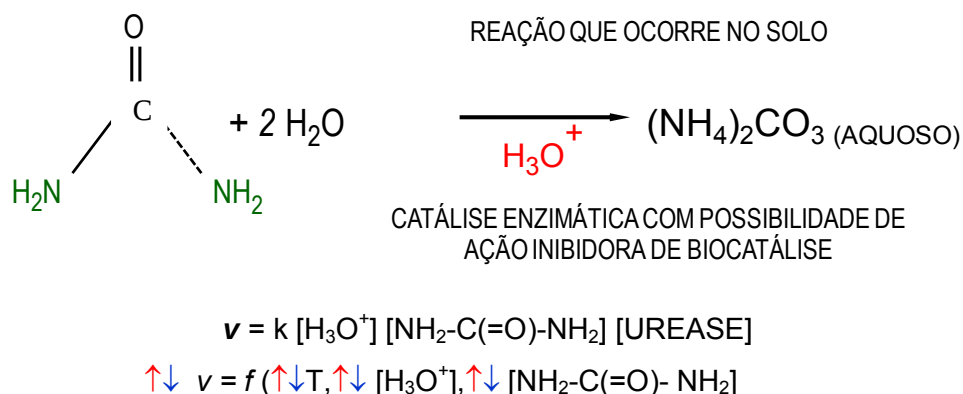
O processo de hidrólise da uréia e a formação das espécies químicas nitrogenadas passíveis de arraste por lixiviação ou volatilização é complexo e envolve diversas reações (Equações 3 - 7), sendo a primeira (Equação 3) catalisada enzimaticamente (Figura 2).



Perda de nitrogênio por volatilização: $2 \text{NH}_4^+ + 2\text{OH}^- (\text{AQU.}) \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_3 (\text{GÁS})$ (6)

Reação de nitrificação: $1 \text{NH}_4^+ + 3/2 \text{O}_2 \rightarrow 1 \text{NO}_3^- + 4 \text{H}^+$ (7)

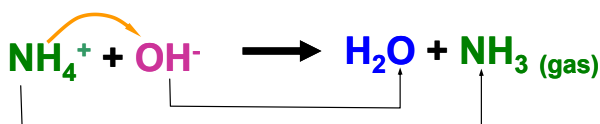
Figura 2 - Representação da reação de hidrólise da uréia sob catálise.



Fonte: Autor

De início deve-se enfatizar o assunto ligado às perdas na adubação nitrogenada com uréia. Uma das causas: volatilização da amônia (Figura 3).

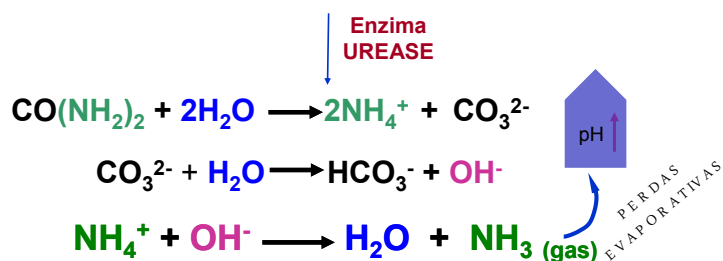
Figura 3 - Representação da reação química que promove a volatilização da amônia



Fonte: Autor

O fenômeno é complexo e deve ser reescrito com a reação subsequente com inclusões dos fenômenos alcalinizantes e de biocatálise (Figura 4).

Figura 4 - Ação da Urease na hidrólise da uréia e o efeito do pH sobre a volatilização da amônia.



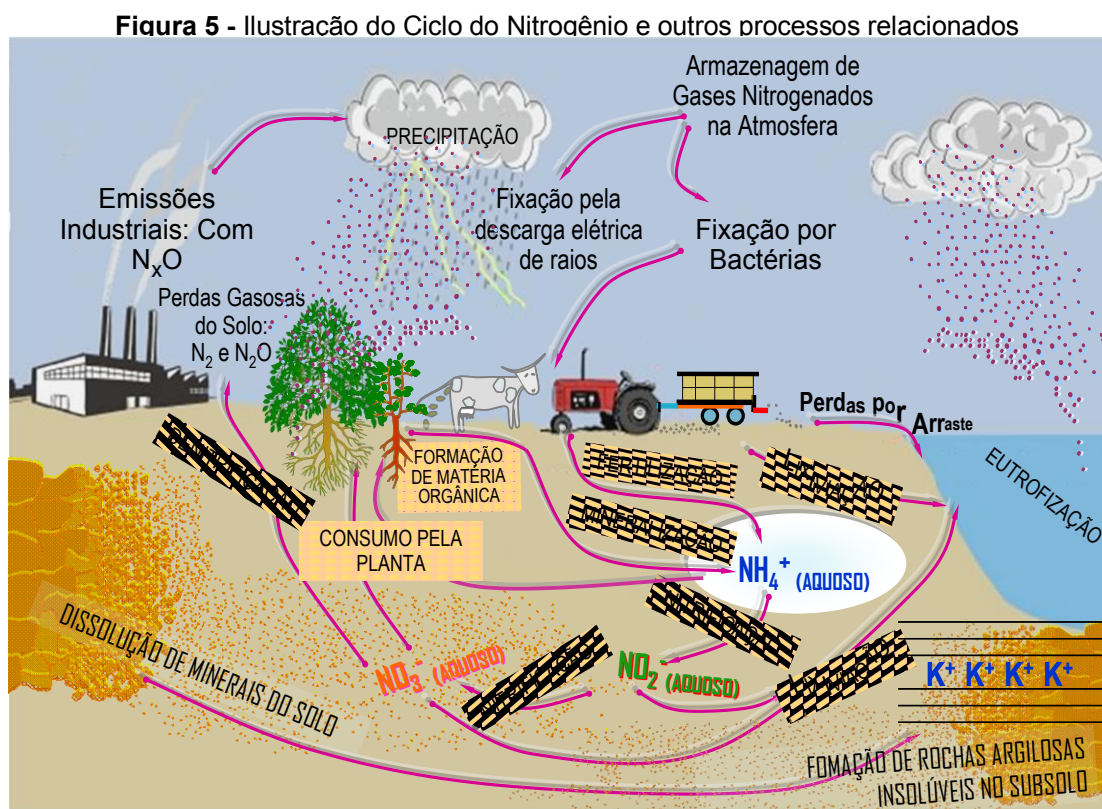
Fonte: Autor

O uso de fertilizante nitrogenado como a uréia implica em mudanças de pH que favorecem as perdas de amônia por volatilização (AYYER, 1992). Em 1981,

FENN et al. explicaram como o íon Ca^{2+} reduz efeitos de volatilização na fertilização com uréia.



Ou seja, o cálcio do solo pode sequestrar o íon carbonato originado da hidrólise da uréia, prevenindo a variação de acidez (aumento do pH) e, ainda, cria uma vacância de dois sítios de troca para fixar amônio (2NH_4^+) (Equação 8). Por outro lado não se pode esquecer a ação nitrificante do íon amônio (NH_4^+) uma fonte de perdas de nitrogênio bastante significativa. A Figura 5 complementa as informações sobre o tema.



Fonte: Autor

1.4 KCl revestido e sua relação com a salinidade do solo

O potássio é um macronutriente responsável pelo equilíbrio hídrico nas plantas, além de promover um aumento da resistência imunológica. O fertilizante potássico mais utilizado no campo é o KCl, também conhecido pelo seu elevado

índice salino (ROBERTSON and VITOUSEK, 2009), um parâmetro comparativo que avalia o poder salino de determinados compostos (Tabela 1). O índice salino é calculado a partir da condutividade de uma solução composta por 1 grama do fertilizante e 1 litro de água. A salinidade pode promover o murchamento da planta como consequência da pressão osmótica na solução do solo, fazendo com que haja o caminhamento de água da planta para o solo (VITTI et al, 1994). Quanto maior o índice salino, maior a tendência do fertilizante em promover uma pressão osmótica elevada no solo e como consequência a morte da planta pela perda de água (MOTA, 1982).

A salinidade de solos tem sido um problema recorrente, principalmente em locais onde a utilização de sais como fertilizantes se dá de maneira descontrolada (LIMA et al, 2000). Há uma grande preocupação de agricultores com o potencial do KCl em promover um processo de salinização do solo, não só por ser um sal, mas também pelos contaminantes que constituem o produto fertilizante, como carbonatos, sulfatos e silicatos. Além da questão salina também ocorrem perdas naturais aos fertilizantes potássicos, como o KCl, no solo.

Tabela 1 - Índice Salino de diversos fertilizantes

Fertilizante	Índice Salino
Nitrato de sódio	100
Nitrato de amônio	105
Sulfato de amônio	69
Fosfato monoamônico	30
Fosfato diamônico	34
Nitrocálcio	61
Uréia	75
Amônia anidra	47
Superfosfato simples	8
Superfosfato triplo	10
Cloreto de potássio	116
Sulfato de potássio	46
Sulfato de potássio e magnésio	43

Fonte: MOTA (1988)

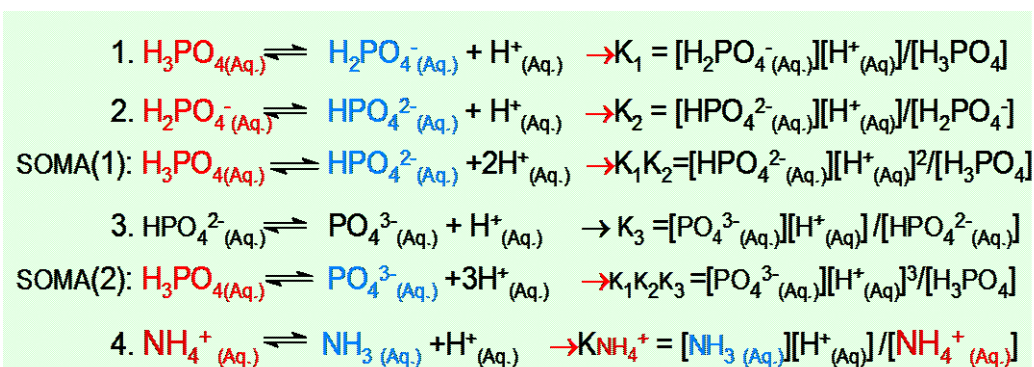
1.5. MAP revestido e o equilíbrio das espécies fosforadas

A falta de fósforo na nutrição das plantas pode prejudicar o florescimento e consequentemente a formação de frutos, o que o torna um macronutriente essencial na agricultura (TAIZ and ZEIGER, 2006). A análise de fósforo proveniente do MAP – Monoamônio Fosfato $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$, fertilizante fosforado largamente utilizado na agricultura, é extremamente complexa, devido principalmente a alternância de espécies químicas provenientes do equilíbrio fosfato (AMADO et al, 2010). No processo de solubilização do MAP ocorre a liberação de amônio e ácido (Equação 9)



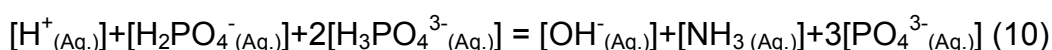
As espécies associadas a este equilíbrio de neutralização estão representadas nas reações da Figura 6.

Figura 6 - Representação das reações oriundas do processo de solubilização do MAP.



Fonte: Autor

A condição de equilíbrio do próton é estabelecida tomando-se como referencial as reações mais importantes (Equação 10)



Sendo assim, o sistema é complexo e de difícil resolução para ser medido empregando-se um eletrodo seletivo capaz de identificar a variedade de espécies, potenciometricamente. Mas, pode-se utilizar um sensor de condutividade, que mede uma tendência de liberação das cargas iônicas provenientes das espécies

fosforadas. Como não é possível uma relação da condutividade com a concentração nesse caso, devido a alternância das espécies químicas, os gráficos de liberação são apresentados em termos absolutos, com condutividade em função do tempo.

1.6 O Mercado de fertilizantes

A agricultura brasileira passa por um processo de expansão, o que se tem observado nos últimos anos com o aumento do preço das commodities. O ritmo de crescimento acelerado na produção de alimentos fez com que a demanda por fertilizantes aumentasse significativamente, o que por sua vez proporcionou um aumento nos seus preços. A alta dos preços dos fertilizantes abre espaço para novas tecnologias que promovam uma maior eficácia desses fertilizantes no solo e assim diminuam os custos de produção.

Com a privatização das indústrias de fertilizantes ocorrida na década de 90, com fusões, aquisições e venda de boa parte das estatais para empresas estrangeiras, a indústria de fertilizantes no Brasil ficou concentrada em grandes empresas internacionais que possuem o controle da indústria e do custo final dos fertilizantes (KULAIF, 1999). Desta forma as empresas nacionais reduziram sua participação neste segmento, tornando a agricultura brasileira altamente dependente da importação de fertilizantes (FERNANDES; GUIMARÃES; MATHEUS, 2009).

De acordo com o Anuário Estatístico da Associação Nacional para a Difusão de Adubos (ANDA, 2013), cerca de 75% do nitrogênio, 50% do fósforo e mais de 90% do potássio consumidos no Brasil são provenientes de importações. Com esta alta dependência externa do Brasil por fertilizantes e o aumento no consumo dos mesmos nas últimas décadas, em decorrência da preocupação com a garantia de produção de alimentos para atender a demanda, as empresas brasileiras e órgãos de pesquisa do setor vêm investindo para reduzir este cenário, bem como no sentido de adotar estratégias de produção de fertilizantes com tecnologias inovadoras, a fim de torná-los mais eficientes quanto à utilização dos nutrientes fornecidos às plantas.

A indústria nacional de fertilizantes têm enfrentado fortes obstáculos, principalmente a onerosa carga tributária, encargos trabalhistas e aumento de custos, fazendo com que empresários do ramo busquem novas tecnologias que diferenciem os seus produtos e promovam um aumento da sua margem de lucro (ABIQUIM, 2013).

O consumo global de fertilizantes aumentou em média 31% nos últimos 10 anos, impulsionado por uma expansão de 56% da demanda nos países em desenvolvimento, segundo a Associação Internacional da Indústria de Fertilizantes (IFA). Inicialmente, grande parte do aumento da produção de fertilizantes destinava-se a grãos como trigo e arroz, ingredientes fundamentais de uma dieta básica. No entanto, recentemente, com um crescimento econômico mundial de 5% ao ano, centenas de milhões de pessoas passaram a ganhar dinheiro suficiente para comprar mais carne de animais engordados com grãos. Isso ocorreu ao mesmo tempo em que a produção acelerada de biocombustíveis, como o etanol feito com milho, impôs uma nova pressão sobre as reservas de grãos (HALL, 2005).

1.7 Polímeros acrílicos modificados para revestimento de fertilizantes

O polímero modificado de revestimento utilizado nesse estudo é um ligante acrílico estirenado que forma emulsão, sendo que sistemas acrílicos têm uma grande potencialidade em formulações de materiais base-água que provê benefícios na formulação devido à grande variedade de propriedades oferecidas como revestimentos de alto desempenho (WANG et al, 2012).

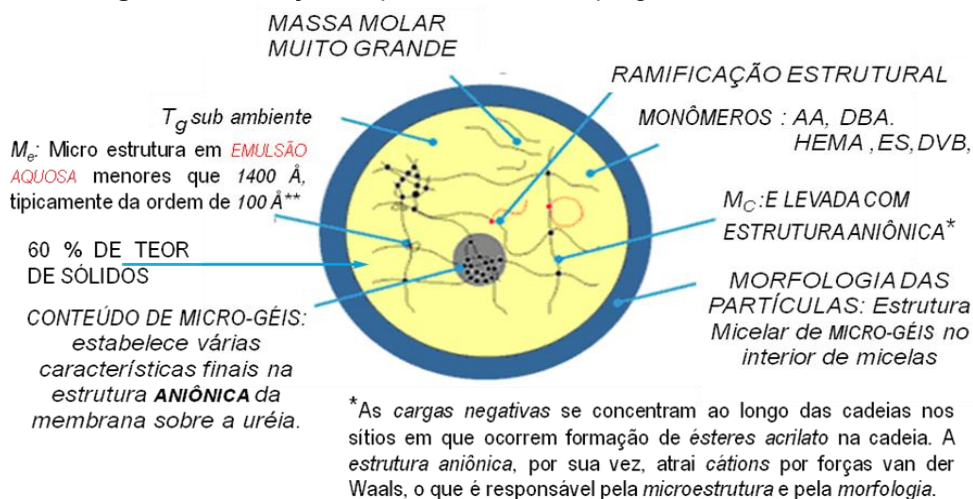
Neste tipo de sistema polimérico, as macromoléculas são formadas por meio da polimerização de monômeros acrílicos. Por vezes, o estireno é copolimerizado com estes monômeros (XIA et al, 2012). A polimerização dos sistemas acrilatos ocorre a partir de monômeros em emulsão (base água) resultando nas denominadas emulsões acrílicas usadas em diversos tipos de revestimentos superficiais. A polimerização por emulsão se dá em heterofase sendo bem diferente daquela que ocorre em sistemas tendo como base solventes (MACHADO et al, 2007)

Na Figura 7 tem-se uma representação esquemática da estrutura do polímero-acrílico estirenado, com característica de suspensões base-água, que é componente do material de revestimento estudado.

A qualidade de um polímero pode ser traduzida pelas suas características (Tabela 2) e desempenho, conforme o segmento de mercado para o qual se direciona. Para as aplicações na agricultura, o usuário possui um perfil mais técnico, avaliando, além da aparência do revestimento, os critérios de desempenho que possuem maior relevância na definição do produto adequado (MA et al, 2013).

Como se sabe, boa parte das propriedades de um revestimento são conferidas pelos ligantes químicos utilizados em sua fabricação.

Figura 7 - Ilustração do polímero-base empregado no revestimento da uréia.



****** ...com uma *interface* separando uma fase externa, contínua, e outra região, com características particulares e propriedades físico-químicas bastante diferentes das do meio dispersante envolvendo a combinação de três a cinco componentes.

Fonte: Autor

Tabela 2 - Características do polímero-base acrílico estirenado

CARACTERÍSTICAS	TIPO DE AVALIAÇÃO	ESPECIFICAÇÃO
Teor de Sólidos (%)	Gravimétrica (m/m)	40 %
Índice de acidez	Titulometria	13,5 mg KOH/g amostra
Viscosidade	Viscosimetria	5.800 CPS
Grau de Transparência	Colorímetro	1,0 (100 %: Máxima)
Cor Gardner	Comparador Gardner	< 1,0
pH da Emulsão	pH Metria	8,5 - 9,5
Densidade	Densitometria	0,990 g/cm ³)
Solvência (compatibilidade)	Agitação/Observação visual	Xilenos e Ésteres de Glicóis

Fonte: Fabricante

Assim, deve-se levar em conta os aspectos de formulação empregando os copolímeros acrílicos que, devido à sua versatilidade, são utilizados em diversos

tipos de aplicações industriais. Os copolímeros acrílicos possuem massa molar variada, sempre elevada, sendo sintetizados a partir de combinações entre diferentes monômeros. Em muitos casos são considerados copolímeros nobres, de excelente resistência química, graças à grande quantidade de ligações carbono-carbono (FLORY, 1953).

