



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS E NATURAIS DO PONTAL
CURSO DE GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
Rua Vinte, 1600. Bairro Tupã. CEP 38304-402, Ituiutaba / MG



LORENA PATRICIA MAIA DE SOUZA

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FERTILIZANTE NITROGENADO COM
POLÍMERO BIODEGRADÁVEL PARA TESTES DE LIBERAÇÃO**

ITUIUTABA

2018

LORENA PATRICIA MAIA DE SOUZA

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FERTILIZANTE NITROGENADO COM
POLÍMERO BIODEGRADÁVEL PARA TESTES DE LIBERAÇÃO**

Monografia de Conclusão de Curso apresentada à Comissão Avaliadora como parte das exigências do Curso de Graduação em Química: Bacharelado do Instituto de Ciências Exatas e Naturais do Pontal da Universidade Federal de Uberlândia.

Orientadora: Profa. Dra. Elaine Kikuti

ITUIUTABA

2018

LORENA PATRICIA MAIA DE SOUZA

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FERTILIZANTES NITROGENADO
COM POLÍMERO BIODEGRADÁVEL PARA TESTES DE LIBERAÇÃO**

Monografia de Conclusão de Curso apresentada à Comissão Avaliadora como parte das exigências do Curso de Graduação em Química: Bacharelado do Instituto de Ciências Exatas e Naturais do Pontal da Universidade Federal de Uberlândia.

13 de julho de 2018

COMISSÃO AVALIADORA:

Prof. Dr. Rodrigo Barroso Panatieri

Profa. Dra. Rosana Maria Nascimento de Assunção

Orientadora: Profa. Dra. Elaine Kikuti

AGRADECIMENTOS

A Deus pela vida, pela pessoa que sou, pela força nos momentos de solidão, pelas alegrias das conquistas do meu caminho e por seu amor incondicional; a Ele minha eterna gratidão!!

Aos meus pais, Edilaila e João Batista, pela educação, pela garra, pelo apoio integral, pelo amor e cuidado, por se fazerem presentes mesmo distantes. Muito obrigada por acreditarem em mim e não medirem esforços para sempre me estender a mão e me ajudarem a vencer mais esta etapa da minha vida.

A minha irmã, Ligia Maria, pelo amor e seu jeitinho singular de demonstrar preocupação comigo e vibrar com minhas conquistas.

A minha vó Danila e minha tia Tina, que comemoraram desde o começo da minha caminhada aqui e hoje celebram lá de cima essa conquista.

Ao meu avô Joaquim e minha avó Aparecida que cada um do seu jeitinho me impulsionou a sempre seguir em frente.

A minha “afiadinha” Mariana que foi minha bonequinha e companheira durante todo esse período.

Aos meus padrinhos Cleomar e Agno e madrinhas, Glaucelena e Sandra que me motivaram a perseverar e terem sido apoio de todas as formas sempre que precisei.

A todos os meus primos, pelas madrugadas trocando ideias e falando da vida, pelos helps nas horas mais impossíveis, por cederem suas casas e tempo comigo.

A todos meus familiares pelo carinho e apoio. Não cito nomes afinal somos uma grande família.

A minha orientadora, Elaine Kikuti, pela orientação nesse trabalho e em outros, pelos ensinamentos, pelos conselhos e pela fé depositada em mim.

A banca examinadora, Rosana e Rodrigo, pela participação e colaboração com este trabalho.

Ao antigo grupo de estudos GEEBA, ao atual LAMEP e a todos os seus integrantes, que foram apoio para a realização deste.

A todos os professores que tive a oportunidade de ter aula, cada um à sua maneira contribuiu para minha formação. Obrigada também a todos os técnicos pela ajuda, conselhos e ensinamentos.

Obrigada a Universidade Federal de Uberlândia, em especial ao Campus Pontal, que tornou possível a minha formação e a realização deste trabalho.

Aos meus companheiros de residência (Kinder Ovo e Leas do Progresso), por fazerem parte dessa fase de independência em minha vida, apoiando, amparando, aconselhando, compartilhando contas e dividindo momentos como jogatinas, treinos de coreografias de músicas, festas de aniversário, gordices, ressacas e brigas pela altura da televisão. Comemorações e descontrações que ficarão na memória e que foram essenciais.

Para os meus amigos que fiz durante a graduação: Adryelly, Aldo, Allyson, Andréia, Carlos, Claudia, Diego, Diele, Fernando, Gabriela, Gleides, Isabella, Juliana, Laís, Lauro, Luiz, Madson, Marcela, Marcos, Maria Angélica, Mateus, Mayara, Natasha, Palloma, Patrícia, Paulo, Raphael, Rebecca, Teresa, Thayna, Thiago, Veronica. Obrigada pela companhia (seja ela onde foi), pela paciência, pelos cuidados, pela energia que gastaram comigo. Levarei vocês sempre no meu coração e nas minhas histórias que afinal não foram poucas.

Agradecer não é um simples ato de gentileza, educação ou obrigação é demonstração de reconhecimento. Trata de transmitir a alegria em seu coração de quanto um gesto simples teve valor para você. Portanto um agradecimento especial a todos que contribuíram para meu amadurecimento, até mesmo à aqueles que vieram, me bagunçaram, não permaneceram e, com isso, me ensinaram a valorizar quem ficou ao meu lado e me fez mais forte, independente, segura e responsável.

RESUMO

O nitrogênio é um dos principais nutrientes para o desenvolvimento das plantas. No entanto, em muitas situações o solo não é capaz de atender toda a sua demanda, gerando a necessidade da aplicação de fertilizantes nitrogenados. O fertilizante nitrogenado mais utilizado na agricultura é a ureia que possui ponto de fusão de 133 °C, decomposição térmica complexa e alta solubilidade em água. A ureia se decompõe mesmo à temperatura ambiente, principalmente em atmosfera úmida, sofrendo hidrólise, liberando amônia e dióxido de carbono, além de ser lixiviada pela ação das chuvas, gerando grandes perdas. Neste contexto surge os fertilizantes de liberação lenta de nitrogênio, podendo ser obtidos através do revestimento do fertilizante com polímeros biodegradáveis. Vários estudos vêm sendo feitos para a utilização de matrizes poliméricas na imobilização de diversos materiais. O objetivo do presente trabalho foi desenvolver e caracterizar amostras com diferentes quantidades de hidrogel a partir de metilcelulose (MC), um biopolímero e incorporar a ureia ao mesmo. As amostras foram caracterizadas por espectroscopia na região do infravermelho, análise elementar, microscopia eletrônica de varredura e análise termogravimétrica. Os resultados mostram que apesar das amostras apresentarem mais características da ureia houve o acréscimo de %C determinando a presença de MC nas mesmas. Etapas futuras do trabalho preveem a realização de testes em solo com a amostra que apresentou melhores características.

Palavras-Chave: Fertilizante, Ureia, Liberação, Metilcelulose.

ABSTRACT

Nitrogen is one of the main nutrients for the development of plants. However, in many situations the soil is not able to meet all its demand, generating the need for the application of nitrogen fertilizers. The most commonly used nitrogen fertilizer in agriculture is urea with a melting point of 133 ° C, complex thermal decomposition and high solubility in water. The urea decomposes even at room temperature, especially in humid atmosphere, undergoing hydrolysis, releasing ammonia and carbon dioxide, in addition to being leached by the action of rains, generating great losses. In this context, release nitrogen fertilizers arise, and can be obtained by coating the fertilizer with biodegradable polymers. Several studies have been done for the use of polymer matrices in the immobilization of several materials. The objective of the present work was to develop and characterize samples with different amounts of hydrogel from methylcellulose (MC), biopolymer and incorporate the urea into it. The samples were characterized by infrared spectroscopy, elemental analysis, scanning electron microscopy and thermogravimetric analysis. The results show that although the samples showed more urea characteristics, there was an increase of %C determining the presence of MC in them. Future steps of the work predict soil tests with the sample that presented the best characteristics.

Keywords: Fertilizer, Urea, Release, Methylcellulose.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Dados de produção, produtividade e área plantada do Brasil nos últimos anos.	10
Figura 2 – Esquema da produção industrial da ureia	14
Figura 3 – Representação das transformações da ureia no solo.	15
Figura 4 – Detalhamento de um exemplo de sistema de revestimento para a ureia.	18
Figura 5 – Representação da estrutura molecular monomérica da celulose.	20
Figura 6 – Estrutura molecular da metilcelulose	21
Figura 7 – Ureia usada na preparação das amostras.....	23
Figura 8 – Esquema de preparação da solução de metilcelulose.	24
Figura 9 – Fotografia da Mist 1/2 obtida após a etapa de filtração (a) e durante o progresso de cristalização (b).	26
Figura 10 – Fotografia do material obtido quando submetido a mistura física da ureia com hidrogel.....	27
Figura 11 – Micrografias de MEV (a) da ureia comercial e (b) metilcelulose comercial	28
Figura 12 – Micrografias de MEV (a) da Mist 3/2 e Mist 4/1(b).....	28
Figura 13 – Espectro de FTIR da Metilcelulose pura.....	29
Figura 14 – Espectro de FTIR da Celulose.....	30
Figura 15 – Espectros de FTIR das amostras de ureia revestida com MC e da ureia pura.	31
Figura 16 – Curvas TGA e DTA da metilcelulose pura.....	33
Figura 17 – Curvas TGA e DTA da ureia pura.....	34
Figura 18 – Curvas TGA de todas as amostras produzidas em comparação com a e do material de partida.....	36

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Características físico-químicas da ureia	13
Tabela 2 – Relação entre as amostras realizadas denominadas Mist e a quantidade de metilcelulose e ureia.....	24
Tabela 3 – Quantidade de Nitrogênio e Carbono nas amostras em porcentagem (%) obtidas por Análise Elementar.....	32
Tabela 4 – Porcentagem (%) de perda de massa total referente ao primeiro evento térmico nas amostras preparadas e na ureia.	37

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CONAB	Companhia Nacional de Abastecimento
CTC	Capacidade de Troca Catiônica
DNA	Ácido Desoxirribose
GP	Grau de Polimerização
Embrapa	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier
ICIAG	Instituto de Ciências Agrárias
Km	Constante de Michaelis-Menten
pH	Potencial Hidrogeniônico
MC	Metilcelulose
NPK	Nitrogênio, Fósforo e Potássio
RNA	Ácido Ribonucleico
TGA	Análise Termogravimétrica

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	9
1.1 Fertilizantes	9
1.1.1 Fertilizantes Nitrogenados	11
1.1.2 Fertilizantes de Eficiência Aumentada	16
1.1.3 Fertilizantes de Liberação Lenta	17
1.2 Polímeros	18
2 OBJETIVOS	22
2.1 Objetivos específicos.....	22
3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	23
3.1 Ureia.....	23
3.2 Metilcelulose.....	23
3.3 Incorporação de Metilcelulose em Fertilizantes.....	23
3.3.1 Preparação de Solução Concentrada de Metilcelulose.....	23
3.3.2 Incorporação do Fertilizante.....	24
3.4 Caracterização do Fertilizante Revestido com Metilcelulose.....	25
3.4.1 Espectroscopia de Infravermelhos com Transformada de Fourier (FTIR) .	25
3.4.2 Análise Elementar	25
3.4.3 Análise Termogravimétrica.....	25
3.4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura	25
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	26
4.1 Incorporação da Metilcelulose no Fertilizante	26
4.2 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	28
4.3 Análise Elementar	32
4.4 Análise Termogravimétrica	33
5 CONCLUSÃO	38
6 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	39

1 INTRODUÇÃO

1.1 Fertilizantes

Há cerca de 10.000 anos, com o desenvolvimento agrícola, a densidade populacional começou a aumentar e, conseqüentemente, a relação entre as espécies mudou. O homem começou a estocar grãos, vegetais e carne, e esses estoques tornaram-se fontes de alimento para agrupamentos humanos e animais domésticos (BRAIBANTE; ZAPPE, 2012, pg. 10-12).

