



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



MURILO THOMÉ DE FALCO

**ESTUDO E DESENVOLVIMENTO DE MÉTODOS DE REVESTIMENTOS A
PARTIR DA METILCELULOSE EM FERTILIZANTE NITROGENADO**

**ITUIUTABA
2021**

MURILO THOMÉ DE FALCO

**ESTUDO E DESENVOLVIMENTO DE MÉTODOS DE REVESTIMENTOS A
PARTIR DA METILCELULOSE EM FERTILIZANTE NITROGENADO**

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. Rosana Maria Nascimento Assunção

Coorientador: Msc. Marcos Vinícius Ferreira

**ITUIUTABA
2021**

MURILO THOMÉ DE FALCO

**ESTUDO E DESENVOLVIMENTO DE MÉTODOS DE REVESTIMENTOS A
PARTIR DA METILCELULOSE EM FERTILIZANTE NITROGENADO**

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.

04 de Novembro de 2021

COMISSÃO AVALIADORA:

Prof. Dr. Anízio Marcio de Faria

Dr. Lauro Antônio Pradella Filho

Orientadora: Profa. Dra. Rosana Maria Nascimento de Assunção

Coorientador: Msc. Marcos Vinícius Ferreira

AGRADECIMENTOS

Aos meus familiares por serem aqueles que me estruturam para ser forte e perspicaz, e assim estar apto para concluir este percurso. A meus orientadores Marcos Vinicius e Rosana, pela orientação nesse trabalho e em outros, pelos ensinamentos, pelos conselhos e pela fé depositada em mim. A banca examinadora e Prof. Dr. Anízio Marcio de Faria e Dr. Lauro Antônio Pradella Filho, pela participação e colaboração com este trabalho. Agradeço aos meus amigos do grupo de pesquisa e do laboratório Marcos, Polly, Mateus, Allyson, Diele, Taigor, Naiara, Aninha, Mayara e Laís, pela excelente convivência, e por fazer do laboratório um local sereno e cheio de alegria. Obrigado por tudo e espero que todos vocês tenham muito sucesso nas suas vidas.

Aos grandes e sinceros companheiros de todas as horas, os “dogs” da UFU: Dumbo e sua trupe.

Ao LAMEP e a todos os seus integrantes, que foram essenciais para a realização deste trabalho.

“É hora de começar tudo de novo, sem ilusão e sem pressa, mas com a teimosia do inseto que busca um caminho no terremoto”

Carlos Drummond de Andrade

“Lembre-se de olhar para as estrelas e não para baixo, para os seus pés. Tente achar sentido no que você vê e pergunte sobre o que faz o Universo existir. Seja curioso.”

Stephen William Hawking

RESUMO

O presente trabalho teve por finalidade o estudo e desenvolvimento de técnicas de revestimento para ureia, utilizando-se a metilcelulose como polímero de revestimento. O desenvolvimento das técnicas de revestimento consistiu em investigar processos por imersão e pulverização, que possibilitasse o revestimento adequado dos fertilizantes utilizando como principais parâmetros: o tempo de contato da solução polimérica com o fertilizante, a porcentagem de perda de fertilizante. Foram desenvolvidos 6 procedimentos, três para cada tipo de revestimento, sendo o fertilizante puro e os fertilizantes revestidos caracterizados através das técnicas de Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Análise Termogravimétrica e térmica diferencial (TGA/DTG) e Análise elementar (CHN). As caracterizações por FTIR e CHN não foram conclusivas para evidenciar a presença do revestimento polimérico no fertilizante devido possivelmente as quantidades elevadas do fertilizante que mascaram o efeito da presença da película, não obstante as análises termogravimétricas provaram que a metilcelulose não só melhorou o comportamento térmico da ureia, como aumentou a estabilidade do fertilizante nos principais eventos de decomposição térmica. A técnica de revestimento desenvolvida com os melhores resultados, foi submetida a otimização por Matriz Doehlert, para investigar qual a melhor condição de revestimento e obteve-se a concentração de MC 4,63 %m/m em solução Etanol/água (50/50 %v/v) com aplicação de duas camadas de revestimento como esta condição. Nas próximas etapas, os estudos de liberação de ureia revestida na condição otimizada *in vitro* serão de interesse primordial para melhor compreender a influência e as interações estabelecidas entre a ureia e o seu revestimento e para avaliar o potencial do revestimento utilizado neste trabalho para a liberação controlada de nutrientes.

Palavras-chave: Ureia, Metilcelulose, Técnicas de Revestimento Polimérico, Otimização por Matriz Doehlert

ABSTRACT

This work aimed to study and develop coating techniques for urea, using methylcellulose as a coating polymer. The development of coating techniques consisted of investigating processes by immersion and spraying, which would enable the proper coating of fertilizers using as main parameters: the contact time of the polymer solution with the fertilizer, the percentage of loss of fertilizer. Three procedures were developed for each type of coating, resulting in a total of six procedures. The pure fertilizer and the coated fertilizers were characterized through the techniques of Spectroscopy in the Infrared Region with Fourier Transform (FTIR), Thermogravimetric/Differential Thermal Analysis (TGA/DTG), and Elemental Analysis (CHN). The FTIR and CHN characterizations were not conclusive to the presence of the polymeric coating on the fertilizer, possibly due to the high amounts of fertilizer that mask the effect of the presence of the film. Notwithstanding, the thermogravimetric analyzes proved that MC not only improved the thermal behavior of the urea but also increased the stability of the fertilizer in the main events of thermal decompositions. The coating technique developed with the best results was subjected to optimization by Doehlert Matrix, to investigate the best coating condition. The concentration of MC 4.63 %m/m in Ethanol/water (50/50) %v/v and the application of two coats were found to be the best condition. In the next steps, the in vitro release studies of coated urea in the optimized coating conditions will be of primary interest to better understand the influence and interactions established between urea and its coating and to assess the potential of the coating used for the controlled release of nutrients.

Keywords: Urea, Methylcellulose, Polymeric Coating Techniques, Doehlert Optimization.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1 - A importação dos fertilizantes entre Janeiro e Agosto para os anos de 2015/2021. | 16 |
| Figura 2 - Dados de importação nacional de fertilizantes (em kg) para o mês de julho segundo a Conab, no período de 2015/2021. | 17 |
| Figura 3 - Volumes de entregas, produção e importação de fertilizantes por ano no Brasil. | 17 |
| Figura 4 - Processo de formação da camada polimérica de revestimento | 25 |
| Figura 5 - Efeito da ureia sem revestimento (a); e com revestimento (b) | 26 |
| Figura 6 -- Estrutura química da metilcelulose. | 27 |
| Figura 7 - Placa filtrante de plástico. | 34 |
| Figura 8 - Porcentagem de dissolução da ureia em função do tempo para diferentes soluções alcóolicas. | 37 |
| Figura 9 - Porcentagem de perda em função da concentração para o procedimento de filtração à vácuo. | 41 |
| Figura 10 - Porcentagem de perda em função da concentração para procedimento adaptado de filtração à vácuo. | 43 |
| Figura 11 - Porcentagem de perda para as duas técnicas de filtração à vácuo. | 44 |
| Figura 12 - Porcentagem de perda para técnica utilizando peneira de plástico. | 46 |
| Figura 13 - Porcentagem de perda para técnica utilizando placa de plástico | 49 |
| Figura 14 - Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) para Metilcelulose. | 51 |
| Figura 15 - Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) para ureia | 53 |
| Figura 16 - Infravermelho para ureia revestida com solução 2% MC. | 54 |
| Figura 17 - Infravermelho para ureia revestida com solução 3% MC | 55 |
| Figura 18 - Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier qualitativa para o fertilizante revestido. | 56 |
| Figura 19 – Curvas TGA/DTG para a ureia pura. | 59 |
| Figura 20 – Curvas TGA/DTG para a metilcelulose pura. | 61 |
| Figura 21 - a) Curvas TGA e b) DTG para os precursores metilcelulose (—); ureia pura (—); e para a o fertilizante revestido com solução 1,50% MC (—)..... | 61 |
| Figura 22 - Gráfico de ajuste linear entre os valores de Tmax medidos experimentalmente e os estimados pelo modelo. | 66 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 1 - Produção Brasileira de Fertilizante (por mil toneladas)..... | 18 |
| Tabela 2 - Massas de MC utilizadas no preparo de 50 mL das soluções de MC..... | 30 |
| Tabela 3 - Otimização experimental dos processos de revestimento utilizando a Matriz Doehlert e a MC (%m/m) como variável x_1 e o número de revestimentos como variável x_2 | 36 |
| Tabela 4 - Dados obtidos para o revestimento com filtração à vácuo para soluções 50/50 (v/v) | 40 |
| Tabela 5 - Dados obtidos para adaptação do revestimento com filtração à vácuo para soluções 50/50 (v/v) | 42 |
| Tabela 6 - Dados obtidos para o revestimento utilizando-se peneira de plástico para soluções 50/50 (v/v) EtOH/H ₂ O..... | 45 |
| Tabela 7 - Dados obtidos para o revestimento utilizando-se placa de imersão para soluções 50/50 (v/v) | 48 |
| Tabela 8 - Bandas características dos grupos funcionais da metilcelulose. | 52 |
| Tabela 9 - Bandas características dos grupos funcionais da ureia | 53 |
| Tabela 10 - Análise elementar dos fertilizantes revestidos através da técnica de filtração à vácuo e seus precursores..... | 57 |
| Tabela 11 - Análise elementar dos fertilizantes revestidos através da técnica de imersão e seus precursores. | 58 |
| Tabela 12 - Valores encontrados para a TGA para os picos da Metilcelulose, Ureia e Ureia Revestida..... | 62 |
| Tabela 13 - Valores encontrados nas curvas DTG para as $T_{máx}$ da Metilcelulose, Ureia e Ureia Revestida | 63 |
| Tabela 14 - Otimização experimental dos processos de revestimento utilizando a Matriz Doehlert, a MC (%m/m) como variável x_1 , o número de revestimentos como variável x_2 e os valores dos fatores de resposta (T_{max}). | 64 |
| Tabela 15 - Análise de variância para o modelo quadrático de ajuste dos dados do planejamento..... | 65 |
| Tabela 16 - Nível de significância para as variáveis %MC e número de revestimentos e de suas interações. | 66 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

| | |
|--------------------------|---|
| ANDA | Associação para Difusão de Adubos |
| CONAB | Companhia Nacional de Abastecimento |
| DTG | Derivada Termogravimétrica |
| ECO92 | A Conferência das Nações Unidas sobre o Meio Ambiente e o Desenvolvimento |
| Embrapa | Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária |
| FTIR | Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier |
| INPE | Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais |
| MC | Metilcelulose |
| NPK | Nitrogênio, Fósforo e Potássio |
| Siacesp | Sindicato da Indústria de Adubos e Corretivos Agrícolas |
| TGA | Análise Termogravimétrica |
| UNICEF | O Fundo de Emergência Internacional das Nações Unidas |
| MAP | Fosfato Monoamônio |
| SSP | Superfosfato Simples |
| DAP | Fosfato Diamônico |
| G.S. | Grau de substituição |
| T_{onset} | Temperatura Inicial Extrapolada do Evento Térmico |
| T_{max} | Taxa máxima de perda de massa |

SUMÁRIO

| | |
|---|-----------|
| 1 INTRODUÇÃO..... | 14 |
| 1.1 Revolução Verde | 14 |
| 1.1.1 Importância dos Fertilizantes | 14 |
| 1.1.2 Fertilizantes no Brasil | 15 |
| 1.2 Tipos de Fertilizantes | 19 |
| 1.2.1 Fertilizantes minerais | 19 |
| 1.2.2 Fertilizantes orgânicos | 20 |
| 1.2.3 Fertilizantes organo-minerais..... | 20 |
| 1.3 Fertilizantes Nitrogenados | 20 |
| 1.3.1 Ureia | 21 |
| 1.4 Dificuldades Associadas ao Uso e Aplicação de Fertilizantes | 23 |
| 1.5 Polímeros como Revestimento para Fertilizantes | 24 |
| 1.5.2 Metilcelulose como Revestimento de Fertilizantes | 27 |
| 2 OBJETIVOS | 29 |
| 3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL..... | 30 |
| 3.1 Reagentes e Materiais | 30 |
| 3.2 Preparo das Soluções de Metilcelulose | 30 |
| 3.3 Procedimentos para Revestimento do Fertilizante Nitrogenado | 31 |
| 3.3.1 Procedimento de Revestimento por Filtração a Vácuo | 31 |
| 3.3.2 Procedimento de Revestimento Utilizando Aerógrafo com Mini Compressor | 31 |
| 3.3.3 Procedimento de Revestimento Utilizando Pulverizador de Ar com Botão | 32 |
| 3.3.4 Procedimento de Revestimento por Filtração com Papel de Filtro..... | 32 |
| 3.3.5 Procedimento de Revestimento com Peneira de Plástico | 33 |
| 3.3.6 Procedimento de Revestimento com Borrifador de Plástico | 33 |
| 3.3.7 Revestimento por Filtração Gravitacional em Placa Filtrante de | |

| | |
|--|-----------|
| Plástico | 33 |
| 3.4 Teste de Solubilidade da Ureia | 34 |
| 3.5 Caracterização da Ureia Revestida com a Metilcelulose | 34 |
| 3.5.1 Espectroscopia de Infravermelhos com Transformada de Fourier (FTIR) | 34 |
| 3.5.2 Análise Termogravimétrica (TGA) | 35 |
| 3.5.3 Análise Elementar (CHN) | 35 |
| 3.6. Planejamento de Experimentos por Matriz Doehlert | 35 |
| 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO | 37 |
| 4.1 Teste de Solubilidade..... | 37 |
| 4.2 Técnicas de Revestimento Polimérico | 38 |
| 4.2.1. Procedimento de Revestimento por Filtração a Vácuo – Técnica de Imersão..... | 39 |
| 4.2.2. Procedimento de Revestimento com Peneira de Plástico – Técnica de Imersão | 44 |
| 4.2.3 Procedimento de Revestimento por Filtração com Papel de Filtro – Técnica de Imersão | 46 |
| 4.2.4. Revestimento por Filtração Gravitacional em Placa Filtrante de Plástico- Técnica de Imersão..... | 47 |
| 4.2.5. Procedimento de Revestimento Utilizando Pulverizador de Ar com Botão- Técnica de Pulverização | 49 |
| 4.2.6. Procedimento de Revestimento Utilizando Aerógrafo com Mini Compressor-Técnica de Pulverização | 50 |
| 4.3 Caracterizações dos fertilizantes revestidos pela técnica da placa filtrante de plástico | 51 |
| 4.3.1 Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)..... | 51 |
| 4.3.2 Análise Elementar..... | 56 |
| 4.3.3 Análise Termogravimétrica e Termogravimetria Derivada (TGA/DTG) | 59 |
| 4.4 Planejamento de Experimentos por Matriz Doehlert | 63 |
| 5 CONCLUSÕES..... | 68 |

| | |
|---|-----------|
| 6 Estudos posteriores | 69 |
| 7 PRODUÇÕES A PARTIR DESTA TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO..... | 70 |
| 8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 71 |

1 INTRODUÇÃO

1.1 Revolução Verde

Entre meados dos anos 1950, o mundo estava passando por grandes modernizações e transformações pós-guerra, tanto no sentido social como econômico. A demanda crescente por alimentos fez com que países desenvolvidos realizassem grandes investimentos de capital para a modernização do setor agrícola. Esta modernização também alcançou países subdesenvolvidos, iniciando-se no México e chegando ao Brasil, que até então estava estruturado em tecnologias rudimentares que limitavam a produção agrícola e, assim, impossibilitavam a produção em grande escala.^{1,2} E não por acaso, pois a cultura agrícola voltada para a produção de alimentos era baseada na policultura de pequenos agricultores, que a utilizavam, na maior parte, como meio de subsistência e não como um polo industrial estruturado na venda expansiva. Com nova divisão internacional de trabalho, o Brasil teve como responsabilidade a produção de alimentos, transformando-se em um agroexportador, substanciado com a premissa de que esta mudança seria um dos caminhos para erradicar a fome mundial. Sendo assim, o Brasil entra no que se denomina como a Revolução Verde.^{1,2,3}

A Revolução Verde no Brasil, consistiu no processo de modernização agrícola que alterou profundamente o cenário do campo e as relações do trabalho rural. Da policultura de subsistência de pequenos agricultores, transformou-se em uma monocultura expansiva que visava exclusivamente a produção de grãos como a soja e o milho, para fornecer base para a indústria alimentícia mundial.^{4,5} Estruturada na expectativa de que o aumento na produtividade de alimentos seria capaz de erradicar a fome, a Revolução Verde implementou um novo modelo tecnológico de produção agrícola, em que se baseou no uso intensivo de máquinas agrícolas, sementes geneticamente modificadas e principalmente insumos químicos como agrotóxicos e fertilizantes.^{1,3}

1.1.1 Importância dos Fertilizantes

Dentre as tecnologias de melhoramento implementadas pela revolução verde, os fertilizantes apresentam papel principal no momento atual, em que a busca pelo

aumento da produção agrícola devido a crescente falta de acesso a alimentação adequada colide com o crescente desmatamento das florestas e matas ciliares. Diante deste cenário, o uso de fertilizantes de forma eficiente é fundamental, pois promovem o aumento de produtividade agrícola, ao passo que também diminuem a necessidade de desmatamento em novos hectares de florestas e matas nativas.^{5,6} De acordo com dados do Fundo de Emergência Internacional das Nações Unidas para a Infância (UNICEF),

*“no ano de 2020, no geral, mais de 2,3 bilhões de pessoas (ou 30% da população global) não tinham acesso a alimentação adequada durante todo o ano: esse indicador – conhecido como prevalência de insegurança alimentar moderada ou grave – saltou em um ano tanto quanto nos cinco anos anteriores combinados”.*⁶

e de acordo com o Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE) “Até 2020, temos desmatados no Bioma Amazônia 729.781,76 km², e na Amazônia Legal 813.063,44 km²”. Durante a Conferência das Nações Unidas sobre o Meio Ambiente e o Desenvolvimento (ECO 92) também foi alertado que

*“a capacidade do mundo de alimentar a crescente população é incerta... a agricultura tem que atender o desafio, aumentando principalmente a produção de alimentos nas terras já em uso, e evitando a utilização de terras que são somente marginalmente adequadas para o cultivo”.*⁶

Logo, diante das necessidades estabelecidas, o uso de fertilizantes é essencial na busca pelas melhores práticas de adubação, melhoria da viabilidade de terras já em uso e fornecimento das quantidades adequadas de nutrientes às plantações. Assim, a utilização de fertilizantes pode garantir aumento da produtividade e melhoria na qualidade e produção dos alimentos, sem implicar em aumento no desmatamento, tornando-os uma ferramenta indispensável na luta contra a fome e o desmatamento.⁶