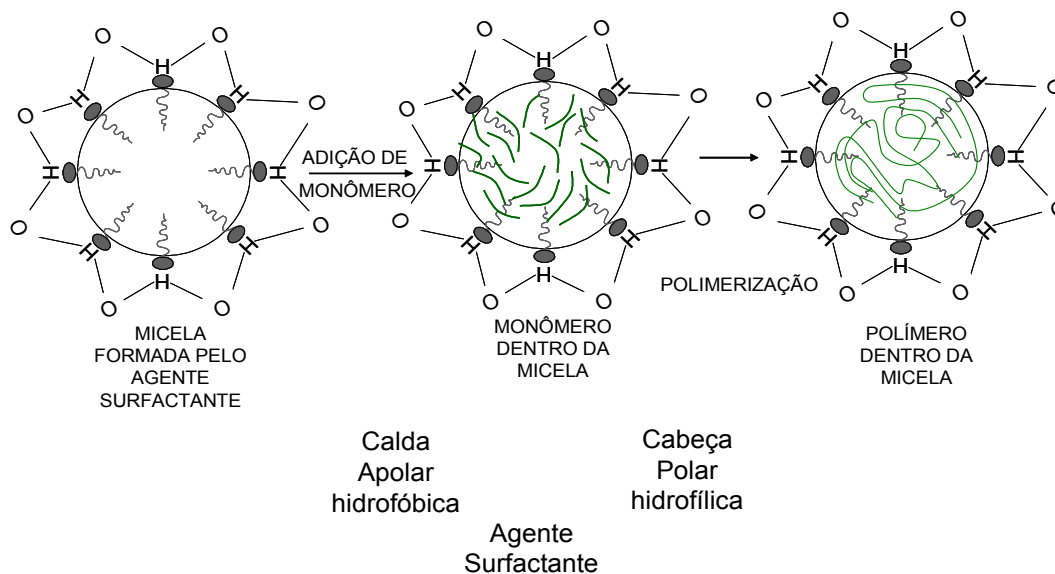
Os tipos e proporções dos monômeros utilizados como matérias-primas determinam a estrutura do produto final e as características de aplicação dos revestimentos, como:

- Elasticidade do filme polimérico
- Dureza
- Aderência
- Resistência ao UV
- Resistência química
- Formação da película ou filme (principalmente nas emulsões)
- Brilho
- Fixação dos pigmentos e cargas (poder ligante)
- Resistência a abrasão
- Aderência ao substrato, entre outras características.

O sistema acrílico complexo (que forma o filme) é um material termoplástico rígido e transparente. Pode ser considerado um dos primeiros polímeros (plásticos) dos mais modernos no mercado, e com maior qualidade, por suas facilidades, custo e por leveza com resistência química moderada, além de ter bom desempenho no revestimento de nutrientes (WANG et al, 2012).

Neste tipo de material a formação do filme se dá por evaporação, e na estrutura do produto de revestimento ainda fazem parte da mistura outros materiais (naturais) que são agregados para resultar em melhores condições de biodegradabilidade e para resultar em uma mistura polimérica com taxa de liberação controlada do fertilizante nitrogenado, principalmente (TREAT et al 2006). Na polimerização por emulsão estão envolvidos fenômenos micelares (Figura 8) e com destruição das micelas e agregação dos monômeros (ou oligômeros) envolvendo forças químicas e físicas (KRISHNAN et al, 2007).

Figura 8 - Ilustração do processo de polimerização em suspensão do polímero base empregado no revestimento da uréia



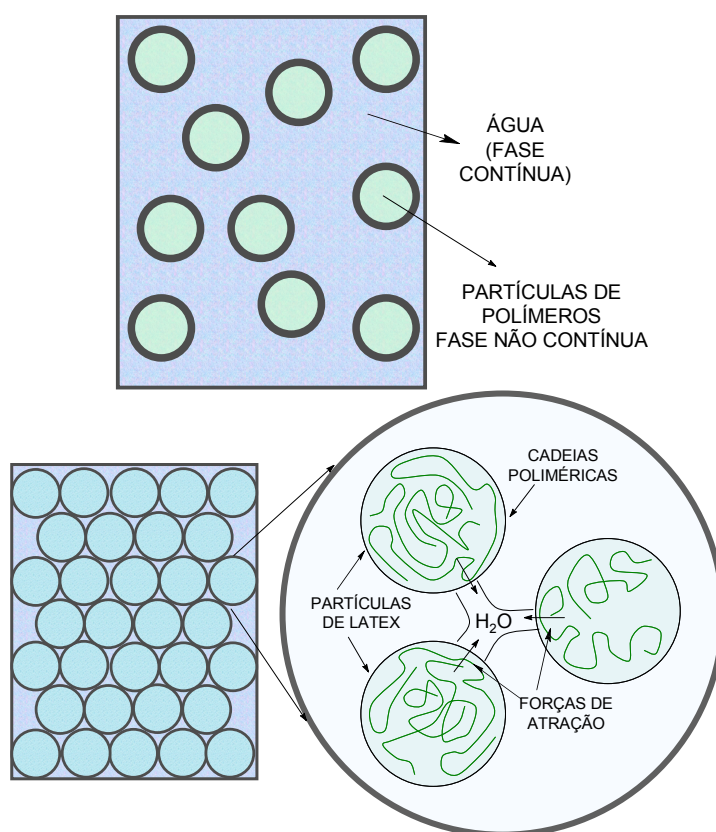
Fonte: Autor

Este sistema é constituído de uma mistura de tenso-ativo aniônico e não iônico, junto com um protetor de colóide (que impede agregação). O protetor de colóide é um material celulósico ou álcool polivinílico, que têm a função de controlar o tamanho das partículas e as propriedades reológicas. Acima de certa concentração, o surfactante dissolvido na água forma uma pequena aglomeração na forma de micelas (ainda na dimensão coloidal). As micelas são moléculas do surfactante organizadas (solvatadas) e a polimerização ocorre no interior das micelas. As micelas mantêm-se discretas devido a cargas repulsivas, mutuamente, do surfactante aniônico na superfície de cada micela (WEI et al, 2012). Quando o monômero é introduzido na reação, difunde-se da água (ou fase contínua) para o interior das micelas (que constitui a fase descontínua). Então, várias cadeias poliméricas começam a aumentar de tamanho no interior das micelas, local em que se dá o encontro das partes terminais das cadeias com radicais livres ativos também em finais de cadeias poliméricas até o final da polimerização que se dá quando dois radicais livres se encontram. A técnica provê condições de se obter polímeros com massas molares muito mais elevadas, até mesmo superiores a vários milhões de g. mol^{-1} , sem que ocorra aumento da viscosidade devido ao crescimento da cadeia (TREAT et al, 2006).

Na tecnologia de revestimento a partir de suspensões, o processo de formação do filme é muito complexo e muito menos entendido do que nas lacas

comuns. A Figura 9 apresenta detalhes sobre esse processo. Na primeira etapa da formação do filme, a água evapora-se do filme aplicado. As pequenas partículas de micelas se aproximam uma das outras até que ficam justapostas com água entre pequenos interstícios entre o empacotamento de partículas adjacentes. Essa pequena quantidade da fase contínua remanescente cria uma situação de capilaridade e atuação de forças em sistemas capilares que tendem a pressionar as partículas juntas e, se for atingida temperatura maior do que a temperatura de transição vítrea (T_g) do polímero, as partículas se coalescem (fundem-se ou margeiam-se uma nas outras) para formar um filme de revestimento (WANG et al, 2012).

Figura 9 - Formação do filme de revestimento à base de poliácrlatos estirenados em suspensão do polímero base empregado no revestimento da uréia para resultar no produto revestido.



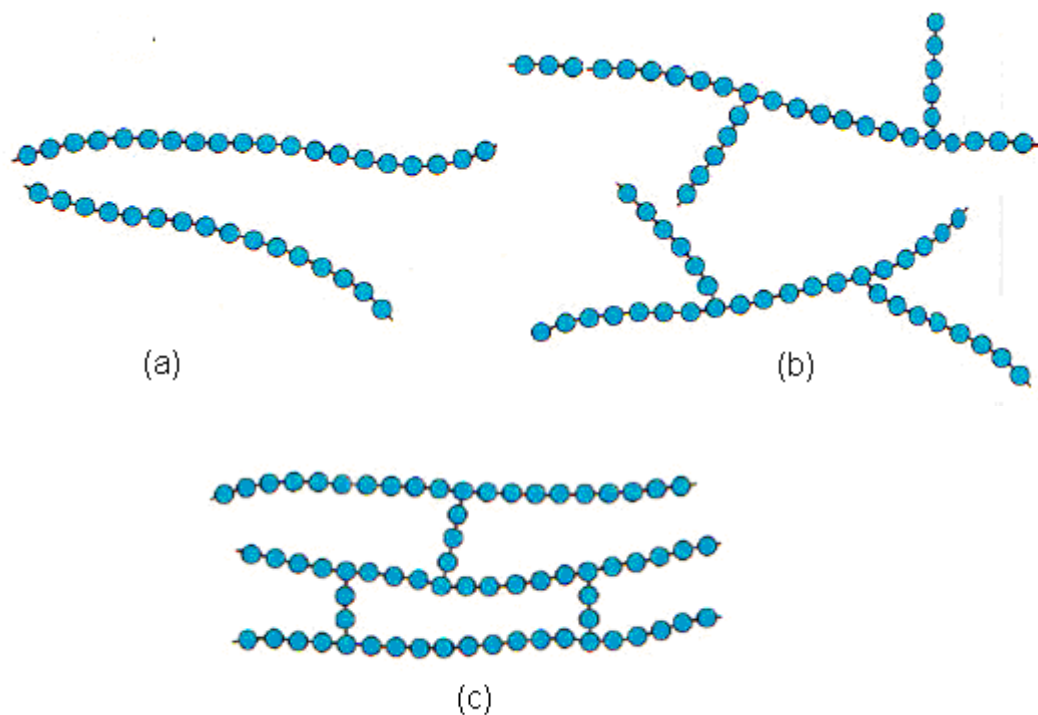
Fonte: Autor

Se a temperatura ambiente ou da superfície não estiver acima da T_g do polímero, as partículas de polímeros endurecem muito e não se deformam. O filme resultante apresenta-se espontaneamente microfissurado e com aspecto de pó quando tocado. Frequentemente, pequenas quantidades de solvente de alto ponto

de ebulição podem ser adicionadas à mistura, durante o preparo. Esses solventes são designados de “agentes de coalescência”. Esses agentes auxiliam no processo de emersão das partículas. Faz parte da mistura final de revestimento, agentes de coalescência poliméricos naturais que auxiliam o processo de formação do filme (HUANG et al, 2007).

No caso do polímero-base, as propriedades finais são fortemente dependentes das forças hidrodinâmicas que atuam na superfície das partículas independentemente da densidade. É provável também que a ação de agentes inorgânicos (sais) possa provocar ou induzir efeitos ligados à hidrofobicidade/hidrofilicidade, pois estas podem alterar os sítios de carga (cristalinidade) do filme. Esta estrutura em uma suspensão é um resultado de interações partícula-partícula. Essas interações partícula-partícula causam desvio do comportamento newtoniano em uma suspensão (LEE, 1997). O polímero empregado no revestimento da uréia tem características de um termoplástico rígido e transparente. Como toda estrutura polimérica, e em especial, os termoplásticos, a polimerização resulta na formação de uma macroestrutura que pode ser representada pela Figura 10.

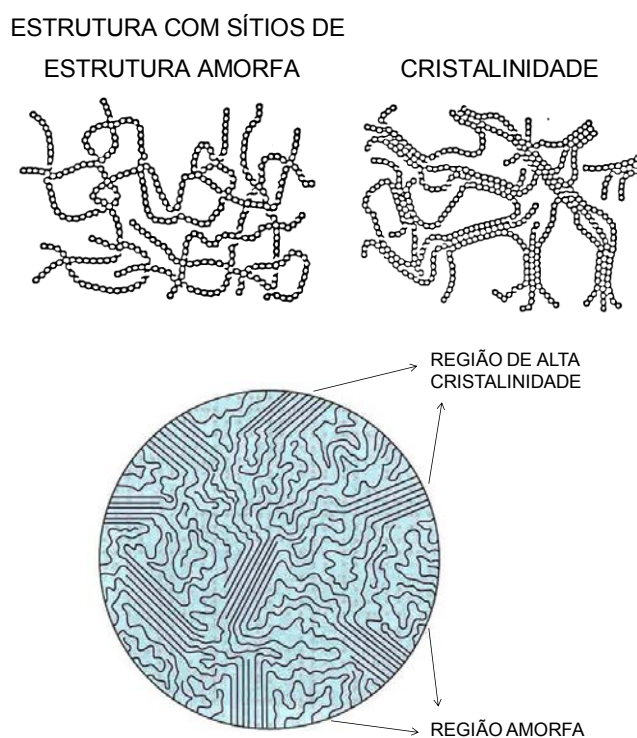
Figura 10 - Aspectos estruturais de revestimento mostrando (a) Estrutura Linear, (b) Estrutura ramificada (derivatizada), (c) Estrutura entrecruzada.



Fonte: Autor

Na estrutura do polímero estão presentes monômeros que, ao sofrerem a cura final, resultam em copolímeros acrílico-estirenados e os pontos de ligação com ramificação são de poliestireno-divinilbenzeno. Quando se estabelecem as características microestruturais, são consideradas as estruturas primárias (ligações químicas coesivas primárias) e as estruturas secundárias e terciárias, em que as moléculas da cadeia polimérica se organizam por meio de interações eletrostáticas fracas (ligações por adesão química reversíveis termicamente), o que caracteriza as propriedades termoplásticas (KRISHNAN et al,2007). Ver Figura 11.

Figura 11 - Aspectos morfológicos do polímero acrílico-estirenado empregado no revestimento da uréia.



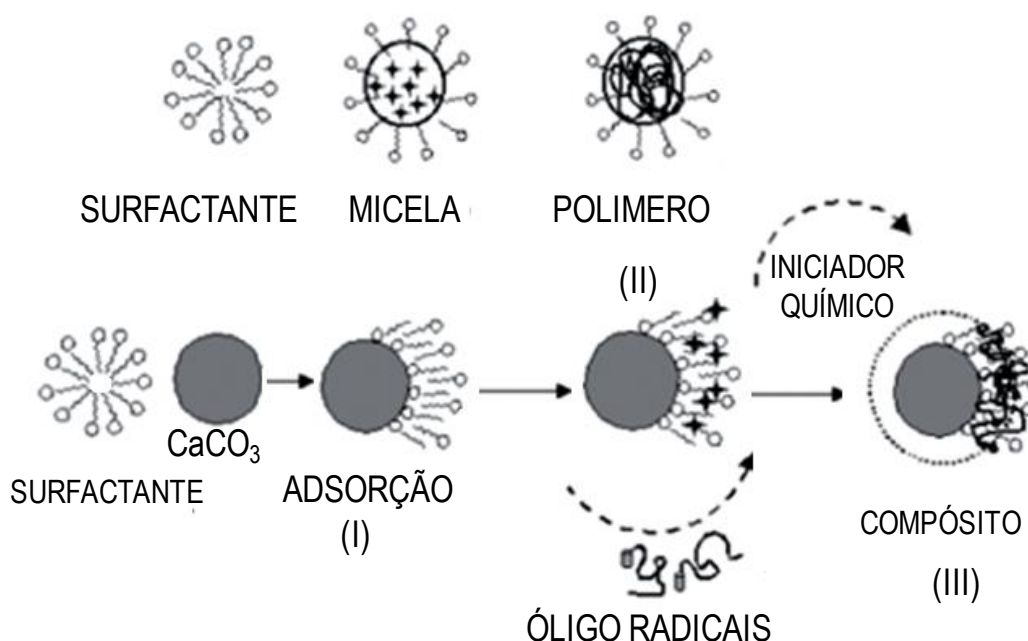
Fonte: Autor

1.8 Adição de compósitos: Melaço, Vinhaça e $\text{CaCO}_3/\text{CaSO}_4$

O polímero de revestimento em estudo tem mais dois componentes: vinhaça e melaço-de-cana. Estes componentes são majoritários e a provável estrutura é bem diferente de um polímero puro, prevendo-se maiores conteúdos de componentes amorfos. No processo de revestimento também é utilizado CaCO_3 no revestimento de uréia e MAP e CaSO_4 no revestimento de KCl.

Há relatos na literatura que focalizam estruturas poliméricas em que a morfologia do material polimérico está associada ao uso de partículas inorgânicas na microemulsão formadora da membrana de revestimento e com influência do composto inorgânico sobre a formação do filme, especialmente na organização estrutural (Figura 12)

Figura 12 - Aprisionamento de substâncias inorgânicas em formação de filme por polimerização em massa



Fonte: AVELLA et al (2001)

Em 2001, AVELLA et al. prepararam materiais híbridos de PMMA contendo partículas de CaCO₃ derivatizadas à superfície, por polimerização em massa in situ. Os polímeros acrílicos são normalmente polimerizados em suspensão, mas neste caso a polimerização foi conduzida em massa, devido à incompatibilidade das partículas com a água. O monômero metacrilato de metila (MMA) e o iniciador peróxido de dicumilo (DCPO), foram inseridos num reator. Seguidamente foram adicionadas quantidades diferentes de CaCO₃ (2 a 6 % m/m) previamente tratado com ácido esteárico para aumentar o seu carácter hidrofóbico, seguindo-se a polimerização a 90 °C. O compósito final apresentava-se homogêneo, e foi obtida uma boa dispersão das cargas na matriz, mesmo para os compósitos contendo quantidades mais elevadas de CaCO₃ (6 % m/m). A caracterização térmica destes

compósitos revelou um aumento da T_g de aproximadamente 30 °C em relação ao PMMA, devido à presença do sólido inorgânico. Em termos de propriedades mecânicas, AVELLA et al. verificaram um aumento do módulo de Young e da resistência ao desgaste nos materiais híbridos, em relação ao polímero simples, mesmo em compósitos com menores quantidades de CaCO_3 . Segundo investigações, estes dados estão relacionadas com o fato do sólido inorgânico suportar parte da carga aplicada (FORESTIERI and DE-POLLI, 1990).

Também conhecida por “restilo”, “vinhoto”, “calda”, “garapão”, a vinhaça é um subproduto da fabricação do álcool ou da aguardente. Na marcha normal de fabricação das usinas que possuem destilaria, calcula-se que uma tonelada de cana moída produz aproximadamente, 800 litros de vinhaça. Quando colhidas nas descargas das colunas ou dos alambiques apresenta-se como líquido de cor parda clara e, à medida que se oxida por exposição ao ar torna-se mais escura; o pH é usualmente baixo (3,5 - 4,5) e a presença de ácido sulfúrico livre (usado das dornas de fermentação) torna-se corrosiva (CRUZ, 1991). A composição da vinhaça é muito variável. Assim, o conhecimento da composição química da vinhaça a ser utilizada na adubação é de fundamental importância, principalmente para a orientação quanto às dosagens a serem aplicadas no campo (GLÓRIA et al, 1976).