Desde então, o homem busca entender e transformar a natureza em razão da evolução da sua espécie e da crescente busca por espaço e alimento. Com isso, o desenvolvimento de insumos agrícolas foi impulsionado pelo anseio do homem em melhorar sua condição de vida, procurando aumentar a produção dos alimentos.

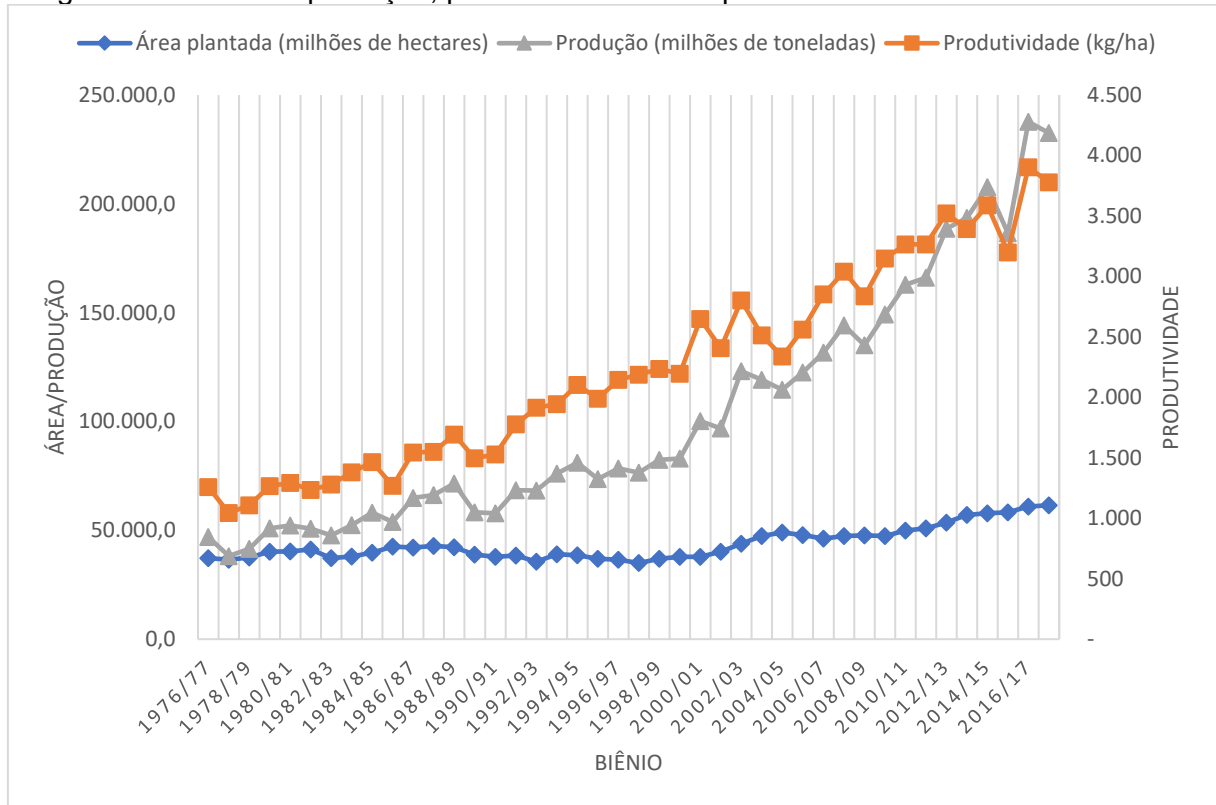
A estimativa do Fundo de População das Nações Unidas é que em 2050 a população mundial atinja os 8 bilhões e 900 mil indivíduos, o que tem consequência direta na demanda por alimentos, impondo, assim, o desafio de tornar a produção agrícola altamente produtiva e sustentável (UNFPA, 2015).

Segundo dados da Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB) mostrados na Figura 1, nos últimos 20 anos houve aumento significativo tanto na produtividade, como na produção agrícola, enquanto as áreas de plantio tiveram pouca expansão. O aumento de produtividade e da produção agrícola está relacionada com os avanços tecnológicos presentes na agricultura, principalmente na área de manejo e melhoria na aplicação e rendimento de princípios ativos, como defensivos e fertilizantes agrícolas.

A enorme extensão do Brasil, e também a sua rica e complexa história, deram margem a investimentos em mecanização e inovação tecnológica introduzida por órgãos como a Empresa Brasileira de Pesquisa e Agropecuária (Embrapa), processos iniciados na década de 70 apresentando mudanças drásticas na produção, possibilitando a ocupação de áreas ainda não produtivas. O sucesso e eficiência

destes trabalhos, são evidenciados no aumento de produtividade apresentados na Figura 1.

Figura 1 – Dados de produção, produtividade e área plantada do Brasil nos últimos anos.



Fonte: CONAB, 2018.

Segundo a legislação brasileira, Decreto nº 4.954 de 14 de janeiro de 2004, que dispõe sobre regulamentação da Lei nº 6.894 de 16 de dezembro 1980 – fertilizantes são “substâncias minerais ou orgânicas, naturais ou sintéticas, fornecedoras de um ou mais nutrientes das plantas”. Têm como função repor os elementos retirados do solo em cada colheita, sua participação é crucial para o aumento da produtividade agrícola (HERINGER, 2015).

Os elementos químicos presentes nos fertilizantes são divididos em duas categorias, conforme a quantidade ou proporção, sendo elas: macronutrientes (carbono, hidrogênio, oxigênio, nitrogênio, potássio, cálcio, magnésio e enxofre) e micronutrientes (boro, cloro, cobre, ferro, manganês, molibdênio, zinco, sódio, silício e cobalto).

O Brasil, com os seus 550 milhões de hectares de superfície agrícola potencial, é classificado em 4º lugar no consumo mundial de fertilizantes NPK, e em 6º quando se considera somente o consumo de nitrogênio (LOPES e BASTOS, 2007).

Visando o aumento da produção das culturas, nos últimos anos houve grandes avanços associados ao manejo correto dos nutrientes minerais para as plantas, assim como o desenvolvimento de novos materiais, como por exemplo revestimento de nutrientes que por sua vez apresenta um papel fundamental para o crescimento da produtividade na agricultura.

Para o uso eficaz dos fertilizantes deve se atentar para alguns fatores como: presença de outros nutrientes na sua composição, doses a serem aplicadas, formas de aplicação, condições do solo, condições de clima e condições da cultura. Além disso, o manejo adequado do solo também influi na eficiência dos fertilizantes, evitando perdas por erosão ou lixiviação (FREITAS, 2017).

Sabendo que o uso de fertilizantes minerais para suprir a necessidade de macronutrientes, como nitrogênio (N), fósforo (P) e potássio (K), é uma importante alternativa comercial para o aumento da produtividade na agricultura, o presente trabalho teve como ponto inicial investigar fertilizante nitrogenado a base de ureia.

1.1.1 Fertilizantes Nitrogenados

O nitrogênio é um dos principais macronutrientes essenciais para o desenvolvimento das plantas, sendo parte do RNA e do DNA. É fundamental para a construção dos blocos proteicos garantindo alta produtividade e qualidade (LOBO, 2008). Parte da quantidade de nitrogênio requerido pelas culturas pode ser suprida pelo solo, no entanto, em muitas situações o solo é incapaz de atender toda a demanda, tornando-se necessária a fertilização nitrogenada.

No metabolismo vegetal o nitrogênio exerce funções fundamentais, além de estar presente na maioria dos compostos orgânicos como aminoácidos, proteínas, ácidos nucleicos, hormônios e clorofila (SOUZA, 2016). Quando deficiente, as plantas desenvolvem folhas amarelas ou pálidas e seu crescimento é atrofiado.

O nitrogênio é o nutriente mineral absorvido em maiores quantidades pela maioria das culturas, sendo que amônio (NH_4^+) e nitrato (NO_3^-) são formas importantes de nitrogênio absorvidos pelas plantas, a soma de ambas espécies pode chegar a cerca de 70% do total dos cátions e ânions absorvidos (MATOS, 2017).

A maior parte dos fertilizantes nitrogenados atualmente é fabricada de acordo com o processo Bosh-Haber, em que $\text{N}_{2(g)}$ e o $\text{H}_{2(g)}$ são combinados sobre um

catalisador em temperaturas da ordem de 500°C e pressões de até 1.000 atm. (MANAHAN, 2004). A reação deste processo está apresentada na Reação 1.



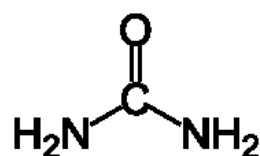
O nitrogênio se apresenta em diferentes formas nos fertilizantes nitrogenados, sendo elas: nítricas, amoniacal, orgânica e amídica, podendo variar sua concentração de 82% a 1% da forma amoniacal para os adubos orgânicos. Os fertilizantes orgânicos são produtos de natureza fundamentalmente orgânica, obtidos por processo físico, químico, físico-químico ou bioquímico, natural ou controlado, a partir de matérias-primas de origem industrial, urbana ou rural, vegetal ou animal, enriquecido ou não de nutrientes minerais, podendo ser classificados como simples, misto, composto ou organomineral (Decreto nº 4954 de 14/01 da Lei nº 6894 de 16/12/80).

Neste contexto, pode-se destacar alguns fertilizantes nitrogenados:

- ✓ Ureia – $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$;
- ✓ Sulfato de Amônio – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$;
- ✓ Nitrato de Sódio – NaNO_3 ;
- ✓ Nitrato de Potássio – KNO_3 ;
- ✓ Nitrato de Amônio – NH_4NO_3 ;
- ✓ Fosfato Monoamônico – $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$;
- ✓ Fertilizantes Orgânicos.

O fertilizante nitrogenado mais utilizado no Brasil e no mundo é a ureia cuja fórmula química está apresentada abaixo na Figura 2 (IFA, 2013).

Figura 2 – Fórmula Estrutural da Ureia.



Fonte: Próprio Autor

A ureia é uma fonte de nitrogênio na forma química amídica e é altamente empregada por apresentar alta solubilidade em água menor preço, baixo índice salino

e menor corrosão seletiva possuindo como interferentes a temperatura da água e a pureza do fertilizante (SOUSA et al., 2011).

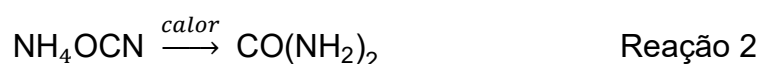
A ureia possui características físico-químicas que devem ser consideradas quando se pensa na utilização da mesma como fertilizante na produção agrícola, como massa molecular, odor, pH, ponto de ebulição, ponto de fusão densidade e a solubilidade, valores apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 – Características físico-químicas da ureia

Massa molecular	60,06 g/mol
Aspecto	Sólido cristalino em forma de pérolas.
Odor	Inodoro ou um leve odor de amônia
pH (em solução)	8,00
Ponto de ebulição	Decompõe-se quando aquecida
Ponto de fusão	132,7 °C
Densidade	1,34 g/cm ³
Solubilidade (em água)	78g/100mL (5 °C)
	119,3g/100mL (25 °C)

Fonte: FISPQ Yara Brasil Fertilizantes S.A.