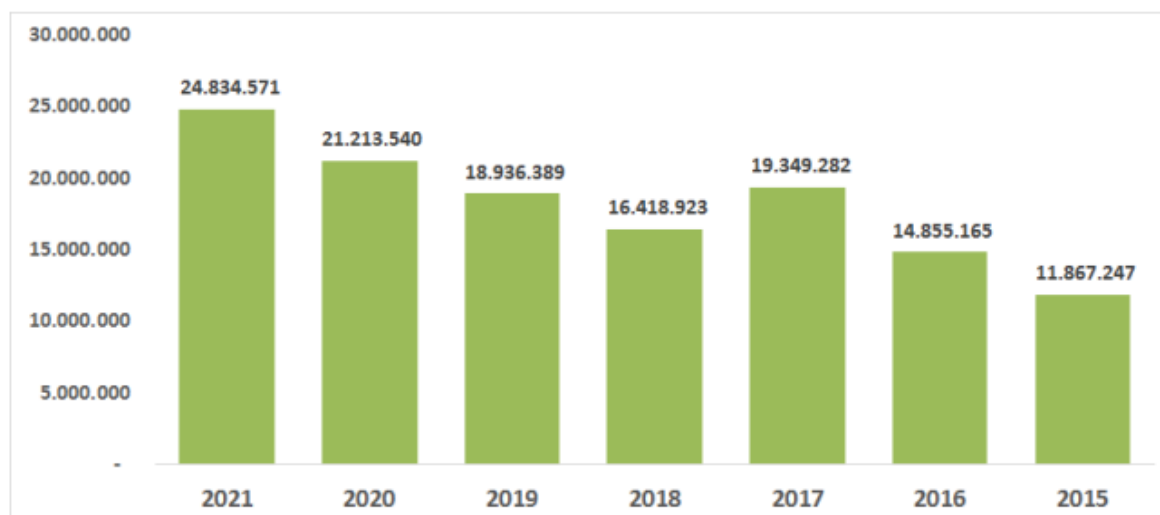
1.1.2 Fertilizantes no Brasil

Os fertilizantes constituem o insumo agrícola mais relevante na economia nacional. De acordo com dados do boletim logístico da Companhia Nacional de Abastecimento (Conab), nos primeiros cinco meses de 2021 houve o maior volume de importação de fertilizantes desde o ano de 2011, com um total de mais de 13 milhões de toneladas.⁷ Cidades dos estados de Mato Grosso, Paraná, Rio Grande do Sul e Goiás aparecem como as principais responsáveis por este aumento, consumindo mais de 65% do volume total de fertilizantes utilizados no Brasil e foram responsáveis por

importar 8,8 milhões de toneladas.⁷

O grande potencial apresentado pelo agronegócio brasileiro tem permitido o aumento sucessivo na importação de fertilizantes. A cada safra os volumes importados aumentam, reforçando a dependência de mercado internacional já que o país importa mais de 85% de suas necessidades. Para o ano de 2021, o levantamento entre os meses de Janeiro a Agosto, conforme apresentado na Figura 1, mostraram que a importação dos fertilizantes mantiveram tendência recorde, apresentando o valor de mais de 24 milhões de toneladas de fertilizantes importados, contra os aproximadamente 21 milhões do ano de 2020 e os 11 milhões de toneladas do ano de 2015.⁸

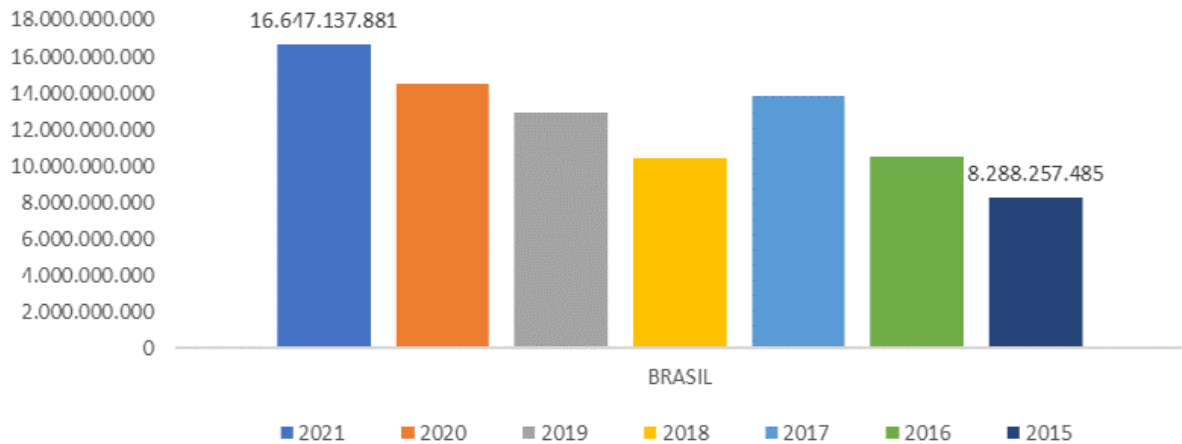
Figura 1 - A importação dos fertilizantes entre Janeiro e Agosto para os anos de 2015/2021.



Fonte: Boletim Logístico CONAB – Janeiro / Agosto 2021.⁸

Ainda de acordo com dados do boletim Conab, somente para o mês de julho de 2021, valores recordes de importação foram atingidos, aumentando de cerca de 8 milhões de toneladas em julho de 2015 para 16 milhões de toneladas para julho de 2021,⁹ conforme dados apresentados na Figura 2.

Figura 2 - Dados de importação nacional de fertilizantes (em kg) para o mês de julho segundo a Conab, no período de 2015/2021.



Fonte: Boletim Logístico CONAB – JULHO/2021.⁹

Os dados apresentados pela Siacsp/ANDA (Sindicato da Indústria de Adubos e Corretivos Agrícolas/Associação para Difusão de Adubos), apresentados na Figura 3, mostram que ao passo que a dependência brasileira por fertilizantes estrangeiros aumentou com os anos, a produção nacional, registrou volume recorde negativo, sendo o menor volume desde os anos 2000.¹⁰

Figura 3 - Volumes de entregas, produção e importação de fertilizantes por ano no Brasil.



Fonte: Siacsp/ANDA. Elaboração StoneX.¹⁰

Este recorde negativo e, conseqüente, aumento da dependência brasileira da importação de fertilizantes são, em parte, explicado pelos recentes desestímulos nacionais para a produção interna de fertilizantes.

Grandes estatais, como a Petrobrás, que eram responsáveis pela produção de

quantidades significativas de insumos encerraram suas atividades.¹⁰ Como foi o caso da planta em Araucária (PR), que era responsável pela produção de amônia e ureia. No ano de 2019 outras duas plantas produtoras de ureia (em Laranjeiras e Camaçari) haviam encerrados seus serviços temporariamente, até o começo de 2020, em que foram arrematadas pela indústria Unigel. Somadas, estas plantas possuem capacidade de produção de 1,15 milhão de toneladas de ureia por ano e 925 mil toneladas de amônia, porém a produção foi reestabelecida apenas entre abril e março de 2021.¹⁰

De acordo com dados apresentados pela ANDA, as baixas das três principais plantas produtoras geraram uma redução de 643 mil toneladas produzidas em 2018 para apenas 4 mil toneladas no ano de 2020.¹⁰ Estas reduções na produção interna de fertilizantes ficam mais evidentes na Tabela 1, que compara a produção brasileira por tipos de fertilizantes.

Tabela 1 - Produção Brasileira de Fertilizante (por mil toneladas).

| | 2018 | 2019 | 2020 | Variação 2020 x 2019 | Variação 2020 x 2018 |
|---------------------|--------------|--------------|--------------|---------------------------------|---------------------------------|
| SAM | 191 | 120 | 125 | 4% | -35% |
| Ureia | 643 | 271 | 4 | -99 | -99 |
| NAM | 263 | 195 | 179 | -8% | -32% |
| MAP | 1.221 | 898 | 1.100 | 22% | -10% |
| SSP | 4.280 | 4.261 | 3.746 | -12% | -12% |
| TSP | 920 | 751 | 648 | -14% | -30% |
| Termofosfato | 147 | 137 | 88 | -36% | -40% |
| KCL | 344 | 412 | 431 | 5% | 25% |
| Outros | 159 | 168 | 86 | -49% | -46% |
| Total | 8.169 | 7.213 | 6.407 | -11% | -22% |

NAM :nitrato de Amônia MAP: Fosfato Monoamônico SSP:Super Fosfato TSP: Superfosfato Triplo: KCL:Cloreto de potássio

Fonte: Siacsp/ANDA. Elaboração StoneX.¹⁰

Cabe ressaltar que, embora a produção de fertilizantes esteja em decadência, os adubos fosfatados apresentaram os melhores números de produção interna, figurando os principais a serem fabricados pela indústria brasileira de fertilizantes. Conforme observado na Tabela 1, que demonstra a produção interna, o superfosfato simples (SSP) registrou um valor anual de 3,746 milhões toneladas contra as 4 mil toneladas produzidos de ureia. O MAP (fosfato monoamônico), é o segundo mais produzido com 1,100 milhão de toneladas para o ano de 2020, sendo o complexo de plantas da Mosaic em Minas Gerais o principal polo produtor de fósforo no país.¹⁰

1.2 Tipos de Fertilizantes

De acordo com a Embrapa, fertilizantes podem ser definidos como todas as substâncias minerais ou orgânicas, naturais ou sintéticas, que fornecem um ou mais nutrientes para as plantas. Os fertilizantes são divididos em três classes principais: Fertilizantes Minerais, Orgânicos e Organominerais.

1.2.1 Fertilizantes minerais

São compostos por substâncias de origem mineral, produzidas pela exploração de depósitos naturais de diferentes rochas que podem ser constituídas por compostos inorgânicos ou orgânicos. Os compostos orgânicos dos fertilizantes minerais podem ser sintéticos ou artificiais. Tais fertilizantes apresentam em sua composição os nutrientes primários Nitrogênio (N), Fósforo (P) e Potássio (K), sendo que a concentração de cada nutriente nos fertilizantes pode variar entre mais ou menos concentradas, e assim, atendem às diferentes necessidades nutricionais do solo e das plantas.^{11,12} Estas necessidades nutricionais específicas podem ser exemplificadas pelo caso das plantas que produzem folhas (vegetais folhosos, arbustos, gramados), que requerem essencialmente maiores quantidades de nitrogênio e, assim, a utilização de um fertilizante com maior concentração deste nutriente. Por outro lado, as plantas com flores e frutos, sementes de hortaliças tendem a necessitar mais do nutriente fósforo e, no caso dos arbustos floridos e árvores frutíferas, apresentam uma necessidade maior de potássio.¹¹ Os fertilizantes minerais são subdivididos em três classes:

- 1) Fertilizantes simples: são constituídos de apenas um composto químico, podendo conter um ou mais nutrientes vegetais. (Os nutrientes vegetais podem ser macro ou micronutrientes)
- 2) Fertilizantes mistos ou misturas de fertilizantes: são o resultado da mistura de dois ou mais fertilizantes simples;
- 3) Fertilizantes complexos: tratam-se da mistura entre fertilizantes provenientes de um processo tecnológico em que se formam dois ou mais compostos químicos. As principais matérias primas utilizadas são (amônia – NH_3 , ácido sulfúrico – H_2SO_4 , ácido fosfórico – H_3PO_4), as quais dão origem a compostos químicos como sulfato de amônio – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, fosfato

monoamônico (MAP) – $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, fosfato diamônico (DAP) – $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, etc.¹¹

1.2.2 Fertilizantes orgânicos

Os fertilizantes orgânicos são definidos como todos os produtos de origem natural, podendo ser vegetal ou animal que, adicionados ao solo, têm como objetivo fundamental produzir húmus e contribuir, desta forma, para manter ou elevar, o equilíbrio húmico dos solos cultivados.¹² Os resíduos de origem vegetal geralmente são oriundos da compostagem de plantas, algas, etc. Já os de origem animal vem de resíduos industriais como húmus de minhoca, esterco e farinha de ossos.¹¹

Os fertilizantes orgânicos podem ser divididos em três principais categorias: os fertilizantes considerados do tipo orgânico simples são constituídos de um ou mais nutrientes, podendo estes serem de origem animal ou vegetal; os fertilizantes organominerais são elaborados por uma combinação de fertilizantes minerais e orgânicos; por fim, os fertilizantes compostos são produzidos a partir de um processo bioquímico, natural ou controlado, pela mistura de resíduos de origem vegetal ou animal.¹²

A eficácia da aplicação dos fertilizantes orgânicos pode ser melhorada quando determinados fatores são considerados, como: a qualidade e quantidade de aplicações; épocas e condições de utilização; métodos de aplicação; adequabilidade aos sistemas agrícolas predominantes na região; e custo relativo de sua utilização.¹²

1.2.3 Fertilizantes organo-minerais

São os fertilizantes resultantes da mistura de fertilizantes orgânicos e minerais. O objetivo dessas misturas é enriquecer os materiais orgânicos de nutrientes vegetais. Porém, sua aplicabilidade tem sido restrita, uma vez que só se consegue produzir essas misturas com concentrações relativamente baixas, tanto do componente orgânico como do mineral.¹¹

1.3 Fertilizantes Nitrogenados

Uma classe especial de fertilizantes mineral empregada neste trabalho é a dos

fertilizantes nitrogenados. Nestes, o principal componente são moléculas que contêm nitrogênio. O nitrogênio figura entre os nutrientes limitantes à elevação dos índices de produtividade em cultivos agrícolas, uma vez que é o mais requerido e extraído pelas plantas cultivadas. Na planta, o nitrogênio possui as mais variadas funções, participando como componente desde das vitaminas até as moléculas de clorofila.^{11,14}

Dentre os macronutrientes utilizados para manejo de solo em vários cultivos, o nitrogênio acentua-se, sendo o mais requerido e mais aplicado em maior quantidade na forma de diferentes compostos fertilizantes.¹⁴ Porém, os fertilizantes nitrogenados apresentam mais de 40% de perda quando aplicados ao solo, e além da perda, tem-se um alto valor de custo, visto que grande parte do consumo nacional é através de importação. Dentre as formas conhecidas para diminuir a perda dos fertilizantes nitrogenados, está a utilização de inibidores de urease que, através de sua incorporação proporcionam menores perdas com relação a ureia pura e outros fertilizantes nitrogenados revestidos com aditivos correlacionados. No Brasil, de acordo com Cantarella (2007), os fertilizantes nitrogenados mais comuns e utilizados são sulfato de amônio, nitrato de amônio e, principalmente, a ureia.¹³

1.3.1 Ureia

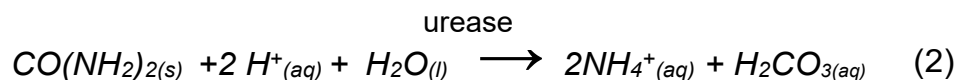
No território brasileiro, dentre os fertilizantes nitrogenados, o mais utilizado nas áreas sob cultivo tem sido a ureia. De acordo com a Lei nº 6894 de 16/12/1980 a ureia ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$) é classificada como fonte mineral mononutriente simples.¹⁵ A ureia é empregada na forma de um fertilizante sólido granulado com concentração aproximada de nitrogênio entre 43 e 46%, na forma amídica. Esta elevada concentração de nitrogênio configura uma das vantagens de sua utilização. Além disso, a ureia também possui menor custo de fabricação, transporte, armazenagem, aplicação, alta solubilidade, baixa corrosividade e facilidade de mistura quando comparado com outras fontes. Em contrapartida, ela apresenta alta higroscopicidade e maior susceptibilidade à volatilização. A partir da amônia é possível sintetizar a ureia, conforme apresentado na Equação 1, em que é obtida a partir da reação da NH_3 com o principal subproduto da sua elaboração, o CO_2 com a vantagem de reduzir seu custo de produção, além de não envolver reações com ácidos, que requerem materiais e equipamentos especiais.^{13, 15,16} Durante seu processo de formação a ureia passa por quatro processos: síntese, purificação, concentração e, por fim, granulação,

apresentando como resultado final uma ureia sólida granular.¹⁵

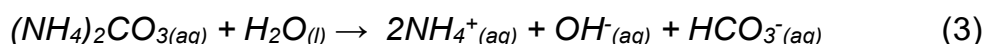


No entanto, também é a que apresenta maiores possibilidade de perdas, principalmente pela volatilização de NH_3 , diminuindo a eficiência do fornecimento de N para as plantas quando utilizado este fertilizante.¹³

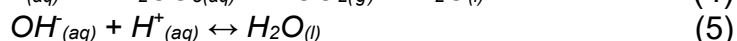
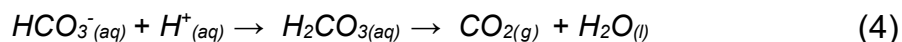
A ureia quando aplicada no solo sofre uma reação química denominada hidrólise enzimática, em que através da água, a enzima realiza uma quebra na molécula, transformando-a em outras menores. Esta reação, quando se processa em solos com pH menor que 6,3, forma amônio e ácido carbônico, conforme apresentado na Equação 2.¹⁷



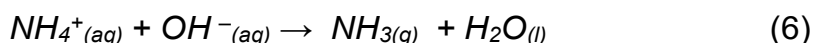
Devido às transformações subsequentes que ocorrem, altas perdas por volatilização e lixiviação do N podem ocorrer. O produto formado na Equação 2, o bicarbonato de amônio, apresenta-se como instável e devido a isso, dissocia-se originando os íons amônio, bicarbonato e hidroxila, conforme apresentado na Equação 3.¹⁷



Os produtos da Equação 3 (o íon hidroxila e o íon bicarbonato), reagem com os íons hidrogênio, gerando elevação do pH do solo ao redor dos grânulos do fertilizante, conforme é demonstrado nas Equações 4 e 5 (esta última para o equilíbrio de associação da molécula de água).¹⁷



O amônio da Equação 3 se converte em amônia e, posteriormente, é perdido para a atmosfera, como representado na Equação 6.¹⁷



A ureia, sendo a fonte de nitrogênio mais utilizada na agricultura brasileira, é de suma importância investir em estratégias para minimizar as perdas do nutriente,

e assim aumentar a eficiência dos nutrientes aplicados. Uma forma eficaz de melhorar a utilização de fertilizantes é através da utilização de revestimentos poliméricos para controlar a taxa de liberação dos nutrientes, bem como para minimizar perdas para o solo. Neste trabalho, a metilcelulose (MC), um derivado eterificado da celulose, será utilizada para revestir este fertilizante nitrogenado.