Diversos fatores interferem na composição química da vinhaça, ressaltando-se a natureza e a composição da matéria prima, assim como o tipo e a condução do aparelho de destilação. Deve-se ressaltar que a matéria orgânica é o constituinte principal da vinhaça, e dentre os elementos minerais, K juntamente com o N e Ca, aparecem com destaque, com concentrações que variam entre 0,5 a 4,0% m/m. A vinhaça é usualmente aplicada em doses que vão de 100 a 1000 $\text{m}^3.\text{ha}^{-1}$. (OLIVEIRA et al, 2002). São aportes muito grandes comparativamente ao simples uso em uma camada de proteção constituindo a mistura polimérica, em que a capa de revestimento representa algo em torno de 7% em massa e a vinhaça é uma fração dessa capa de polímeros.

Portanto, a vinhaça empregada no preparo do polímero de aplicação exerce um papel de modificador do filme de revestimento, atuando junto com a emulsão acrílica-estirenada. Tem íons livres, incluindo potássio e fósforo, bem como, sulfato. Este aditivo altera drasticamente os momentos de dipolo induzidos na membrana, mantendo-se no polímero de aplicação as características de uma emulsão que, ao se estabilizar, resulta em estruturas aniônicas (sítios ativos com carga negativa).

O melaço é uma matéria-prima que tem interesse agrônomo uma vez que apresenta altos teores de açúcares redutores como sacarose, glicose e frutose (em média 62% m/m) e é um subproduto importante da indústria açucareira (Tabela 3).

Tabela 3 - Ilustração das características do Melaço empregado no Polímero-Base do revestimento do fertilizante granulado.

CARACTERÍSTICAS	TIPO DE AVALIAÇÃO	ESPECIFICAÇÃO
Teor de Energia Bruta	Calorimetria	3.100 Kcal/kg
Teor de Sólidos (%)	Gravimétrica (m/m)	95 %
Umidade (Máxima)	Titulometria	5,0 %
Açúcares Totais*	Polarimetria	55,0 %
Matéria Seca	Perda de Massa	95,0 %
Proteína Bruta (Mínima)	Espectrofotometria	3,0 %
Matéria Mineral	Gravimetria	20,0 %
Outros carboidratos	Refratometria	0,990 g/cm ³)
(Máximo)	Ca Máximo	7,00 %
	P (Mínimo)	0,10 %
	Fe (Máximo)	0,10 %
	Mg (Máximo)	2,50 %
	Na (Máximo)	1,00 %
	K (Máximo)	4,00 %

* Expresso em termos de açúcares invertidos (inversão ácida), resultando em açúcares redutores não cristalizáveis.

Fonte: Fabricante

Há diversos tipos de nutrientes para plantas com base em melaço-de-cana, especialmente na Agricultura Orgânica e Biodinâmica e já existem empresas de fertilizantes atuando e comercializando uma variedade de aditivos denominados intensificadores, elaborados com carboidratos. Os diferentes melaços possuem nomes como: primeiro melaço, segundo melaço, melaço sem enxofre, melaço com enxofre e melaço de cana-de-açúcar escuro. O melaço, ao ser aplicado no solo funciona como fonte de carboidratos para alimentar e estimular micro-organismos. Contém potássio (NPK médio em 1-0-5), enxofre e vários ólio-nutrientes que servem para melhorar as características do solo sendo, ainda, um excelente agente quelante (ROMBLA et al, 1995).

1.9. Técnicas de Medida: Eletrodo de Íon Seletivo (ISE) e Condutimetria

Para se ter uma análise de liberação rápida, a técnica potenciométrica utilizando-se eletrodos seletivos é a mais adequada. O potencial elétrico é medido em relação a um eletrodo estável de referência, de potencial constante. A diferença de potencial entre os dois eletrodos dependerá da atividade do íon específico em solução. Esse potencial está relacionada à concentração desse íon específico, permitindo, portanto, ao usuário final fazer uma medição analítica desse íon de maneira bem seletiva (DIAS et al, 2004).

Muitos eletrodos seletivos têm sido desenvolvidos para uma variedade de diferentes íons. Um eletrodo seletivo é um transdutor de sinais que converte a atividade de um íon específico dissolvido numa solução em um potencial elétrico (medido em mV) que pode ser medido por um medidor de pH simples. Teoricamente, o potencial é uma variável de medida dependente em relação à atividade iônica, sendo que a resposta (em mV) é estabelecida em função do logaritmo da atividade iônica de acordo com a equação de Nernst (SKOOG, 2006).

A força iônica é uma medida da participação de um íon sob a ação de cargas efetivas que geram uma blindagem da carga iônica pela intensidade do campo elétrico devido a todos os íons presentes na solução. A força iônica tem a dimensão de concentração e é dada por uma relação (Equação 11) que envolve a carga de todos os íons e a sua concentração analítica (TORRES et al, 2006).

$$\mu = \frac{1}{2} (C_1 \cdot Z_1^2 + C_2 \cdot Z_2^2 + \dots + C_n \cdot Z_n^2) \text{ (Equação 11)}$$

Com a força iônica é possível avaliar o fator de atividade e com isso se pode medir efetivamente a concentração em mol L^{-1} do íon. Essa correção é feita por meio da Equação de Nernst (Equação 12)

$$\Delta E = \Delta E_0 + (0,05916/n) \cdot \log(C_1/C_2) \text{ (Equação 12), sendo:}$$

C_1 = Concentração do íon na solução e C_2 = Concentração do íon no sensor

Dessa maneira, com a equação de Nernst, é possível relacionar a concentração (ligada a atividade iônica) ao potencial elétrico E, por meio de uma curva de padronização.

A parte sensível do eletrodo é usualmente feita com uma membrana polimérica modificada quimicamente para que esta seja seletiva ao íon de interesse presente na solução sob análise, junto de um eletrodo de referência (Figura 13).

Figura 13 - Imagem de um eletrodo seletivo (esquerda) com um eletrodo de referência (direita)



Fonte: www.thermoscientific.com

A condutimetria é um método de análise de íons que se baseia na condutividade elétrica da solução. A condutividade, que é o inverso da resistência, depende da concentração e da natureza das espécies químicas envolvidas, que definem a capacidade de transporte de carga dessa mesma solução (RADIOMETER ANALYTICAL, 2000).

Sob influência de um campo elétrico os ânions migram para o eletrodo positivo (ânodo) e os cátions migram para o eletrodo negativo (cátodo). Essa migração constitui o fluxo de corrente elétrica, que não depende apenas da concentração, mas também da velocidade de migração dos íons, ou seja, da mobilidade iônica (SKOOG, 2006). Uma solução salina tem habilidade de conduzir corrente elétrica podendo ser os sais estimados a partir da corrente elétrica produzida.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivos Gerais

1. Investigar sistemas poliméricos que se enquadrem como materiais de revestimento de nutrientes em processos de Liberação Controlada de Fertilizantes.

2. Estabelecer uma nova abordagem na medição de espécies químicas fertilizantes, sendo que o principal objetivo é assegurar melhoria na instrumentação para que sejam viáveis as escolhas de melhores polímeros na proteção superficial dos grânulos nutrientes vegetais.

2.2 Objetivos Específicos

1. Sintetizar e caracterizar novos materiais poliméricos como possíveis alternativas para liberação lenta e controlada de fertilizantes

2. Desenvolver procedimentos e técnicas de avaliação de dissolução controlada de fertilizantes, propondo técnicas e rotinas de análise de fertilizantes contendo nitrogênio, potássio e fósforo liberados a partir de materiais revestidos e não revestidos com foco principal na uréia.

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 Preparação do polímero e processo de revestimento

A preparação do polímero de revestimento envolveu a utilização de uma resina acrílica estirenada comercialmente conhecida como AROLON[®]. A partir dela foi realizada uma diluição na proporção 60:40 m/m água-resina, em um total de 1,0 kg, e posteriormente foram realizados ajustes de viscosidade/estabilidade com plastificantes e estabilizantes apropriados. Os testes de viscosidade envolvem a utilização de viscosímetros do tipo Copo-Ford (Gehaka) e a formação de filmes em lâminas de vidro. Tempos de viscosímetro de 40 a 60 segundos são os mais satisfatórios, com formação de filmes visualmente adequados (espalhamento homogêneo). Assim, tem-se o polímero-base com as características desejáveis.

Posteriormente foi adicionado ao polímero-base os aditivos melaço-de-cana/vinhaça (proporção 30:70 m/m), doados pela Agroplanta Indústrias Químicas, na proporção 50:50 m/m aditivos-polímero, em um total de 1,0 kg. A mistura dos aditivos líquidos foi realizada através de um misturador de haste fixa de rotação controlável modelo V003 da BR Motors. Desta maneira o polímero de aplicação foi preparado para o revestimento dos nutrientes NPK (Uréia-MAP-KCl), doados pela Agroplanta Indústrias Químicas.

No revestimento dos fertilizantes granulados deve-se levar em consideração a porcentagem entre a massa total e a massa aplicada. Geralmente “capas protetivas” de 2 a 10% são utilizadas (Figura 14). O processo de revestimento foi realizado em um prato rotativo metálico de rotação 30 rpm, com proteção lateral de 20 cm e capacidade de 1Kg de amostra. O procedimento envolveu 3 etapas. Na primeira adicionou-se metade do polímero de aplicação com o auxílio de uma seringa farmacêutica sem agulha. Após a homogeneização adicionou-se CaCO₃ em pó (Sigma-Aldrich) para uréia e MAP, e CaSO₄ (Sigma-Aldrich) para KCl, misturado ao pigmento vermelho rodamina em pó (Sintequimica) na proporção 90:10 m/m CaCO₃/CaSO₄ - pigmento. Na terceira etapa adicionou-se a outra metade do polímero de aplicação. Para as amostras descritas nessa dissertação utilizaram-se 50g de polímero de aplicação e 50 gramas da mistura CaCO₃/CaSO₄ – pigmento, chegando-se a uma massa máxima de aplicação de 10%, porém com a perda de umidade esse percentual tende a cair para cerca de 7%, confirmado após testes de

perda de umidade realizados em estufa (modelo 470 Universal) pré-aquecida a 40°C.

Figura 14 - Uréia revestida sem pigmento



Fonte: Autor

3.2 Caracterização Térmica

A fim de se calcular alguns parâmetros relacionados ao polímero de revestimento e da uréia revestida foram obtidas curvas TG (Termogravimetria) e DSC (Calorimetria Exploratória Diferencial). Com o intuito de observar o perfil de decomposição do polímero com e sem aditivos e, conseqüentemente sua estabilidade, foram realizadas análises termogravimétricas no equipamento TA 2960, que possui microbalança acoplada, localizado no Laboratório de Análise Térmica do Instituto de Química- UNESP/Araraquara, fazendo-se uso de cadinhos de alumina, atmosfera de ar comprimido e razão de aquecimento de 10°C/min, utilizando-se cerca de 5 mg das amostras em suas formas líquidas naturais. Para se observar fenômenos como Transição Vítrea e Fusão foram obtidas curvas DSC em equipamento TA 2920, localizado no Laboratório de Análise Térmica do Instituto de Química- UNESP/Araraquara, sendo avaliados os polímeros com e sem aditivos e uréia com e sem revestimento e fazendo-se uso de cadinhos de alumina, atmosfera de N₂ e razão de aquecimento de 10°C/min. No caso do polímero com e sem aditivos foram produzidos filmes em lâminas de vidro e posteriormente pesadas cerca de 5 mg das amostras. A uréia com e sem revestimento foram maceradas para se ter cerca de 5 mg de amostra. Para o cálculo dos parâmetros em questão foi utilizado o software “Thermal Advantage” da TA Instruments e para a manipulação dos dados, o software “Microcal Origin”.

3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

O objetivo do processo de aplicação do revestimento é a formação de um filme protetivo sobre os grânulos de fertilizantes, especialmente a uréia, fertilizante nitrogenado largamente utilizado. Para uma observação mais detalhada e reveladora do sistema de revestimento, foram obtidas imagens por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) em equipamento Marca LEO 440 do Instituto de Química de São Carlos (IQSC/USP), com ampliação de 70 vezes, do grânulo de uréia com e sem revestimento e do grânulo revestido seccionado.

3.4 Análise de solo para verificação da liberação controlada de amônio

Para a realização desses ensaios foram utilizados 8 vasos de plástico, com dimensões 25cm x 15cm x 10cm, contendo 3,6 kg de solo do tipo latossolo vermelho não-adubado doado pela Agropianta Indústrias Químicas. Foram realizadas análises do solo antes do tratamento com fertilizantes para a determinação do “branco” relativo ao conteúdo inicial de amônio no solo. Após a determinação do “branco”, o solo contido nos vasilhames foi tratado com 30g de fertilizantes (30g para uréia sem revestimento e 32,1g para uréia com revestimento), sendo, em 4 vasos, feito tratamento com uréia sem revestimento (USR) e, nos outros 4 vasos, tratamento com uréia com revestimento (UCR). Portanto os testes foram realizados em 4 repetições, aspergindo-se 50 mL de água destilada todos os dias, o suficiente para o umedecimento completo da superfície do solo, a partir do tratamento. Após o quinto dia da aspersão de água foram coletadas amostras de 10g aleatoriamente de cada vaso, em uma região delimitada a 10 cm de raio a partir do centro do vasilhame e 10 cm de profundidade, e percolou-se 30 mL de água morna (30°C) em filtração a vácuo. Após a percolação as amostras de solo foram descartadas. Os líquidos de drenagem foram diluídos a 100 mL em balão volumétrico, retirando-se alíquotas de 10 mL e transferindo-se para um Microdestilador Kjeldahl Splabor modelo Q328S21 (Figura 15) contendo previamente uma solução 20% de KOH (Sigma Aldrich), fazendo-se arraste de vapor (a partir de uma pequena caldeira de vidro) por 10 minutos. O destilado é coletado na forma de NH_4OH (proveniente do NH_3 advindo do arraste de vapor) em solução de ácido bórico com azul de bromo timol. Posteriormente realizou-se a titulação com solução de H_2SO_4 0,002691 mol.L⁻¹

(Sigma-Aldrich) padronizada com NaOH (Sigma-Aldrich) para se avaliar o teor de N como íon amônio (NH_4^+). Para a determinação do branco, foram coletadas 3 amostras de 10 g dos vasilhames antes do tratamento com fertilizantes, e realizado o mesmo procedimento descrito acima para a determinação de amônio. Juntamente com as médias calculadas dos teores, foram apresentados os respectivos desvios-padrão.

Figura 15 - Microdestilador Splabor Q328S21



Fonte: www.splabor.com.br

3.5 Análise de solo para verificação da liberação preferencial de amônio

Com o intuito de se observar se a uréia revestida promove uma liberação preferencial de amônio no solo em detrimento do nitrato, foram realizados testes em que foram utilizados um total de 12 vasos cilíndricos contendo 15 kg de solo homogêneo do tipo latossolo vermelho não-adubado e uma planta (pé de milho após 30 dias do plantio) em cada um (Figura 16). Foram realizados 3 testes com 4 repetições cada um: solo sem tratamento, solo tratado com uréia sem revestimento e solo tratado com uréia revestida. Em cada solo tratado foram adicionados 5g de fertilizantes (5g para uréia sem revestimento e 5,35g para uréia com revestimento) e aspergiu-se água até o completo umedecimento do solo.

Figura 16 - Bioensaios para determinação de espécies nitrogenadas no solo



Fonte: Autor

No dia seguinte ao do tratamento (24 horas após), foram coletadas amostras de 10g aleatoriamente de cada vaso, em uma região delimitada a 10 cm de raio a partir do centro da circunferência superior do vaso e 10 cm de profundidade, e percolou-se 30 mL de água morna (30°C) em filtração a vácuo. Após a percolação, as amostras de solo foram descartadas. Os líquidos de drenagem foram diluídos a 100 mL em balão volumétrico, retirando-se alíquotas de 10 mL e transferindo-se para um Microdestilador Kjeldahl Splabor contendo previamente uma solução 20% de KOH, fazendo-se arraste de vapor por 10 minutos. O destilado foi coletado na forma de NH_4OH (proveniente do NH_3 advindo do arraste de vapor) em solução de ácido bórico com azul de bromotimol. Posteriormente realizou-se a titulação com solução de H_2SO_4 0,002691 molL⁻¹ para se avaliar o teor de N como íon amônio (NH_4^+).

Para a obtenção do teor de NO_3^- , os líquidos de drenagem (10 mL) foram submetidos a uma digestão ácida com 10 mL de H_2SO_4 PA e 1g de Liga de Raney (85% Ni – 15% Al) da marca Splabor. Desse modo, todas as formas nitrogenadas são convertidas em NO_3^- e para se obter unicamente o quantitativo das espécies originariamente na forma de NO_3^- fez-se a diferença entre o total e o quantitativo das espécies na forma de NH_4^+ obtido com a destilação sem a digestão ácida. Juntamente com as médias calculadas dos teores, foram apresentados os respectivos desvios-padrão.

3.6 Análise Condutimétrica para avaliação da salinidade do solo

3.6.1 Experimento para verificar o consumo de prótons associado com a salinidade

Tal experimento consiste de uma titulação utilizando-se HCl $0,031 \text{ molL}^{-1}$ (Sigma-Aldrich), padronizado com NaOH $0,1 \text{ molL}^{-1}$ (Sigma-Aldrich) como titulante e 5g do KCl revestido em 100 mL de água como titulado. Desta maneira utilizaram-se sensores de condutividade (Quimis 795A) e acidez (Quimis 400AS) para monitorar o consumo de prótons pelo excesso de OH^- presente no fertilizante e assim observar o poder salino do produto.

3.6.2 Experimento para o monitoramento comparativo da salinidade do solo para os produtos KCl revestido e KCl sem revestimento

As medidas indiretas foram realizadas através de amostras de solo expostas aos fertilizantes KCl revestido e KCl comum. Em um vasilhame de plástico com dimensões 25cm x 15cm x 10cm foram colocados aproximadamente 3 kg de solo do tipo latossolo vermelho não-adubado e sobre sua superfície 300 mg do fertilizante potássico. O solo foi umidificado de forma homogênea diariamente com 50 mL de água destilada. Durante 4 dias foram retiradas amostras de 10 g, em um raio de 10 cm e 10 cm de profundidade, para lavagem com cerca de 50 mL de água destilada (30°C) em papel de filtro. Desta maneira nesses 50 mL de água escoada sobre a amostra foram feitas medidas de condutividade e acidez para se verificar comparativamente a salinidade do solo exposto aos dois fertilizantes potássicos.