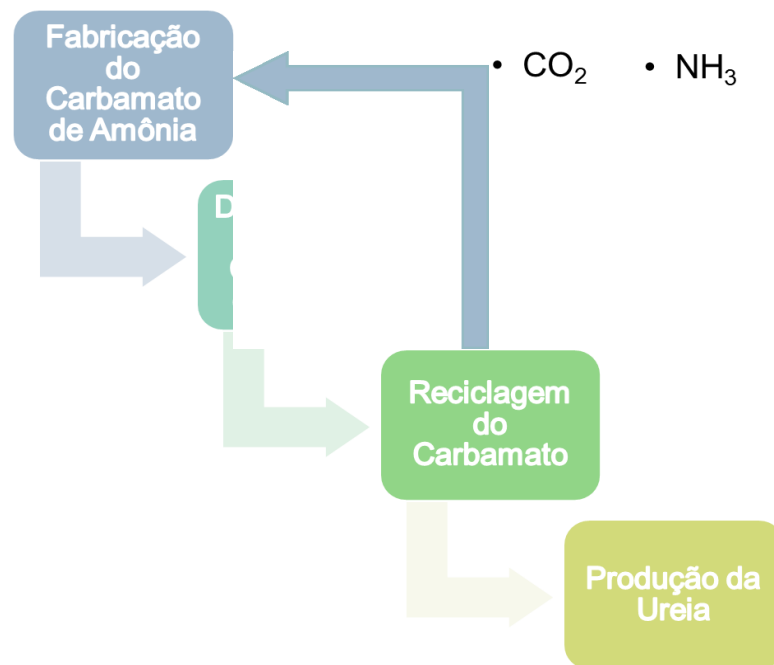
A primeira preparação sintética da ureia ocorreu em 1828 utilizando cianeto de amônio (NH₄OCN), de acordo com a Reação 2. Esta síntese foi realizada pelo químico alemão Friedrich Wöhler e é um marco na ciência, já que a ureia foi o primeiro composto orgânico sintetizado a partir de materiais inorgânicos quebrando a teoria da Força Vital. Antes disso, acreditava-se que produtos orgânicos poderiam ser produzidos somente por seres vivos (SILVA, 2015).



Atualmente o processo de fabricação industrial da ureia consiste de modo geral em quatro etapas principais. A primeira etapa trata do processo de fabricação do carbamato de amônia a partir de dióxido de carbono (CO₂) e amônia (NH₃) ambos

gasosos sob alta pressão e altas temperaturas. A segunda etapa utiliza o carbamato de amônio ($\text{H}_2\text{NCOONH}_4$) como matéria prima da ureia por meio da sua desidratação, formando uma solução de ureia com contaminantes, entre eles o biureto ($\text{NH}_2\text{CONHCONH}_2$). Os reagentes que não reagirem no processo, devido ao baixo índice de rendimento da reação serão reaproveitados no processo de reciclo na terceira etapa. Na última etapa será realizado o processo de concentração da ureia, pelo qual tornará possível efetuar a granulação da ureia para consumo e comercialização (CONTRIM; OZORIO, 2011).

Figura 2 – Esquema da produção industrial da ureia

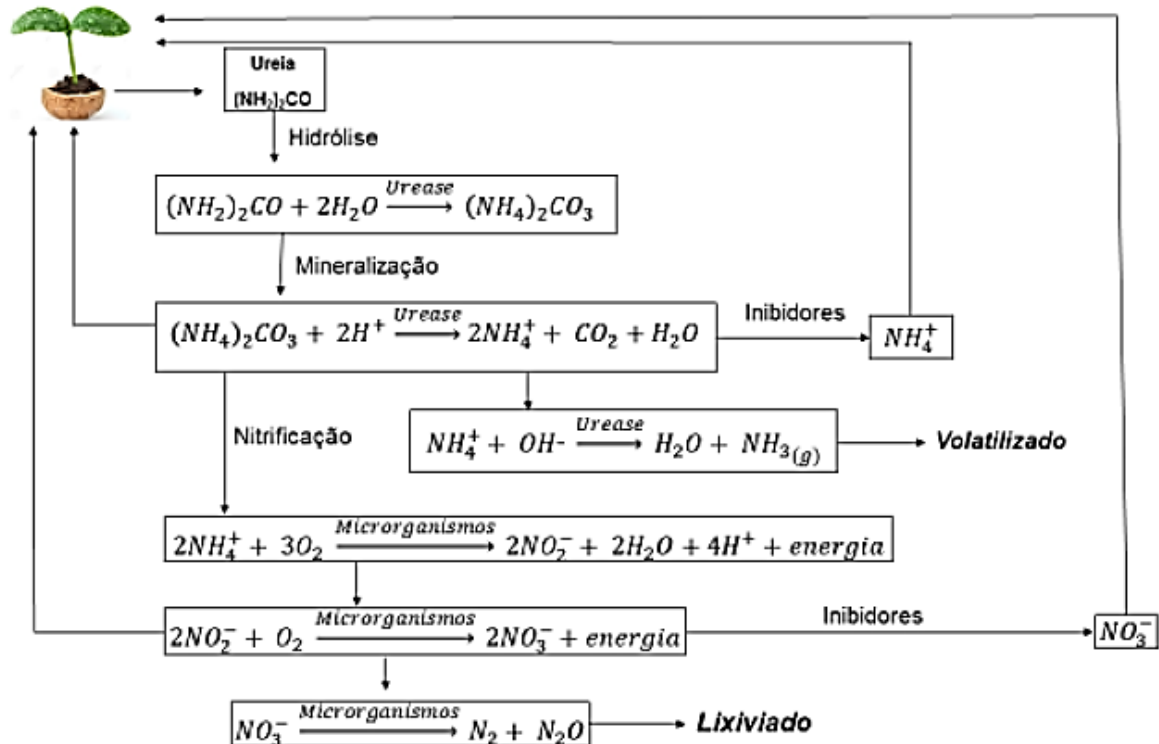


A ureia se destaca dos demais fertilizantes nitrogenados devido à sua elevada concentração de nitrogênio (46,65%) que reduz o custo de transporte, além de possuir alta solubilidade e facilidade de mistura com outras fontes. No entanto, a ureia possui elevada suscetibilidade à volatilização de amônia, um tipo de perda que é mais intensificado em países de regiões tropicais, como o Brasil, onde há predomínio de altas temperaturas na maior parte do ano. Inicialmente, o processo de volatilização envolve a hidrólise da ureia por meio da urease.

Diversos fatores interferem na hidrólise da ureia, entre esses a temperatura, umidade, pH, capacidade de troca catiônica (CTC), tipo de solo e presença de resíduos de plantas na superfície do solo (FRAZÃO et al., 2014). Além disso, ocorre

perdas também por lixiviação do nitrato reduzindo sua eficiência quando aplicado em solos alcalinos e de textura grossa, conforme ilustrado na Figura 3 (SOUZA, 2016).

Figura 3 – Representação das transformações da ureia no solo.



Fonte: Souza (2016)

Ao ser aplicada no solo, a ureia se hidrolisa e reage com os íons H^+ , reação catalisada pela urease, convertendo-se em dióxido de carbono, íon amônio e água, processo denominado mineralização. Este processo dependente da quantidade de enzimas ativas, bem como de fatores ligados à sua atividade, temperatura, umidade, pH do solo além da concentração de ureia adicionada. O nitrogênio agora na forma de íon amônio, agora na sua forma inorgânica, passa a estar biodisponível para as plantas (SANTOS, 2015) (SOUZA, 2016).

Entretanto, ocorre também o processo de nitrificação, no qual por meio da ação de microrganismos o íon amônio (NH_4^+) reage com o oxigênio presente no solo e é oxidado a nitrato, o qual pode estar biodisponível para as plantas ou sofrer nova reação por ação de microrganismos e ser lixiviado (SANTOS, 2015) (SOUZA, 2016).

É importante ressaltar que a utilização de fertilizantes nitrogenados como a ureia implica em mudanças de pH do solo, de modo que essas condições, assim como a temperatura do solo, por exemplo, podem levar à reação de NH_4^+ com os íons

hidroxilas (OH^-), na presença de urease resultando em $\text{NH}_3(\text{g})$, a qual é perdida para a atmosfera, deixando de ser absorvida pelas plantas (SANTOS, 2015) (SOUZA, 2016).

Desta forma, a agricultura é um dos fatores que interferem no ciclo natural do nitrogênio devido às grandes quantidades de fertilizantes nitrogenados aplicados nas culturas vegetais que podem causar a contaminação do solo e da bacia hidrográfica. Dentre estas formas de contaminação, as perdas de nitrogênio podem variar entre 30 e 80% dependendo da forma de aplicação empregada e, portanto, é de grande relevância o desenvolvimento de tecnologias, como fertilizantes de liberação lenta, para redução dessas perdas e, conseqüentemente, a redução do impacto ambiental causado pelo lançamento exagerado de compostos nitrogenados (MATOS, 2017).

Para evitar tais danos, buscam-se maior eficiência em produtos acidificantes, inibidores de urease e adição de formaldeído (SANTOS, 2015). Além disso, a incorporação adequada dos fertilizantes nitrogenados dificulta perdas por volatilização de amônia em solos alcalinos, calcários ou áreas que foram calcariadas em excesso. Para aumentar a eficiência dos fertilizantes nitrogenados, a aplicação fracionada do fertilizante de acordo com as necessidades da cultura e de acordo com as características do solo e clima é uma das práticas de manejo mais recomendadas (NUNES, 2017).

Neste contexto, surge como alternativa os fertilizantes de eficiência aumentada. Suas principais vantagens frente aos fertilizantes comuns são: fornecimento regular e contínuo de nutrientes para as plantas, mantendo a concentração de fertilizante em uma faixa considerada ótima, menor frequência de aplicações, redução de perda de nutrientes devido à lixiviação, imobilização e volatilização, eliminação de danos causados a raízes pela alta concentração de sais, maior praticidade no manuseio de fertilizantes, menor contaminação de águas subterrâneas e superficiais, e redução nos custos de produção (MACHADO, 2016).

1.1.2 Fertilizantes de Eficiência Aumentada

Um dos propósitos dos centros de pesquisa e das indústrias de fertilizantes é o aumento da eficiência do uso de fertilizantes a fim de desenvolver um manejo sustentável das áreas agrícolas. A principal aposta das indústrias para aumentar a eficiência dos fertilizantes é o investimento em tecnologias denominada fertilizantes de eficiência aumentada ou fertilizantes “inteligentes”, que podem ser divididos em

fertilizantes com inibidores de reações bioquímicas e fertilizantes de liberação lenta ou controlada (Embrapa Pesca e Aquicultura, 2016).

A literatura define as três categorias em que os fertilizantes são divididos: fertilizantes inibidores de reações bioquímicas, fertilizantes de liberação lenta, fertilizantes de liberação controlada. Para Freitas (2017) os fertilizantes inibidores de reações bioquímicas são capazes de inibir a transformação do nutriente em alguma forma indesejável. Matos (2017) diz que fertilizantes de liberação controlada possuem ritmo, padrão e duração da liberação dos nutrientes bem conhecidas e controláveis enquanto os fertilizantes de liberação lenta possuem um ritmo de liberação mais lento que o habitual, mas a taxa, padrão e duração de liberação não são bem controlados. Paralelamente, Machado (2016) usa o termo fertilizante de liberação controlada quando a duração da liberação dos nutrientes em um intervalo de tempo é conhecida e fertilizantes de liberação lenta é empregado quando a liberação dos nutrientes depende de fatores climáticos, não sendo previsto o tempo.

Os fertilizantes de eficiência aumentada vêm para melhorar a eficiência de uso dos nutrientes, e assim reduzir as perdas por lixiviação, volatilização, fixação e emissão de óxido nitroso, além de aumentar a absorção pelas plantas por meio do fornecimento gradual, de acordo com a demanda das culturas (Embrapa Pesca e Aquicultura, 2016).

1.1.3 Fertilizantes de Liberação Lenta

Os fertilizantes de liberação lenta fazem parte de um grupo maior de produtos denominados genericamente de fertilizantes de eficiência aprimorada. Vários produtos, estão sendo vistos com amplo interesse devido a modificações recentes no contexto agrônômico e ambiental (BLAYLOCK, 2007).

Fertilizantes de liberação lenta liberam os nutrientes de uma forma que atrasa a sua disponibilidade para absorção pelas plantas ou que estende a sua disponibilidade para a planta. Ambos processos são controlados por uma variedade de mecanismos, de modo que a liberação entre em sincronia com as necessidades nutricionais da planta, favorecendo assim a eficiência da aplicação dos nutrientes (MATOS, 2017).