1.4 Dificuldades Associadas ao Uso e Aplicação de Fertilizantes

Posto que, os fertilizantes são necessários na agricultura por proporcionarem aumento da produtividade das culturas e manutenção da fertilidade dos solos, devido ao conseqüente alto investimento em qualquer cultura, torna-se importante e necessário utilizá-los com máxima eficiência, pois problemas associados a absorção de nutrientes, perdas e a insuficiência nutricional do solo, são observados mesmo após a aplicação dos fertilizantes.¹¹

Como citado no item 1.3.1, a ureia é um exemplo desta perda de eficiência na aplicação, em que devido ao processo de volatilização de NH_3 , a quantidade de N perdido após a sua aplicação sobre a superfície do solo pode atingir valores extremos de até 78 % do N aplicado.¹⁸ Dentre as mais comuns possibilidades de perdas de nutrientes no solo estão a Erosão, Lixiviação, Volatilização e Fixação.^{11,12}

O processo de erosão é um fenômeno de procedência natural, em que ocorre o desgaste do material terroso ou rochoso da superfície terrestre.¹² O desgaste do solo é provocado por agentes externos como chuva, vento e sol. Entretanto, o mal uso do solo pela atividade humana pode ser um intensificador, pois a destruição da vegetação natural remove a proteção do solo e resulta em maior desgaste da superfície. A estimativa para o território brasileiro, é que a perda por erosão laminar (água que corre sobre a superfície do solo), um dos tipos conhecidos de erosão, esteja em cerca de 500 milhões de toneladas de terra anualmente.^{11,12}

A lixiviação é o fenômeno em que ocorre a perda de nutrientes pelo arraste de materiais minerais solúveis pelo escoamento das águas superficiais.¹² A movimentação ocorre através do escoamento da água causando, posteriormente, erosão, ou através da infiltração da água no solo, atingindo os lençóis freáticos. A lixiviação é intensificada em regiões com solos desmatados, em que não há cobertura vegetal e com altos índices de chuvas.¹²

No caso da volatilização, de forma geral, estas perdas correspondem às perdas

de fertilizantes pela formação de compostos gasosos, que podem ocorrer no solo em diversas situações. Como discutido no item 1.3 estas perdas são mais frequentes com fertilizantes nitrogenados que perdem N na forma de NH_3 , que é volátil (conforme reação apresentada na Equação 6). Em solo alcalino as reações se deslocam no sentido de produzir NH_3 , já em meio ácido, deslocam-se no sentido de produzir NH_4^+ , não volátil. A fim de evitar que o desprendimento de NH_3 ocorra, é necessário utilizar-se solos ácidos e revestimentos poliméricos, pois o NH_3 é transformado em NH_4^+ , que não é volátil.¹¹

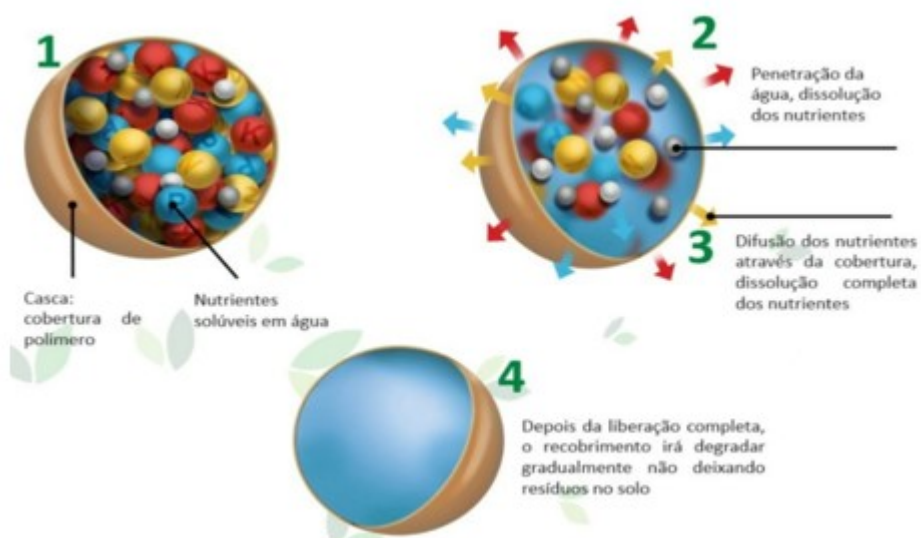
Finalmente, a fixação é um fenômeno em que ocorre a passagem de formas solúveis de nutrientes para formas insolúveis, isto é, não disponíveis para as plantas. Tendem a ocorrer com maior frequência com o nutriente fósforo, que formam os fosfatos de alumínio e fosfato de ferro, sendo estes altamente insolúveis.¹¹ Outra forma de perda, é pela adsorção de cálcio em solos cálcarios.¹² A estimativa para absorção de fósforo solúvel, que pode ser aproveitada quando aplicado ao solo, é de apenas 5% a 20 %. A fim de melhorar a absorção de fósforo no solo, e impedir a formação de fosfatos de ferro e alumínio, utiliza-se o processo de calagem - um processo simples e de baixo custo, em que deixa insolúvel o alumínio e o ferro diminuindo sua ação fixadora sobre o fósforo.^{11, 12}

Posto os problemas e perdas que os fertilizantes naturalmente enfrentam no processo de adubação do solo, se faz necessário o uso de tecnologias que ajudem a reduzir as perdas e aumente a eficiência durante a aplicação. O revestimento de fertilizantes por polímeros é um exemplo de aperfeiçoamento, em que o revestimento altera a taxa de liberação do nutriente para o solo, e assim preservam-se os fertilizantes de processos de degradação e de alguns dos processos de perdas citados.¹⁹

1.5 Polímeros como Revestimento para Fertilizantes

O intuito da aplicação de polímeros em fertilizantes é a formação de uma camada protetora contra os agentes naturais que causam a degradação e a consequente perda de nutrientes antes destes serem absorvidos pelo solo, como citados no item 1.4. A camada aplicada, de início forma uma camada protetora no grânulo e, gradualmente, vai permitindo a liberação dos nutrientes ao meio, como representado na Figura 4.²⁰

Figura 4 - Processo de formação da camada polimérica de revestimento

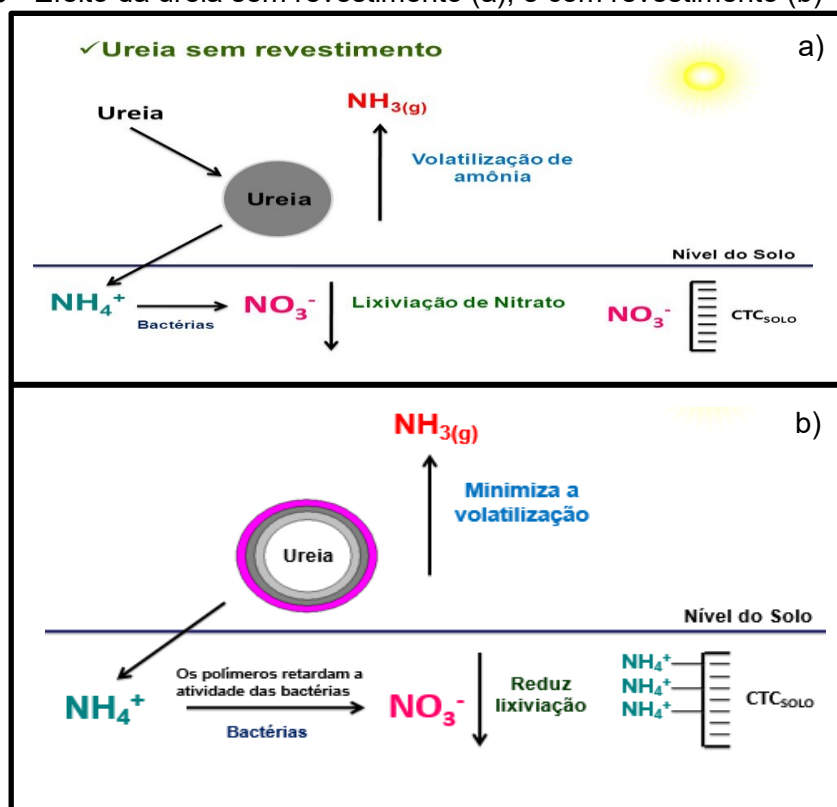


Fonte: Halifa: Pioneering the future (CoteN™ Mix fertilizante de liberação controlada para a cultura do Milho).²⁰

A tecnologia de revestimento permite que a liberação controlada seja possível, visto que o polímero cria uma barreira entre os nutrientes solúveis em água presentes no fertilizante e o meio externo impedindo sua imediata dissolução quando das primeiras chuvas ou irrigações quando aplicados no solo.²¹

Um exemplo de aplicação de fertilizante sem revestimento é representado na Figura 5.a). A liberação controlada de fertilizantes revestidos com polímeros ocorre de forma gradual podendo variar de acordo com fatores como o polímero e suas características, assim como fatores do solo, como temperatura, tipo de solo, pH, umidade e atividade microbiana. Os fertilizantes revestidos, quando aplicados ao solo, a umidade penetra gradualmente pelo revestimento ocorrendo a dissolução dos nutrientes, sendo estes liberados de forma controlada atendendo as necessidades da cultura aplicada (Figura 5.b).²¹ Ao final da liberação, em casos de polímeros biodegradáveis como a metilcelulose, ocorre gradualmente a degradação no solo, sem deixar resíduos, causar deterioração ou dano ecológico no solo.²¹

Figura 5 - Efeito da ureia sem revestimento (a); e com revestimento (b)



Fonte: <https://slidetodoc.com/universidade-estadual-paulista-jlio-de-mesquita-filho-cmpus-3/21>

As técnicas tradicionais utilizadas para o revestimento de fertilizantes, baseiam-se em aplicar o material polimérico na superfície dos grânulos fertilizantes, podendo ser feita em uma ou mais camadas de recobrimento.²⁰ Entretanto, outras técnicas também podem ser aplicadas de forma efetiva para realizar o revestimento dos grânulos dos fertilizantes .

Dentre elas estão os revestimentos por polvilhamento, revestimentos por reação, revestimentos por pulverização e revestimentos por imersão:²⁰

1. **Polvilhamento:** o processo de polvilhamento baseia-se em umedecer os grânulos, para em seguida, polvilhar o polímero em pó sobre a superfície. Ao final desta etapa o polímero é reticulado com o material adequado na superfície do grânulo, e por último é retirado sua umidade até estar seco;²⁰
2. **Reação:** consiste em depositar os monômeros na superfície dos grânulos fertilizantes para formação in situ do polímero ou reação com o fertilizante.
3. **Imersão:** Nesta técnica o revestimento dos grânulos ocorrerá através da submersão do grânulo na solução polimérica desejada para o revestimento. Uma vez submerso na solução polimérica os grânulos revestidos são

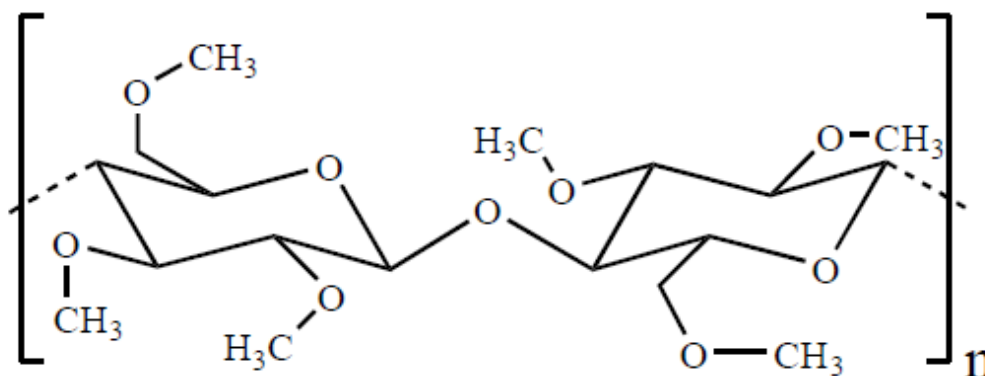
peneirados e secos em temperatura ambiente ou por aquecimento específico, visando remover os solventes;²⁰

4. **Pulverização:** A técnica de pulverização consiste na pulverização/atomização da solução polimérica nos grânulos e, posteriormente, a secagem por aquecimento.²⁰ Dentre os processos mais comuns de pulverização estão o tambor rotativo, em que a solução polimérica é pulverizada nos grânulos que estarão em rotação dentro do tambor, e no leito de jorro, em que o recobrimento das partículas é realizado através da movimentação das partículas por uma corrente de gás ascendente, onde a camada de recobrimento é pulverizada por um bico atomizador.²²

1.5.2 Metilcelulose como Revestimento de Fertilizantes

Neste trabalho, a metilcelulose (MC) - um derivado eterificado da celulose -, será utilizada para revestir um fertilizante de nitrogênio. Este derivado da celulose é solúvel em água e outros solventes polares, tais como álcoois de cadeia curta, dependendo do grau de substituição (DS) que pode reduzir o custo de produção do revestimento e tornar o processo ambientalmente favorável. Além disso, a MC tem excelentes capacidades de formação de gel e filme, sendo um material interessante para revestimento de espécies para processo de liberação controlada. A estrutura da metilcelulose com grau de substituição (G.S.) igual a 3 é representada na Figura 6.

Figura 6 – Estrutura química da metilcelulose.



Fonte: o autor

Souza (2018) utilizou a metilcelulose no revestimento de fertilizantes

nitrogenados com resultados significativos na incorporação destes ao fertilizante. Estes resultados foram identificados pelo aumento da carga orgânica do material, com a sua incorporação comprovada por Análises Termogravimétricas. Porém, uma dificuldade encontrada na utilização da MC como revestimento na forma de solução polimérica é que seu solvente (a água) também é capaz de dissolver alguns fertilizantes, como a ureia.

Esta dificuldade pode ser contornada pela dissolução da MC em proporções água/álcool que diminuiriam a solubilização do fertilizante. Sofyane et. al. (2018) e Lancini et. al. (2018), e Fennema et. al. (1993) e Donhowe et. al. (1993) estudaram a formação de filmes de MC a partir de soluções de MC/álcool e obtiveram resultados melhores também no que se refere ao aumento da cristalinidade e taxa de permeação de vapor de água dos materiais assim produzidos.^{24, 25} Desta forma, uma das estratégias empregadas neste trabalho será avaliar a formação de revestimento pela dissolução da MC em água/álcool.

2 OBJETIVOS

O objetivo principal deste trabalho foi desenvolver um método de aplicação da metilcelulose na formação de um revestimento adequado para o fertilizante nitrogenado ureia. A fim de alcançar este objetivo principal, são objetivos específicos deste trabalho:

- Avaliar a solubilidade da uréia em água e em soluções água/álcool;
- Investigar a utilização de diferentes concentrações de MC no revestimento da ureia;
- Encontrar a concentração adequada para as soluções poliméricas MC/água-etanol que mantenha a solubilidade efetiva do polímero e permita a realização o revestimento do fertilizante;
- Investigar o estudo e aplicação de diferentes técnicas de revestimento polimérico;
- Caracterizar os materiais por Espectroscopia de Absorção na região do Infravermelho, Análise Elementar e Análise Termogravimétrica;
- Otimizar o método de revestimento com melhor potencial de aplicação através do planejamento de experimentos por Matriz Doehlert

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 Reagentes e Materiais

O fertilizante de ureia foi gentilmente fornecido pela Adubos Paranaíba LTDA (Uberlândia, Brasil), sob a forma de esferas, e com diâmetros numa faixa de 3-5 mm. MC foi adquirido da Sigma-Aldrich (Sant Loius, EUA), com grau de substituição (G.S.) na faixa de 1,5 a 1,9. O etanol e o isopropanol foram adquiridos pela Synth (Diadema, Brasil). Foram preparadas soluções aquosas com água ultra pura (ASTM tipo I, resistividade $\geq 18 \text{ M}\Omega \text{ cm}$) produzidas por um sistema Megapurity® (Billerica, EUA).

3.2 Preparo das Soluções de Metilcelulose

Foram preparadas soluções de Metilcelulose (MC) utilizando uma mistura água/etanol e mistura água/isopropanol como solventes, nas proporções de 25/75 e 50/50 % (m/v), e nas seguintes concentrações: 0,75%; 1,81%; 2%; 2,87%; 3%; 3,93%; 4,99% m/m. Para tanto, foram pesadas as massas de MC correspondentes conforme apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2 - Massas de MC utilizadas no preparo de 50 mL das soluções de MC.

| Concentração de MC% m/m | Massa de Metilcelulose (g) |
|-------------------------|----------------------------|
| 0,75% | 0,375 |
| 1,81% | 0,905 |
| 2%* | 1,000 |
| 2,87% | 1,435 |
| 3%* | 1,500 |
| 3,93% | 1,965 |
| 4,99% | 2,495 |

* Para estas soluções, foram utilizados volumes que garantissem uma adição de MC de 0,3; 0,5; 0,7; 1,0 g ao fertilizante.

Fonte: Dados da pesquisa

Para 50 mL de uma solução 50/50 % (v/v) H₂O/Etanol, inicialmente aqueceu-se

25 mL de álcool etílico puro até a temperatura de 60 °C com intuito de facilitar o processo de mistura, e assim melhorar a superfície de contato polímero/água. Em seguida adicionou-se a massa de Metilcelulose conforme a concentração desejada e a solução foi colocada sob agitação sem aquecimento durante cinco minutos. Passados os cinco minutos, com a solução em agitação, adicionou-se 25mL de água destilada gelada e a manteve-a em agitação durante duas horas para completa solubilização do polímero na solução alcóolica. Com o polímero solubilizado, a solução foi transferida para um refrigerador durante 24 horas de forma a garantir a formação do gel de MC. Procedimento semelhante foi adotado para as outras soluções preparadas utilizando as diferentes proporções água/etanol e água/isopropanol.

3.3 Procedimentos para Revestimento do Fertilizante Nitrogenado

3.3.1 Procedimento de Revestimento por Filtração a Vácuo

Utilizando-se um funil de Buchner com placa de porosidade 1 (100-160 μm), com dimensões de 65x65x10 mm, e as soluções de 0,75; 1,0 e 1,50 %m/m de MC em Etanol/H₂O (50/50 %v/v), foi realizado o revestimento de 10 g de ureia pura. O sistema de filtração à vacuo foi montado acoplado-se um kitassato de 400 mL a uma bomba de vácuo modelo 131 da Primatec (Itu, Brasil). O funil de Buchner com placa porosa n° 1 foi colocado no kitassato e, em seguida, com a bomba desligada, 50 mL da solução de MC foi adicionado. Posteriormente, os 10 g de ureia foram submersos na solução. Após toda a ureia submergir na solução, a bomba foi ligada e, assim, o excedente de solução foi drenado aos poucos pelos poros ficando apenas os fertilizantes revestidos. Em seguida, cada uma das esferas de ureia foram transferidas para uma placa de Petri pré-aquecida (a 95 °C) e imediatamente levadas para uma estufa a 100 °C, durante uma hora. O procedimento de revestimento foi realizado em triplicata.

3.3.2 Procedimento de Revestimento Utilizando Aerógrafo com Mini Compressor

Utilizando-se um aerógrafo com mini compressor, modelo COMP3, da Wimpel (São Paulo, Brasil) com bico de 0,4 mm e as soluções 0,75; 1,0 e 1,50 %m/m de MC

em Etanol/H₂O (50/50 %v/v), foi realizado o revestimento de 10 g de ureia pura. O revestimento consistiu em adicionar a solução ao compartimento da pistola do aerógrafo e, em seguida, com a pistola devidamente conectada à fonte de energia, aplicaram-se jatos consecutivos da solução polimérica à superfície dos grânulos de fertilizantes, que se encontravam espalhados em uma placa de petri de 60 x 10 mm. A aplicação ocorreu de forma contínua e visando a maior uniformidade de revestimento nos fertilizantes.

3.3.3 Procedimento de Revestimento Utilizando Pulverizador de Ar com Botão

Utilizando-se um Pulverizador de ar PVC com mangueira de 20 cm e saída de ar ¼" BPS, modelo PL 02, da marca Schweers (Blumenau, Brasil) e as soluções de 0,75; 1,0 e 1,50 %m/m de MC em Etanol/H₂O (50/50 %v/v), foi realizado o revestimento de 10 g de ureia pura. O revestimento consistiu em adicionar o volume de 50 mL da solução polimérica em um béquer de 50 mL e, em seguida, submergir a mangueira de 20 cm acoplada ao pulverizador de PVC ao béquer contendo a solução. Por tratar-se de um pulverizador a ar comprimido, o botão do pulverizador foi acionado antes da submersão da mangueira na solução, pois assim, quando o mesmo foi solto, a diferença de pressão fez com que a solução subisse, para posterior aplicação nos fertilizantes que se encontravam devidamente distribuídos em uma placa de Petri de dimensões 60x10 mm. A aplicação ocorreu de forma contínua e visando a maior uniformidade de revestimento nos fertilizantes.

3.3.4 Procedimento de Revestimento por Filtração com Papel de Filtro

Utilizando-se um papel de filtro de dimensões 60x60 cm e um funil de Buchner de porcelana com capacidade de 35 mL e 2 cm de diâmetro, foi realizado o revestimento de 10 g de ureia pura variando-se as soluções empregadas de 0,75; 1,0 e 1,50 %m/m de MC em Etanol/H₂O (50/50 %v/v). O revestimento consistiu em inicialmente dimensionar o papel de filtro, de forma que sua circunferência ficasse do tamanho do funil de Buchner, a fim de evitar que a solução vazasse pelas bordas do papel filtro. Em seguida, a massa de 10 g de ureia foi colocada sobre o papel de filtro e um sistema de filtração á vácuo foi montado. Com o vácuo já ligado foi adicionada a quantidade total da solução nos fertilizantes dentro do funil de Buchner.

3.3.5 Procedimento de Revestimento com Peneira de Plástico

Utilizando-se uma peneira de plástico de dimensões com diâmetro de 16 cm, e as soluções de 0,75; 1,0 e 1,50 %m/m de MC em Etanol/H₂O (50/50 %v/v), foi realizado o revestimento de 10 g de Ureia pura. O revestimento consistiu em colocar os 10 g de ureia dentro da peneira de plástico de forma que as mesmas ficassem o mais espalhadas possíveis, pois assim a eficiência do revestimento na circunferência total da esfera é maior. A solução com o polímero foi adicionada deixando os fertilizantes submersos, e com auxílio de uma espátula a solução em excesso foi aos poucos sendo drenada pelos poros da peneira, até ficar apenas os fertilizantes com a camada de revestimento. O tempo necessário para que toda a solução em excesso fosse drenada variou de acordo com a concentração da solução, sendo que a solução mais concentrada requereu mais tempo para que fosse totalmente drenada.