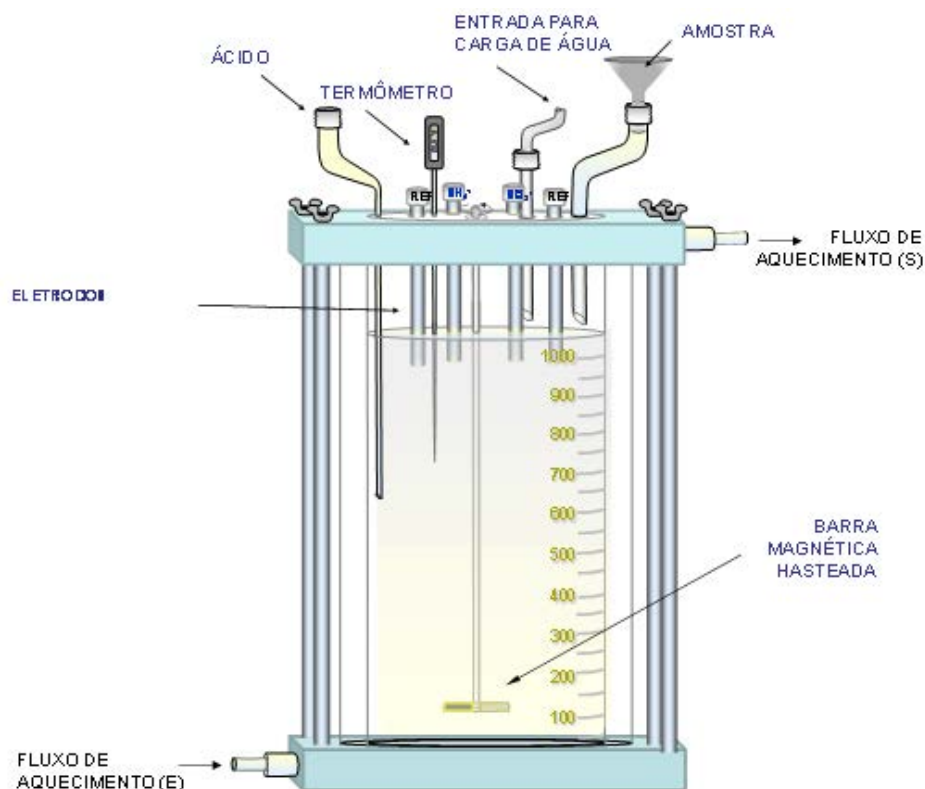
3.7 Análise de Liberação Controlada

3.7.1 Calibração de ISE para Amônio

Em uma célula analítica de vidro (Figuras 17 e 18) projetada para análises de liberação controlada com eletrodos e acoplada a banho termostático com circulação de água a 30°C , adicionou-se 1 litro de água destilada, 5 mL de ácido acético $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ (Sigma-Aldrich) e fez-se a medida do potencial elétrico em mV com ISE (Orion 95/12). O valor encontrado após a estabilização é relativo a 0 ppm de

nitrogênio. Posteriormente adicionou-se uma quantidade de uréia sem revestimento relativa a 50 ppm de nitrogênio fazendo-se a medida de potencial elétrico com ISE. Cumulativamente fez-se adições de uréia a fim de se obter 100, 200, 300, 400 e 500 ppm de amônio e com as medidas consecutivas de potencial com ISE obteve-se uma curva de calibração com equação específica para os ensaios de determinação subsequentes.

Figura 17 - Esquema da Célula para medições de potencial com eletrodo seletivo de íons



Fonte: Autor

3.7.2 Experimento para a determinação de Amônio com ISE

Na célula analítica projetada para análise de liberação controlada com eletrodos (Figuras 15 e 16) adicionou-se 1 litro de água destilada, 1 grama de uréia não revestida e 5 mL de ácido acético $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (Sigma-Aldrich) para se obter o “branco” de liberação. Assim, utilizando-se a equação da curva de calibração obtida anteriormente converteu-se mV em ppm e foi construído um gráfico de liberação de nitrogênio (% do total adicionado) em função do tempo. Após a obtenção do “branco”

de liberação repetiu-se o procedimento adicionando-se 1 grama de uréia revestida e acompanhou-se a liberação com o tempo. Com a mesma equação da curva de calibração converteu-se potencial em concentração e construiu-se o gráfico de liberação.

Figura 18 - Célula analítica desenvolvida para medidas com ISE em meio aquoso



Fonte: Autor

3.7.3 Calibração de ISE para Potássio

Na célula analítica de vidro (Figura 17) projetada para análises de liberação controlada com eletrodos adicionou-se 1 litro de água destilada e fez-se a medida do potencial elétrico em mV com ISE (Hanna HI4014). O valor encontrado após a estabilização é relativo a 0 ppm de potássio. Posteriormente adicionou-se a quantidade de KCl sem revestimento relativa a 10 ppm de Potássio fazendo-se a medida de potencial com ISE. Cumulativamente fez-se adições de KCl a fim de se

obter 10, 50, 100, 200, 300, 400 e 500 ppm de K^+ . Com ISE foram feitas as medidas de potencial elétrico e obteram-se valores crescentes de potencial e assim uma curva de calibração com equação específica para os ensaios de determinação subsequentes.

3.7.4 Experimento para a determinação de Potássio com ISE

Na célula analítica projetada para análise de liberação controlada com eletrodos adicionou-se 1 litro de água destilada e 1 grama de KCl não-revestido para se obter o “branco” de liberação. Assim, utilizando-se a equação da curva de calibração obtida anteriormente converte-se mV em ppm e foi possível construir um gráfico de liberação de potássio (% do total adicionado) em função do tempo. Após a obtenção do “branco” de liberação repetiu-se o procedimento adicionando-se 1 g de KCl revestido e acompanhou-se a liberação com o tempo. Com a mesma equação da curva de calibração converteu-se potencial em concentração e construiu-se o gráfico de liberação.

3.7.5 Experimento para a determinação de espécies provenientes do MAP com Condutivímetro

Na célula analítica projetada para análise de liberação controlada com eletrodos adicionou-se 1 litro de água destilada e 1 grama de MAP não revestido para se obter o “branco” de liberação. Da mesma maneira foi realizado ensaio com MAP revestido, sendo as medidas de condutividade obtidas de forma absoluta, apenas com a finalidade de se observar o perfil de liberação de espécies carregadas na solução em análise com eletrodo de condutividade (Quimis 795A).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização Térmica

Inicialmente foram realizados ensaios com DSC para se observar fenômenos característicos de polímeros, como a transição vítrea. Devido a grande quantidade de água presente nas amostras poliméricas, o que pode dificultar a observação de fenômenos, as análises foram realizadas em 3 etapas: aquecimento até 120°C para a retirada da água, resfriamento até -25°C e aquecimento até 180°C. Para o polímero puro, sem aditivos (PSA), pôde-se observar a Transição Vítrea do polímero, em 10,2°C (Figura 19), enquanto que para o polímero com aditivos (PCA), a Transição Vítrea passou a ocorrer em -2,1°C (Figura 20), indicando o aumento da mobilidade da macromolécula devido à adição dos aditivos, tornando o polímero de revestimento menos rígido e mais maleável, o que promove alterações nas características protetivas do encapsulamento. Tal fato é benéfico para o revestimento, pois com essa alteração há um espalhamento mais uniforme sobre a superfície do fertilizante e uma diminuição da possibilidade da existência de poros responsáveis pela rápida entrada de água e consequente solubilização da uréia.

Figura 19 - Curvas DSC para o polímero sem aditivos

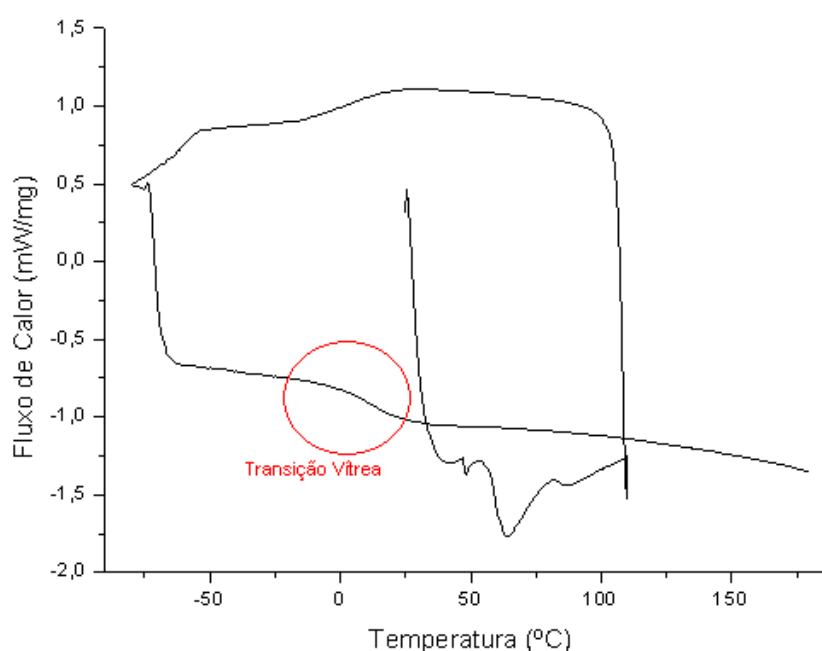
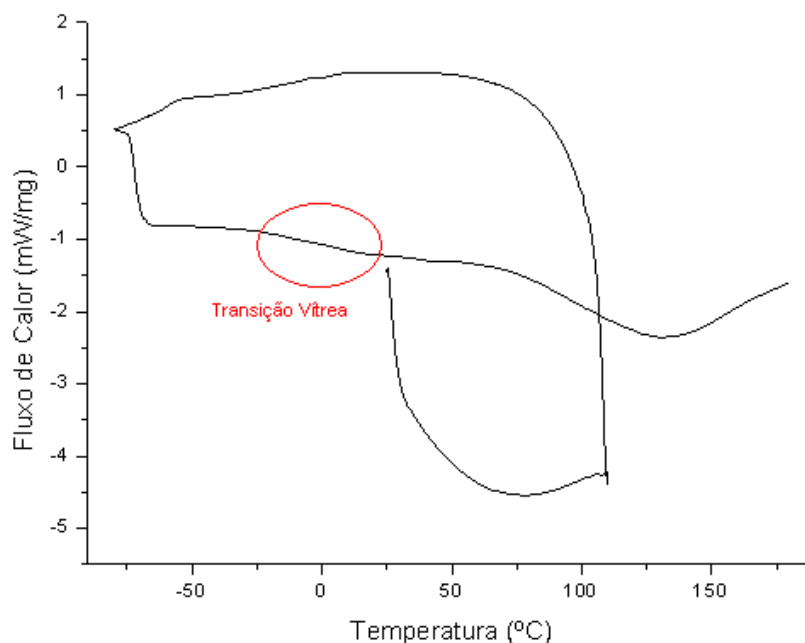
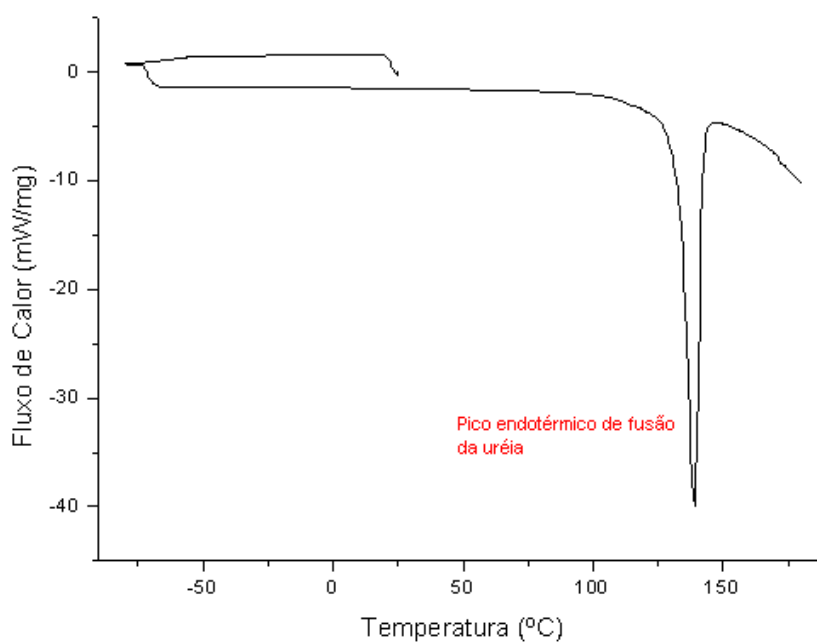
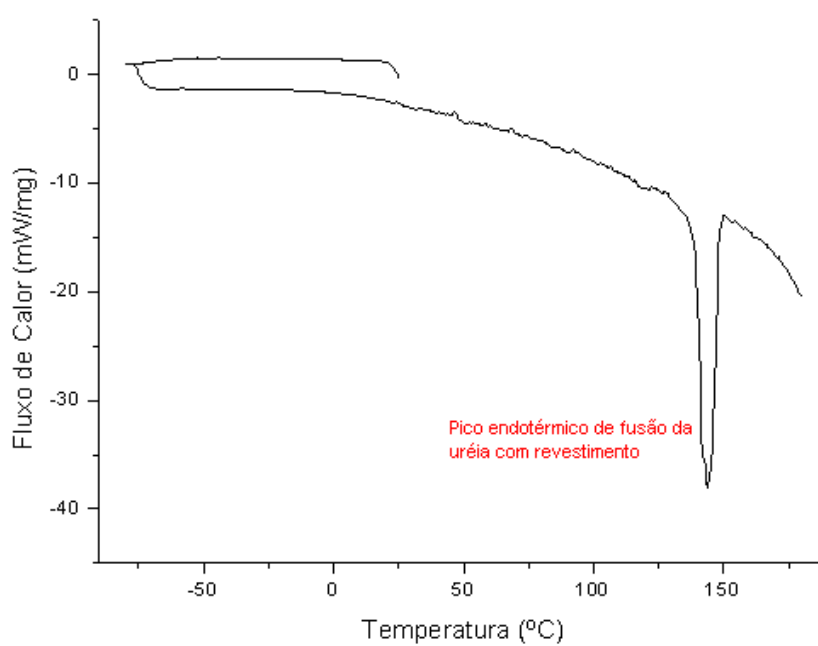


Figura 20 - Curvas DSC para o polímero com aditivos

Também foram obtidas curvas DSC para uréia com revestimento (UCR) e uréia sem revestimento (USR), a fim de se observar se há alterações estruturais na uréia com o processo de revestimento. Essa observação se baseia no pico endotérmico de fusão da uréia que ocorre, de acordo com a literatura, em 133,5°C (STRADELLA and ARGENTERO, 1993). Através do pico e da Integral de Área deste pode-se calcular a Entalpia de Fusão do produto, relatada na literatura em 14,52 KJ.mol⁻¹. Para a uréia sem revestimento (Figura 21) encontrou-se uma Temperatura Onset de Fusão de 131,8°C e Entalpia de Fusão de 15,57 KJ.mol⁻¹, enquanto para a uréia com revestimento encontrou-se uma Temperatura Onset de Fusão de 134,4°C e Entalpia de Fusão de 15,71 KJ.mol⁻¹, (Figura 22), evidenciando que não há alterações significativas nos parâmetros estudados comparando-se os dois produtos, o que é previsível, pois o revestimento representa menos de 10% da massa da uréia e o contato é apenas superficial, incapaz de promover alterações estruturais de uma forma geral.

Figura 21 - Curva DSC para uréia sem revestimento**Figura 22** - Curva DSC para uréia com revestimento

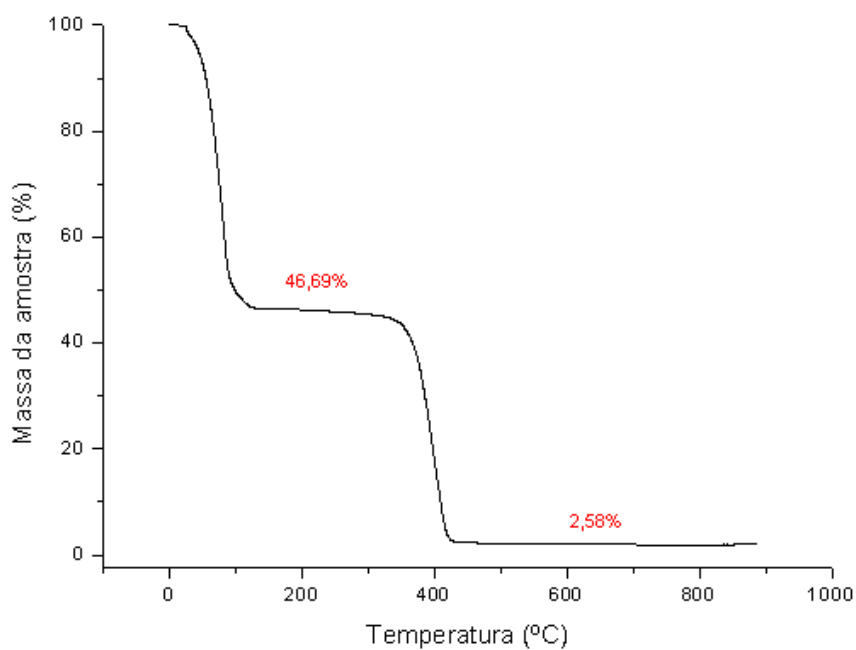
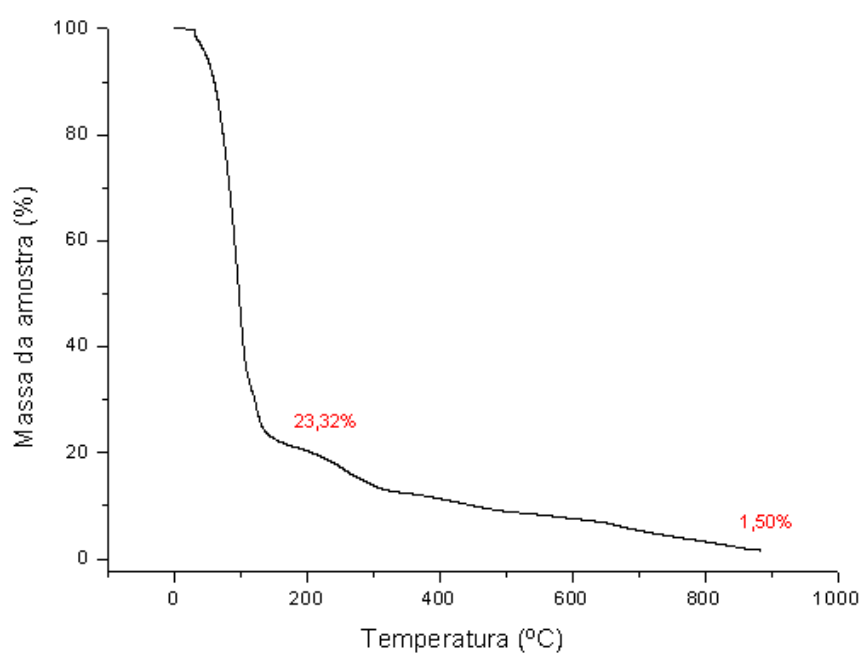
A Tabela 4 resume os resultados obtidos com DSC para as amostras de interesse.