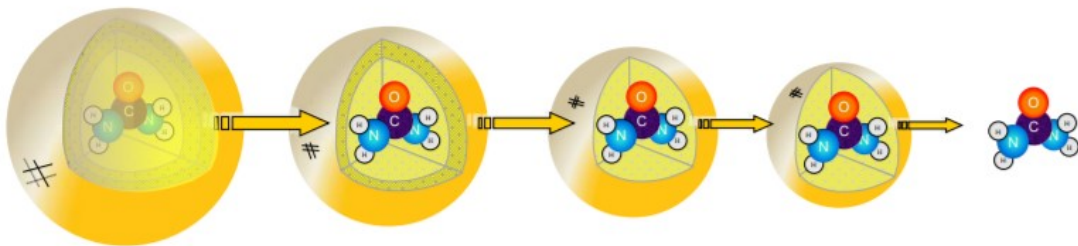
Trabalhos como o de Bortobello-Santos (2014), Frazão (2014), Prochnow e Abdalla (2007), entre outros, demonstram aumento na eficiência no uso de adubos

nitrogenados quando se empregou a ureia revestida. No entanto os elevados custos destes fertilizantes inviabilizam o uso em larga escala na agricultura comercial.

A finalidade da aplicação de revestimentos no fertilizante é formar uma camada protetora contra os agentes causadores da perda de nutrientes. Essa camada deve, inicialmente, formar uma camada protetora para o conteúdo e, posteriormente, permitir a disponibilidade do nutriente à planta por um período maior e de forma gradual.

Um dos principais métodos para revestir (encapsular) um fertilizante solúvel em água é utilizar como revestimento um material insolúvel em água, semipermeável ou impermeável com microporos, representado pela Figura 4. O revestimento atua no controle de entrada e saída da água no fertilizante, portanto, controla a taxa de dissolução dos nutrientes contidos dentro da cápsula, ajustando a liberação desses de acordo com as necessidades das plantas (SILVA, 2017).

Figura 4 – Detalhamento de um exemplo de sistema de revestimento para a ureia.



Fonte: Santos, 2015.

Comercialmente, vários materiais têm sido utilizados para produzir fertilizantes de liberação lenta, sendo estes geralmente polímeros ou compostos poliméricos. No presente trabalho, escolheu-se trabalhar com um polímero biodegradável para produzir fertilizante revestidos para testes de liberação lenta.

1.2 Polímeros

Polímeros são macromoléculas caracterizadas por seu grande tamanho de cadeias, elevada massa molecular e pela repetição regular de estruturas mais simples conhecidas como monômeros, ao longo da cadeia. Possuem também ligações intra e intermoleculares que irão conferir propriedades diferentes ao material formado, conforme estas ocorram. Quanto a sua classificação há polímeros orgânicos, inorgânicos, naturais e sintéticos. A grande maioria dos polímeros industrializados

possuem peso molecular entre 10^4 e 10^6 unidades de massa atômica, o que os tornam macromoléculas, porém nem todas as macromoléculas são polímeros, apesar da semelhança entre os conceitos. Macromoléculas são moléculas grandes, de elevado peso molecular, o qual decorre de sua complexidade química, podendo ou não ter unidades químicas repetidas.

A reação química que dá origem aos polímeros é chamada de polimerização e possui como material de partida monômeros. Polímeros com unidades repetitivas ao longo de sua cadeia polimérica chamadas de meros iguais resultam em homopolímeros. Assim polímeros com meros diferentes em sua cadeia polimérica são chamados de copolímeros e seus meros comonômeros.

O número de meros, que é uma unidade de polímero, possui denomina também o grau de polimerização da cadeia polimérica, sendo este geralmente simbolizado GP (grau de polimerização) (MANO; MENDES, 2004).

Vários estudos vêm sendo feitos para a utilização de matrizes poliméricas na imobilização de diversos materiais. Dentre estes, diversos polímeros possuem estruturas e propriedades tais que podem formar revestimentos para o aprisionamento de substâncias, com boas propriedades mecânicas e térmicas que, em alguns casos é devido a interações e ligações de hidrogênio estabelecidas entre o polímero e o fertilizante (NARDI, 2014).

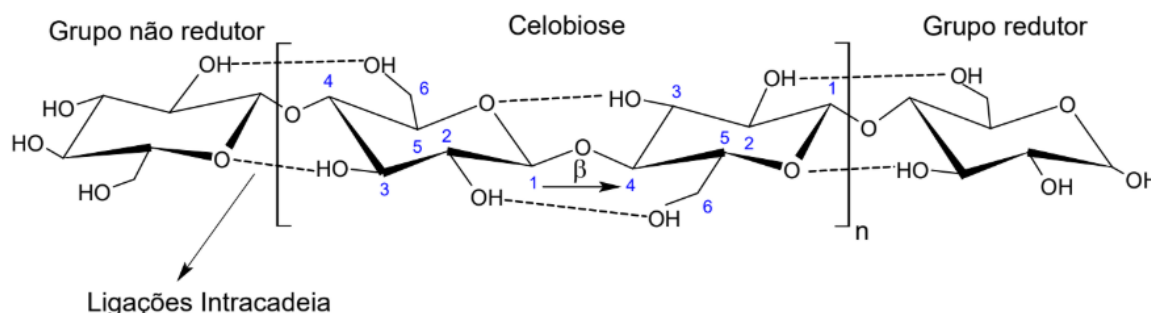
Os polímeros empregados como materiais de revestimento de fertilizantes são diversificados e geralmente apresentam propriedades como biodegradabilidade e baixa toxicidade. Em sua estabilização após o uso, ocorre a auto-organização estrutural sobre os grânulos com formação de filmes, protegendo a superfície. Os efeitos protetivos decorrentes desta membrana induzem maior resistência à solubilização, ou hidrólise como no caso da ureia.

Para a formação de revestimentos para fertilizantes, geralmente são empregados polímeros capazes de absorver grande quantidade de água e formar os assim chamados hidrogéis. Normalmente são constituídos por uma ou mais redes poliméricas tridimensionalmente estruturadas, formadas por cadeias macromoleculares interligadas por ligações covalentes ou interações físicas, apresentando assim alta hidrofiliabilidade e insolubilidade. À vista disso, vários trabalhos da literatura relatam a liberação lenta utilizando hidrogéis em que foi observado uma forte dependência entre a liberação e a estrutura química do hidrogel, do pH e da temperatura de intumescimento (AOUADA, 2009).

A utilização de biopolímeros (polímeros oriundos de fontes naturais), por exemplo a celulose, como matéria-prima biodegradável na preparação de diversos materiais tem sido o foco de pesquisadores como Reis Júnior, (2007) que estudou a tecnologia de um fertilizante de eficiência aumentada no qual a ureia é revestida com camadas de polímeros distintos. O uso desses biopolímeros constitui uma solução eficaz para o setor industrial enfrentar com êxito os problemas ambientais causados pelos tradicionais polímeros sintéticos derivados do petróleo.

A celulose se destaca entre os biopolímeros, por ser o polímero orgânico mais abundante encontrado na natureza, sendo considerada uma fonte de matéria-prima quase inesgotável para o aumento da demanda por produtos ambientalmente corretos e biocompatíveis (VIEIRA, 2012). Esta é um polímero linear constituído de subunidades de glicose unidas por ligações glicosídicas β 1-4, cuja estrutura está representada na Figura 5.

Figura 5 – Representação da estrutura molecular monomérica da celulose.



Fonte: Vieira, 2012.

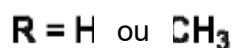
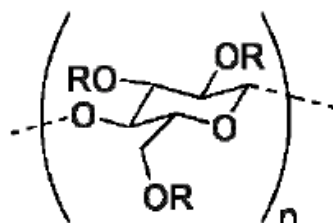
Considerando as dificuldades de solubilização da celulose, um caminho alternativo para aumentar a aplicabilidade deste polímero é a produção de derivados celulósicos como a metilcelulose, carboximetilcelulose, etilcelulose entre outros. Ambos têm em comum um aumento na solubilidade em água e na maioria dos solventes orgânicos mais comuns (VIEIRA, 2012).

A metilcelulose é um dos derivados mais importantes da celulose, sendo extensivamente utilizada na indústria farmacêutica, alimentícia, na indústria de cosméticos, na indústria têxtil, de tintas, na construção civil e em agroquímicos de acordo com o seu Grau de Substituição (GS).

A metilcelulose (MC) é um polímero natural solúvel em água que pode formar géis físicos reversíveis devido a interações hidrofóbicas quando é aquecida. Para a produção da metilcelulose comercial, a celulose é produzida pela reação química com

o NaOH aquoso e cloreto de metila sob agitação mecânica. As propriedades da metilcelulose são influenciadas pelas suas propriedades moleculares, ou seja, seu grau de substituição (GS), massa molecular, grau de polimerização e distribuição dos grupos metoxila ao longo da unidade de glicose e da cadeia do polímero (VIEIRA, 2012).

Figura 6 – Estrutura molecular da metilcelulose.



Fonte: Monteiro, 2017

O polissacarídeo MC trata-se de um polímero polihidroxilado hidrofílico solúvel em meio aquoso devido aos agrupamentos metilas presentes em sua estrutura, provocando mudanças significativas em suas propriedades físico-químicas em relação à celulose (AOUDA, 2009). Além disso, é um biopolímero termoplástico e, devido às características citadas, a MC foi escolhida para ser o polímero biodegradável a ser utilizado no presente trabalho para preparação de fertilizante nitrogenado revestido para testes de liberação lenta.

2 OBJETIVOS

Este trabalho teve como objetivo principal a preparação e caracterização de um material com potencial de liberação através da incorporação física de material polimérico biodegradável em fertilizante nitrogenado comercial.

2.1 Objetivos específicos

Os objetivos específicos abrangem:

- ✓ Preparar hidrogel a partir de metilcelulose para incorporação de fertilizante nitrogenado;
- ✓ Caracterizar os materiais puros e as incorporações obtidas utilizando espectroscopia na região do infravermelho, análise elementar e análise termogravimétrica;
- ✓ Avaliar as propriedades das amostras a fim de determinar as melhores características para liberação lenta.

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 Ureia

Foi utilizada ureia granulada fornecida através de parceria com o Instituto de Ciências Agrárias – ICIAG – UFU – Uberlândia – MG.

Figura 7 - Ureia usada na preparação das amostras



Fonte: Próprio Autor

3.2 Metilcelulose

Foi utilizada metilcelulose SIGMA-ALDRICH M0512, cedida pela professora Dra. Rosana Maria Nascimento de Assunção.

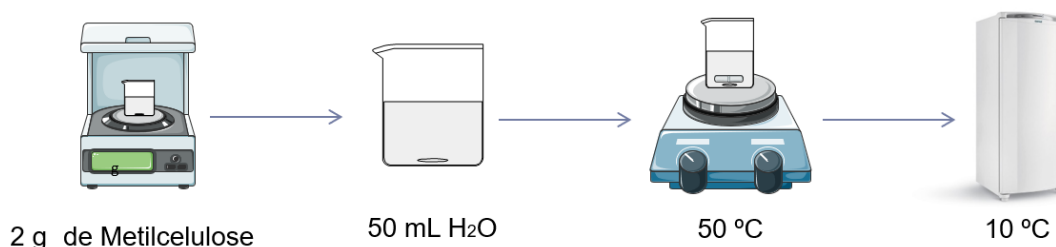
3.3 Incorporação de Metilcelulose em Fertilizantes

3.3.1 Preparação de Solução Concentrada de Metilcelulose

Inicialmente, foram pesadas 2,0 g de MC em balança analítica Bioprecisa JA3003N, dissolvendo-a em 50 mL de água destilada a 10 °C. Para facilitar o processo de mistura e melhorar a superfície de contato polímero/água a mistura foi submetida a aquecimento até 50 °C e manteve-se sobre agitação até total dissolução. Após a dissolução total do polímero, o mesmo foi retirado do aquecimento. O hidrogel

formado foi mantido em repouso até atingir a temperatura de 25 °C e, finalmente, levado a geladeira para resfriamento a 10 °C conforme ilustrado na Figura 8.