3.3.6 Procedimento de Revestimento com Borrifador de Plástico

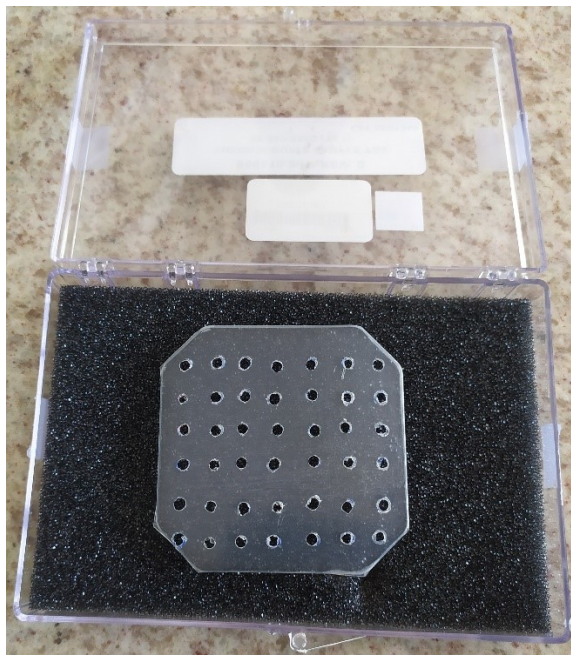
Utilizando-se um borrifador de plástico de 500 mL 6,5 x 24 cm e as soluções de 0,75 – 1,0 e 1,50 m/m de MC (50/50) ETOH – H₂O, foi realizado o revestimento de 10 gramas de Ureia pura. O revestimento consistiu em adicionar o volume de 50 mL da solução dentro do recipiente do borrifador e em seguida aplicá-lo nos fertilizantes que se encontravam espalhados em uma placa de petri de 60 x 10 mm. A aplicação ocorreu de forma contínua e visando a maior uniformidade de revestimento nos fertilizantes.

3.3.7 Revestimento por Filtração Gravitacional em Placa Filtrante de Plástico

A uma placa filtrante de plástico foi adicionado cerca de 0,5 g de ureia. A placa foi imersa nas soluções de revestimento 0,75; 1,0 e 1,50 %m/m de MC em Etanol/H₂O (50/50 %v/v), brevemente. Em seguida, a placa de plástico foi rotacionada em cerca de 45° para remoção rápida do excesso da solução de revestimento, mas retendo as esferas de ureia na placa. A placa de plástico utilizada tem dimensões de 7,3 cm² e cavidades de 3 mm de diâmetro (Figura 7). O excesso da solução revestida foi drenado por estas cavidades. Em seguida, cada uma das esferas de ureia foram transferidas para uma placa de Petri pré-aquecida (95 °C) e imediatamente levadas para um forno a 100 °C durante uma hora. O procedimento de revestimento foi

realizado em triplicata.

Figura 7 - Placa filtrante de plástico.



3.4 Teste de Solubilidade da Ureia

Neste trabalho foram realizados testes em diferentes concentrações de soluções alcólicas a fim de definir em qual solução ocorre a menor perda do fertilizante por solubilização. As soluções alcólicas trabalhadas foram preparadas a partir do isopropanol e álcool etílico puro. As concentrações água/álcool avaliadas foram: 25/75, 50/50 e 60/40, e o teste consistiu em acompanhar a porcentagem da perda de massa da ureia em função do tempo, por pesagem direta em balança analítica.

3.5 Caracterização da Ureia Revestida com a Metilcelulose

3.5.1 Espectroscopia de Infravermelhos com Transformada de Fourier (FTIR)

A técnica de FTIR foi realizada com intuito de identificar as bandas referentes a presença do polímero utilizado no revestimento e analisar os grupos funcionais presentes nos materiais precursores. Para tanto, as amostras foram analisadas em

um espectrômetro FTIR Cary 630 da Agilent, na faixa de número de onda de 4000 a 650 cm^{-1} , no LEMUP - Laboratório de Equipamentos Multiusuários do Pontal, obtidos com recursos da FINEP/2010 e 2013 (INFR13 01.13.0371.00).

3.5.2 Análise Termogravimétrica (TGA)

A fim de caracterizar o perfil de decomposição térmica e de se obter informações que indicassem a presença do polímero utilizado no revestimento, as amostras foram analisadas em um Analisador Térmico, modelo Discovery TGA 55, da TA Instruments, no LEMUP - Laboratório de Equipamentos Multiusuários do Pontal. Para tanto, cerca de 20 mg de cada amostra foi acondicionada em porta amostra aberto de platina e submetido a aquecimento de 25 até 600 $^{\circ}\text{C}$, sob taxa de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$, em atmosfera de nitrogênio em fluxo de 60 $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$.

3.5.3 Análise Elementar (CHN)

As quantificações dos teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio dos grânulos de ureiarevestidos e puro foram obtidos através de um Analisador elementar CHNSO Perkin Elmer© 2400, no Laboratório Multiusuários do Instituto de Química – UFU.

3.6. Planejamento de Experimentos por Matriz Doehlert

Após definido o procedimento de revestimento que apresentou os melhores resultados preliminares, foi empregado um planejamento por Matriz Doehlert para otimização do revestimento de fertilizante nitrogenado (ureia) com o polímero Metilcelulose em solução etanólica. Para tanto, as duas variáveis consideradas mais importantes foram a concentração de MC na solução etanólica e o número de repetições do revestimento. A Tabela 3 apresenta a Matriz Doehlert para as variáveis codificadas e seus respectivos valores experimentais.

Tabela 3 - Otimização experimental dos processos de revestimento utilizando a Matriz Doehlert e a MC (%m/m) como variável x_1 e o número de revestimentos como variável x_2 .

| Exp. | x_1 | x_2 | MC (%m/m) | Nº revestimentos |
|------|-------|--------|-----------|------------------|
| 1 | 0 | 0 | 2,87 | 2 |
| 2 | 1 | 0 | 4,99 | 2 |
| 3 | 0,5 | 0,866 | 3,93 | 3 |
| 4 | -1 | 0 | 0,75 | 2 |
| 5 | -0,5 | -0,866 | 1,81 | 1 |
| 6 | 0,5 | -0,866 | 3,93 | 1 |
| 7 | -0,5 | 0,866 | 1,81 | 3 |
| 8 | 0 | 0 | 2,87 | 2 |
| 9 | 0 | 0 | 2,87 | 2 |

Fonte: Dados da pesquisa

Cada planejamento é definido considerando o número de variáveis e os valores codificados (x_i) da matriz experimental. Para se chegar nos valores experimentais das concentrações de MC e do número de revestimentos foi utilizada a relação descrita na Equação 7.²⁶

$$x_i = \left(\frac{z_i - z_i^0}{\Delta z_i} \right) \beta_d \quad (7)$$

Em que o termo x_i é o valor codificado para o nível do fator i ; z_i é o seu experimental; Δz_i é a distância entre o valor experimental no ponto central e o experimental no nível superior ou inferior, β_d é o maior valor limite codificado na matriz para cada fator ($\beta_d = 0,866$ para a variável x_2 na Tabela Y, por exemplo) e z_i^0 é o valor experimental no ponto central.²⁶

Assim, cada valor de concentração e número de revestimentos testados experimentalmente foi determinado pela Equação 7 e os limites superiores e inferiores foram determinados previamente quanto às suas viabilidades experimentais. O experimento no ponto central foi realizado em triplicata (Exp. 1, 8 e 9) para verificar a repetibilidade do método.

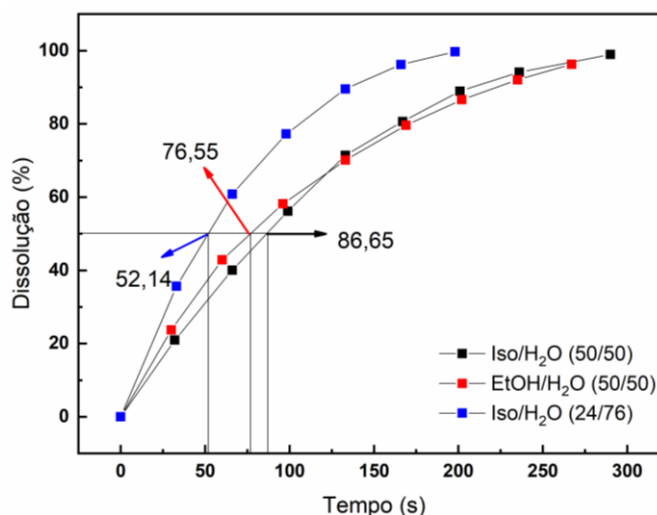
Foram utilizados como fatores de resposta para as otimizações os valores de temperaturas de degradação na taxa máxima de perda de massa (Tmax) extraídas das curvas TGA/DTG.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Teste de Solubilidade

Para os testes de solubilidade realizados para a ureia, foram utilizadas as soluções de isopropanol e álcool etílico, sendo suas escolhas justificadas, diante dos excelentes resultados obtidos na formação do gel. A formação do gel polimérico, interagiu melhor com as soluções de isopropanol e álcool etílico devido a boa interação das cadeias carbônicas com a metilcelulose, sendo esta boa interação explicada devido às interações dos grupos hidrofóbicos da metilcelulose com a cadeia carbônica dos álcoois em questão mediada pela ligações de hidrogênio. Esse balanço faz com que o gel formado tenha melhor consistência do que os preparados apenas em soluções aquosas. Os parâmetros utilizados para os testes de solubilidade foram através da porcentagem de dissolução da ureia em função do tempo nas concentrações 24/76 e 50/50 (isopropanol/ Água) e 50/50 (álcool etílico/Água) em que estabeleceu-se como ponto de referência, o tempo médio de 30 segundos do grânulo submerso na solução e 50% de dissolução do grânulo. O esperado para os teste de solubilidade, que são apresentados na Figura 8, eram que as soluções apresentassem variações no tempo para a dissolução, em especial as soluções de concentração 50/50 em comparação com a de 24/76, uma vez que a proporção de água na solução é um fator determinante para a dissolução da ureia.

Figura 8 - Porcentagem de dissolução da ureia em função do tempo para diferentes soluções alcólicas.



Fonte: Dados da pesquisa

Analisando-se a Figura 8, observa-se que os maiores tempos para a ureia atingir 50 % de dissolução foram para as soluções de concentração 50/50 (EtOH/H₂O e Iso/H₂O), conforme o esperado, visto que a proporção de água que interage com a ureia diminui da concentração 24/76 para estas e, assim, influencia no processo de dissolução da ureia.

Comparando apenas as soluções isopropílicas, o tempo de dissolução da ureia aumentou de 52,14 segundos para a concentração 24/76%, para 76,55 segundos para a concentração de 50/50%, evidenciando que entre as duas soluções a que acarretaria menor perda por segundo de ureia seria a 50/50 (Iso/H₂O). A mesma comparação se aplica para a solução de 50/50 EtOH/H₂O, em que apresenta valores superiores a solução isopropílica menos concentrada e aproximadamente 10 segundos a menos que a solução mais concentrada, indicando que a melhor solução para os revestimentos poliméricos é a solução de 50/50 (Iso/H₂O).

Contudo, durante o preparo das soluções poliméricas, a solução isopropílica se mostrou pouco efetiva para a solubilização da MC, não tendo a formação do gel, e assim não correspondendo com o necessário para que o trabalho pudesse ser continuado com esta solução.

4.2 Técnicas de Revestimento Polimérico

Neste trabalho foram preparados e avaliados diferentes técnicas para o emprego da metilcelulose como revestimento polimérico do fertilizante nitrogenado ureia. As técnicas escolhidas foram baseadas em dois tipos de revestimento polimérico: o revestimento por imersão e o revestimento por pulverização.

A fim de estabelecer parâmetros de avaliação para as técnicas investigadas, foram avaliados: a) a velocidade de revestimento; b) quantidade de perda; e c) fácil aquisição dos materiais. Para todas as técnicas utilizou-se soluções EtOH/H₂O (50/50 %m/v), e nas concentrações de MC iguais a 0,75%;1,00%; 1,25% ; 1, 50% 1,81%; 2%; 2,87%; 3%; 3,93%; 4,99% e 5% m/m. Os resultados obtidos para os parâmetros citados, o detalhamento e as vantagens e desvantagens identificadas para cada técnica são apresentados a seguir.

4.2.1. Procedimento de Revestimento por Filtração a Vácuo – Técnica de Imersão

Para o processo de revestimento por filtração à vácuo, as soluções trabalhadas, que foram mantidas dentro de um refrigerador a 8°C (auxilia na formação do gel na solução) antes da aplicação, foram colocadas em temperatura ambiente por 30 minutos, com intuito de diminuir a viscosidade da solução quando colocada em contato com a ureia. De acordo com os teste realizados no item 4.1, a ureia apresenta para uma solubilização total o tempo de 5 minutos, tendo uma perda de 50% já nos primeiros 76,55 segundos de contato com a solução.

Logo, estabeleceu-se um tempo médio para aplicação do revestimento de no máximo 3 minutos, que é quando a perda atinge aproximadamente 80% e já não se observa mais esferas de ureia bem definidas e homogêneas. O tempo médio para que todo o processo de revestimento fosse realizado e as ureias revestidas fossem direcionadas a estufa a 100 °C foi de 1 minuto e trinta segundos, variando conforme a viscosidade da solução.

A viscosidade da solução é um fator importante que influenciou diretamente os resultados durante a aplicação da técnica, uma vez que durante o processo de filtração à vácuo, as soluções menos viscosas tiveram maior facilidade em atravessar os poros do filtro, e assim ficaram um menor tempo em contato com a ureia, diminuindo a solubilização da mesma.

Entretanto, nos casos para concentrações superiores a 1,25%, devido a alta viscosidade das soluções, a travessia da solução pelos poros foi dificultada, e por isso, os grânulos do fertilizante ficaram em média 60 segundos a mais em contato, resultando em uma maior solubilidade e elevada perda do fertilizante. A tendência de perda com o aumento da viscosidade citada, é corroborada com os dados apresentados na Tabela 4 e Figura 9, em que para soluções com maiores concentrações, o tempo gasto no revestimento e a quantidade de perda são mais elevados.

Outro revés identificado ao utilizar-se a técnica de filtração à vacuo com soluções mais viscosas, é devido a dificuldade de fluidez na transferência da solução para os grânulos de ureia no filtro, em que a solução tem maior resistência na transferência de uma vidraria para o filtro, implicando um maior aumento no tempo de revestimento e assim mais perda de ureia. A seguir, a Tabela 4 apresentam os dados de tempo de revestimento, diâmetro das esferas de ureia, massa inicial e final da ureia

e porcentagem de perda.

Tabela 4 - *Dados obtidos para o revestimento com filtração à vácuo para soluções 50/50 (v/v)*

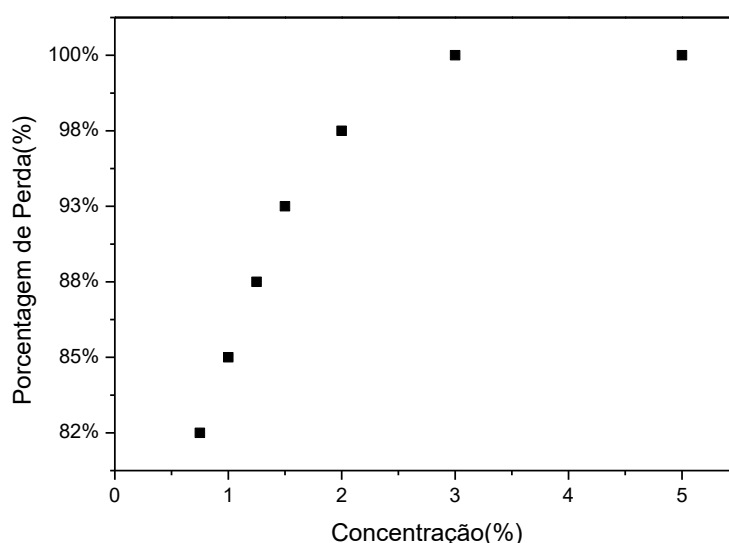
| Concentração da Solução de MC (%) | Massa Inicial da ureia (g) | Tempo de Revestimento (s) | Diâmetro Inicial (mm) | Diâmetro Final (mm) | Massa Final (g) | Porcentagem de perda (%) |
|-----------------------------------|----------------------------|---------------------------|-----------------------|---------------------|-----------------|--------------------------|
| 0,75 | 10,06 | 65 | 3,92 | 0,90 | 1,81 | 82% |
| 1,0 | 10,00 | 68 | 3,94 | 0,71 | 1,50 | 85% |
| 1,25 | 9,98 | 75 | 3,97 | 0,69 | 1,20 | 88% |
| 1,50 | 9,90 | 160 | 3,98 | 0,49 | 0,69 | 93% |
| 2,00 | 10,08 | 188 | 3,96 | ----- | 0,20 | 98% |
| 3,00 | 10,00 | 195 | 4,00 | ----- | ----- | 100% |
| 5,00 | 9,94 | ---- | 4,15 | ----- | ----- | 100% |

Fonte: Dados da pesquisa

As massas iniciais de ureia utilizadas para o revestimento foram padronizadas em valores de massas próximos, a fim de facilitar a comparação entre as perdas de ureia observadas com as diferentes soluções trabalhadas. As perdas apresentadas na Tabela 4, foram calculadas considerando a massa inicial e final da ureia, desconsiderando a massa de MC adicionada, visto que foi considerado para este trabalho que a porcentagem de ureia perdida é mais relevante do que a MC que foi adicionada durante o processo de revestimento.

Neste trabalho foi possível utilizar massas de ureia próximas devido a dois processos de granulometria realizados, um pela indústria que cedeu os fertilizantes, e outro pelo analista antes da pesagem, em que esferas de ureias com tamanho e peso muito próximos foram selecionadas, tornando apta a padronização da massa. Em média a massa inicial foi de aproximadamente 10 gramas conforme apresentada na Tabela 4, e foi atingida pesando-se aproximadamente 13 esferas de ureia, com circunferência média de $3,98 \pm 0,08$ mm. Na Figura 9 é apresentada a relação de perda em função da concentração para a filtração à vácuo.

Figura 9 - Porcentagem de perda em função da concentração para o procedimento de filtração à vácuo.



Fonte: Dados da pesquisa

A aplicação do revestimento para esta técnica consistiu em utilizar o vácuo gerado pela bomba para mover a solução polimérica do filtro para dentro do Kitassato formando, durante este percurso, camadas poliméricas nos fertilizantes submergidos na solução. O ideal para os revestimentos dos grânulos era que as camadas formadas assumissem o formato esférico do grânulo, o revestindo por completo de forma uniforme. A fim de tentar garantir que todo corpo esférico do fertilizante fosse revestido, adotou-se a aplicação de duas baterias da solução polimérica no filtro, adicionando-se inicialmente parte da solução no filtro antes de iniciar o processo de filtração, a fim de garantir que a parte inferior da esfera tenha contato com a solução polimérica, e não contato direto com o fundo do filtro, que poderia impedir o assentamento da solução nesta parte, e a segunda bateria de aplicação, que consistiu em adicionar gradualmente a solução, com a bomba de vácuo em funcionamento, para induzir a uniformidade na formação da camada polimérica nos fertilizantes em toda sua extensão. Os procedimentos adotados foram formas de garantir a uniformidade e homogeneidade dos revestimentos, todavia não se pode afirmar que o objetivo foi atingido, visto que uma análise mais aprofundada, como a microscopia eletrônica de varredura, seria necessária para validar tal informação.