Tabela 4 - Resultados obtidos a partir dos experimentos com DSC

Amostras	T_f teórico (°C)	T_f obtido (°C)	ΔH_f teórico (KJmol⁻¹)	ΔH_f obtido (KJmol⁻¹)	T_g (°C)
USR	133,5	131,8	14,52	15,57	
UCR		134,4		15,71	
PSA					10,2
PCA					-2,1

Para se verificar a estabilidade e o perfil de decomposição dos polímeros estudados realizou-se análises termogravimétricas e os resultados mostraram-se bem reveladores. Ao se analisar a curva obtida para o polímero sem aditivos (Figura 23) verifica-se claramente duas etapas distintas. Na primeira, que ocorre na faixa de temperatura entre 28°C e 125°C, ocorre uma perda de 53,31% de massa, atribuída a saída de água. Na segunda etapa, que ocorre na faixa de temperatura entre 369°C e 423°C, ocorre uma perda de massa de 44,11%, atribuída a decomposição total do polímero acrilato, restando 2,58% de massa relativa ao carbono residual.

Ao se analisar a curva obtida para o polímero com aditivos (Figura 24) verifica-se também 2 etapas, porém mais aglomeradas e de difícil distinção. A primeira etapa, análoga à da curva para o polímero sem aditivos, ocorre entre 28°C e 129°C, com uma perda de 76,68% de massa, relativa à água. A segunda etapa, que representa a decomposição do novo polímero de revestimento com suas possíveis alterações estruturais, ocorre gradualmente entre 129°C e 881°C, com uma perda de massa de 21,82% e resíduo de 1,50%.

Figura 23 - Curva TG para o polímero sem aditivos**Figura 24** - Curva obtida por TG para o polímero com aditivos

A Tabela 5 resume os resultados obtidos por TG para as amostras de interesse.

Tabela 5 - Resultados obtidos a partir dos experimentos com TG

Parâmetros	PSA	PCA
Faixa de T (°C) - Etapa 1	28 a 125	28 a 129
Faixa de T (°C) - Etapa 2	369 a 423	129 a 881
Δm (%) Etapa 1	53,31	76,68
Δm (%) Etapa 2	44,11	21,82
Resíduo (%)	2,58	1,50

A alteração no perfil de decomposição do polímero com a adição dos compósitos evidencia possível aumento das interações de carga, provavelmente devido a presença de açúcares com cargas parciais negativas em suas estruturas e de nutrientes contaminantes na vinhaça, como é o caso do K^+ , com forte potencial de interação com as estruturas carregadas negativamente.

4.2 Imagens obtidas por MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura)

Pelas imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (Figuras 25 e 26) pode-se observar que há uma modificação na superfície do grânulo de uréia comparando-se o fertilizante revestido e o fertilizante não revestido. O polímero de revestimento promove um filme encapsulador que representa uma proteção física e inibidora de liberação. Também pode-se observar o $CaCO_3$ particulado sobre a superfície da uréia revestida. Como visto anteriormente, o Ca^{2+} tem um papel preponderante no processo de liberação controlada, por sua interação química que promove o aprisionamento de NH_4^+ e conseqüentemente a inibição da liberação desta espécie. Na Figura 27 observa-se um grânulo de uréia revestido seccionado. Ao redor do grânulo nota-se a espessura do revestimento e a real dimensão da capa protetiva.

Figura 25 - Imagem por MEV de um grânulo de uréia sem revestimento com aumento de 70 vezes

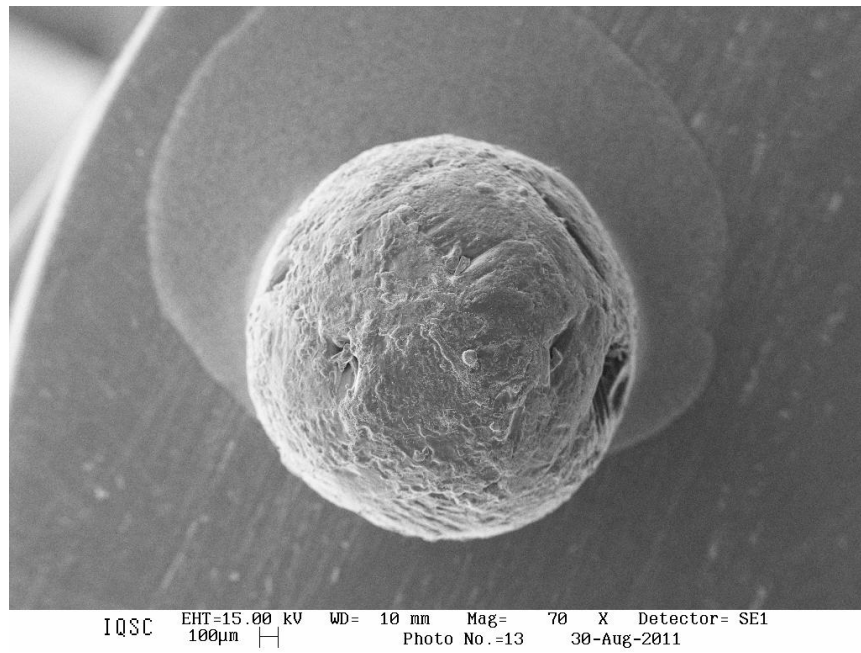


Figura 26 - Imagem por MEV de um grânulo de uréia revestida com aumento de 70 vezes

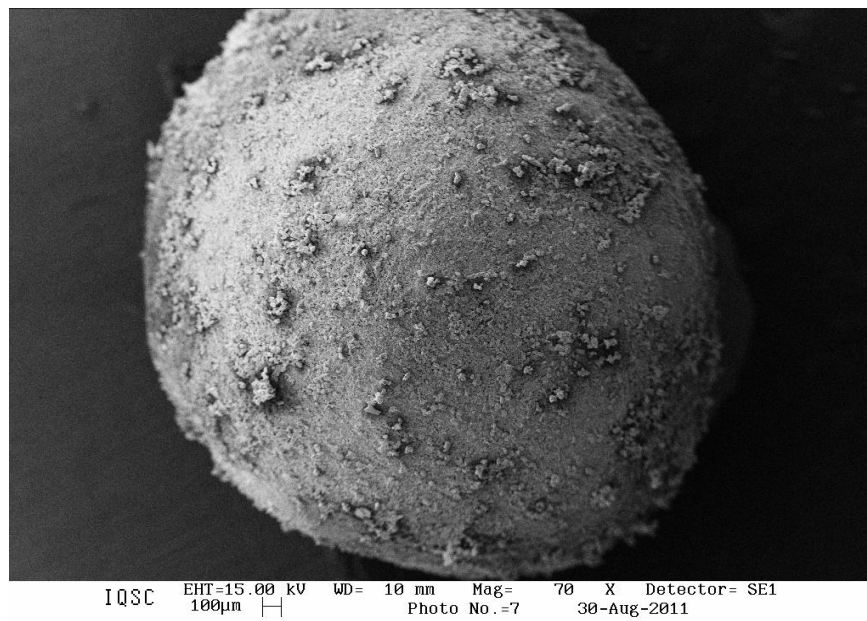
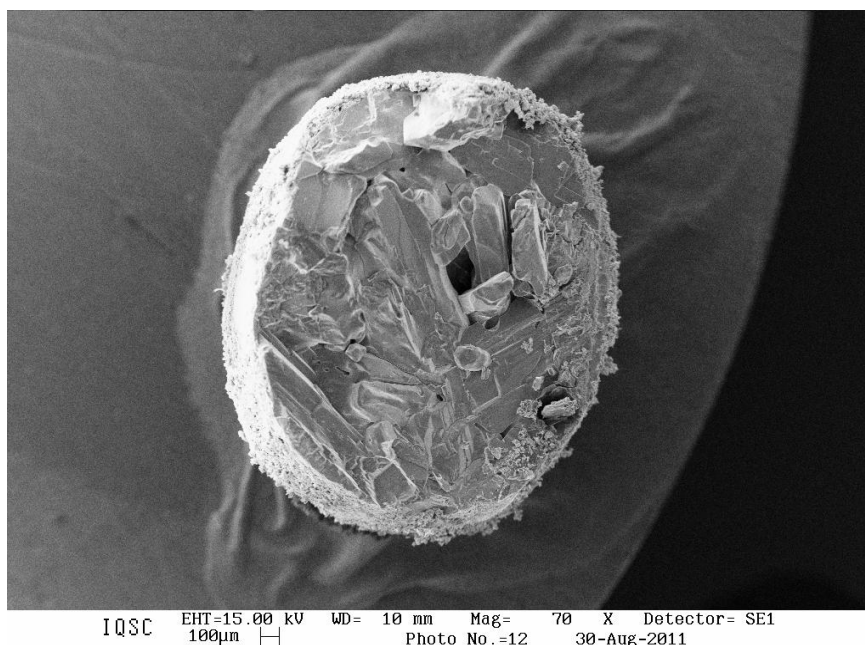


Figura 27 - Imagem por MEV de um grânulo de uréia revestida seccionada

4.3 Análise de solo para verificação da liberação controlada de amônio

Inicialmente foram obtidos os teores de amônio presentes no solo anteriormente ao tratamento com fertilizantes (Tabela 6). O resultado médio, 11,8 mg/kg de solo, evidencia um teor relativamente elevado da espécie química, provavelmente devido a presença natural de matéria orgânica no solo.

Tabela 6 - Teor de amônio no solo anteriormente ao tratamento com fertilizantes

Amostra	V (H ₂ SO ₄) 0,009689 MolL ⁻¹ (mL)	mMol NH ₄ ⁺	Concentração (mg NH ₄ ⁺ /Kg de solo) ± SD
Branco 1	0,16	1,61x10 ⁻³	11,60
Branco 2	0,15	1,56x10 ⁻³	11,20
Branco 3	0,18	1,75x10 ⁻³	12,60
Valor Médio			11,80±0,58

O acompanhamento da liberação de amônio no solo tratado com uréia com revestimento (UCR) e uréia sem revestimento (USR) (Tabelas 7 e 8) evidenciou teores diferentes de amônio. O que ficou claro é a presença de teores medianos de amônio no solo tratado com uréia revestida, enquanto que no caso da uréia sem revestimento há uma liberação acelerada, tornando a espécie química de interesse

mais susceptível a perdas por lixiviação e volatilização, além da reação de nitrificação que converte amônio em nitrato.

Tabela 7 - Acompanhamento da liberação de amônio em solo tratado com uréia sem revestimento: médias dos teores de amônio acompanhadas dos seus respectivos desvios-padrão (SD) calculados.

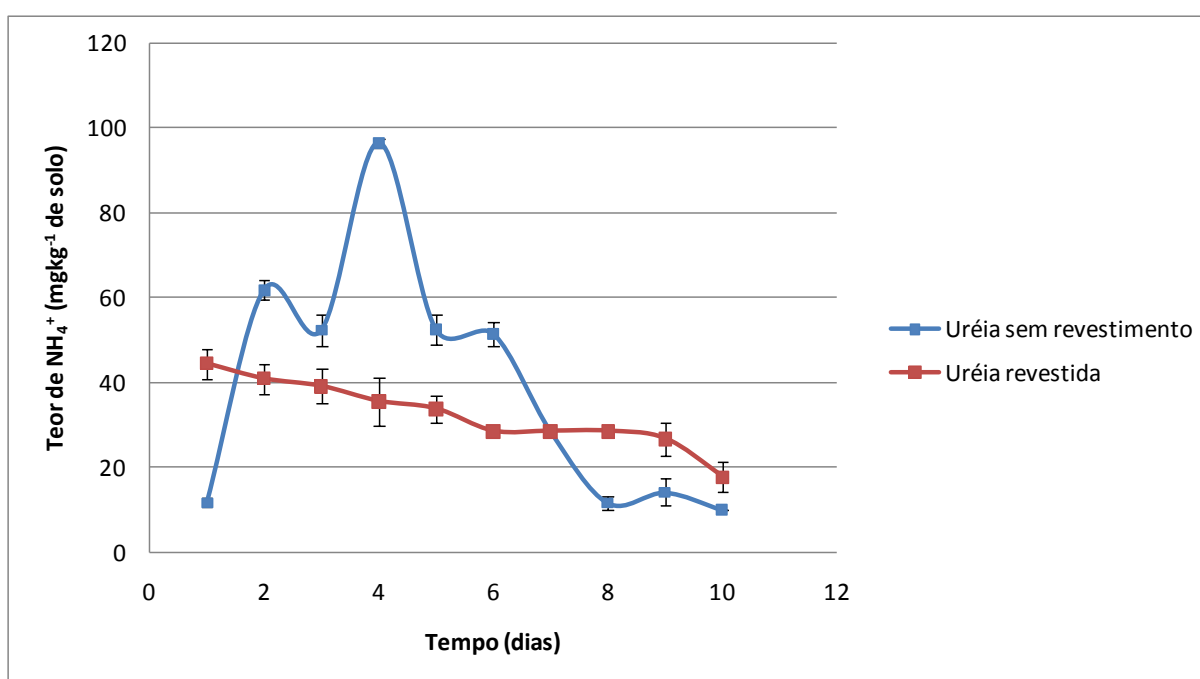
DIA/ANÁLISE	Amostra	Repetições	Vol. (mL) de H ₂ SO ₄ (0,002691 molL ⁻¹)	mMol	Conteúdo de NH ₄ ⁺ mgkg ⁻¹
1º (5º DIA DO TRATAMENTO)	USR	1	1,00	2,69x10 ⁻³	13,33
		2	0,80	2,15x10 ⁻³	10,66
		3	0,90	2,42x10 ⁻³	12,00
		4	0,80	2,15x10 ⁻³	10,66
MÉDIA					11,66 ± 1,11
2º	USR	1	3,20	8,61x10 ⁻³	59,58
		2	3,20	8,61x10 ⁻³	59,58
		3	3,50	9,42x10 ⁻³	65,02
		4	3,40	9,15x10 ⁻³	63,14
MÉDIA					61,83 ± 2,35
3º	USR	1	2,70	7,27x10 ⁻³	50,94
		2	2,90	7,80x10 ⁻³	54,71
		3	3,00	8,01x10 ⁻³	56,60
		4	2,50	6,72x10 ⁻³	47,17
MÉDIA					52,35 ± 3,62
4º	USR	1	10,50	2,83x10 ⁻²	96,00
		2	10,70	2,88x10 ⁻²	97,83
		3	10,60	2,85x10 ⁻²	96,91
		4	10,40	2,85x10 ⁻²	95,09
MÉDIA					96,46 ± 1,02
5º	USR	1	2,50	6,72x10 ⁻³	48,20
		2	2,80	7,53x10 ⁻³	53,92
		3	2,90	7,80x10 ⁻³	55,85
		4	2,70	7,27x10 ⁻³	52,00
MÉDIA					52,49 ± 3,59
6º	USR	1	2,60	7,00x10 ⁻³	49,98
		2	2,90	7,80x10 ⁻³	55,85
		3	2,70	7,27x10 ⁻³	52,00
		4	2,50	6,72x10 ⁻³	48,20
MÉDIA					51,50 ± 2,84
7º	USR	1	1,30	3,49x10 ⁻³	28,51
		2	1,20	3,23x10 ⁻³	28,51
		3	1,00	2,69x10 ⁻³	28,51
		4	0,90	2,42x10 ⁻³	28,51
MÉDIA					28,51
8º	USR	1	0,8	2,15x10 ⁻³	10,66
		2	0,9	2,42x10 ⁻³	12,00
		3	1,0	2,69 x 10 ⁻³	13,33
		4	0,7	1,88 x 10 ⁻³	9,33
MÉDIA					11,66 ± 1,52
9º	USR	1	0,7	1,88x10 ⁻³	10,66
		2	0,9	2,42x10 ⁻³	12,00
		3	0,8	2,15x10 ⁻³	10,66
		4	0,8	2,15x10 ⁻³	10,66
MÉDIA					14,10 ± 3,15
10º	USR	1	0,4	1,08x10 ⁻³	10,00
		2	0,4	1,08x10 ⁻³	10,00
		3	0,4	1,08x10 ⁻³	10,00
		4	0,4	1,08x10 ⁻³	10,00
MÉDIA					10,00

Tabela 8 - Acompanhamento da liberação de amônio em solo tratado com uréia revestida: médias dos teores de amônio acompanhadas dos seus respectivos desvios-padrão (SD) calculados.

DIA/ANÁLISE	Amostra	Repetições	Vol. (ml) de H_2SO_4 (0,002691molL ⁻¹)	mMol	Conteúdo de NH_4^{+} (mgkg ⁻¹)
1º (5º DIA DO TRATAMENTO)	UCR	1	0,6	$1,62 \times 10^{-3}$	42,63
		2	0,7	$1,88 \times 10^{-3}$	49,72
		3	0,6	$1,62 \times 10^{-3}$	42,63
		4	0,6	$1,62 \times 10^{-3}$	42,63
MÉDIA					44,40 ± 3,55
2º	UCR	1	0,6	$1,62 \times 10^{-3}$	42,63
		2	0,6	$1,62 \times 10^{-3}$	42,63
		3	0,6	$1,62 \times 10^{-3}$	42,63
		4	0,5	$1,35 \times 10^{-3}$	35,52
MÉDIA					40,85 ± 3,55
3º	UCR	1	0,6	$1,62 \times 10^{-3}$	42,63
		2	0,5	$1,35 \times 10^{-3}$	35,52
		3	0,6	$1,62 \times 10^{-3}$	42,63
		4	0,5	$1,35 \times 10^{-3}$	35,52
MÉDIA					39,08 ± 4,10
4º	UCR	1	0,6	$1,62 \times 10^{-3}$	42,63
		2	0,5	$1,35 \times 10^{-3}$	35,52
		3	0,4	$1,08 \times 10^{-3}$	28,51
		4	0,5	$1,35 \times 10^{-3}$	35,52
MÉDIA					35,55 ± 5,76
5º	UCR	1	0,5	$1,35 \times 10^{-3}$	35,52
		2	0,4	$1,08 \times 10^{-3}$	28,51
		3	0,5	$1,35 \times 10^{-3}$	35,52
		4	0,5	$1,35 \times 10^{-3}$	35,52
MÉDIA					33,77 ± 3,07
6º	UCR	1	0,4	$1,08 \times 10^{-3}$	28,51
		2	0,4	$1,08 \times 10^{-3}$	28,51
		3	0,4	$1,08 \times 10^{-3}$	28,51
		4	0,4	$1,08 \times 10^{-3}$	28,51
MÉDIA					28,51
7º	UCR	1	0,4	$1,08 \times 10^{-3}$	28,51
		2	0,4	$1,08 \times 10^{-3}$	28,51
		3	0,4	$1,08 \times 10^{-3}$	28,51
		4	0,4	$1,08 \times 10^{-3}$	28,51
MÉDIA					28,51
8º	UCR	1	0,4	$1,08 \times 10^{-3}$	28,51
		2	0,4	$1,08 \times 10^{-3}$	28,51
		3	0,4	$1,08 \times 10^{-3}$	28,51
		4	0,4	$1,08 \times 10^{-3}$	28,51
MÉDIA					28,51
9º	UCR	1	0,4	$1,08 \times 10^{-3}$	28,51
		2	0,4	$1,08 \times 10^{-3}$	28,51
		3	0,4	$1,08 \times 10^{-3}$	28,51
		4	0,3	$0,81 \times 10^{-3}$	21,38
MÉDIA					26,73 ± 3,83
10º	UCR	1	0,3	$0,81 \times 10^{-3}$	21,38
		2	0,3	$0,81 \times 10^{-3}$	21,38
		3	0,2	$0,54 \times 10^{-3}$	14,26
		4	0,2	$0,54 \times 10^{-3}$	14,26
MÉDIA					17,82 ± 3,55

Pela Figura 28 observa-se uma permanência mais duradoura de amônio no solo tratado com uréia revestida, evidenciando um controle de liberação, que pode promover uma absorção mais eficiente pela planta e consequentemente um ganho energético superior comparativamente quando se observa o perfil de liberação da uréia não revestida. Teores extremos de amônio no solo nos primeiros dias após a aplicação pode significar perdas financeiras para os agricultores, além do uso excessivo de fertilizantes no solo, alterando características desejáveis, como uma CTC equilibrada.