Figura 8 – Esquema de preparação da solução de metilcelulose.



Fonte: Próprio Autor

3.3.2 Incorporação do Fertilizante

Para investigação da metodologia a ser adotada para incorporação da ureia em metilcelulose, primeiramente, foram adicionados 25 g de fertilizante ao hidrogel produzido a partir de metilcelulose na etapa descrita no item 3.2.1 e, posteriormente, submetidos a filtração à vácuo. Devido à alta solubilidade da ureia em água à temperatura ambiente, obteve-se uma amostra sem grânulos de fertilizantes. Essa amostra foi deixada em repouso durante 7 dias em placa de Petri, com temperatura variando entre 20 e 30 °C, para que ocorresse a recristalização do material. Este procedimento foi realizado em duplicata e as amostras identificadas como Mist 1/2.

As demais incorporações foram realizadas aplicando a mesma metodologia, porém alterando a porcentagem de composição de hidrogel incorporado a 50 g de ureia. A Tabela 2 apresenta o nome usado para identificá-las e as quantidades de metilcelulose no hidrogel e ureia usadas.

Tabela 2 – Relação entre as amostras realizadas denominadas Mist e a quantidade de metilcelulose e ureia

Mist 1/2	2,0350 g de MC em 25 g de Ureia (x2)
Mist 3/1	0,5050 g de MC em 50 g de Ureia
Mist 3/2	0,9498 g de MC em 50 g de Ureia
Mist 4/1	1,6385 g de MC em 50 g de Ureia
Mist 4/2	0,3765 g de MC em 50 g de Ureia

3.4 Caracterização do Fertilizante Revestido com Metilcelulose

3.4.1 Espectroscopia de Infravermelhos com Transformada de Fourier (FTIR)

Para se obter resultados qualitativos dos grupamentos presentes nos materiais precursores, assim como verificar a presença do polímero revestido, analisaram-se as amostras dos materiais na forma de pastilhas de KBr em um espectrofotômetro FTIR Jasco, modelo FT/IR - 4200, na faixa de frequência de 4000 a 500 cm^{-1} , no Laboratório de Química – UFU – Campus do Pontal.

3.4.2 Análise Elementar

A quantificação dos teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio dos grânulos revestidos e puro foi realizada em um Analisador elementar CHNSO Perkin Elmer® 2400, no Laboratório Multiusuários do Instituto de Química – UFU.

3.4.3 Análise Termogravimétrica

As curvas termogravimétricas foram obtidas na faixa de 30 a 600°C, sob atmosfera de N_2 com fluxo de 50 mL min^{-1} ; razão de aquecimento: 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e porta amostra de alumínio em um Analisador Termogravimétrico modelo DTG-60H, marca Shimadzu, instalado no Laboratório Multiusuários de Química – UFU.

3.4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

As imagens morfológicas da ureia e das amostras recobertas com polímero foram realizadas em Microscópio Eletrônico de Varredura Carl Zeiss, modelo EVO MA 10. As amostras foram depositadas sobre fita adesiva dupla face de carbono e fixada em suporte metálico. A placa metálica foi recoberta com ouro em um sputter coater Emitech K500, operando a 5 mA e 50 kV, fornecendo uma cobertura de aproximadamente 10 μm , no Laboratório de Multiusuários do Instituto de Química – UFU.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Incorporação da Metilcelulose no Fertilizante

Na Figura 9 está apresentada a imagem da amostra da primeira metodologia denominada Mist 1/2, depois da filtração. Devido à alta solubilidade da ureia em água, esta amostra não apresentou grânulos. A imagem mostra, também, o progresso da recristalização do material produzido.

Figura 9 – Fotografia da Mist 1/2 obtida após a etapa de filtração (a) e durante o progresso de cristalização (b).



Fonte: Próprio Autor

As demais incorporações foram realizadas apenas misturando o hidrogel aos grânulos de ureia em diferentes proporções e todas preservaram os grânulos do fertilizante, como ilustra a Figura 10.

Figura 10 – Fotografia do material obtido quando submetido a mistura física da ureia com hidrogel.

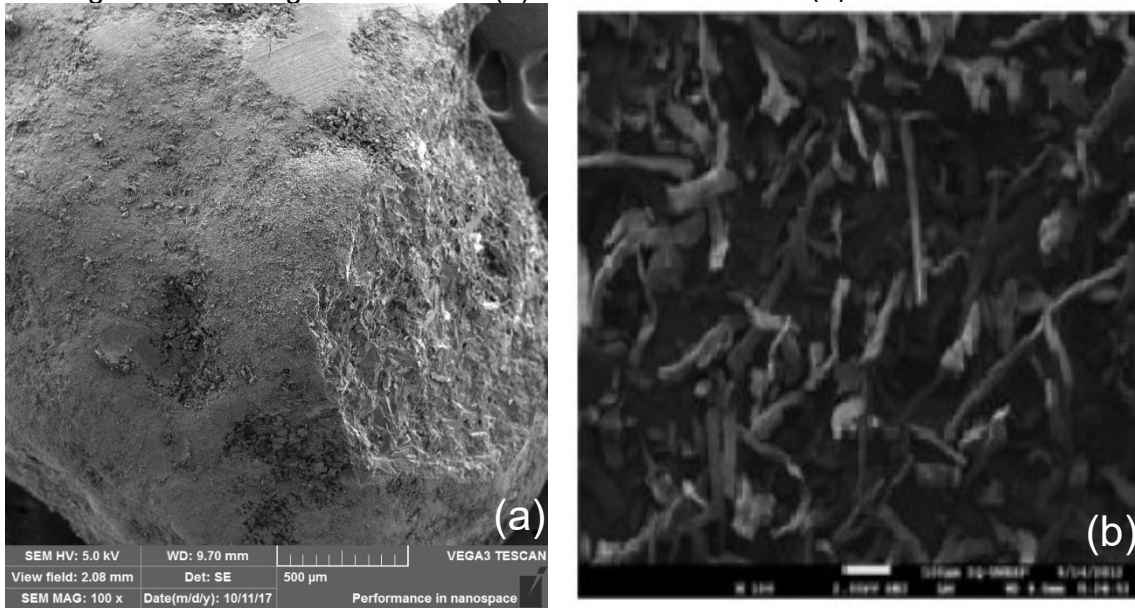


Fonte: Próprio Autor

4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

A caracterização morfológica das amostras estudadas foi realizada utilizando a microscopia eletrônica de varredura, a qual permite a caracterização da amostra pela análise das imagens de alta ampliação e resolução. A Figura 11 apresenta as imagens obtidas para os materiais de partida das amostras preparadas e a Figura 12 mostra as imagens das amostras Mist 3/2 e Mist 4/1 que, através das análises de TGA, apresentaram menores perdas de massa do processo em 250°C.

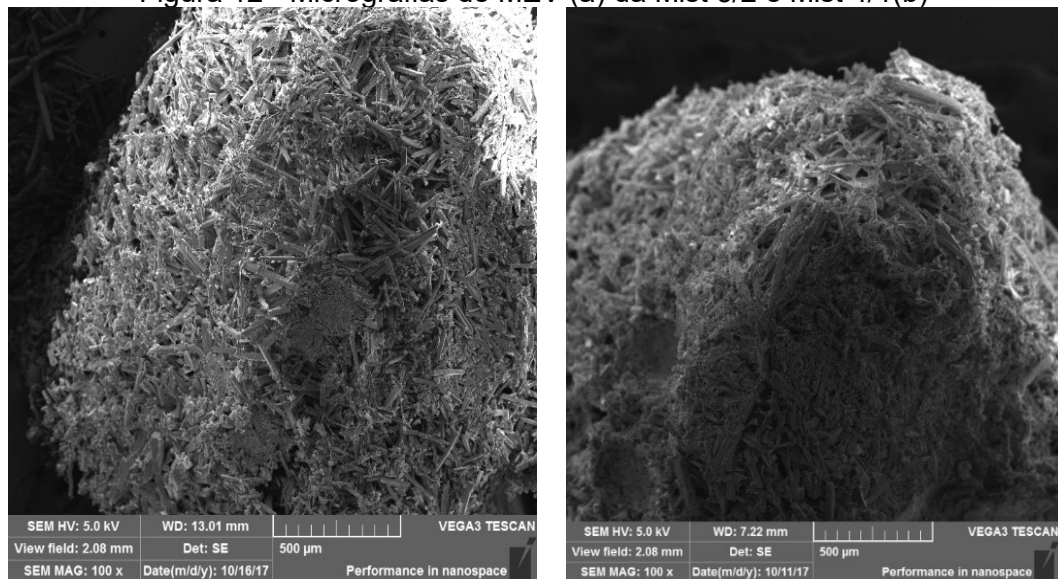
Figura 11 - Micrografias de MEV (a) da ureia comercial e (b) metilcelulose comercial



Fonte: a) Próprio Autor b) Vieira, 2012

Ao analisar a Figura 12 nota-se uma modificação na morfologia das amostras quando comparadas com a ureia comercial (Figura 11-a), esta modificação pode estar associada a nova camada de fertilizante recristalizado com MC incorporada, porém não é possível afirmar se seria um revestimento. Uma possibilidade para tentar averiguar a formação de revestimento seria fazer imagens da amostra fraturada.

Figura 12 - Micrografias de MEV (a) da Mist 3/2 e Mist 4/1(b)

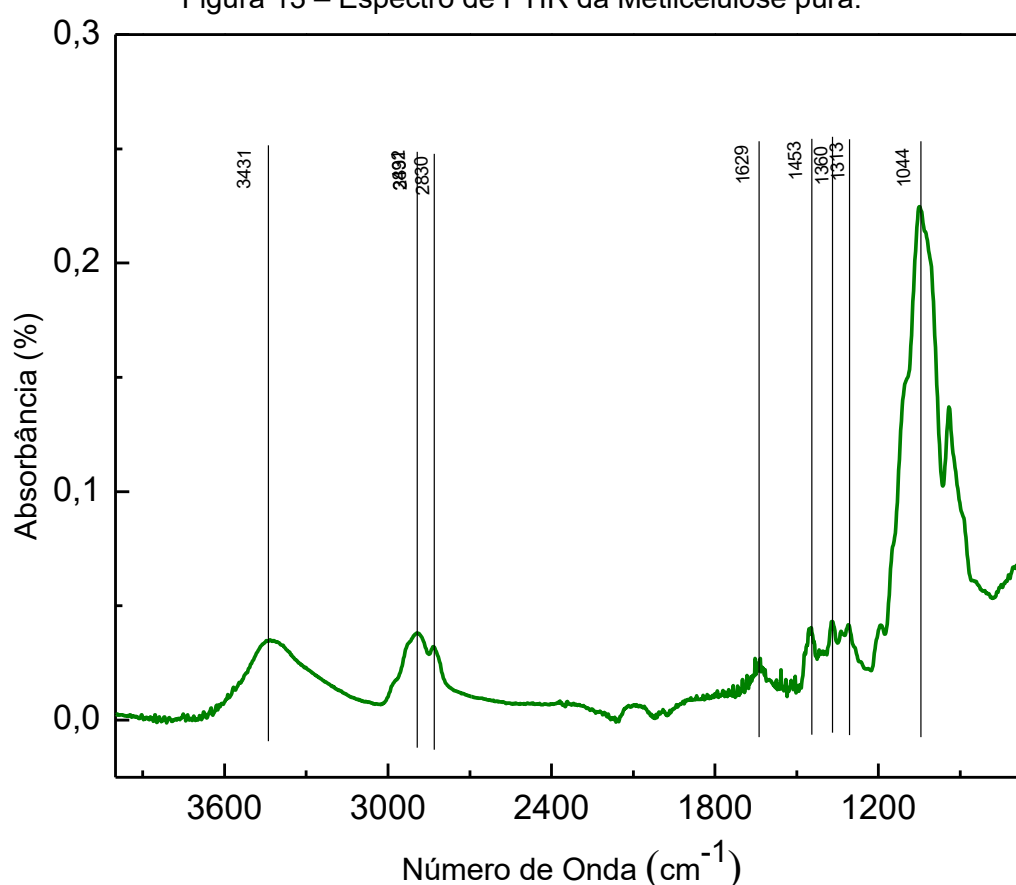


Fonte: Próprio Autor

4.3 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Para obter resultados dos grupos funcionais e ligações presentes característicos da ureia e da metilcelulose, material precursor das amostras preparadas, usou-se a técnica de espectroscopia na região do infravermelho, na faixa de frequência de 4000 a 500 cm^{-1} . Sendo assim, a Figura 13 e a Figura 14 representam os espectros obtidos para a metilcelulose pura e as misturas de ureia revestida, respectivamente.