Com relação ao tempos de revestimento, dois problemas foram observados que implicaram em maior gasto de tempo durante os revestimentos: a viscosidade da solução e a ineficiente filtração gerando excesso de solução polimérica na ureia e com

isso maior solubilização. Conforme citado anteriormente, as soluções menos viscosas apresentaram maior facilidade em atravessar os poros do filtro, tendo um menor tempo de contato com a ureia e assim, menos solubilização da mesma. Todavia, para as soluções mais concentradas, a dificuldade para atravessar os poros do filtro implicou em uma filtração lenta e ineficiente, fazendo com que o tempo de contato com ureia na solução polimérica fosse maior, e parte da solução não fosse filtrada, causando um excesso de solução não assentada sobre as esferas do fertilizante. O excesso de solução não assentada, gerou uma perda contínua no fertilizante, enquanto os mesmos estão no processo de aquecimento na estufa. A fim de resolver estes problemas, a solução polimérica foi adicionada seguidamente em pequenas quantidades para facilitar a filtração, e as placas de Petri foram aquecidas previamente a 95°C, para o excesso de água ser evaporado assim que a transferência for realizada, e limitar a perda contínua do fertilizante. Os dados obtidos estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 - Dados obtidos para adaptação do revestimento com filtração à vácuo para soluções 50/50 (v/v)

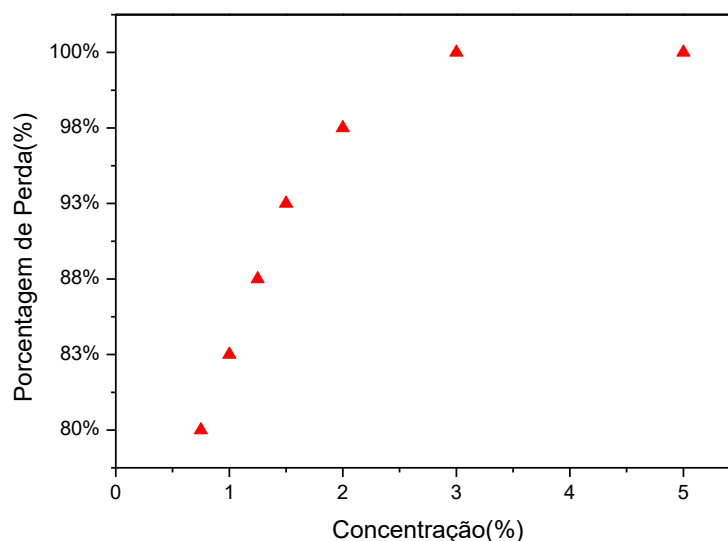
| Concentração da Solução (%) | Massa Inicial (g) | Tempo de Revestimento (s) | Diâmetro Inicial (mm) | Diâmetro Final (mm) | Massa Final (g) | Porcentagem de perda (%) |
|-----------------------------|-------------------|---------------------------|-----------------------|---------------------|-----------------|--------------------------|
| 0,75 | 9,98 | 48 | 3,99 | 1,25 | 2,00 | 80% |
| 1,00 | 10,08 | 56 | 3,97 | 1,12 | 1,71 | 83% |
| 1,25 | 10,08 | 94 | 3,90 | 0,46 | 1,21 | 88% |
| 1,50 | 10,00 | 120 | 3,93 | 0,31 | 0,70 | 93% |
| 2,00 | 9,96 | 160 | 3,97 | 0,05 | 0,20 | 98% |
| 3,00 | 10,10 | 260 | 3,96 | ----- | ----- | 100% |
| 5,00 | 10,03 | 260 | 3,96 | ----- | ----- | 100% |

Fonte: Dados da pesquisa

Conforme observado nos dados da Tabela 5 e Figura 10, a aplicação da solução em pequenas quantidades e a utilização da placa a temperatura de 95°C, não apresentaram melhoras nos resultados para as soluções com concentração maior que 1,00%. As concentrações de 1,25, 1,50 e 2,00 % mantiveram as perdas respectivamente de 90%, 93% e 98%. Para as soluções de 3% e 5%, a viscosidade das soluções impediram que o processo de filtração pudesse ser realizado e, assim não foi possível trabalhar em nenhuma das formas propostas para esta técnica,

impondo um limite de trabalho para soluções de concentração de até 2%.

Figura 10 - Porcentagem de perda em função da concentração para procedimento adaptado de filtração à vácuo.

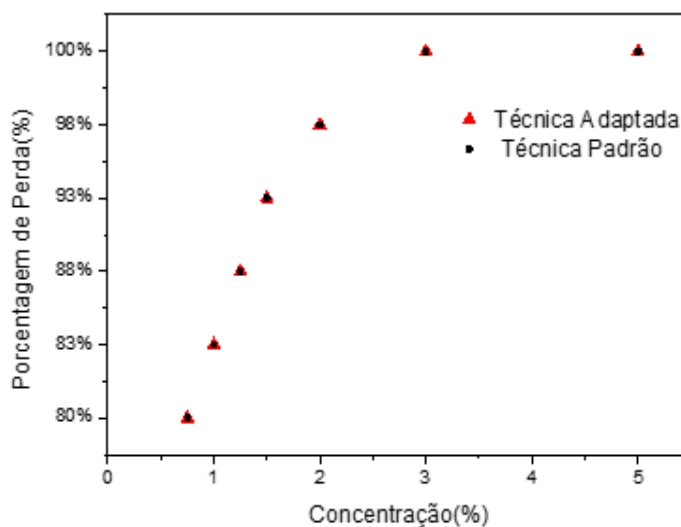


Fonte: Dados da pesquisa

A princípio a técnica de revestimento por filtração a vácuo foi selecionada para a realização dos revestimentos, pois demonstrava grande potencial de englobar todos os parâmetros estabelecidos para uma boa técnica de revestimento (velocidade de revestimento, baixa quantidade de perda e fácil aquisição dos materiais). Todavia, conforme foi apresentado nos dados da Tabela 4 e Tabela 5, a perda de massa para todas as soluções ficaram acima de 80%, chegando a valores de 98% para a solução com concentração de MC 2% m/m e impossibilitando-se trabalhar com soluções com concentração de 3% e 5% que apresentaram 100% de perda. A porcentagem de perda excessiva reflete nos diâmetros dos grânulos que inicialmente apresentavam uma média de $(3,98 \pm 0,08)$ mm, após os revestimentos poliméricos apresentaram uma média de $(0,70 \pm 0,17)$ mm.

Logo, conclui-se que a técnica não apresenta resultados favoráveis quando analisa-se a velocidade de revestimento, assim como a quantidade perda. A técnica mostrou-se ineficaz e inviável para os objetivos impostos para este trabalho. A Figura 11 compara as porcentagens de perda dos dois métodos de filtração à vácuo investigados.

Figura 11 - Porcentagem de perda para as duas técnicas de filtração à vácuo.



Fonte: Dados da pesquisa

Diante do problema encontrado ao trabalhar-se com a técnica de revestimento utilizando filtração a vácuo, idealizou-se um método em que, a velocidade de revestimento, baixa quantidade de perda e fácil aquisição dos materiais fossem encontrados, assim como uma forma de filtração em que o excesso da solução fosse extraído eficientemente, e soluções mais concentradas pudessem ser utilizadas. A técnica proposta foi a utilização de uma peneira de plástico para o revestimento dos grânulos de ureia.

4.2.2. Procedimento de Revestimento com Peneira de Plástico – Técnica de Imersão

A ideia consiste basicamente em realizar o revestimento da ureia com auxílio de uma peneira de plástico. Essa peneira foi também utilizada no procedimento 4.2.1. Os fertilizantes submersos na solução são revestidos através de uma camada polimérica que se forma em toda sua extensão. Idealizou-se que ao trabalhar-se com a peneira, as soluções em excesso que mantinham-se após a filtração seriam drenadas eficientemente, diminuindo o tempo de contato com o fertilizante. Bem como, imaginou-se que através dos poros da peneira, as soluções mais concentradas teriam um escoamento mais eficiente, e assim viabilizariam o trabalho com as mesmas. Os dados obtidos dos revestimentos utilizados são apresentados na

Tabela 6.

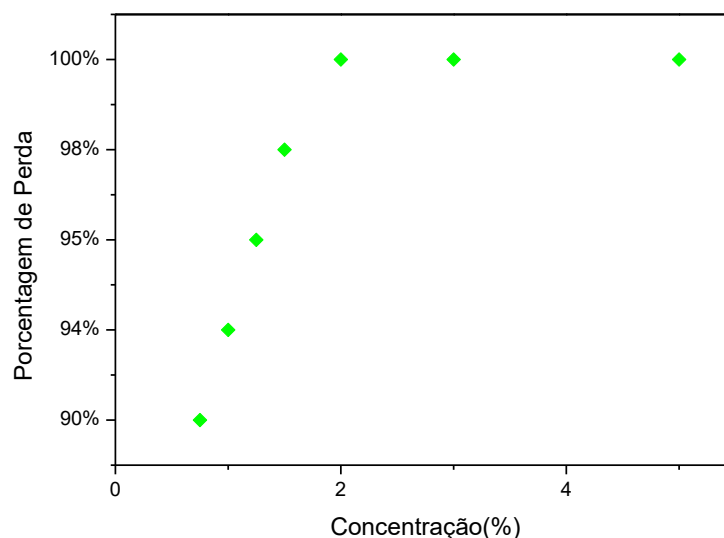
Tabela 6 - Dados obtidos para o revestimento utilizando-se peneira de plástico para soluções 50/50 (v/v) EtOH/H₂O.

| Concentração da Solução (%) | Massa Inicial (g) | Tempo de Revestimento (s) | Diâmetro Inicial (mm) | Diâmetro Final (mm) | Massa Final (g) | Porcentagem de perda (%) |
|-----------------------------|-------------------|---------------------------|-----------------------|---------------------|-----------------|--------------------------|
| 0,75 | 10,00 | 120 | 3,96 | 1,25 | 1,00 | 90% |
| 1,00 | 10,06 | 133,8 | 3,93 | 1,12 | 0,60 | 94% |
| 1,25 | 10,00 | 136,8 | 3,94 | 0,46 | 0,50 | 95% |
| 1,50 | 9,90 | 138 | 4,00 | 0,31 | 0,20 | 98% |
| 2,00 | 10,02 | 252 | 3,92 | ----- | ----- | 100% |
| 3,00 | 9,98 | 252 | 3,99 | ----- | ----- | 100% |
| 5,00 | 9,94 | 252 | 3,95 | ----- | ----- | 100% |

Fonte: Dados da pesquisa

Os revestimentos realizados com as soluções menos concentradas 0,75; 1,0% evidenciaram resultados pouco favoráveis, em que o revestimento não pode ser realizado de forma eficiente e rápida, e ocorreu alta porcentagem de perda, conforme é apresentado na Tabela 6 e na Figura 12. Para as soluções mais concentradas, os mesmos problemas das soluções menos concentradas foram observados, em que a viscosidade das soluções, impediram a vazão pelos poros da peneira, gerando maior tempo de contato com a ureia, e assim perdas significativas. Para as soluções de 2%; 3% e 5% houve um baixo índice de vazão da solução, gerando um acúmulo da solução na peneira, e a conseqüente solubilização total dos grânulos.

Figura 12 - Porcentagem de perda para técnica utilizando peneira de plástico.



Fonte: Dados da pesquisa

Para a técnica de revestimento utilizando a peneira de plástico, o mesmo comportamento apresentado de porcentagem de perda em função da concentração para a técnica de filtração à vácuo, Figura 11, é observada, conforme apresentado na Figura 12, ao passo que a concentração da solução aumenta, a porcentagem de perda também aumenta. Logo, diante dos resultados obtidos concluiu-se a técnica foi ineficiente para os objetivos propostos para este trabalho.

4.2.3 Procedimento de Revestimento por Filtração com Papel de Filtro – Técnica de Imersão

Ainda que a dependência de poros como meio de vazão fosse mantida para esta técnica, a idealização de uma melhor absorção da solução pelo papel de filtro, e assim menos tempo da ureia em contato com a solução, foram critérios que incentivaram a realização do experimento.

Os experimentos realizados para a técnica de filtração com papel de filtro não foram eficiente para nenhuma das concentrações trabalhadas (onde até mesmo para as soluções menos concentradas de 0,75 e 1%, que para as outras técnicas de imersão trabalhadas apresentaram resultados positivos), a aplicação da solução polimérica no fertilizante não foi possível, devido a eficiência baixa de filtração sistema a vácuo, acentuando o problema de não ser capaz de dar vazão às soluções poliméricas, acentuando o problema de excesso de solução polimérica em contato com o fertilizante. A ineficiência de vazão ocasionou para todos os testes perdas

totais, com total solubilização do grânulo, e assim sem resultados para quantificação;

4.2.4. Revestimento por Filtração Gravitacional em Placa Filtrante de Plástico-Técnica de Imersão

Seguindo a linha de pensamento até então utilizada para as técnicas de revestimento por imersão, os problemas encontrados ao trabalhar-se com as técnicas de imersão foram devidos a vazão ou drenagem das soluções poliméricas mais concentradas. A alta viscosidade das soluções a partir da concentração de 1,25% restringiram o trabalho de revestimento, visto que, em todos os procedimentos trabalhados até então, a dependência de poros como meio de vazão da solução em excesso, sejam em filtros ou peneira de plástico, não foram eficientes. Diante do problema, foi arquitetado manualmente uma placa filtrante de plástico móvel, com formato retangular de 7.3 cm² e 16 cavidades de 3 mm de diâmetro.

A mobilidade da placa, implicou em uma maior capacidade de dreno, pois a placa de plástico pôde ser rotacionada em cerca de 45° durante os revestimentos, implicando em uma remoção rápida do excesso da solução, e um melhor assentamento da camada polimérica sobre a extensão esférica do grânulo. O formato retangular foi idealizado visando manter um bom espessamento entre os grânulos, idealizando-se que poderia melhorar a uniformidade e o assentamento das camadas formadas. O tamanho para as cavidades escolhido foi de 3 mm de diâmetro, com intuito de diminuir ao máximo a possibilidade dos grânulos atravessarem a placa, visto que a média de diâmetro dos grânulos trabalhados foi de 3,995 mm, e assim durante a movimentação da placa os grânulos apresentariam menor risco de atravessar pelas cavidades. E apesar da possibilidade de passagem do grânulo com tamanhos reduzidos pela cavidade da placa, a mobilidade da placa permitiria uma rápida recuperação do material, minimizando perdas.

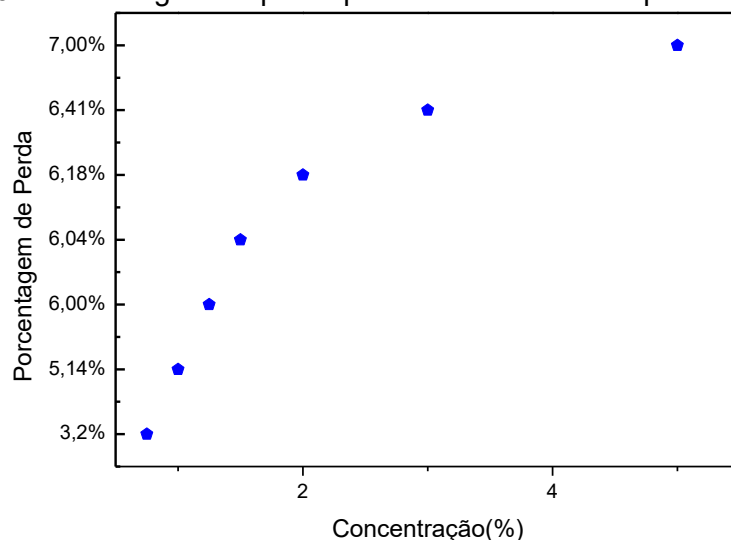
A uma placa filtrante de plástico foi adicionado cerca de aproximadamente 1 g de ureia. A placa foi imersa nas soluções de revestimento 0,75; 1,0; 1,25; 1,50; 2,00; 3,00 e 5,00 %m/m de MC em Etanol/H₂O (50/50 %v/v), brevemente. Os resultados de porcentagem de massa, a média diâmetros iniciais e finais dos grânulos, e tempo de revestimento estão apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 - Dados obtidos para o revestimento utilizando-se placa de imersão para soluções 50/50 (v/v)

| Concentração da Solução (%) | Massa Inicial (g) | Tempo de Revestimento (s) | Diâmetro Inicial (mm) | Diâmetro Final (mm) | Massa Final (g) | Porcentagem de perda (%) |
|-----------------------------|-------------------|---------------------------|-----------------------|---------------------|-----------------|--------------------------|
| 0,75 | 1,05 | 25 | 3,92 | 3,92 | 1,02 | 3,20 |
| 1,00 | 1,02 | 25 | 3,90 | 3,89 | 0,98 | 5,14 |
| 1,25 | 1,00 | 30 | 3,90 | 3,89 | 0,94 | 6,00 |
| 1,50 | 1,00 | 32 | 3,95 | 3,93 | 0,94 | 6,04 |
| 2,00 | 1,08 | 32 | 3,91 | 3,85 | 1,02 | 6,18 |
| 3,00 | 1,04 | 35 | 3,98 | 3,90 | 0,97 | 6,41 |
| 5,00 | 1,05 | 38 | 3,90 | 3,86 | 0,93 | 7,00 |

Fonte: Dados da pesquisa

O processo de revestimento por imersão utilizando a placa de plástico mostrou-se eficiente para as necessidades estabelecidas, em que para todas as concentrações foram possíveis realizar os revestimentos, apresentaram fácil manuseio, rapidez no revestimento e baixa porcentagem de perda, conforme é apresentado na Tabela 7. Diferente das outras técnicas de imersão trabalhadas, o revestimento de concentrações mais viscosas foi possível, e isso se deu devido a maior mobilidade obtida com o manuseio da placa e melhor vazão através das cavidades. Conforme os dados apresentados na Tabela 7, é observado um menor tempo para as concentrações maiores, como para as menores concentração em comparação com os dados das Tabelas 5 e 6. A porcentagem de perda de fertilizante diminuiu drasticamente para todas as concentrações, e foi possível realizar o revestimento utilizando as soluções de 3% e 5% . A Figura 13 permite a melhor visualização da porcentagem de perda em relação ao aumento das concentrações das soluções de MC.

Figura 13 - Porcentagem de perda para técnica utilizando placa de plástico

Fonte: Dados da pesquisa

A maior dificuldade encontrada para o emprego da técnica, foi que a passagem dos grânulos de ureia para a placa de Petri são feitas individualmente, visando assim manter a uniformidade das camadas formadas da melhor forma possível, o que poderia implicar em uma dificuldade caso o revestimento fosse realizado em maior escala, conforme realizado para as outras técnicas de revestimento, em que a massa trabalhada foi de 10 g de ureia.

4.2.5. Procedimento de Revestimento Utilizando Pulverizador de Ar com Botão-Técnica de Pulverização

A técnica utilizada para este revestimento foi a pulverização, em que intenta-se que a solução polimérica seja pulverizada uniformemente sobre os grânulos, criando uma camada de revestimento em toda sua extensão. Visando o baixo custo de produção da técnica, tambores rotativos que são comumente empregados não foram aplicados, e os materiais utilizados consistiram no pulverizador e um compartimento para o caminho da solução.

O caminho da solução ocorreu através da mangueira acoplada ao pulverizador PVC, que ao ser submergida na solução não foi capaz de puxar a solução através da diferença de pressão. Não foi possível realizar eficientemente a aspiração da solução polimérica usando o pulverizador. Este fato atribuído a viscosidade elevada dessa solução, o que resultou em baixa eficiência na pulverização. Conseqüentemente, a

distribuição do polímero sobre as partículas de ureia não foi uniforme utilizando este método. Durante os testes, as soluções de 0,75% e 1,00 % tiveram uma melhor ascensão na mangueira, porém não o necessário para que uma pulverização contínua e homogênea pudesse ser realizada. As soluções 1,25% , 1,50% , 2,00 % e 3,00 % não tiveram uma subida completa e assim não puderam ser aplicadas. Pressupondo-se que o caminho percorrido pela solução estava muito longo, diminuiu-se o tamanho da mangueira acoplada no pulverizador para viabilizar o menor esforço possível da solução em direção ao pulverizador e, assim, obter-se uma aplicação contínua. Entretanto, tal mudança não surgiu efeitos significativos na aplicação. Os mesmos problemas relatados mantiveram-se e impediram que o revestimento pudesse ser realizado. Logo, para nenhuma das concentrações trabalhadas foi possível realizar o revestimento dos grânulos.