Figura 28 - Gráfico da liberação de amônio em solos tratados com uréia com e sem revestimento



4.4 Análise de solo para verificação da liberação preferencial de amônio

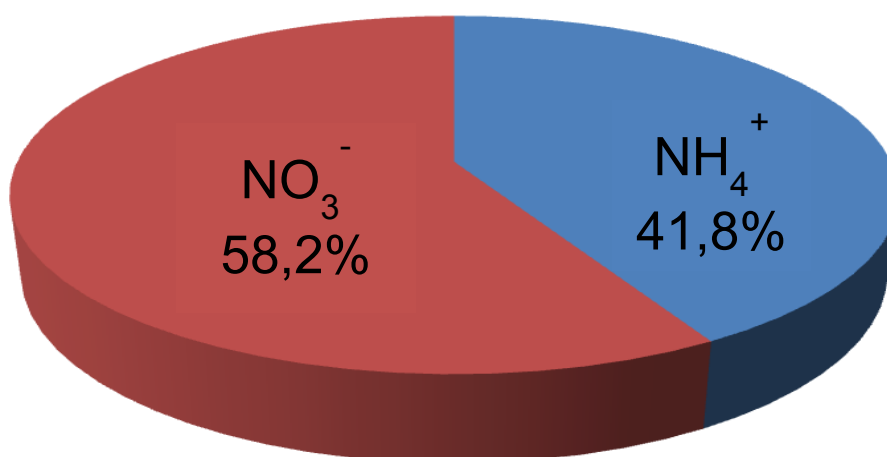
Os resultados obtidos, apresentados na Tabela 9, evidenciam que o solo, naturalmente, sem tratamento com fertilizantes, apresenta um teor superior de nitrato em relação a amônio. Quando o solo é tratado com uréia sem revestimento, há um aumento do teor de nitrato, evidenciando uma liberação preferencial dessa espécie química. Após o tratamento com uréia revestida observa-se pelos resultados, uma alteração significativa nos teores das duas espécies nitrogenadas, com ligeira predominância do amônio.

Tabela 9 - Teores de amônio e nitrato (mgkg^{-1}) após tratamentos com uréia revestida e não-revestida, com respectivos desvios-padrão (SD) calculados.

Medida	NH_4^+	NH_4^+	NH_4^+	NO_3^-	NO_3^-	NO_3^-
	Branco	USR	UCR	Branco	USR	UCR
1ª	7,50	8,70	14,53	10,15	18,38	12,25
2ª	7,48	8,76	14,53	10,23	18,40	12,25
3ª	7,49	8,70	14,56	10,35	18,38	12,20
4ª	7,49	8,80	14,50	10,27	18,36	12,30
Média $\pm$ SD	7,49 $\pm$ 0,01	8,74 $\pm$ 0,04	14,53 $\pm$ 0,02	10,25 $\pm$ 0,07	18,38 $\pm$ 0,05	12,25 $\pm$ 0,04

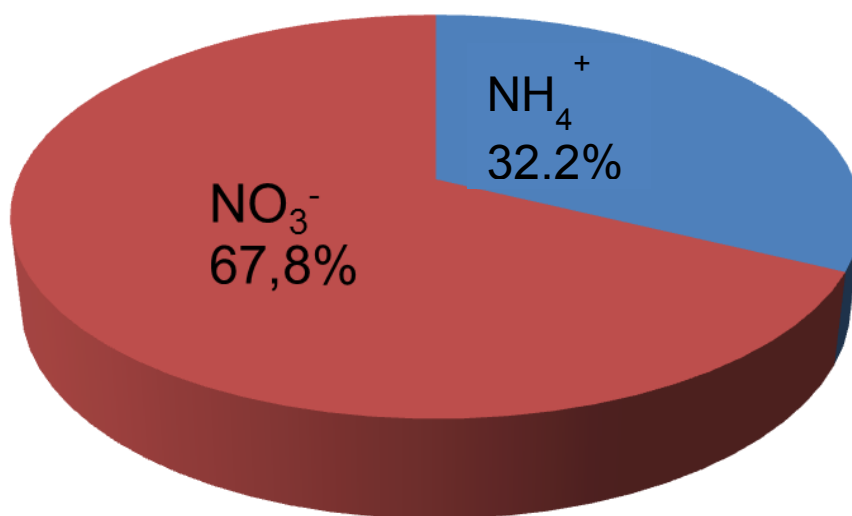
Pela Figura 29, observa-se a predominância de nitrato sobre amônio para solo sem tratamento com fertilizantes. O teor de nitrato representa 58,2%, enquanto que o teor de amônio representa 41,8% do nitrogênio presente nas amostras de solo.

Figura 29 - Ensaio de determinação de nitrogênio para vasos com solo não tratado com fertilizantes



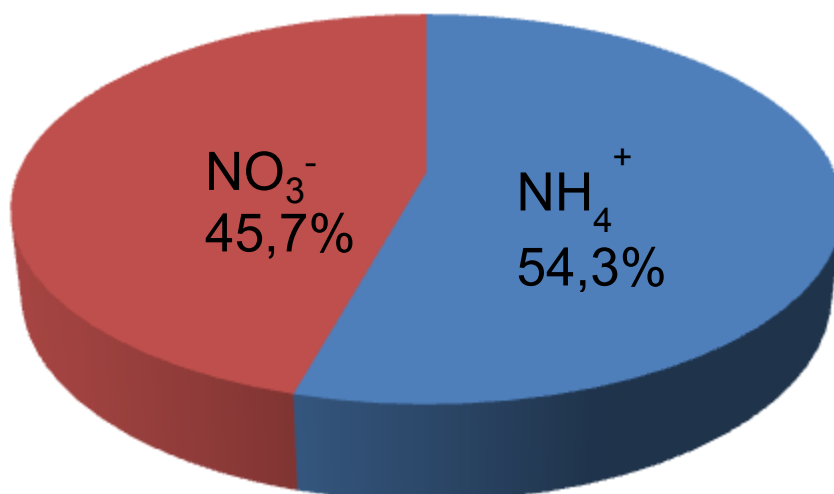
Para o solo tratado com uréia sem revestimento obteve-se um teor de nitrato de 67,8% e um teor de amônio de 32,2% (Figura 30), o que evidencia uma liberação preferencial de nitrato no solo em detrimento do amônio. Observa-se por esses resultados que a presença de nitrato representa mais que o dobro do conteúdo de amônio. Essa situação de não equilíbrio entre essas espécies pode representar um malefício para a planta, pelo fato da planta absorver ambas a fim de realizar o processo interno de produção de proteínas.

Figura 30 - Ensaio de determinação de nitrogênio para vasos com solo tratado com uréia sem revestimento



Quando o solo é tratado com uréia revestida observa-se uma inversão de teores: 54,3% para amônio e 45,7% para nitrato (Figura 31), evidenciando uma liberação preferencial de amônio, o que pode representar uma economia energética para a planta, pois, após a absorção de nitrato pelas raízes, o vegetal realiza a reação de desnitrificação, convertendo nitrato em amônio, com gasto energético de 12 ATPs. Essa economia energética pela absorção direta de amônio pode representar um crescimento da planta com maior vigor e uma maior produtividade.

Figura 31 - Ensaio de determinação de nitrogênio para vasos com solo tratado com uréia revestida.



4.5 Análise Condutimétrica para se avaliar a salinidade do solo

4.5.1 Verificação do consumo de prótons associado com a salinidade do KCl

Com o intuito de se observar o poder salino de KCl, foi realizado uma espécie de titulação de uma solução constituída de 5g de KCl e 100 mL de água destilada. Pela Tabela 10 tem-se que sem adição de ácido o pH da solução encontra-se alcalino, o que evidencia a presença de excesso de OH^- associado a salinidade do KCl. Com a adição de HCl $0,031 \text{ mol.L}^{-1}$ observa-se o consumo de prótons pelos OH^- presentes e a diminuição do pH. O pH alcalino está associado a salinidade devido à presença de sais como carbonatos e silicatos na constituição do fertilizante KCl, reconhecidamente rico em impurezas. Os equilíbrios químicos em que esses sais participam mantêm o excesso de OH^- na solução, exigindo um volume de ácido considerável para a neutralização da mesma.

Tabela 10 - Acompanhamento do pH em função do volume de HCl $0,031 \text{ mol.L}^{-1}$

Volume de HCl $0,031 \text{ mol.L}^{-1}$ (mL)	pH	Condutividade (mScm^{-1})
0	9,21	56,7
5	9,06	55,0
10	8,71	51,3
15	7,88	47,8
20	6,23	44,0
25	4,90	42,7
30	4,27	44,6
35	3,89	48,8
40	3,77	52,3
45	3,55	52,9
50	3,39	52,9
75	3,22	52,9

A Figura 32 evidencia a formação de uma curva análoga a uma curva de titulação padrão, ou seja, o consumo de prótons.

Com adição de ácido ocorre o consumo de H^+ pelo excesso de OH^- e a consequente redução da condutividade (Figura 33), pois há uma diminuição de

espécies carregadas na solução. Com o fim do excesso de OH^- e a crescente concentração de H^+ devido a adição de ácido ocorre um aumento de condutividade devido ao aumento de espécies carregadas na solução, simultaneamente a redução do pH, sendo que a inflexão da curva de condutividade ocorre após a adição de 25 mL de ácido.

Figura 32 - Gráfico de pH em função do volume de $\text{HCl } 0,031 \text{ mol.L}^{-1}$ adicionado

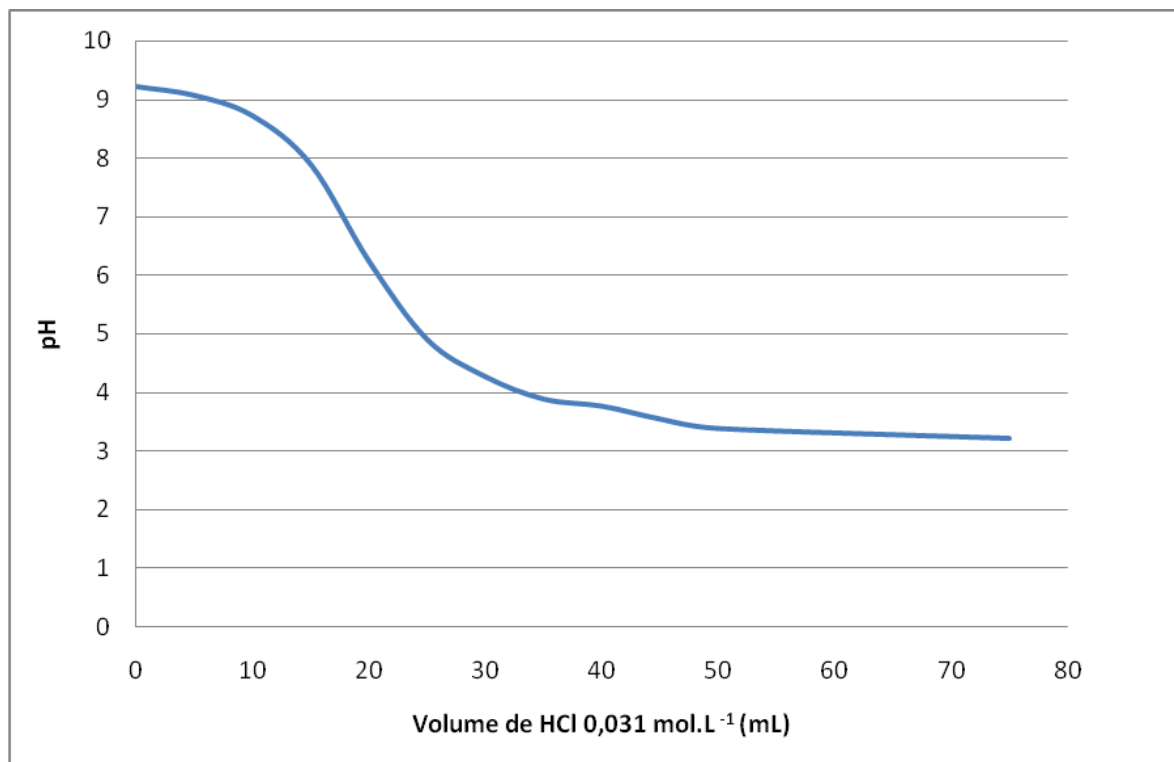
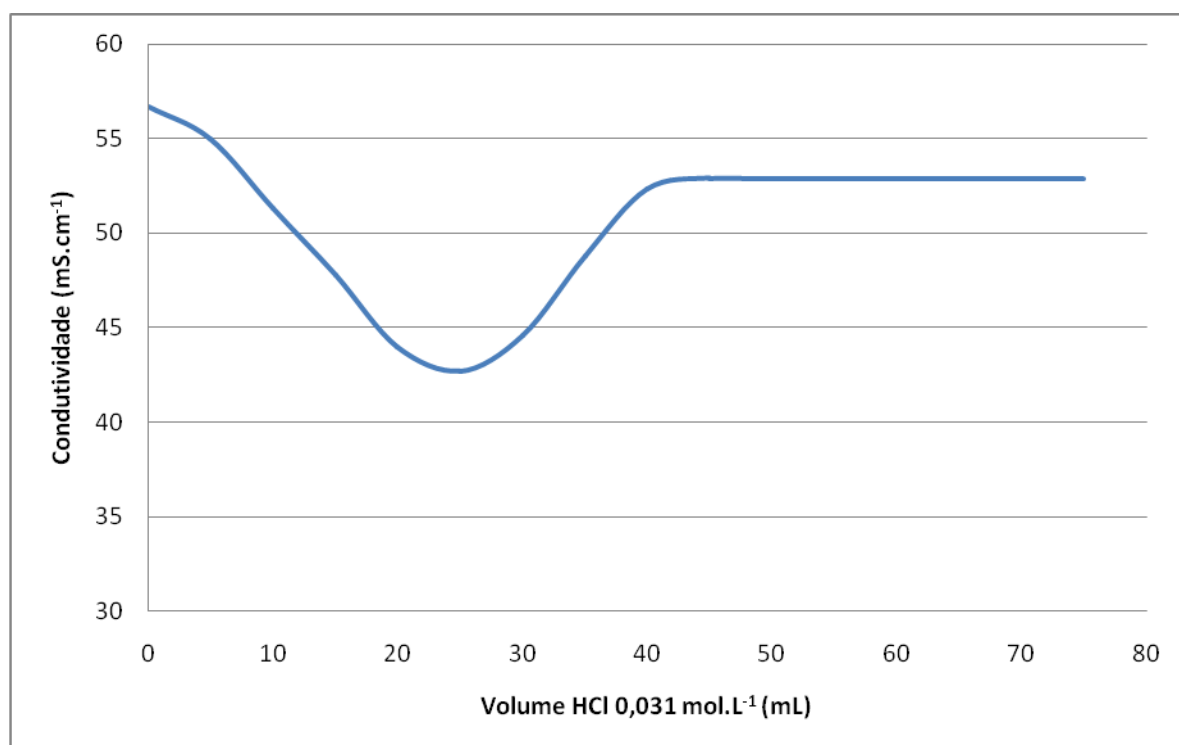


Figura 33 - Gráfico de Condutividade em função do volume de HCl 0,031 mol.L⁻¹ adicionado

4.5.2. Estudo comparativo da salinidade proveniente do KCl revestido e KCl não-revestido

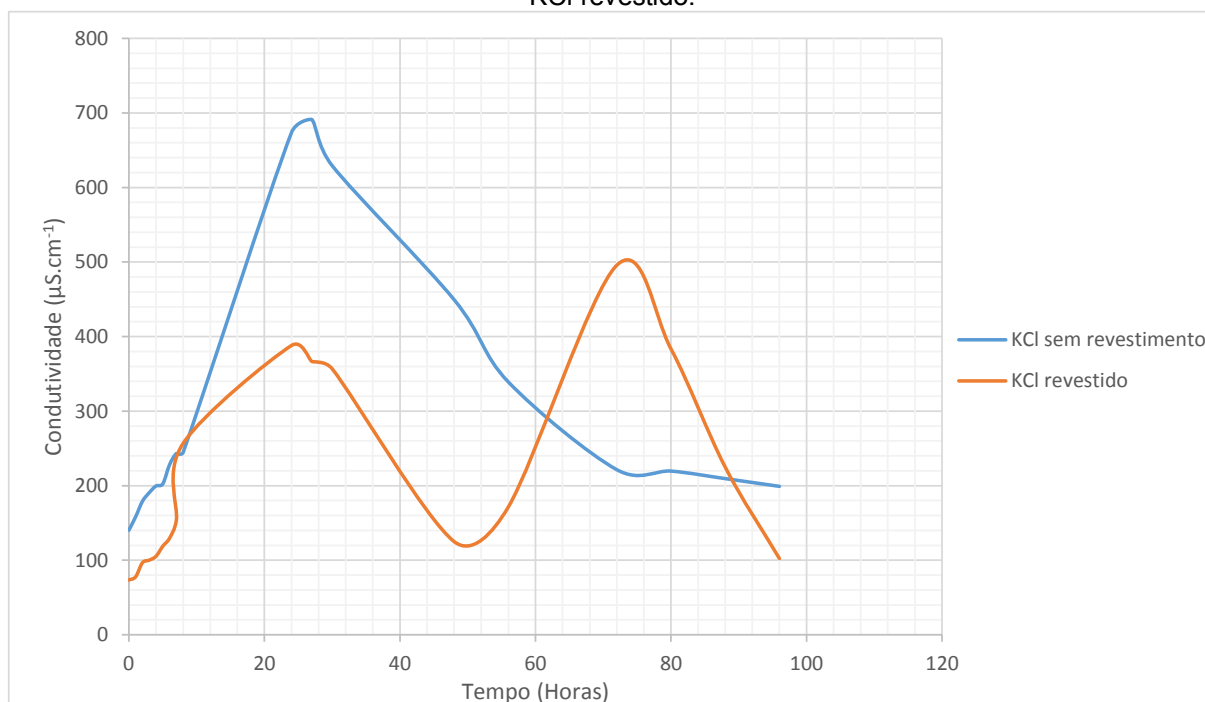
Com o intuito de monitorar a salinidade do solo exposto a KCl revestido e não revestido comparou-se a condutividade dos lixiviados de solo em termos absolutos (Tabela 11). No tempo inicial pode-se notar que os resultados de condutividade são distintos, provavelmente devido à presença de espécies naturalmente presentes no solo. Mesmo com essa diferença numérica tendências podem ser observadas ao longo do teste.