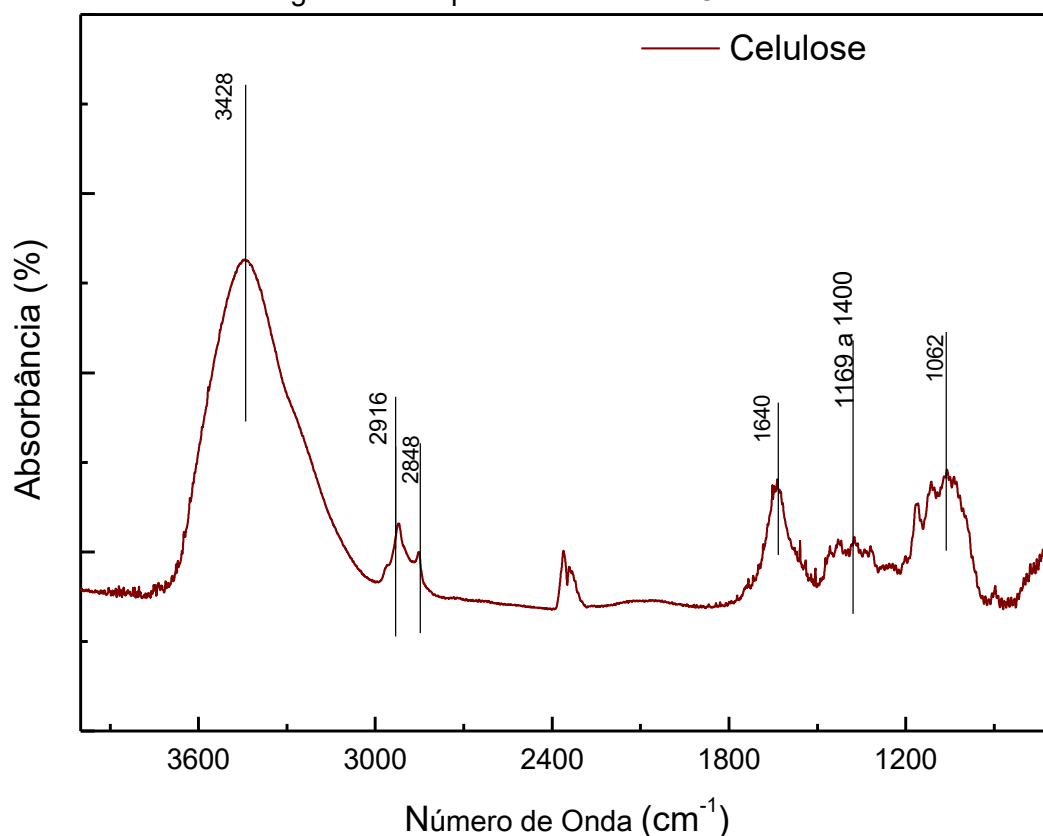
Figura 13 – Espectro de FTIR da Metilcelulose pura.



Fonte: Próprio Autor

No espectro da Metilcelulose (Figura 13) observa-se uma banda na região de 3431 cm^{-1} atribuída ao estiramento da ligação O-H dos grupos hidroxilas na celulose. Já as bandas em 2892 e 2830 cm^{-1} são atribuídas aos estiramentos de C-H alifáticos característicos da metilação. Em 1629 cm^{-1} apresenta uma banda característica da deformação da água. A presença das bandas entre 1453, 1360 e 1313 cm^{-1} são atribuídos a deformação angular dos grupos CH_2 e CH_3 . Além disso, a presença da banda em 1044 é atribuída ao estiramento da ligação C-O-C de grupos éter (PAVIA et al., 2010).

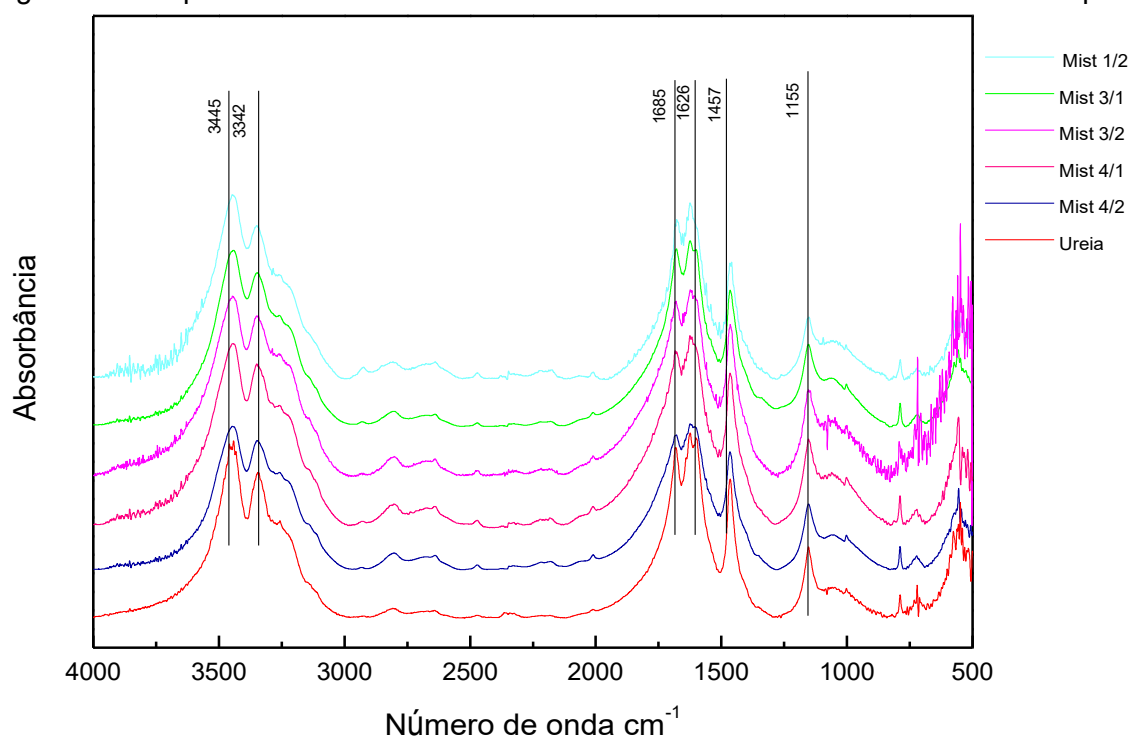
Figura 14 - Espectro de FTIR da Celulose



Fonte: Próprio Autor

Para verificar a metilação do precursor utilizado na preparação das amostras, realizou-se o FTIR de uma amostra de celulose. As principais modificações observadas foram a redução na intensidade da banda em torno de 3428 cm^{-1} , grupos hidroxilas da celulose, que foram parcialmente substituídos por grupos metila durante a reação de metilação e o aumento da intensidade das bandas entre 2800 a 2900 cm^{-1} . Além disso, o aumento da intensidade da banda em 1044 cm^{-1} , confirmando a inserção dos grupos CH_3 durante a reação de metilação. Além das bandas entre 1460 a 1300 bem definidos para derivados metilados.

Figura 15 – Espectros de FTIR das amostras de ureia revestida com MC e da ureia pura.



Fonte: Próprio Autor

Nos espectros de infravermelho das amostras preparadas e da ureia, apresentados na Figura 15, é possível observar que as amostras apresentam as bandas de absorção características da ureia. Isto pode ser evidenciado analisando suas principais bandas: em 3445 e 3342 cm⁻¹ o duplete é característico de amidas primárias do agrupamento NH₂; a banda em 1685 cm⁻¹ é característico da carbonila da amida; em 1626 cm⁻¹ é evidenciado outro dobramento comum em amidas primárias associado a ligação C=O da molécula da ureia; e em 1457 e 1155 cm⁻¹ as bandas são relacionadas a deformação axial C-N (PAVIA *et al.*, 2010).

Analisando os resultados apresentados nas Figuras 13 e 15, é possível observar que os picos das amostras são característicos somente dos agrupamentos da ureia, visto que essa é composição majoritária das amostras. Tal resultado é coerente para esta técnica. Para verificar a presença de metilcelulose no fertilizante foi realizada a análise elementar e análise termogravimétrica das amostras estudadas.

4.3 Análise Elementar

A análise elementar é uma técnica para determinação das porcentagens de carbono, hidrogênio e nitrogênio que possui aplicação principal em amostras resultantes de sínteses orgânicas, síntese de polímeros, amostras ambientais, teor de nitrogênio em suplementos, rações e cereais entre outras. Por essas características foi utilizada para caracterizar amostras produzidas.

Tendo em vista que, fertilizantes para aplicação na agricultura devem possuir quantidades de N superiores a 38% quando revestidos (SANTOS, 2015) e analisando os resultados de %N apresentados na Tabela 3 das amostras obtidas neste trabalho, pode-se observar que todas apresentam dados potenciais para liberação lenta de fertilizante revestido.

Tabela 3 – Quantidade de Nitrogênio e Carbono nas amostras em porcentagem (%) obtidas por Análise Elementar.

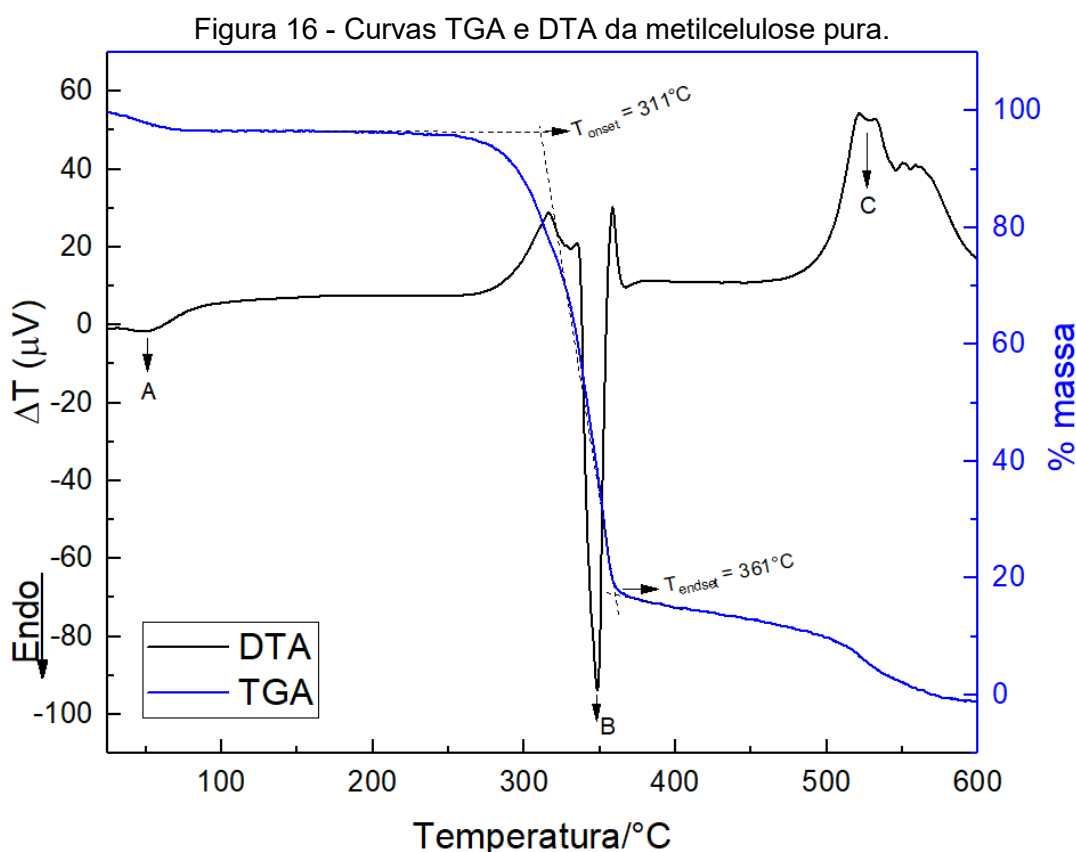
	%N	%C
MC	0,04	47,70
Ureia	46,24	20,31
Mist 1/2	43,83	21,69
Mist 3/1	39,83	18,75
Mist 3/2	45,55	20,42
Mist 4/1	43,70	21,49
Mist 4/2	45,20	20,60

Observando os dados de %C e % N apresentados na Tabela 3, nota-se que nas Mist 1/2, Mist 3/2, Mist 4/1 e Mist 4/2 houve acréscimo de carbono proveniente da metilcelulose usada na incorporação, e conseqüentemente como os valores são dados em porcentagem a %N diminuiu com a incorporação da MC nas amostras. Esta análise mostra que a MC foi incorporado no fertilizante em quantidades diferentes para cada amostra.