4.2.6.Procedimento de Revestimento Utilizando Aerógrafo com Mini Compressor-Técnica de Pulverização

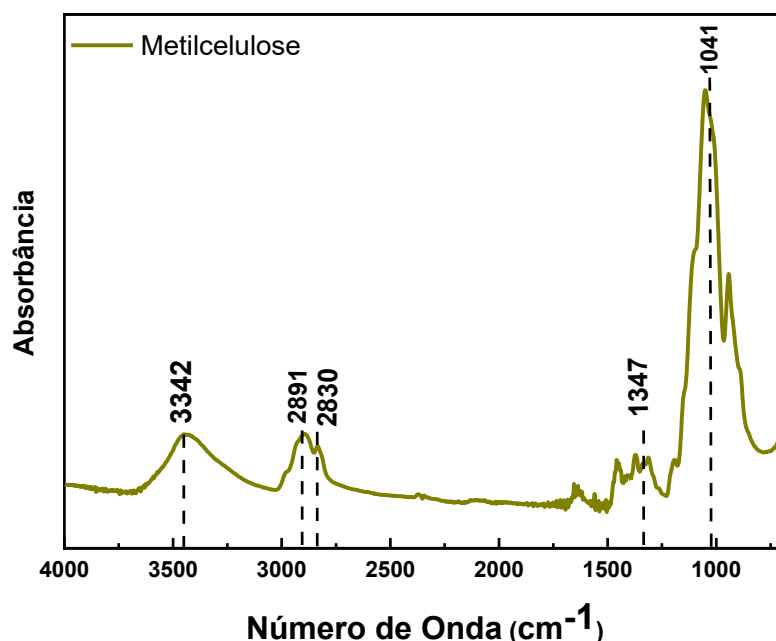
O problema apresentado no item 4.2.4, em que a diferença de pressão utilizada pelo compressor de ar não foi o bastante para a solução polimérica subir até o compressor, foi resolvida diante da utilização do Aerógrafo com Mini compressor. Utilizando-se um aerógrafo com mini compressor, que contém o compartimento de solução acoplado na parte superior da pistola do aerógrafo, a movimentação da solução ocorre de forma natural através da força gravitacional, chegando na pistola sem resistência. Posto que o problema para aplicação por pulverização fosse unicamente o caminho para a solução chegar ao equipamento, para todas as concentrações utilizadas neste trabalho, o aerógrafo com mini compressor seria eficiente. Entretanto, para a realização dos revestimento poliméricos, em nenhuma das concentrações trabalhadas houve um aplicação eficiente, pois o equipamento apresentou grandes dificuldades em liberar os jatos de solução no grânulo. A viscosidade das soluções poliméricas trabalhadas impediram que a solução pudesse ser pulverizada e, assim, não foi possível realizar o procedimento de revestimento dos grânulos. Espera-se que um bom equipamento de pulverização para revestimento seja capaz de aplicar as soluções poliméricas da forma mais eficiente e uniforme possível. Diante dos resultados obtidos fica claro que esta técnica não foi eficiente para o objetivo proposto.

4.3 Caracterizações dos fertilizantes revestidos pela técnica da placa filtrante de plástico

4.3.1 Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Foram realizadas análises FTIR para os materiais Metilcelulose e Ureia pura afim de determinar seus grupos funcionais específicos através da resposta do espectro de absorção e, assim, compará-los com as bandas de absorção já conhecidas da literatura. Uma vez familiarizado com seus respectivos espectros de absorção característicos, comparou-se com os espectros obtidos para os fertilizantes incorporados com o polímero. O intuito da comparação foi estabelecer se através da técnica de FTIR seria possível identificar os grupos funcionais da metilcelulose e assim o revestimento do fertilizante. As Figuras 14 e 15 representam os espectros obtidos para a metilcelulose e a ureia pura.

Figura 14 - Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) para Metilcelulose.



Fonte: Dados da pesquisa

O espectro de MC apresentado na Figura 14, demonstra que a metilcelulose pura apresenta uma banda de absorção em 3342 cm^{-1} , que é relacionada ao

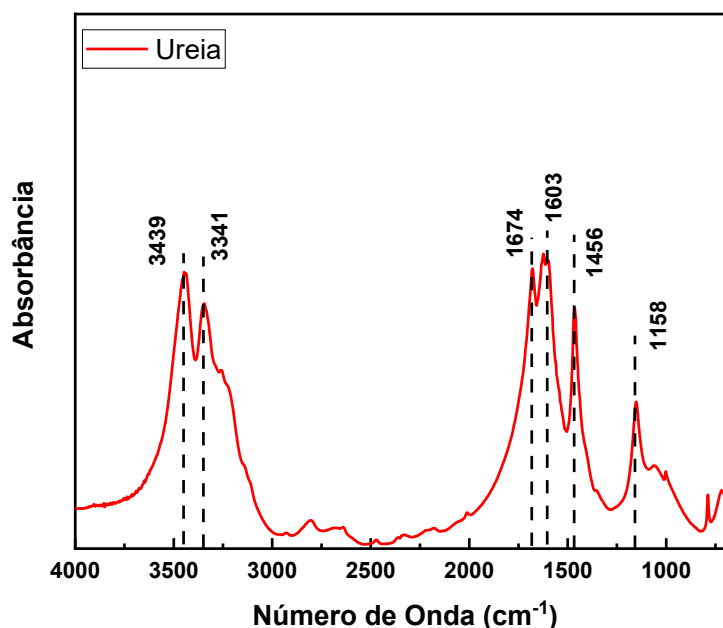
estiramento da ligação O-H do grupo hidroxila. As bandas de absorção em 2891 cm^{-1} e 2830 cm^{-1} são atribuídos ao caráter assimétrico e simétrico da vibração dos estiramentos de $C_{\text{sp}3}\text{-H}$ respectivamente. As bandas em 1347 e 1458 cm^{-1} são atribuídas à vibração de deformação $\delta(\text{C-H})$. A banda de absorção a 1063 cm^{-1} é atribuída ao estiramento C-O-C das unidades glicosídicas. A banda em 944 cm^{-1} está relacionada com os grupos metoxila ($-\text{OCH}_3$). Estes resultados foram consistentes com os relatados na literatura.^{24,26} As bandas características das funções da metilcelulose estão resumidas na Tabela 8.

Tabela 8 - Bandas características dos grupos funcionais da metilcelulose.

| Bandas(cm^{-1}) | Atribuições |
|--|---|
| 3342 | Atribuída ao estiramento da ligação O-H dos grupos hidroxilas na celulose |
| 2892 e 2830 | Atribuídas ao caráter assimétrico e simétrico da vibração dos aos estiramentos de $C_{\text{sp}3}\text{-H}$ |
| 1347 e 1458 | são atribuídas à vibração de deformação $\delta(\text{C-H})$ |
| 1063 | estiramento C-O-C a para unidades glicosídicas |
| 944 | está relacionado com grupo OCH_3 |

Fonte: Dados da pesquisa

O espectro apresentado na Figura 15, apresenta as bandas características da ureia pura.

Figura 15 - Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) para ureia

Fonte: Dados da pesquisa

Na Figura 15, é possível observar as bandas características da ureia, em que estão presentes ligações do grupo N-H registradas em 3439, 3341, 1603 e 1449 cm^{-1} , do grupo C=O registrada em 1674 cm^{-1} , e a ligação C-N registradas em 1456 cm^{-1} e 1158 cm^{-1} , o que corroboram com dados encontrados na literatura.²⁶

Tabela 9 - Bandas características dos grupos funcionais da ureia

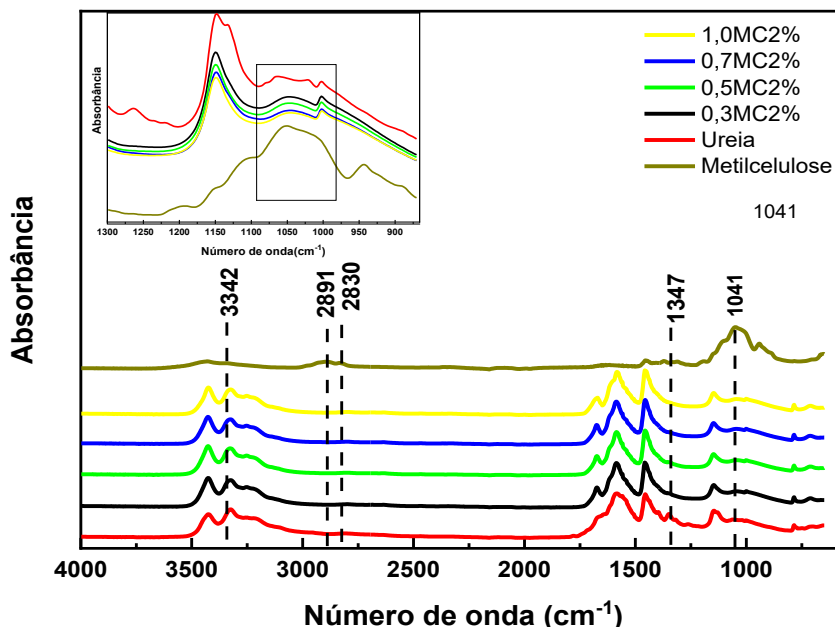
| Bandas (cm^{-1}) | Atribuições |
|--------------------------------|---------------------------------------|
| 3439, 3341, 1603 e 1449 | Atribuída as ligações do grupo N-H |
| 1674 | Atribuída ao estiramento do grupo C=O |
| 1456 e 1158 | Atribuídas as ligações C-N |

Fonte: Dados da pesquisa

Para avaliar o processo de revestimento através do polímero por essa técnica foram realizados os infravermelhos para as ureias incorporadas com metilcelulose nas

concentrações de 2% e 3 %. Na Figura 16 estão as análises FTIR para diferentes proporções MC/ureia de uma solução MC 2% m/m.

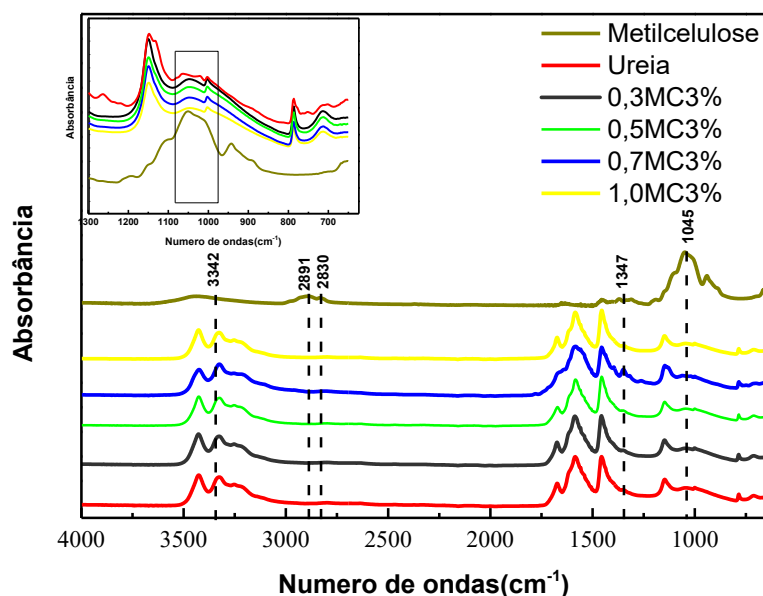
Figura 16 - Infravermelho para ureia revestida com solução 2% MC.



Fonte: Dados da pesquisa

Na Figura 16 é possível observar as bandas características da ureia: C-N em aproximadamente 1453 cm^{-1} , o estiramento C = O em 1633 cm^{-1} e o estiramento NH em aproximadamente 3342 cm^{-1} ; para todas as proporções MC/ureia da solução 2%, conforme o esperado, visto que a estrutura molecular do fertilizante não é degradada durante o processo de revestimento. Embora a técnica de FTIR seja conclusiva para as bandas características da ureia, para a MC não é possível identificar de forma conclusiva suas bandas nos fertilizantes revestidos. Comportamento semelhante é observado para os fertilizantes revestidos com a solução de MC 3%. Na Figura 17, são apresentadas as análises para os fertilizantes revestidos com as diferentes proporções MC/ureia de uma solução MC 3% m/m.

Figura 17 - Infravermelho para ureia revestida com solução 3% MC

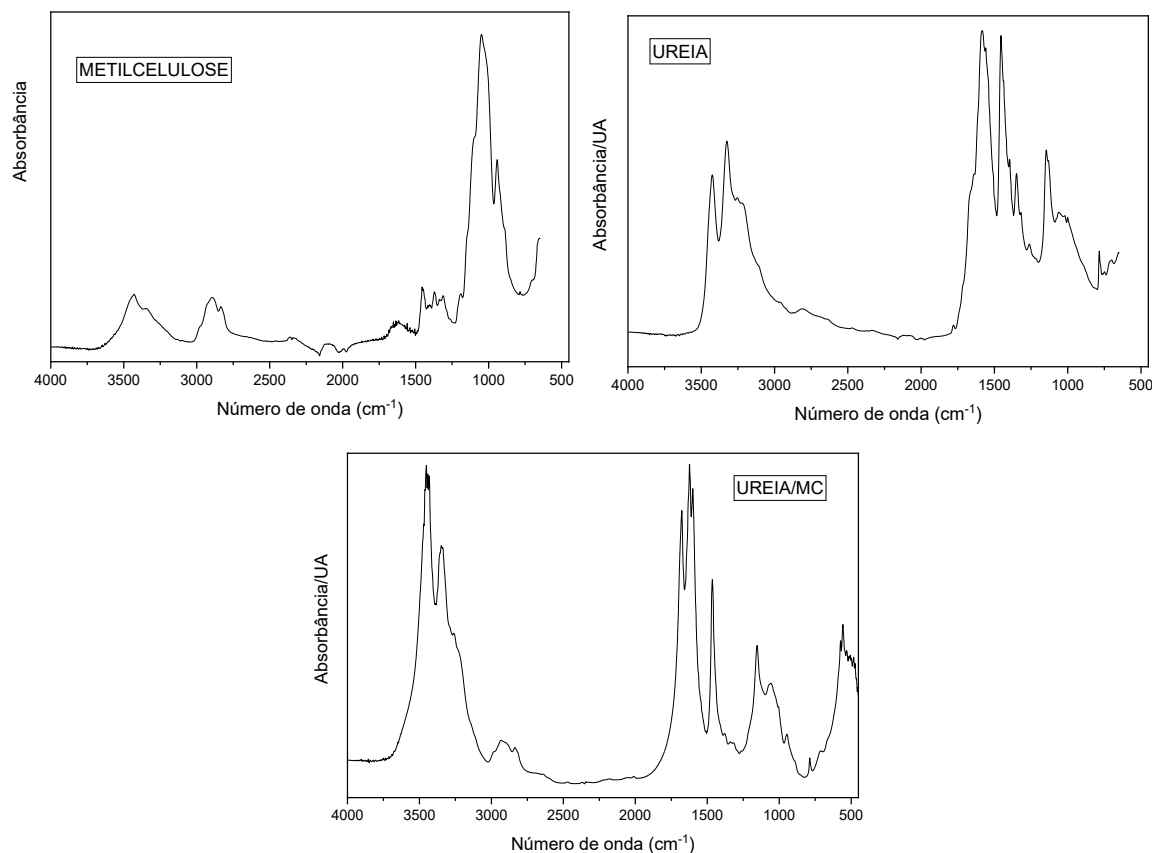


Fonte: Dados da pesquisa

Conforme apresentado na Figura 17, os espectros são similares aos exibidos na Figura 16 para o infravermelho da solução 2%. As bandas características dos grupos funcionais da ureia são observadas para os fertilizantes revestidos, porém os grupos funcionais do polímero MC demonstram uma pequena alteração no formato das bandas em 1050 cm^{-1} , conforme as ampliações na região de $1300\text{ a }650\text{ cm}^{-1}$. No entanto, somente de posse desta informação não foi possível identificar com clareza a presença da MC.

Em ambos os casos apresentados, a técnica de caracterização por FTIR não foi conclusiva para afirmar-se que houve um revestimento eficiente do polímero no fertilizante, visto que as bandas características da MC não são identificadas com clareza nos espectros dos fertilizantes revestidos. A explicação para tal fato, está relacionada à relação carga polimérica/fertilizante, em que se tem uma porcentagem muito inferior de MC com relação a porcentagem de Ureia, e por isso as bandas da ureia se sobrepõem às principais bandas da MC. Dito isso, a fim de se estabelecer um parâmetro qualitativo da quantidade de metilcelulose que seria necessária para que a técnica de FTIR fosse conclusiva, realizou-se um infravermelho com uma quantidade 2 vezes maior de MC adicionada ao fertilizante revestido já macerado, conforme apresentado na Figura 18.

Figura 18 - Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier qualitativa para o fertilizante revestido.



Fonte: Dados da pesquisa

Os espectros apresentados na Figura 18, corroboram com a afirmação de que a quantidade da carga polimérica e a concentração de metilcelulose são as causas para que os espectros de absorção dos fertilizantes revestidos com a MC não apresentem de forma conclusiva bandas que identifique os grupos funcionais da MC, visto que ao aumentar em duas vezes a carga polimérica é possível observar picos característicos da metilcelulose em 2891 cm^{-1} e 2830 cm^{-1} atribuídos ao caráter assimétrico e simétrico da vibração dos estiramentos de $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$ respectivamente, e a banda de absorção em aproximadamente 1063 cm^{-1} que é atribuída ao estiramento C-O-C das unidades glicosídicas (Figura 18 para ureia/MC).

4.3.2 Análise Elementar

Diante dos resultados não conclusivos obtidos ao trabalhar-se com a técnica de FTIR, foi proposto utilizar-se a análise elementar com a finalidade de identificar se há indícios de revestimentos poliméricos nos fertilizantes por meio da quantificação

dos teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio dos grânulos revestidos e puros. Os indícios esperados para os grânulos revestidos foram definidos em dois pontos: as porcentagens de Carbono e Hidrogênio deveriam aumentar em relação à porcentagem da ureia pura, pois conforme apresentado na Tabela 10, metilcelulose pura apresenta porcentagem maior de Carbono e Hidrogênio, e por isso a camada polimérica revestindo o grânulo seria um agente causador do aumento da porcentagem destes átomos. Os códigos apresentados na Tabela 10 para as amostras realizadas, como exemplo as de 0,7%MC ureia 5%EtOh/ H₂O e 0,7%MC ureia 10%EtOh/ H₂O, identificam a relação entre a quantidade de ureia em porcentagem para quantidade de MC, em que para a mesma concentração, variou-se a quantidade de volume de solução adicionados. Os ensaios de análise elementar foram realizados para dois tipos de técnicas distintas de revestimento: para o revestimentos por filtração à vacuo e revestimento por imersão. Os resultados obtidos para o fertilizante sem modificação, metilcelulose e para os fertilizantes revestidos para as duas técnicas de revestimento empregadas estão apresentados nas Tabela 10 e Tabela 11.