Tabela 11 - Condutividade (μScm^{-1}) de amostras de solo tratados com KCl e KCl revestido

Tempo (horas)	KCl sem revestimento	KCl revestido
0	140,3	73,5
1	158,4	77,8
2	179,1	96,7
3	190,6	100,1
4	199,6	105,3
5	202,3	118,8
6	228,1	129,6
7	243,1	153,4
8	244,5	256,7
24	673,8	388,1
27	691,1	366,7
30	629,3	356,8
48	449,5	125,0
56	339,1	171,5
72	221,5	495,7
80	219,6	383,5
88	209,5	225,0
96	199,1	102,3

Mesmo com uma condutividade em tempo inicial superior, o solo com KCl sem revestimento promove um pico de condutividade nas primeiras horas superior, proporcionalmente, a condutividade do solo com KCl revestido (Figura 34). Tal elevação pode representar um malefício à planta, por exemplo, sabendo-se que o equilíbrio de espécies e condições não extremas são essenciais para o vigor das mesmas. Com o passar das horas observa-se uma queda de condutividade do solo com KCl comum, enquanto observa-se a formação de dois picos intermediários para o solo com KCl revestido. Esse fato pode representar o retardamento da liberação de K^+ no solo e do impacto salino. Porém em termos médios, não se observa grandes alterações e o fato do revestimento possuir CaSO_4 não significa que este promova um aumento significativo de salinidade, prejudicial a planta.

Figura 34 - Gráfico comparativo de condutividade dos lixiviados de amostras de solo contendo KCl e KCl revestido.



4.6 Análise de Liberação Controlada com ISE

4.6.1 Calibração de ISE para amônio

Os resultados obtidos na calibração foram satisfatórios (Tabela 12), com uma curva de boa correlação linear e bom coeficiente de determinação ($R^2 = 0,9867$), o que significa que o eletrodo de íon seletivo para amônio possui boa seletividade.

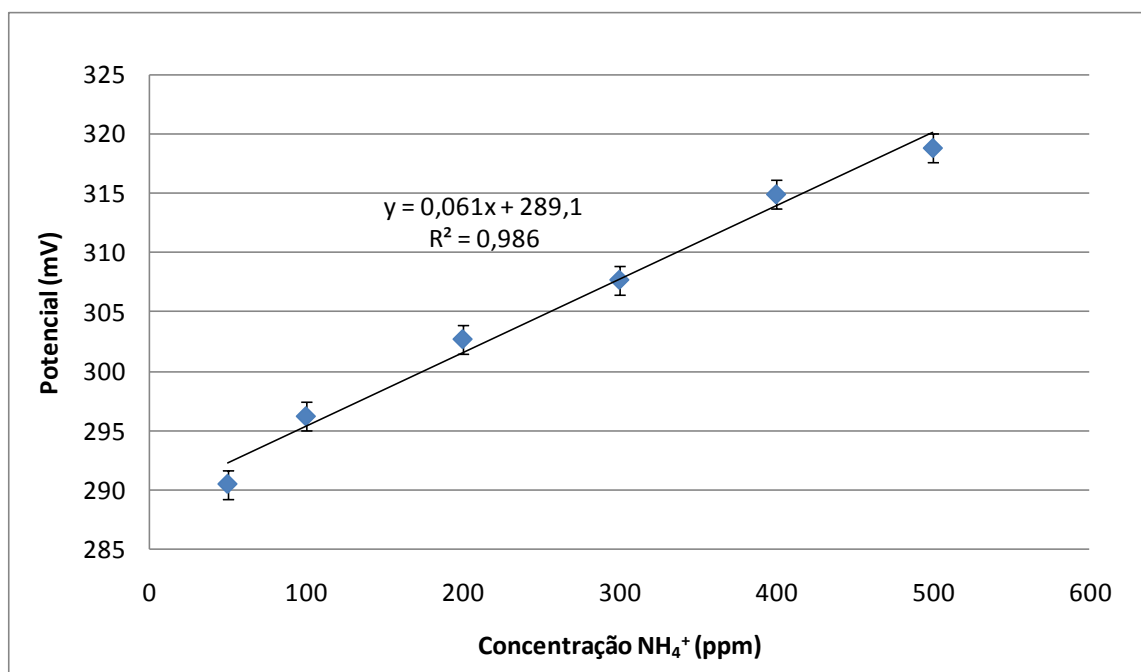
Tabela 12 - Calibração de ISE para amônio

Concentração NH_4^+ (ppm)	Potencial (mV)
50	290,5
100	296,2
200	302,7
300	307,7
400	314,9
500	318,8

A equação da curva de calibração ($y = 0,0018x + 289,17$), representada na Figura 35, se mostrou aplicável aos resultados obtidos de liberação e evidenciou que

o eletrodo de íon seletivo para amônio é capaz de realizar medidas dessa natureza com resultados satisfatórios devido a sua precisão e funcionalidade.

Figura 35 - Curva de calibração para Eletrodo de Íon Seletivo de amônio



4.6.2 Determinação de amônio com ISE

Com a curva de calibração obtida torna-se fácil e rápida a análise de liberação. Com os resultados de potencial pode-se calcular a concentração do íon amônio na solução e a porcentagem liberada, considerando-se o conteúdo total adicionado. Em 60 minutos tem-se o perfil de liberação (Tabelas 13 e 14), evidenciando a eficiência do sistema de revestimento.

Tabela 13 - Medidas relativas a liberação de amônio proveniente de uréia não revestida

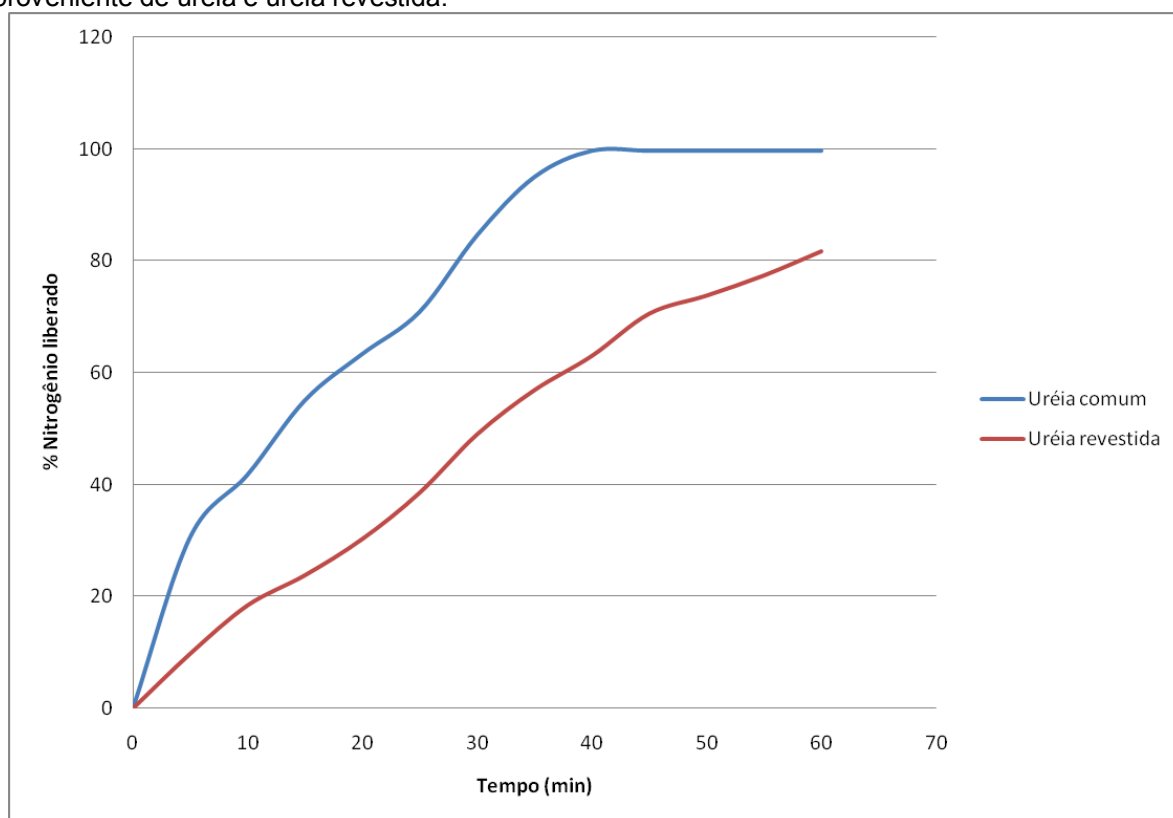
Tempo (min)	Potencial (mV)	Concentração NH_4^+ (ppm)	% NH_4^+ liberado
0	0	0	0
5	297,70	138,03	30,67
10	300,80	188,19	41,82
15	304,50	248,06	55,12
20	306,80	285,28	63,34
25	308,90	319,26	70,94
30	312,70	380,74	84,60
35	315,60	427,67	95,03
40	316,90	448,70	99,71
45	316,90	448,70	99,71
50	316,90	448,70	99,71
55	316,90	448,70	99,71
60	316,90	448,70	99,71

Tabela 14 - Medidas relativas a liberação de amônio proveniente de uréia revestida

Tempo (min)	Potencial (mV)	Concentração NH_4^+ (ppm)	% NH_4^+ liberado
0	0	0	0
5	291,90	44,17	9,81
10	294,30	83,00	18,44
15	295,80	107,28	23,84
20	297,60	136,41	30,31
25	299,90	173,62	38,58
30	302,80	220,56	49,01
35	305,00	256,15	56,92
40	306,70	283,66	63,03
45	308,80	317,63	70,58
50	309,70	332,20	73,82
55	310,70	348,38	77,41
60	311,90	367,80	81,73

Pelo gráfico abaixo (Figura 36) pode-se observar uma liberação acelerada para uréia sem revestimento, atingindo-se o teor máximo de nitrogênio em cerca de 30 minutos de acompanhamento da liberação em meio aquoso. Já a uréia revestida apresentou uma liberação de amônio gradual, atingindo em 30 minutos de análise cerca de 49% de amônio liberado.

Figura 36 - Gráfico comparativo da liberação de nitrogênio (na forma de amônio) em meio aquoso proveniente de uréia e uréia revestida.



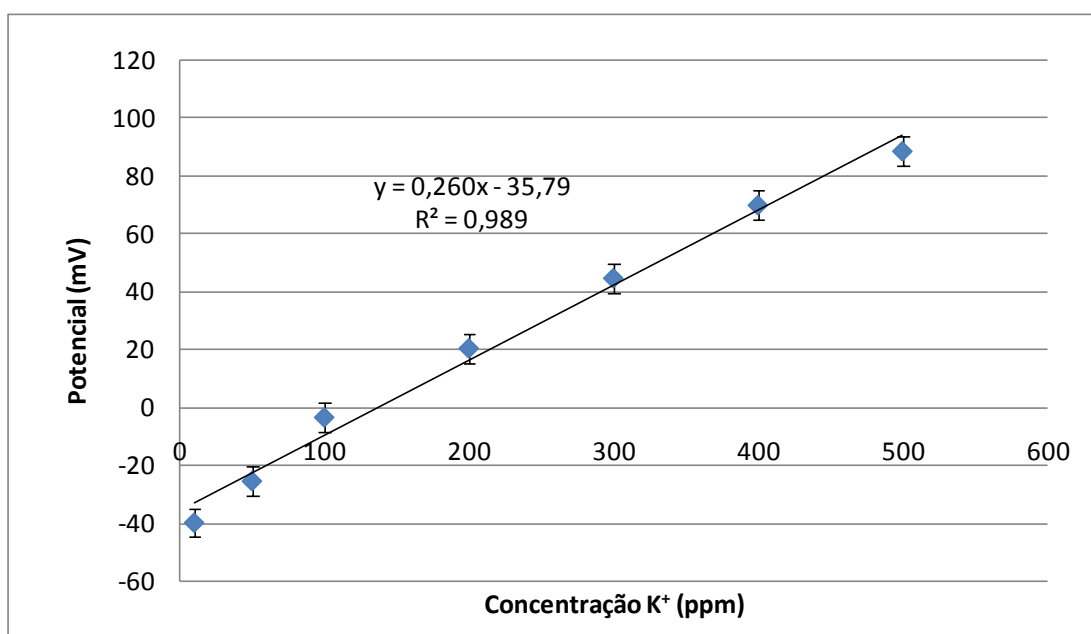
4.6.3 Calibração de ISE para potássio

Os resultados obtidos na calibração foram satisfatórios, sendo que os potenciais relativos às concentrações variaram de cerca de -40mV até 89 mV conforme Tabela 15. A seletividade do eletrodo se mostrou eficaz, possibilitando a construção de uma curva de calibração adequada.

Tabela 15 - Calibração de ISE para potássio

Concentração K ⁺ (ppm)	Potencial (mV)
10	-39,9
50	-25,5
100	-3,4
200	20,5
300	44,8
400	70,1
500	88,8

A curva de calibração para eletrodo de potássio (Figura 37) se mostrou aplicável, sendo que obteve-se uma boa correlação linear e bom coeficiente de determinação ($R^2 = 0,9846$). A equação obtida ($y = 0,2490x - 34,21$) foi utilizada satisfatoriamente, possibilitando o tratamento dos dados e o acompanhamento da liberação.

Figura 37 - Curva de calibração para Eletrodo de Íon Seletivo de potássio

4.6.4 Determinação de potássio com ISE

Apesar dos resultados não serem tão bons quanto os resultados obtidos para a uréia, a liberação de potássio revestido revela o quão promissor é esse estudo e como sua capa protetiva promove uma inibição de liberação, ainda que de maneira relativamente menor do que a uréia. Através da equação da curva de calibração pode-se calcular dados de concentração em função dos potenciais obtidos e consequentemente em % de K^+ liberado. Em 60 minutos têm-se o perfil de liberação (Tabelas 16 e 17) e a confirmação de que o KCl é menos solúvel que a uréia (a liberação total ocorre em cerca de 60 minutos).

Tabela 16 - Medidas relativas a liberação de potássio proveniente de KCl não revestido

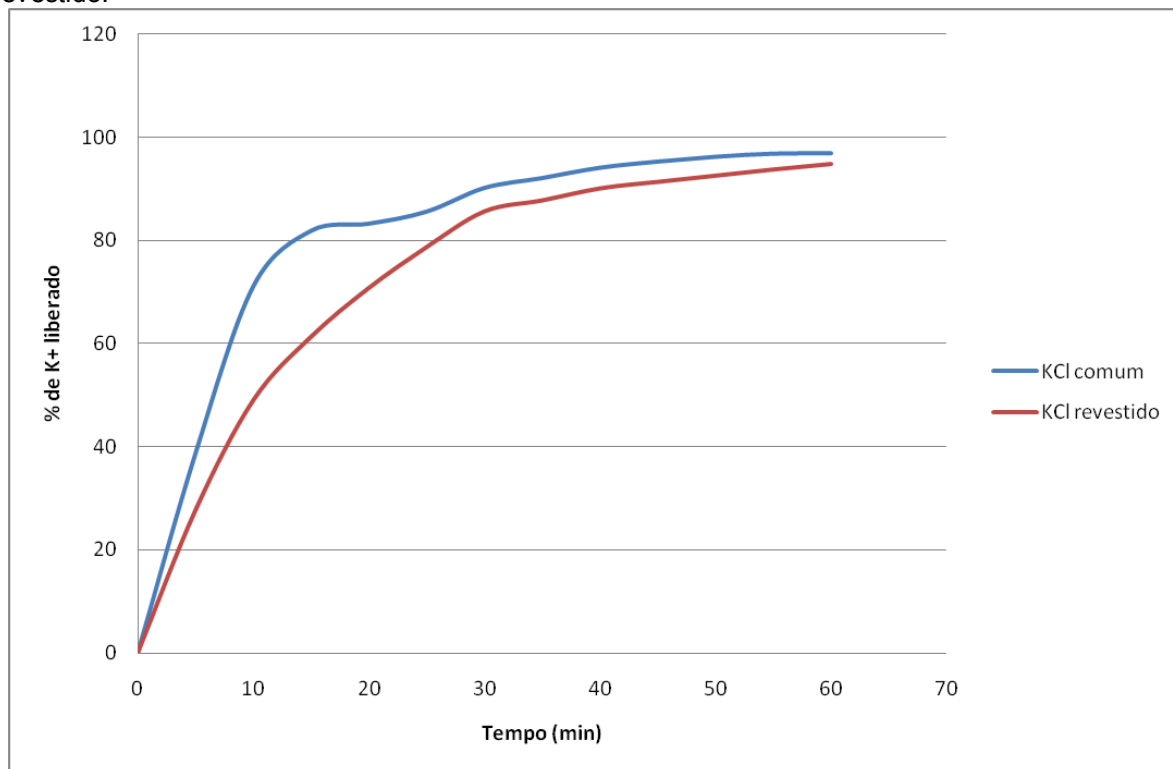
Tempo (min)	Potencial (mV)	Concentração K^+ (ppm)	% K^+ liberado
0	0	0	0
5	19,80	224,82	38,76
10	68,50	412,86	71,18
15	84,70	475,40	81,97
20	86,80	483,51	83,36
25	90,30	497,03	85,69
30	97,20	523,70	90,29
35	100,10	534,86	92,22
40	103,10	546,48	94,22
45	104,90	553,40	95,41
50	106,30	558,8	96,34
55	107,20	562,28	96,94
60	107,30	565,27	97,02

Tabela 17 - Medidas relativas a liberação de potássio proveniente de KCl revestido

Tempo (min)	Potencial (mV)	Concentração K ⁺ (ppm)	% K ⁺ liberado
0	0	0	0
5	3,20	160,73	27,71
10	35,20	284,29	49,02
15	53,70	355,71	61,33
20	67,90	410,54	70,78
25	79,80	456,49	78,71
30	90,20	496,64	85,63
35	93,40	509,00	87,76
40	96,90	522,50	90,09
45	98,80	529,85	91,35
50	100,60	536,80	92,55
55	102,40	543,75	93,75
60	104,00	549,92	94,81

De acordo com o gráfico de liberação de K⁺ (Figura 38) fica clara a inibição da liberação pelo sistema de revestimento, principalmente nos primeiros 20 minutos, onde há uma diferença de cerca de 13% no conteúdo de K⁺ liberado. Com o passar do tempo e o sistema de revestimento vai perdendo sua eficiência, devido a exposição à água, as duas curvas comparativas se aproximam. Deve-se ressaltar que os fertilizantes se encontram em condições extremas de exposição, podendo apresentar comportamento diferenciado para melhor em solo.