4.4 Análise Termogravimétrica

A termogravimetria ou análise termogravimétrica (TGA) é uma técnica em que é medida a perda de massa da amostra em função do tempo ou em função da temperatura. A análise fornece informações sobre componentes voláteis, tais como solventes ou água, sobre o comportamento de decomposição e conteúdo de cinzas.

Como referência, os materiais precursores utilizados foram analisados por TGA e Análise Térmica Diferencial (DTA) previamente e apresentados na Figura 16 e na Figura 17 para a MC e para a ureia, respectivamente, para comparação com os eventos térmicos presentes na Figura 18 das amostras produzidas no presente trabalho.

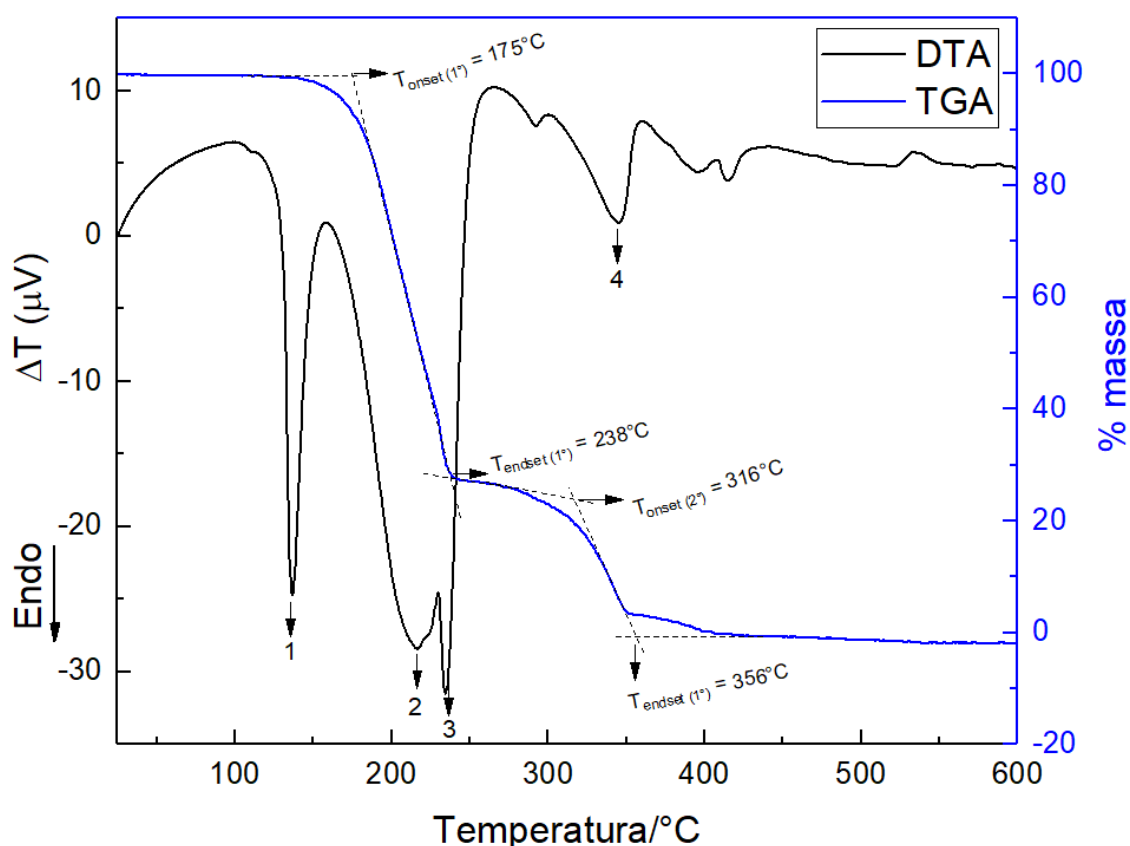


Fonte: Próprio Autor

A Figura 16 apresenta a curva de perda de massa da metilcelulose (TGA). De acordo com Tanaka (2015), a metilcelulose apresenta um estágio principal de decomposição e a faixa de temperatura em que este fenômeno ocorre na amostra analisada é de 311 °C (T_{onset} = temperatura inicial extrapolada do evento) e a 361 °C (T_{endset} = temperatura final extrapolada do evento).

Além disso, pode-se visualizar a perda de massa em três eventos térmicos: no primeiro ocorre a perda de aproximadamente 4% da amostra correspondente a massa da evaporação do solvente (água), evidenciado no evento endotérmico A da curva DTA. Entre 311 °C e 361 °C perde-se 78% de massa correspondente ao evento endotérmico de decomposição da maior parte da cadeia polimérica assinalado no DTA em B, e a partir de 525°C ocorre o evento final de degradação dos 18% do resíduo restante, elucidado em C no DTA.

Figura 17 – Curvas TGA e DTA da ureia pura.

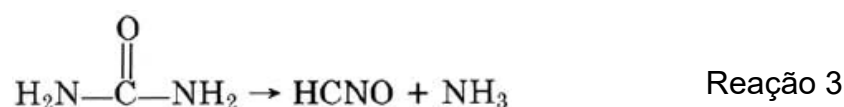


Fonte: Próprio Autor

A Figura 17 apresenta um perfil de decomposição complexo da ureia devido à grande quantidade de substâncias formadas na sua decomposição. Analisando os dados apresentados na Figura 17 temos na TGA entre 175 °C e 238 °C, a T_{onset} e T_{endset} (início e fim do evento do primeiro evento respectivamente) do maior evento de perda de massa, acarretando na decomposição de 72% ureia. Já entre 316 °C e 356 °C apresenta o segundo evento de decomposição da ureia com perda de 28% da sua massa (NARDI, 2014).

Associando as técnicas de TGA e DTA para a Figura 17, é possível mostrar que há eventos endotérmicos representados por picos descendentes que evidenciam eventos físicos que não envolvem perda de massa, e desta forma, foi possível caracterizar melhor as amostras estudadas.

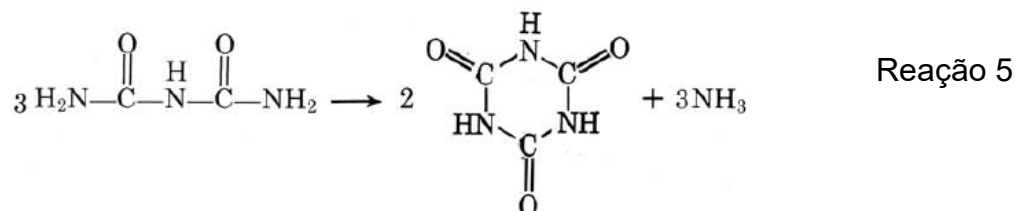
De acordo com Wynne (1987) e Souza (2016), no primeiro estágio marcado na Figura 12 como pico 1 ocorre a fusão da ureia em 134 °C, este evento não envolve perda de massa. No segundo estágio, pico 2, ocorre a decomposição da ureia em amônia e ácido isociânico mostrada na Reação 3. Este evento apresenta perda de massa evidenciado no TGA como início do T_{onset} devido a formação da amônia.



Devido ao ácido isociânico possuir elevada reatividade, o mesmo interage simultaneamente com a ureia em estado fundido, no pico 3, formando o complexo biureto e amônia como mostra a Reação 4. Por consequência da formação de amônia ocorre perda de massa coincidindo o pico 3 com o primeiro T_{endset} .

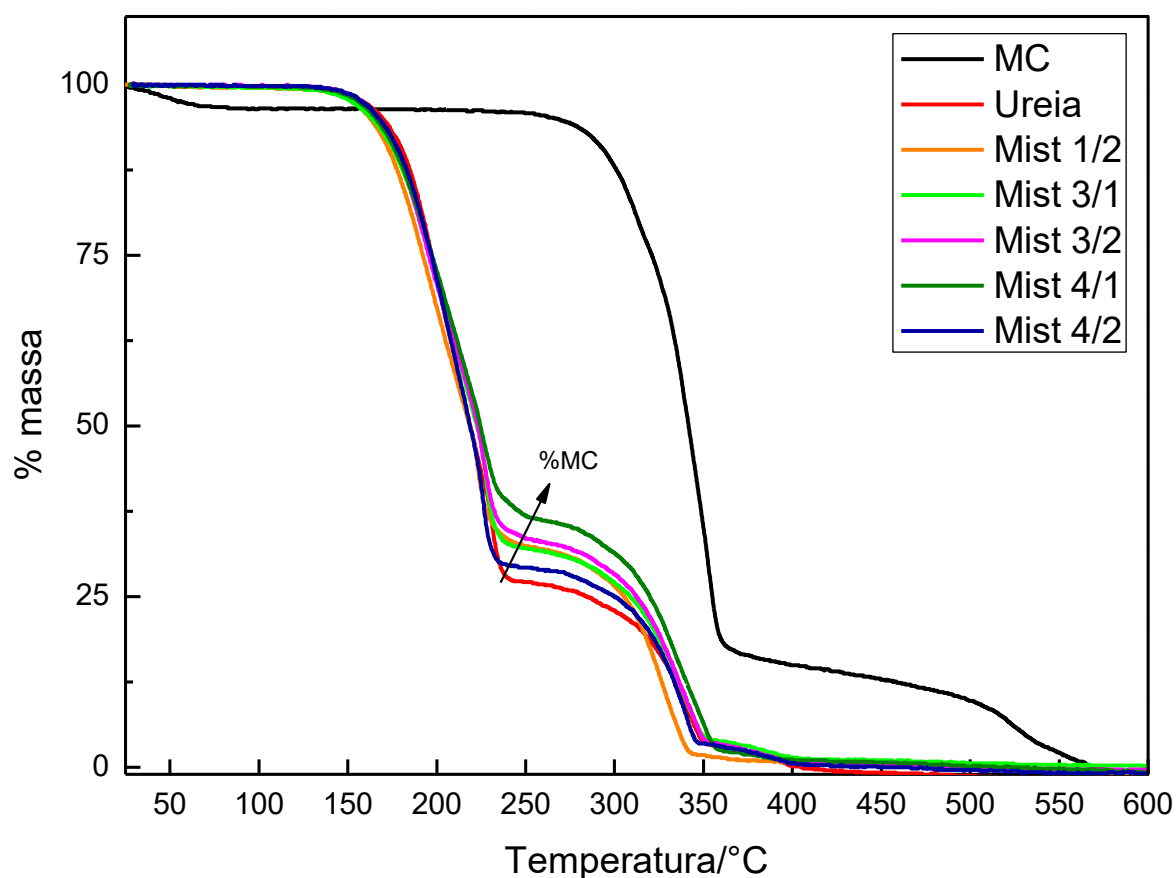


Acima de 350°C (pico 4) vários subprodutos podem ser formados, porém há maior ocorrência do ácido cianúrico, pois nesta temperatura é o composto mais estável. Na Reação 5, representada abaixo, pode-se observar também a formação de amônia e conseqüentemente este evento é acompanhado por perda de massa e pode ser observado na curva TGA da Figura 13.