Tabela 10 - Análise elementar dos fertilizantes revestidos através da técnica de filtração à vácuo e seus precursores.

| <i>Amostra (Id)</i> | <i>massa (mg)</i> | <i>%C</i> | <i>%H</i> | <i>%N</i> | <i>O%</i> |
|--|-------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| ACETANILIDA (PADRÃO) | 2,023 | 71,23 | 6,66 | 10,35 | 11,76% |
| 0,7%MC ureia 5%EtOh/ H ₂ O | 1,958 | 20,31 | 6,68 | 46,85 | 26,16% |
| 1,0%MC ureia 5% EtOh/ H ₂ O | 2,134 | 20,21 | 7,03 | 46,73 | 26,03% |
| 1,25%MC ureia 5%EtOh/ H ₂ O | 2,057 | 20,23 | 7,10 | 46,69 | 25,98% |
| 1,5% MC ureia 5% EtOh/ H ₂ O | 1,956 | 20,23 | 7,07 | 46,71 | 25,99% |
| 0,7%MC ureia 10% EtOh/ H ₂ O | 2,218 | 20,26 | 7,15 | 46,83 | 25,76% |
| 1,0%MC ureia 10% EtOh/ H ₂ O | 2,375 | 20,24 | 7,17 | 46,79 | 25,80% |
| 1,25%MC ureia 10% EtOh/ H ₂ O | 2,480 | 20,25 | 7,22 | 46,93 | 25,60% |
| 1,50%MC ureia 10% EtOh/ H ₂ O | 2,238 | 20,25 | 6,72 | 46,74 | 26,29% |
| Ureia Pura | 2,006 | 20,20 | 6,99 | 46,59 | 26,22% |
| Metilcelulose (MC) | 2,036 | 47,82 | 7,74 | 0,01 | 44,43% |

Fonte: Dados da pesquisa

Conforme apresentado na Tabela 10, os valores de porcentagem de carbono para a maioria das concentrações trabalhadas, contrariamente ao esperado, não apresentaram valores superiores expressivos de porcentagem de carbono, em relação ao definido para a ureia pura (20,20% de carbono), exibindo variações apenas nas últimas casas decimais. Os baixos valores exibidos para os fertilizantes revestidos

dão indícios de que o recobrimento não foi eficiente e com pouca imobilização da camada polimérica no fertilizante para esta técnica de revestimento. Outra hipótese é que o revestimento tem uma espessura muito pequena, neste caso, a relação polímero/fertilizante (cerca de uma ureia para 0,15 de MC) é tão baixa que não se consegue quantificar, mesmo a técnica sendo mais sensível que o FTIR.

Para a porcentagem de hidrogênio, o comportamento esperado era o mesmo do carbono, um aumento em relação a ureia pura. Tal fato foi confirmado diante dos resultados obtidos, em que para a maioria dos fertilizantes revestidos houve um aumento de porcentagem de hidrogênio em números totais, destoando do senso comum, visto que as porcentagens de carbono e hidrogênio deveriam seguir o mesmo comportamento de aumento ou perda. Para os revestimentos 1,50%MC Ureia 10%Etoh/H₂O, 0,7%MC ureia 5%Etoh/H₂O, pode ter ocorrido um assentamento menos homogêneo da camada polimérica, o que justificaria a não ocorrência do aumento nas porcentagens de hidrogênio.

A Tabela 11 apresenta os dados dos fertilizantes revestidos pela técnica da placa filtrante.

Tabela 11 - Análise elementar dos fertilizantes revestidos através da técnica de imersão e seus percursos.

| <i>Amostra (ld)</i> | <i>massa (mg)</i> | <i>%C</i> | <i>%H</i> | <i>%N</i> | <i>%O</i> |
|-------------------------|-------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| ACETANILIDA (PADRÃO) | 1,966 | 71,23 | 6,80 | 10,64 | |
| EXP01 | 2,026 | 20,30 | 6,79 | 47,46 | 25% |
| EXP02 | 2,431 | 20,29 | 7,27 | 47,57 | 25% |
| EXP03 | 2,035 | 20,33 | 7,33 | 47,39 | 25% |
| EXP04 | 1,710 | 20,48 | 7,24 | 47,12 | 25% |
| EXP05 | 1,989 | 20,28 | 7,30 | 47,23 | 25% |
| EXP06 | 2,176 | 20,37 | 7,35 | 47,39 | 25% |
| EXP07 | 1,963 | 21,08 | 7,35 | 45,92 | 26% |
| EXP08 | 2,269 | 20,25 | 7,36 | 47,14 | 25% |
| EXP09 | 2,154 | 20,33 | 7,38 | 47,21 | 25% |
| Ureia Pura | 2,006 | 20,20 | 6,99 | 46,59 | 26% |
| Metilcelulose (MC) | 2,036 | 47,82 | 7,74 | 0,01 | 44% |

Fonte: Dados da pesquisa

Dentre os resultados obtidos para os 9 experimentos, analisando-se a porcentagem de carbono, hidrogênio e nitrogênio, o experimento 7 foi o que apresentou os melhores resultados para a porcentagem de carbono demonstrando uma aumento de 20,20 para 21,08% . Para a porcentagem de hidrogênio, o aumento também foi significativo aumentando de 6,99 para 7,35%. Para a porcentagem de nitrogênio, o

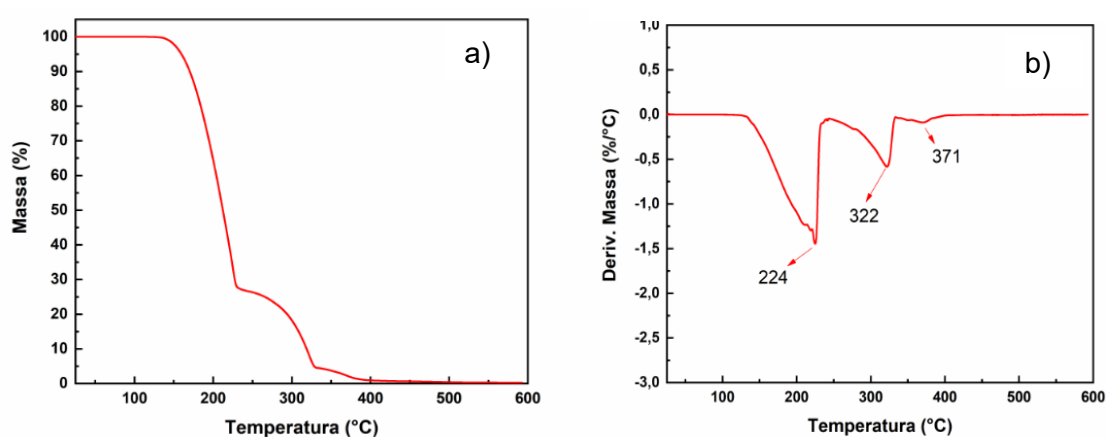
esperado para todos os experimentos era que diminuísse ao passo que as porcentagens de carbono e hidrogênio aumentasse em relação ao percentual total. Porém, apenas no experimento 7, tal fato pode ser observado, em que ao passo que as porcentagens de carbono e hidrogênio aumentaram, a porcentagem de nitrogênio diminuiu de 46,59 para 45,92%.

4.3.3 Análise Termogravimétrica e Termogravimetria Derivada (TGA/DTG)

Outra técnica empregada para caracterização dos materiais utilizados, foi através da técnica do TGA/DTG, em que foi possível estudar o comportamento térmico tanto do fertilizante puro como do revestido. Diante dos resultados promissores apresentados pela técnica de imersão, conforme citado no item 4.2.4, em que foi exibido um maior potencial de revestimento e baixa quantidade de perda do material inicial em comparativo aos outros métodos de revestimento investigados, os estudos de estabilidade térmica foram realizados apenas para a técnica de imersão.

Para estudar o comportamento térmico dos fertilizantes revestidos e assim investigar se houve aumentos na estabilidade térmica, foram realizadas as análises termogravimétricas, conforme apresentados na Figura 19.a e 19.b e Figura 20.a e 20.b, para os percursos ureia e metilcelulose pura, respectivamente.

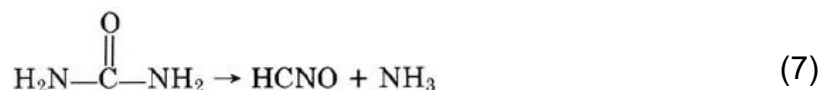
Figura 19 – Curvas TGA/DTG para a ureia pura.



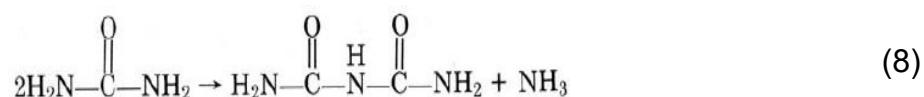
Fonte: Dados da pesquisa

Para a ureia (Figura 19), podem-se observar três regiões de perdas de massa na curva TGA. A primeira região de perda é observada na temperatura de T_{onset} igual a 174,08 °C em que ocorre o evento com a maior perda de massa da ureia, tendo uma perda de 72,15% de sua massa total. Esta perda é justificada devido a decomposição

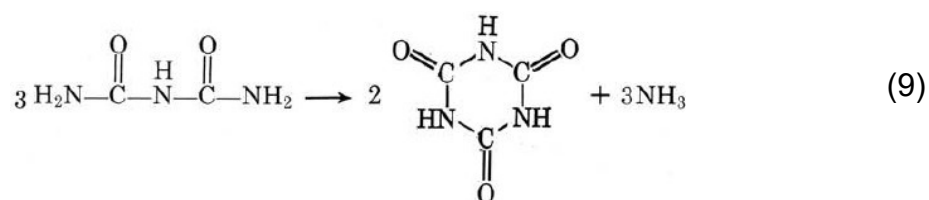
da ureia, conforme mostrada na Equação 7, em que ocorre a formação de amônia e ácido isociânico. Ressalta-se que esta é umas das reações que podem ocorrer, tendo outras ocorrendo simultâneamente.



A segunda região tem-se a ocorrência de uma perda de massa de 10%, com a temperatura de Tonset em 295°C. A ocorrência da perda se deve, principalmente, à formação do complexo de biureto e amônia, conforme apresentado na Equação 8, sendo resultado da interação entre o ácido isociânico e a ureia em seu estado fundido.



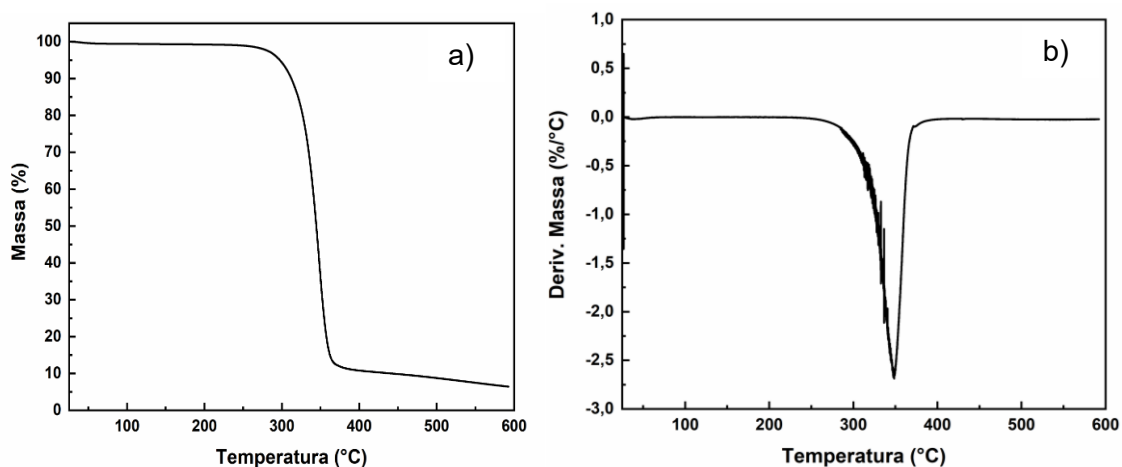
A terceira região de perda encontra-se na temperatura de Tonset em 354°C, tendo uma perda de aproximadamente 2 % de sua massa. Neste evento, ocorrem a formação de vários subprodutos (Equação 9), porém devido a estabilidade adquirida a esta temperatura, a formação do ácido cianúrico, conforme apresentado na Equação 9, é majoritária.



Para a Figura 19.b, é possível observar que a DTG para a ureia pura apresenta três picos principais, sendo para o primeiro pico o valor de 224 °C, o segundo pico é observado no valor de 322 °C e o terceiro pico em 371 °C.

Para a curva TGA da MC (Figura 20), foi indentificado apenas um evento principal de decomposição térmica com um Tonset de 322 °C.

Figura 20 – Curvas TGA/DTG para a metilcelulose pura.

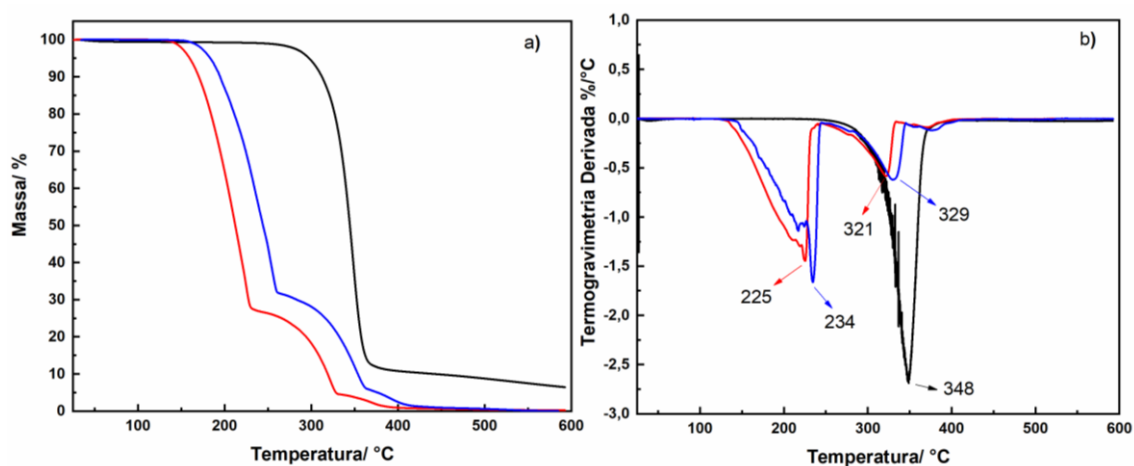


Fonte: Dados da pesquisa

Para a curva TGA da MC (Figura 20), foi indentificado apenas um evento principal de decomposição térmica com uma Tonset de 322 °C e um pico na DTG em 350°C.

Conforme exibido nas Figuras 19 e 20, em seguida às análises de TGA dos precursores MC e ureia pura, foram realizados estudos de decomposição térmica das ureias revestidas, a fim de investigar se os fertilizantes revestidos com uma camada polimérica apresentariam aumento na estabilidade térmica. A solução escolhida para o teste revestimento polimérico foi a de concentração 1,50 % MC (50/50) m/v EtOH/H₂O, sendo esta escolha justificada diante ao fato que o perfil de estabilidade, é similar as outras concentrações. As curvas TGA/DTG para esta ureia revestida estão apresentadas na Figura 21.

Figura 21 - a) Curvas TGA e b) DTG para os precursores metilcelulose (—); ureia pura (—); e para a o fertilizante revestido com solução 1,50% MC (—).



Fonte: Dados da pesquisa

As curvas TGA para a ureia pura e a ureia revestida (Fig 21a) exibem três principais eventos térmicos que têm Tonset de cerca de 173 °C, 295 °C, e 354 °C, respectivamente, para a ureia pura. Todos estes três eventos, mostram um aumento na sua estabilidade térmica de aproximadamente 10 °C quando o fertilizante é revestido com o polímero MC (1º evento: 181 °C; 2º evento: 304 °C; 3º evento: 365 °C, para a ureia revestida).. Na Tabela 12, os valores encontrados para as temperaturas e porcentagens de perda de massa para a metilcelulose, ureia pura e ureia revestida são apresentados.

Tabela 12 - Valores encontrados para a TGA para os picos da Metilcelulose, Ureia e Ureia Revestida.

| Amostras | Tonset (°C) | | | % de perda de massa | | |
|-----------------|-------------|-----------|-----------|---------------------|-----------|-----------|
| | 1º evento | 2º evento | 3º evento | 1º evento | 2º evento | 3º evento |
| Ureia | 173 | 295 | 354 | 73 | 22 | 4 |
| MC | 322 | ----- | ----- | 89 | ----- | ----- |
| Ureia - 1,5% MC | 181 | 304 | 365 | 69 | 25 | 5 |

Fonte: Dados da pesquisa

A partir das curvas DTG (Fig. 21b), também pode-se observar um aumento de ~10 °C na estabilidade térmica para a temperatura de degradação na taxa máxima de perda de massa (Tmax) nos três eventos de decomposição térmica das amostras de ureia revestida. Na Tabela 13 os valores dos picos da DTG foram organizados em conjunto com suas respectivas temperaturas.

Tabela 13 - Valores encontrados nas curvas DTG para as T_{máx} da Metilcelulose, Ureia e Ureia Revestida

| Amostras | T _{máx} (°C) | | |
|------------------|-----------------------|-----------|-----------|
| | 1° evento | 2° evento | 3° evento |
| Ureia | 225 | 321 | 370 |
| Metilcelulose | 348 | ----- | ----- |
| Ureia - 1,50% MC | 234 | 330 | 376 |

Fonte: Dados da pesquisa

Assim, a partir das análises dos dados obtidos das curvas TGA/DTG para a ureia revestida foi possível observar um aumento na estabilidade térmica da ureia com revestimento polimérico em comparação com a ureia pura. Portanto, o aumento da estabilidade térmica do fertilizante na presença do polímero, evidenciando a presença de revestimento no fertilizante.

Diante dos resultados positivos obtidos nas curvas TGA para indicativos da presença do revestimento polimérico, foi empregada esta técnica para obtenção de um fator de resposta para o planejamento de experimentos por Matriz Doehlert. Este planejamento de experimentos foi empregado para otimização do método de revestimento do fertilizante nitrogenado com a solução polimérica de metilcelulose preparada em solução etanólica, por placa filtrante de plástico.

4.4 Planejamento de Experimentos por Matriz Doehlert

Uma vez definido o método de revestimento do fertilizante por filtração gravitacional em placa filtrante de plástico, o planejamento de experimentos por Matriz Doehlert foi empregado para otimização do método e para identificar quais das variáveis (concentração da solução etanólica de MC e/ou número de camadas de revestimento) são as mais significativas. Para isso, foi utilizado como fator de resposta a temperatura T_{max} do primeiro evento de decomposição térmica das curvas DTG (Figura 21b), para cada um dos experimentos do planejamento. Os valores encontrados estão apresentados na Tabela 14.

Tabela 14 - Otimização experimental dos processos de revestimento utilizando a Matriz Doehlert, a MC (%m/m) como variável x_1 , o número de revestimentos como variável x_2 e os valores dos fatores de resposta (Tmax).

| Exp. | x_1 | x_2 | MC (%m/m) | N° revestimentos | Fator de resposta (Tmax °C) |
|------|-------|--------|-----------|------------------|-----------------------------|
| 1 | 0 | 0 | 2,87 | 2 | 235,28 |
| 2 | 1 | 0 | 4,99 | 2 | 236,03 |
| 3 | 0,5 | 0,866 | 3,93 | 3 | 236,23 |
| 4 | -1 | 0 | 0,75 | 2 | 231,29 |
| 5 | -0,5 | -0,866 | 1,81 | 1 | 240,26 |
| 6 | 0,5 | -0,866 | 3,93 | 1 | 238,90 |
| 7 | -0,5 | 0,866 | 1,81 | 3 | 230,18 |
| 8 | 0 | 0 | 2,87 | 2 | 233,36 |
| 9 | 0 | 0 | 2,87 | 2 | 236,86 |

A Tmax para o primeiro evento de decomposição da ureia foi adotada como fator de resposta devido à sua determinação ser feita pela primeira derivada da curva TGA e, assim, ser obtida prontamente pela observação do ponto de máximo do pico do evento correspondente. Além disso, o primeiro evento corresponde principalmente à decomposição da ureia e, por isso, foi priorizado em relação aos outros eventos, em que reações de decomposição sobre os produtos da decomposição da ureia também já estão presentes.