Figura 38 - Gráfico comparativo da liberação de K^+ em meio aquoso proveniente de KCl e KCl revestido.



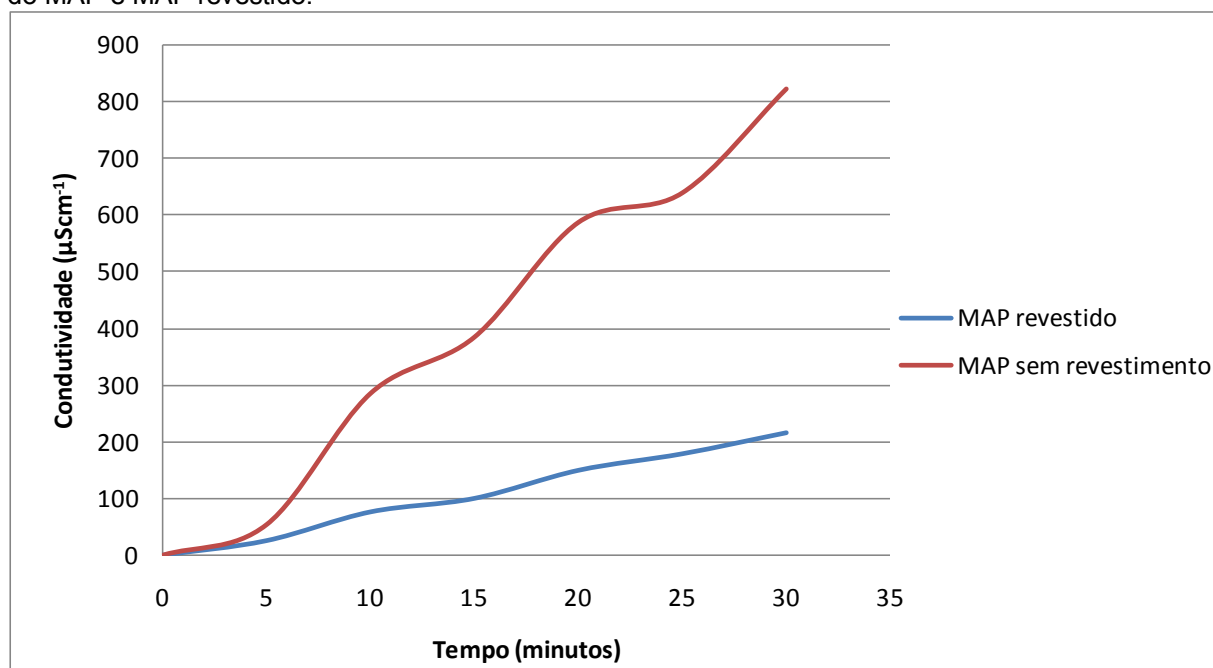
4.6.5 Determinação de espécies provenientes do MAP com condutivímetro

Analogamente aos testes de liberação com uréia e KCl, pode-se fazer medidas para MAP, porém apenas com condutivímetro em teores absolutos, pois o equilíbrio das espécies fosforadas é complexo e dinâmico, dificultando a utilização de eletrodo seletivo. Como são liberadas várias espécies de carga, o sensor de condutividade é ideal para uma análise rápida a fim de verificar a qualidade do produto revestido. A condutividade média representa a liberação das espécies com carga na solução em análise, e curvas comparativas de liberação podem ser levantadas a fim de observar a eficiência do sistema de revestimento para MAP. Em 30 minutos têm-se o perfil de liberação (Tabela 18), podendo-se concluir claramente sobre os resultados obtidos.

Tabela 18 - Medidas de condutividade (μScm^{-1}) relativas a liberação de MAP

Tempo (min)	MAP revestido	MAP sem revestimento
0	0,95	0,99
5	26,5	54,8
10	76,9	285,8
15	100,6	385,0
20	149,8	587,0
25	178,8	639,0
30	215,7	822,0

Os resultados obtidos foram excelentes, como se pode observar pela Figura 39, evidenciando resultados melhores comparativamente a uréia e ao KCl. Em 30 minutos de liberação têm-se uma condutividade média de $215,7 \mu\text{Scm}^{-1}$ para MAP revestido e $822,0 \mu\text{Scm}^{-1}$ para MAP sem revestimento, ou seja, uma condutividade 4 vezes menor, uma evidência da inibição de liberação de espécies na solução.

Figura 39 - Gráfico de condutividade comparativo da liberação de espécies carregadas provenientes do MAP e MAP revestido.

4 CONCLUSÕES

Os resultados apresentados neste trabalho evidenciam o quão promissoras são as atividades relacionadas ao encapsulamento polimérico de fertilizantes granulados como uréia, KCl e MAP.

A caracterização térmica do material polimérico de revestimento e dos produtos revestidos revelaram características que certificam a estabilidade e a funcionalidade do encapsulamento. As interações promovidas pelos compósitos adicionados ao acrilato promoveram uma diminuição da temperatura de transição vítrea do material, melhorando a qualidade do encapsulamento.

As imagens de uréia revestida obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) revelaram a espessura do encapsulamento e a proteção física sobre o fertilizante.

As análises de nitrogênio via Microdestilação Kjeldahl, de lixiviados de solo tratado com uréia, evidenciam a liberação preferencial e controlada de amônio em detrimento do nitrato, quando o solo é tratado com uréia revestida.

As análises condutimétrica e potenciométrica de lixiviados de solo tratado com KCl com e sem revestimento revelaram que a capa protetiva exerce papel de inibição da salinidade do solo e que a presença de sulfato de cálcio no revestimento do KCl não promove aumento de salinidade.

As análises de liberação de fertilizantes em meio aquoso com ISE e sensor de condutividade se mostraram adequadas e promissoras para procedimentos visando a qualidade dos produtos encapsulados e revelaram que o encapsulamento é relativamente eficiente para uréia e KCl e de ótima performance para MAP, com uma redução de até 80% da liberação com relação ao MAP sem revestimento.

Considerando que o polímero de revestimento possui características ambientalmente amigáveis, como a completa decomposição, e apresentar baixo custo e alta eficiência, é absolutamente viável a produção em escala industrial dos produtos testados.

Os resultados obtidos apontam para a necessidade de estudos que quantifiquem os teores de nutrientes perdidos naturalmente durante o acompanhamento da liberação e correlacionem os dados obtidos no solo com os obtidos em meio aquoso.

REFERÊNCIAS

- AMADO, T. J. C.; BAYER, C.; CONCEIÇÃO, P. C.; SPAGNOLLO, E.; CAMPOS, B. H.; VEIGA, M. Potential of carbon accumulation in no-till soils with intensive use and cover crops in Southern Brazil. **Journal of Environmental Quality Madison**, v. 35, p. 1599-1607, 2006.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA QUÍMICA. **Anuário da indústria química brasileira**. São Paulo, 2013.
- ASSOCIAÇÃO NACIONAL PARA A DIFUSÃO DE ADUBOS. **Anuário estatístico do setor de fertilizantes**. São Paulo, 2013.
- AVELLA, M.; ERRICO, M. E.; MARTUSCELLI, E. Novel PMMA/CaCO₃ nanocomposites abrasion resistant prepared by an in situ polymerization process. **Nano Letters**, v.1 ,n. 4, p. 213-217, 2001.
- BROCKEL, U.; HAHN, C. Product design of solid fertilizers. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 82, n. A11, p. 1453-1457, 2004.
- CANTARELLA, H.; VAN RAIJ, B. **Adubação nitrogenada no Estado de São Paulo**. In: SANTANA, M. B. M. (Coord.). Adubação nitrogenada no Brasil. Ilhéus: CEPLAC; Sociedade Brasileira de Ciências do Solo, 1986. p. 47-49.
- CHEN, H. Cross-linked carboxymethyl-chitosan-g-poly (acrylic acid) copolymer as a novel super-absorbent polymer. **Carbohydrate Research**, v. 341, p. 887-896, 2006.
- CRUZ, R. L. **Efeito da aplicação de vinhaça sobre o solo e água subterrânea**. 1991. 121 f. Dissertação (Mestrado em Hidráulica e Saneamento) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1991.
- DIAS, L. T.; OLIVERIA NETO, G. de; MARTINS, J. L. S. Análises farmacêuticas com eletrodos de íon-seletivos. **Lecta**, v. 22, p. 11-18, 2004.
- DONALD, D. G. Nursery fertilization of conifer planting stock. In: VAN DEN DRIESCHE, R. (Ed.). **Mineral nutrition of conifer seedlings**. Boca Raton: CRC Press, 1991. p. 137-168.
- DONG, F.; WANG, J. H.; WANG, Y. S.; REN, S. P. Synthesis and humidity controlling properties of halloysite/poly(sodium acrylate-acrylamide) composite. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, p. 11093-11100, 2012.
- DU, C. W.; ZHOU, J. M. Preparation of controlled-release fertilizer and progress made in this respect. **Soils**, v. 3, p. 127-133, 2002.
- FENN, L. B.; TAYLOR, R. M.; MATOCHA, J. E. Ammonia losses from surface-applied nitrogen fertilizer as controlled by soluble calcium and magnesium: general theory. **Soil Science Society of America Journal**, v. 45, n. 4, p. 777-781, 1981.

FERNANDES, E.; GUIMARÃES, B.; MATHEUS, R.R. Principais empresas e grupos brasileiros do setor de fertilizantes. Rio de Janeiro: BNDES Setorial, 2009. 26 p. (Fertilizantes, 29).

FINCK, A. Fertilizers and their efficient use. In: HALLIDAY, D. J.; TRENKEL, M. E.; WICHMANN, W. (Ed.). **World fertilizer use manual**. Paris: International Fertilizer Industry Association, 1992.

FLORY, P. J. **Principles of polymer chemistry**. New York: Cornell University Press, 1953. 672 p.

FORESTIERI, E. F.; DE-POLLI, H. Calagem, enxofre e micronutrientes no crescimento do milho e da mucuna preta num podzólico Vermelho-Amarelo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 14, n. 2, p. 167-172, 1990.

GLÓRIA, N. A. **Emprego de vinhaça para fertilização**. Piracicaba: CODISTIL, 1976.

GRANT, C. Policy aspects related to the use of enhanced-efficiency fertilizers: viewpoints of the scientific community. In: INTERNATIONAL WORKSHOP ON ENHANCED EFFICIENCY FERTILIZERS, 28-30 June 2005, Frankfurt, Germany. **Proceedings...** Paris: International Fertilizer Industry Association, 2005. p. 1-11.

HALL, A. Benefits of enhanced-efficiency fertilizer for the environment. In: IFA INTERNATIONAL WORKSHOP ON ENHANCED-EFFICIENCY FERTILIZER, 2005, Frankfurt. **Proceedings...** Paris: International Fertilizer Industry Association, 2005. p. 28-30.

HUA, S. B.; WANG, A. Q. Synthesis, characterization and swelling behaviors of sodium alginate-g-poly(acrylic acid)/sodium humate superabsorbent. **Carbohydrate Polymers**, v. 75, p. 79-84, 2009.

HUANG, J. S.; HAN, B. Z.; YUE, W.; YAN, H. S. Magnetic polymer microspheres with polymer brushes and the immobilization of protein on the brushes. *Journal of Materials Chemistry*, v. 17, p. 3812-3818, 2007.

JAROSIEWICZ, A.; TOMASZEWSKA, M. Controlled-release NPK fertilizer encapsulated by polymeric membranes. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 51, p. 413-417, 2003.

JOLY, C. Plant nutrient management and the environment. In: PREVENTION of water pollution by agriculture and related activities, 20-23 oct. 1992, Santiago, Chile. Rome: Food and Agriculture Organization of the United Nations, 1993. p. 223-245.

KIM, Y. K.; PLAIN, W. M.; HATFIELD, J. D. Fertilizers from the oxidative ammoniation of sawdust. **Industrial and Engineering Chemistry Product Research and Development**, v. 23, p. 620-624, 1981.

KULAIF, Y. A nova configuração da indústria de fertilizantes fosfatados no Brasil. **Serie Estudos e Documentos/Centro de Tecnologia Mineral**, n. 42, 1999.

Disponível em: <http://www.cetem.gov.br/publicacao/series_sed/sed-42.pdf>. Acesso em: 01 set. 2013.

LEE, W. F.; Yeh, P. L. Superabsorbent polymeric materials III. Effect of initial total monomer concentration on the swelling behavior of crosslinked poly(sodium acrylate) in aqueous salt solution. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 64, p. 2371-2380, 1997.

LI, C. Y.; WANG, W. C.; XU, F. J.; ZHANG, L. Q.; YANG, W. T. Preparation of pH-sensitive membranes via dopamine-initiated atom transfer radical polymerization. **Journal of Membrane Science**, v. 367, p. 7-13, 2011.

LIAO, Z. W.; LIU, K. X.; WANG, D. H. Developing controlled release fertilizer with Chinese characteristics. **Review of China Agricultural Science and Technology**, v. 3, p. 71-75, 2001.

LIMA JÚNIOR, J. A.; SILVA, A. L. P. da. **Estudo do processo de salinização para indicar medidas de prevenção de solos salinos**. Pará: UFRA, 2000. 21 p.

LONGREE FERTILIZER. A. A. Whittington. **Coating for fertilizer**. US 7452399B2, 10 May 2003, 18 Nov. 2008.

MA, Z.-Y.; JIA, X.; ZHANG, G.-X.; HU, J.-M.; ZHANG, X.-L.; LIU, Z.-Y.; WANG, H.-Y.; ZHOU, F. pH-Responsive controlled-release fertilizer with water retention via atom transfer radical polymerization of acrylic acid on mussel- inspired initiator. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 61, p. 5474-5482, 2013.

MACHADO, F.; LIMA, E. L.; PINTO, J. C. Uma revisão sobre os processos de polimerização em suspensão. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 17, p. 166-179, 2007.

MAENE, L. M. Changing perception of fertilizer world-wide. In: ANNUAL MEETING FERTILIZER INDUSTRY, 45., 1995, Raleigh. **Proceedings...** Glen Arm: The Fertilizer Industry Round Table, 1995. p. 37-45. Disponível em: <<http://www.firt.org/sites/default/files/pdf/FIRT1995.pdf>>. Acesso em: 18 mar. 2014.

MOTA, M. **Reação de plantas a salinidade**. Piracicaba: ESALQ, 1982. 115 p.

OLIVEIRA, M. W.; BARBOSA, M. H. P.; MENDES, L. C.; DAMASCENO, C. M. Nutrientes na palhada de dez cultivares de cana-de-açúcar. **STAB: Açúcar, álcool e subprodutos**, Piracicaba, v. 21, n. 3, p. 6-7, 2002.

RADIOMETER ANALYTICAL. **Operating instructions conductivity meter CDM 230**. [S.l.]: Radiometer Analytical, 2004. Disponível em: <http://www.sun-way.com.tw/Files/DownloadFile/CDM230_OI.pdf>. Acesso em: 10 fev. 2015.

ROBERTSON, G. P.; VITOUSEK, P. M. Nitrogen in agriculture: balancing the cost of an essential resource. **Annual Review of Environment and Resources**, v. 34, p. 97-125, 2009.

ROMBLA, M.O.; PRADA, A. R.; COOPAT, T. S.; CARRACEDO, G. B. Méis. In: **MANUAL dos derivados da cana-de-açúcar: diversificação, matérias-primas, derivados do bagaço, derivados do melaço, outros derivados, resíduos, energia.** Brasília: ABIPTI, 1999. Cap. 2.4, p. 49-55.

SALVAGIOTTI, F.; CASSMAN, K. G.; SPECHT, J. E.; WALTERS, D. T.; WEISS, A.; DOBERMANN, A. Nitrogen uptake, fixation and response to fertilizer N in soybeans: a review. **Field Crops Research**, v. 108, 2008. doi: 10.1016/j.fcr.2008.03.001.

SKOOG, D. A. **Fundamentos de química analítica.** São Paulo: Thomson Learning, 2006. 214 p.

SPLABOR. **Equipamentos:** destilador de kjedahl e digestor. Disponível em: <<http://www.splabor.com.br/equipamentos-laboratorio/determinadores-de-nitrogenio-amoniaco-proteinas/destilador-de-nitrogenio-proteinas-semi-automatico-modelo-q328s21.html>>. Acesso em: 08 dez. 2014.

STRADELLA, L.; ARGENTERO, M. A study of the thermal decomposition of urea, of related compounds and thiourea using DSC and TG-EGA. **Thermochimica Acta**, v. 219, p. 315-323, 1993.

SUN, K. J.; LU, Q. M.; MAO, X. Y.; LIAO, Z. W. Release-controlling complex material's capability, fertilizer efficiency and coating characteristics. **Acta Pedologica Sinica**, v. 42, p. 127-133, 2005.

TAIZ, L.; ZEIGER, E. **Fisiologia vegetal.** 2. ed. Porto Alegre: Artmed, 2006. 719 p.

THERMO SCIENTIFIC. **Products:** ISE-electrodes. Disponível em: <<http://www.thermoscientific.com/en/products/ise-electrodes.html>>. Acesso em: 08 dez. 2014.

TORRES, K. Y. C.; MARZAL, P. C.; KUBOTA, L. T.; BAKKER, E. Recentes avanços e novas perspectivas dos eletrodos íon-seletivos. **Química Nova**, v. 29, n. 5, p. 1094-1100, 2006.

TREAT, N. D.; AYRES, N.; BOYES, S. G.; BRITTAIN, W. J. A facile route to poly(acrylic acid) brushes using atom transfer radical polymerization. **Macromolecules**, v. 39, p. 26-29, 2006.

TRENKEL, M.E. **Slow and controlled release and stabilized fertilizers.** 2nd ed. Paris: International Fertilizer Industry Association, 2010. 160 p.

VITTI, G. C.; BOARETTO, A. E.; PENTEADO, S. R. Fertilizantes e fertirrigação. In: VITTI, G. C.; BOARETTO, A. E. (Ed.). **Fertilizantes fluidos.** Piracicaba: Potafos, 1994. p. 262-281.

WEI, Q. B.; WANG, X. L.; ZHOU, F. A versatile macro-initiator with dual functional anchoring groups for surface-initiated atom transfer radical polymerization on various substrates. **Polymer Chemistry**, v. 3, p. 2129-2137, 2012.

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

XIA, Z.; LIU, H. L.; WANG, S.; MENG, Z. H.; REN, N. Q. Preparation and dechlorination of a poly(vinylidene difluoride)-grafted acrylic acid film immobilized with Pd/Fe bimetallic nanoparticles for monochloroacetic acid. **Chemical Engineering Journal**, v. 200, p. 214-223, 2012.