De posse destes dados obtidos experimentalmente e comparados com a literatura, a estabilidade térmica e o padrão de decomposição das amostras preparadas foram avaliados por meio da análise termogravimétrica, sendo que as curvas TGA/DTA obtidas estão apresentadas na Figura 18.

Figura 18 – Curvas TGA de todas as amostras produzidas em comparação com a e do material de partida.



Fonte: Próprio Autor

Analisando a Figura 18, observa-se uma tendência de que com o aumento da quantidade de MC nas amostras ocorra um retardo no evento térmico em torno de 250 °C, associado a degradação da ureia a biureto e do ácido isociânico, mostrando assim que diferentes quantidades de MC foram incorporadas nas amostras e, portanto, são viáveis para realização de testes de liberação lenta.

A tendência em diminuir a perda de massa associada a este evento térmico nas amostras produzidas também pode ser observada analisando os dados contidos na Tabela 4, que mostram que de acordo com o acréscimo de MC na ureia, a perda de massa no primeiro evento, que está associado a ureia, diminui, reforçando a ideia de que as Mist 3/2 e Mist 4/1 poderiam apresentar um retardo na liberação de ureia quando testado, principalmente no que tange às perdas por volatilização da ureia.

Tabela 4 – Porcentagem (%) de perda de massa total referente ao primeiro evento térmico nas amostras preparadas e na ureia.

Amostra	% de Perda
Ureia	71,79
Mist ½	66,35
Mist 3/1	66,35
Mist 3/2	65,57
Mist 4/1	62,45
Mist 4/2	70,24

Através da análise dos dados obtidos na caracterização do material produzido e da revisão literária necessária para realização deste trabalho, foi possível determinar parâmetros para reproduzir e preparar melhores amostras.

5 CONCLUSÃO

A utilização da MC para preparação de fertilizante de liberação lenta propondo uma nova alternativa tecnológica e científica poderá trazer vantagens na produção e qualidade na agricultura, conservação e recuperação dos recursos naturais.

A caracterização das amostras obtidas pela incorporação física da MC ao fertilizante nitrogenado, ureia, feita por FTIR mostrou apenas o perfil da ureia, pois a quantidade de ureia é muito maior, explicando o perfil encontrado. Na análise elementar e nos resultados de TGA conclui-se que MC foi incorporada na ureia em todas as amostras estudadas. Além disso, por TGA observou-se que de acordo com o aumento de quantidade de MC nas amostras ocorreu um retardamento da perda de massa da ureia no primeiro evento de decomposição do material, indicando que materiais com mais MC podem ser mais promissores para os testes de liberação.

As imagens de micrografias de MEV das amostras com maiores quantidades de MC incorporada mostraram que ocorreu uma mudança de morfologia, indicando que a MC foi incorporada, mas não foi possível verificar se foi formado um revestimento sobre os grânulos de ureia.

Conclui-se que o foi possível preparar amostras de fertilizante nitrogenado com diferentes quantidades de polímero biodegradável incorporada com potencial para testes de liberação. Todas as amostras foram enviadas para o ICAG, onde estão sendo realizados os testes de liberação das amostras preparadas.

Este trabalho gera material para realização de estudos futuros, pois a partir dos resultados de liberação, será definido as melhores condições para preparo de novas amostras, visto que há um futuro promissor para este tipo de fertilizante com MC incorporada.

6 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALCARDE, J.C.; GUIDOLIN, J.A.; LOPES, A.S., **Os adubos e a eficiência das adubações**. Associação nacional para difusão de adubos – ANDA, 3ª ed, 35.p, 1998.

AOUADA, F. A.; MOURA, M. R.; MENEZES, E. A., **Síntese de hidrogéis e cinética de liberação de amônio e potássio**. Revista Brasileira Ciências do Solo, 2009.

BORTOLETTO-SANTOS, R.; POLITO, W. L.; RIBEIRO, C.; **Estudo da Liberação Controlada de Ureia Usando Poliuretana**. SIAGRO – 2014. São Carlos – São Paulo, novembro de 2014.

BRASIL, **Fertilizantes, Corretivos e Inoculantes**. Lei nº 6.894/1980 – Decreto nº 4.954/2004.

BRAIBANTE, M. E. F.; ZAPPE, J. A., **A Química dos Agrotóxicos**. Química Nova na Escola.Vol. 34, Nº 1 – 2012.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO (CONAB). Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Brasília, 2018. Disponível em: <<https://www.conab.gov.br/info-agro/safras/serie-historica-das-safras>>. Acessado 1 maio de 2018.

COTRIM, H. P.; OZORIO, L. P.; **Fertilizantes Nitrogenados**. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Biocombustíveis e Petroquímica, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro – Rio de Janeiro – RJ, 2011.

EMBRAPA ALGODÃO. **Adubação Química da Mamoneira com Macro e Micronutrientes em Quixeramobim**. MAPA. Campina Grande: 23 p. 2005.

FERREIRA, L.; **Fertilizantes de Liberação Controlada**. Disponível em: <http://laisferreiraagro.blogspot.com.br/2015/09/fertilizantes-de-liberacao-controlada.html>. Acessado: Novembro de 2017

FRAZÃO, J. J.; SILVA, A. R.; SILVA, V. L.; OLIVEIRA, V. A.; CORRÊA, R. S., **Fertilizantes nitrogenados de eficiência aumentada e ureia na cultura do milho**. Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental, Campina Grande, PB, UAEA/UFPG –V.18, n.12, 2014.

FREITAS, T.; **Fertilizantes Nitrogenados Convencionais Estabilizados, de Liberação Lenta ou Controlada na Cultura do Cafeeiro: Eficiência e Custos**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Lavras. Lavras – MG, 2017.

FUNDO DE POPULAÇÕES DAS NAÇÕES UNIDAS BRASIL (UNIFPA). ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS. **População**. Brasília, 2015. Disponível em: <<http://www.unfpa.org.br/novo/index.php/populacao>>. Acesso em: 01 de junho de 2018.

HERINGER, F. **Visão Geral da Indústria de Fertilizantes**. Maringá, p.3. 2015

IFA – **International Fertilizer Industry Association**. IFA. Disponível em: <http://www.fertilizer.org/>. Acessado: 01 novembro de 2017.

LANNA, A. C.; SILVEIRA, P. M.; SILVA, M. B.; FERRARESI, T. M.; KLIEMANN, H. J. **Atividade de Urease no Solo com Feijoeiro Influenciada pela Cobertura Vegetal e Sistemas de Plantio**. R. Bras. Ci. Solo, nº34, 2010.

LOBO, V, **O Mercado e o Desafio da Indústria de Fertilizantes no Brasil**, Bunge – 2008.

LOPES, A. S., BASTOS, A. R. R., **Fertilizantes Nitrogenados no Brasil: Um problema de Escassez**. International Plant Nutrition Institute – Brasil – Informações agronômicas nº 120 – Dezembro de 2007.

MACHADO, L., **Conheça o Conceito dos Fertilizantes de Liberação Controlada e de Liberação Lenta**. Disponível em: <https://3rlab.wordpress.com/2016/05/19/conheca-o-conceito-dos-fertilizantes-de-liberacao-controlada-e-de-liberacao-lenta/>. Acessado em: 10 de novembro de 2017.

MANAHAN, S. E., **Química Ambiental**. Porto Alegre: Bookman – 9ªed. -2013

MANO, E, B.; MENDES, L. C., **Introdução a Polímeros**, Edgard Blucher 2. ed. rev. e ampl. - São Paulo, 2004.

MATOS, M.; **Desenvolvimento de Fertilizantes Nano-Estruturados para Liberação Lenta de Nitrogênio**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Paraná – Curitiba – PR – 2017.

MONTEIRO, M. M.; **Preparação e caracterização de filmes poliméricos a partir de Álcool Polivinílico (PVA)/Metilcelulose (MC) para a liberação controlada do agroquímico Terbutilazina**. Monografia. Universidade Federal de Uberlândia. Ituiutaba – MG. Dezembro de 2017.

NARDI, S. Q. W., **Imobilização de fontes de nitrogênio em grânulos de PVA e alginato de sódio e estudo da influência de ciclos de congelamento/descongelamento na caracterização e imobilização de nitrogênio**. Dissertação de mestrado – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco – PR, 2014.

NOGUEIRA, A. R. A., MATTOSO, L. H., BLAYLOCK, A.; **Novos Fertilizantes Nitrogenados o Futuro dos Fertilizantes Nitrogenados de Liberação Controlada**. International Plant Nutrition Institute – Brasil, Nº 120 – 2007.

NUNES, J. L. S.; **Fertilizantes – Conceitos**, Disponível em: https://www.agrolink.com.br/fertilizantes/fertilizantes---conceitos_361461.html. Acessado em: 01 de novembro de 2017.

PAVIA, D.L.; LAMPMAN, G.M.; KRIZ, G.S.; **Introdução à Espectroscopia**. 4. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2010.

PROCHNOW, L. I., ABDALLA, S. R. S.; **A Indústria de Fertilizantes Nitrogenados e o Futuro**. International Plant Nutrition Institute – Brasil, Nº 120 – 2007.

REIS JÚNIOR, R. A. KIMCOAT N - **Uma nova ferramenta para a otimização do uso de fertilizantes**. Informações Agronômicas, n.117, p.13-14. 2007.

ROSSA, Ü. B.; ANGELO, A. C.; WESTPHALEN, D. J.; OLIVEIRA, F. E. M.; SILVA, F. F.; ARAUJO, J. C., **Fertilizante de liberação lenta no desenvolvimento de mudas de Anadenanthera peregrina (L.) Speg. (angico-vermelho) e Schinus terebinthifolius Raddi (aroeira-vermelha)**. Ciência Florestal, Santa Maria, v. 25, n. 4, 2015

SANTOS, R. B.; **Desenvolvimento de revestimentos poliméricos para liberação controlada de ureia**. Dissertação de mestrado – Universidade de São Paulo – IQSC, São Carlos – SP, 2015.

SILVA, A. P.; **Determinação da Solubilidade do Fertilizante Ureia em Solventes Puros e em Misturas Hidroalcoólicas**. Dissertação de mestrado – Universidade Federal de Uberlândia – Uberlândia – MG, 2015

SILVA, L. B. J.; **Desenvolvimento de fertilizantes a base de ureia, reforçado com nanofibrila de celulose para controle de liberação de nitrogênio**. Dissertação de mestrado – Universidade Federal de Lavras – Lavras – MG, 2017.

SOUZA, I. M. S.; **Desenvolvimento de carreadores ambientalmente amigáveis com propriedade de liberação lenta do nitrogênio da ureia fertilizante**. Dissertação de mestrado – Universidade Federal do Rio Grande do Norte – CT/CCET – Natal – RN, 2016.

TANAKA, F. N.; **Desenvolvimento de Hidrogéis Nanoestruturados Baseados em Polissacarídeo e Zeólita para Aplicação em Sistemas de Liberação Controlada**. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual Paulista. Ilha Solteira – SP, 2016.

VIEIRA, J. G. **Produção da metilcelulose a partir da celulose do bagaço de cana-de-açúcar usando dois agentes metilantes: sulfato de dimetila e iodometano, para aplicação como aditivo na formulação de argamassas**. Tese - Uberlândia – 2012.

WYNNE, A. F., **The thermal decomposition of urea. An undergraduate thermal analysis experimente**. Journal of Chemical Education. University of Massachusetts, Amherst, Volume 64 – Number 2, February 1987.

Yara Brasil Fertilizantes S. A. **Ficha de informações de segurança de produtos químicos**. Dezembro de 2011.