Antes de discutir o planejamento em si, cabe ressaltar que a partir dos dados da Tabela 14, se observa que todas Tmax experimentais foram maiores do que a da ureia (225,51 °C), o que indica que, como discutido anteriormente, em todos os pontos experimentais as condições de revestimento melhoraram a estabilidade térmica do fertilizante.

Utilizando os dados da Tabela 14, a planilha de tratamento dos dados do planejamento experimental fornecida por Teófilo et. al. (2006) foi alimentada e produziu a equação de ajuste ao modelo quadrático apresentada na Equação 10.

$$y = 235,167 + 2,362x_1 - 3,681x_2 - 1,507x_1^2 + 2,137x_2^2 + 4,278x_1x_2 \quad (10)$$

Este modelo quadrático para os dados da Matriz Doehlert apresentou os resultados de análise de variância da Tabela 15.

Tabela 15 - Análise de variância para o modelo quadrático de ajuste dos dados do planejamento.

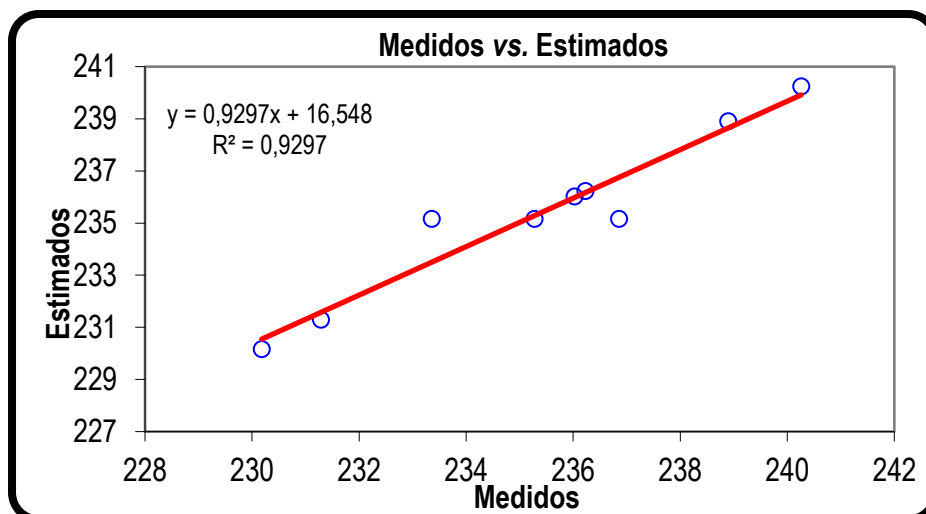
| FV | SQ | nGL | MQ | Fcalc. | p |
|-------------------------------|-----------|------------|-----------|---------------|----------|
| Regressão | 81,2539 | 5 | 16,2508 | 7,93407 | 0,0593 |
| Resíduos | 6,14468 | 3 | 2,04823 | | |
| F. Ajuste | 0,00042 | 1 | 0,00042 | 0,00014 | 0,9918 |
| Erro Puro | 6,14427 | 2 | 3,07213 | | |
| Total | 87,3986 | 8 | | | |
| % variação explicada | | | | 92,97 | |
| % máx. de variação explicável | | | | 92,97 | |

A partir da Tabela 15, verifica-se que apesar de p para a regressão apresentar um valor um pouco maior do que 0,05 e, com isso, indicar que esta não foi significativa, o valor de p maior que 0,05 para a falta de ajuste implica que esta falta de ajuste do modelo aos dados obtidos na Matriz não foi significativa. Ou seja, os dados não apresentaram falta de ajuste ao modelo da Equação 10, porém o modelo não se ajustou completamente aos resultados experimentais.

É importante destacar da Tabela 15 ainda que ambas as % de variação explicada e a % máxima de variação explicável dos dados pela Equação 10 é de 92,97%, o que confirma que apesar de a regressão não ter sido significativa este modelo pode ser utilizado para explicar os dados experimentais, uma vez que estas duas porcentagens são maiores que 70%.

Outra informação que confirma a possibilidade de aplicação deste modelo para a otimização dos dados experimentais deste trabalho é o gráfico da Figura 22 que apresenta o ajuste entre os valores de Tmax experimentais e os estimados pelo modelo da Equação 10.

Figura 22 - Gráfico de ajuste linear entre os valores de Tmax medidos experimentalmente e os estimados pelo modelo.



Pelo valor de coeficiente de determinação (R^2) igual a 0,9297 para o ajuste linear entre os valores de Tmax experimentais e estimados pelo modelo quadrático, pode-se dizer que eles se ajustaram bem e o modelo pode ser utilizado para otimização das condições experimentais do revestimento por placa filtrante.

Quanto à significância de cada uma das duas variáveis e se há interação entre elas, os dados são apresentados na Tabela 16.

Tabela 16 - Nível de significância para as variáveis %MC e número de revestimentos e de suas interações.

| | Coeficientes | | | Erro | t (3) | p |
|----|--------------|--------|---|-------------|----------|---------|
| SG | b_0 | 235,17 | ± | 0,826282393 | 284,6081 | 9,6E-08 |
| | b_1 | 2,3617 | ± | 0,826282393 | 2,858183 | 0,06467 |
| SG | b_2 | -3,681 | ± | 0,826306631 | 4,454419 | 0,02106 |
| | b_{11} | -1,507 | ± | 1,306467176 | 1,153237 | 0,33236 |
| | b_{22} | 2,1368 | ± | 1,306543826 | 1,635454 | 0,20047 |
| | b_{12} | 4,2783 | ± | 1,652613263 | 2,588803 | 0,08116 |

Em que b_0 é uma constante, b_1 está relacionado à %MC, b_2 ao n° de revestimentos, b_{11} ao quadrado da %MC, b_{22} ao quadrado do n° de revestimentos e b_{12} à interação entre a variável %MC e n° de revestimentos.

Na Tabela 16, dos coeficientes calculados pelo modelo da Matriz Doehlert somente o b_2 foi significativo ($p < 0,5$) o que significa que dentre as duas variáveis avaliadas, o número de revestimentos é a variável mais significativa. Apesar de b_0 também ter sido significativa, como ela é a constante da Equação 10, era esperado

essa significância e esta não representa alguma influência das variáveis nos experimentos.

Cabe ressaltar que os dados de Tmax para o segundo evento de decomposição da DTG, a Tonset do primeiro evento da TGA e a % de C obtida por análise elementar também foram utilizados como fator de resposta na otimização da Matriz Doehlert, porém os modelos não ficaram bem ajustados quanto utilizando a Tmax do primeiro evento de decomposição, apresentado acima.

Em seguida, foram calculadas a primeira derivada da Equação 10 em função de ambas as variáveis x_1 e x_2 , separadamente. Para isso, foi considerado que nos pontos de máximo das condições experimentais otimizadas, as derivadas $\frac{dy}{dx_1}$ e $\frac{dy}{dx_2}$ são iguais a 0. Assim, as Equações 11 e 12 apresentam as primeiras derivadas em relação a x_1 e x_2 , respectivamente.

$$\frac{dy}{dx_1} = 0 + 2,362 - 2(1,507x_1) + 2,137x_2^2 + 4,278x_2 \quad (11)$$

$$\frac{dy}{dx_2} = 0 - 3,681x_2 + 2(2,137x_2) + 4,278x_1 \quad (12)$$

Por fim, após os devidos tratamentos matemáticos foi possível isolar e calcular os valores de x_2 e x_1 , como sendo 0,032 e 0,829, respectivamente. Estes valores codificados foram transformados nos valores experimentais pelas Equações 12 e 13.

$$x_2 = \frac{(n^\circ \text{ de rev.} - 2,000)}{1,155} \quad (12)$$

$$x_1 = \frac{(\%MC - 2,870)}{2,120} \quad (13)$$

Desta forma, as condições experimentais otimizadas por Matriz Doehlert para a % MC e o n° de revestimentos são 4,63 %MC e 2,00 camadas de revestimento. Esta composição é a que apresenta a melhor condição de revestimento do fertilizante ureia pelo método empregado da placa filtrante e solução EtOH/H₂O (50% v/v) e será produzido, caracterizado pelas técnicas utilizadas neste trabalho e estudado em ensaios de liberação do fertilizante para avaliação do seu potencial de aplicação agroindustrial em trabalhos futuros.

5 CONCLUSÕES

Dentre as técnicas investigadas para os revestimento poliméricos para ureia, conclui-se que a técnica de revestimento utilizando placa filtrante de plástico é a mais eficiente e atende a todos os requisitos estabelecidos neste trabalho, apresentando uma boa velocidade de revestimento e baixa porcentagem de perda do fertilizantes. As caracterizações por FTIR e CHN não foram conclusivas para validar a presença do revestimento polimético no fertilizante, sendo possível avaliar a presença do polímero apenas em condições de elevada % do polímero e 2 camadas de aplicação. As análises termogravimétricas foram capazes de identificar a presença da MC indiretamente, através do aumento na estabilidade térmica do fertilizante revestido em relação ao puro. Os revestimentos com MC investigados mostraram a melhora no comportamento térmico da ureia, em que houve aumento na estabilidade térmica do fertilizante para todas as concentrações de MC utilizadas no planejamento experimental. A otimização da técnica de revestimento por placa filtrante mostrou que o número de revestimentos é a variável mais influente e que uma solução 4,63 %m/m MC aplicada em duas camadas de revestimento é a melhor condição para produção dos fertilizantes revestidos. Neste sentido, o trabalho mostra que a MC pode ser empregada eficientemente na produção dos revestimentos para o fertilizante estudado e a otimização experimental indica o melhor processamento que poderá oferecer um material adequado ao processos de liberação controlada.

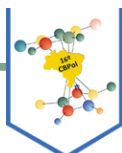
6 ESTUDOS POSTERIORES

A partir dos resultados obtidos neste trabalho, poderão ser desenvolvidos:

- i) Os fertilizantes revestidos conforme resultado do obtido no planejamento experimental;
- ii) estudos de libertação controlada de ureia *in vitro* serão de interesse primordial para melhor compreender a influência e as interações estabelecidas entre a ureia e
- iii) aplicação do sistema em plantas em crescimento em casa de vegetação no campus Pontal.

7 PRODUÇÕES A PARTIR DESTA TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

A partir dos estudos realizados neste Trabalho de Conclusão de Curso, foi apresentado na modalidade oral no 16° Congresso Brasileiro de Polímero(CBPoI), uma extensão de meu trabalho que investigou a cinética de decomposição térmica da ureia revestida com metilcelulose através do método de isoconversão de Osawa.



16th Brazilian Polymer Conference



4EAB - KINETIC STUDY OF THE THERMAL DECOMPOSITION OF A NITROGEN FERTILIZER COATED WITH METHYLCELLULOSE BY THE OZAWA ISOCONVERSIONAL METHOD

Murilo T. Falco, Marcos V. Ferreira and Rosana M. N. Assunção

Pontal Institute of Exact and Natural Sciences,
Federal University of Uberlândia (UFU),
Ituiutaba -MG, Brazil



2021



8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1- Congresso Internacional de Direito e Contemporaneidade, 4, 2017, Santa Maria. Anais Eletrônicos . Revolução verde: Impactos sobre os conhecimentos tradicionais. In: Santa Maria :UFSM, 2017. P. 1-16. Disponível em : <http://coral.ufsm.br/congressodireito/anais/2017/4-3.pdf>

- 2-TOLENTINO, M. L. D. de L. Da revolução verde ao discurso do PRONAF: a representação do desenvolvimento nas políticas públicas de desenvolvimento rural no Brasil. **RevistaCerrados**, v. 14, n.2,p.93- 124,2016. DOI: <https://doi.org/10.22238/rc24482692v14n22016p93a124>

- 3- ANDRADE, Thiago Oliveira; GANIMI, Rosângela Nasser. Revolução Verde e a apropriação capitalista. **CES Revista**, v. 21, p. 43-56. Juiz de Fora, 2007. Disponível em: . https://www.cesjf.br/revistas/cesrevista/edicoes/2007/revolucao_verde.pdf Acesso em: 29 de agosto de 2021

- 4- RAPACCI, Q. M. M. **Impactos da revolução verde no espaço geográfico mundial**. Dissertação(Trabalho de Conclusão de Curso). Instituto Federal do Paraná, Universidade Federal do Minas Gerais - Londrina, 2018, 25p.

- 5- ALBERGONI, L.; PELAEZ, V. Da Revolução Verde à agrobiotecnologia: ruptura ou continuidade de paradigmas? **Revista de Economia**, v. 33, n. 1 (ano 31), p. 31-53, jan./jun. 2007. Disponível em [https://www.researchgate.net/publication/266244897/Da Revolução Verde_agrobiotecnologia_rupturaou_continuidadede_paradigmas](https://www.researchgate.net/publication/266244897/Da_Revolucao_Verde_agrobiotecnologia_rupturaou_continuidadede_paradigmas). DOI: <http://dx.doi.org/10.5380/re.v33i1.8546>

- 6- ISHERWOOD, F.K.Mineral Fertilizer Use and the Environment. Paris. IFA. 2020.E-book(2-36).Disponível em: <http://anda.org.br/wp-content/uploads/2018/10/OUsodeFertilizantesMinerais.pdf>.>. em 12 de setembro. de 2021

- 7-CONAB.**CONAB.GOV.BR**, 2021.Brasil bate recorde de importação de fertilizantes nos cinco primeiros meses de 2021. Disponível em: <https://www.conab.gov.br/ultimas-noticias/4113-brasil-bate-recorde-de-importacao-de-fertilizantes-nos-cinco-primeiros-meses-de-2021>. Acesso em: 02 de out.de 2021

- 8- CONAB.**CONAB.GOV.BR** ,2021.Boletim Logístico Final. Disponível em: [https://www.conab.gov.br/ Boletimlogisticosetembro2021](https://www.conab.gov.br/Boletimlogisticosetembro2021). Acesso em: 05 de out.de 2021

- 9- CONAB.**CONAB.GOV.BR** ,2021.Boletim Logístico Final. Disponível em: [https://www.conab.gov.br/ BoletimlogisticoJunho2021.pdf](https://www.conab.gov.br/BoletimlogisticoJunho2021.pdf). Acesso em: 05 de out.de 2021

- 10- Stonex. **mercadosagricolas.com.br**, 2021. Produção nacional de fertilizantes perdeu ainda mais participação no mercado doméstico em 2020. Disponível em <https://www.mercadosagricolas.com.br/fertilizantes/producao-nacional-de-fertilizantes-perdeu-ainda-mais-participacao-no-mercado-domestico-em-2020/>. Acesso em: 06 de set. de 2021

- 11 - 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.

- 12 - LOPES, A.S.; Guilherme, L.R.G. Uso eficiente de fertilizantes e corretivos agrícolas: aspectos agrônômicos - **Associação nacional para difusão de adubos** – ANDA, 3ª ed, 75.p, 2000
- 13 – CANTARELLA, H. Nitrogênio. In: NOVAIS, R.F.; ALVAREZ V., V.H.; BARROS, N.F.; FONTES, R.L.F.; CANTARUTTI, R.B.; NEVES, J.C.L. (Eds.). **Fertilidade do solo**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2007. p.375-470.
- 14- ECYCLE. <https://www.ecycle.com.br>. O que são fertilizantes e quais seus tipos? Disponível em: <https://www.ecycle.com.br/fertilizantes/>. Acesso em :10 de out de 2021.
- 15- FRITSCHÉ, S.L. **Ureia¹⁵ – N: produção de grânulos e avaliação física**. Dissertação (Mestrado em Ciências).Centro de energia nuclear na agricultura, Universidade de São Paulo - Piracicaba, 2019, 78p. DOI: <https://doi.org/10.11606/D.64.2019.tde-09102019-091454>
- 16- ZHRANI, S. Utilization of polyethylene and paraffin waxes as controlled delivery systems for different fertilizers. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Washington, v.39, n.3, p.367–371, 2000. DOI <https://doi.org/10.1021/ie980683f>
- 17 – ZAMBIAZI .M. P.; FELDMANN. N. A. ; HENNECKA. J. C.; KLEIN. R.; F. R. MÜHL; BALBINOT. M.; A. C. RHODEN. PERDAS DE NITROGÊNIO POR VOLATILIZAÇÃO DE AMÔNIA ATRAVÉS DA APLICAÇÃO DE UREIA EM SOLOS AGRÍCOLAS. Simpósio de Agronomia e Tecnologia de Alimentos, 1, 2015. Itapiranga: FAI, 2015. Disponível em: <http://www.faiacademies.edu.br/eventos/AGROTEC/2014/1AGROTEC/arquivos/resumos/res28.pdf>
- 18- LARA CABEZAS, W.A.R. et al. Volatilização de N-NH₃ na cultura de milho: I. Efeito da irrigação e substituição parcial da uréia por sulfato de amônio. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.21, p.481-487, 1997. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0100-06831997000300018>
- 19- CONGRESSO NACIONAL DE MILHO E SORGO,29,2012, Águas de Lindoia. **Efeito da Aplicação de Fertilizantes Fosfatados Revestidos com Polímeros na Produtividade da Cultura de Milho**. Águas de Lindoia:CNMS,2012. 1506-1511.13
- 20- NASCIMENTO. C. O. **Avaliação de revestimentos de polímeros biodegradáveis em grânulos de kcl obtidos por meio de leite fluidizado**. Dissertação (Mestrado em Ciências).Programa de Pós- Graduação em Engenharia Industrial, Universidade Federal da Bahia- Salvador , 2014, 77p.
- 21- Notícias Agrícolas. <https://www.noticiasagricolas.com.br/> Disponível em
- 22 – Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados, 38, 2015, São Carlos. **Otimização experimental do recobrimento de partículas de ureia em leite de jorro**: ENEMP, 2015.p. 511-520. :<https://www.noticiasagricolas.com.br/noticias/informe-publicitario/276274-cotemix-fertilizante-de-liberacao-controlada-para-a-cultura-do-milho>.Acesso em: 15 de out.de 2021.

- 23- SOFYANE, A.; MOHAMMED, L.; EL MEZIANE, A.; KHOULOU, M.; ABDELMALEK, D. CAILLOI, S.; Properties of Coated Controlled Release Diammonium Phosphate (DAP) Fertilizers Prepared by the use of Biobased Amino. **Oil. Journal of the American Oil Chemists' Society**.2020. DOI: 10.1002/aocs.12360.
- 24- RIMDUSI, S.; SOMSAENG K.; KEWSUWAN, P.; JUBSILP, C.; TIPTIPAKORN, S. Comparison of Gamma Radiation Crosslinking and Chemical Crosslinking on Properties of Methylcellulose Hydrogel. **Engineering Journal**. 2012; 16 (4): 15-28. DOI: <https://doi.org/10.4186/ej.2012.16.4.15>
- 25- DONHOWE, I.G.; FENNEMA, O. The effects of solution composition and drying temperature on crystallinity, permeability and mechanical properties of methylcellulose films. **Journal of Food Processing and Preservation**, 1993;17(4): 231-246. <https://doi.org/10.1111/j.1745-4549.1993.tb00728.x>
- 26- Teofilo, R. F.; Ferreira, M. M. C. Quimiometria II: Planilhas Eletrônicas para Cálculos de Planejamentos Experimentais, um Tutorial. **Química Nova**, 29 (2), 338-350, 2006. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422006000200026>
- 27- NADOURA, M.; BOUKRAAA, F.; OURADIA, A.; BENABOURA, A. Effects of Methylcellulose on the Properties and Morphology of Polysulfone Membranes Prepared by Phase Inversion. *Materials Research*. 2017; 20(2): 339-348. DOI: <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2016-0544>
- 28- MANIVANNAN, M.; RAJENDRAN, S. Investigation of inhibitive action of urea- zn^{2+} system in the corrosion control of carbon steel in sea water. **International Journal of Engineering Science and Technology**. 2011; 11(4): 8048-8060.