

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

MICHELE MORAIS ARAÚJO

Avaliação da cinética de liberação de nitrogênio a partir de ureia revestida com poliuretano
em diferentes espessuras

Uberlândia

2022

MICHELE MORAIS ARAÚJO

Avaliação da cinética de liberação de nitrogênio a partir de ureia revestida com poliuretano
em diferentes espessuras

Trabalho de Dissertação apresentado à
Faculdade de Engenharia Química da
Universidade Federal de Uberlândia como
requisito parcial para obtenção do título de
mestre em Engenharia Química.

Orientadora: Profa. Dra. Miria Hespanhol
Miranda Reis

Uberlândia

2022

Ficha Catalográfica Online do Sistema de Bibliotecas da UFU
com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

A663
2022

Araújo, Michele Morais, 1985-
Avaliação da cinética de liberação de nitrogênio a
partir de ureia revestida com poliuretano em diferentes
espessuras. [recurso eletrônico] / Michele Morais
Araújo. - 2022.

Orientadora: Miria Hespanhol Miranda Reis .
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de
Uberlândia, Pós-graduação em Engenharia Química.
Modo de acesso: Internet.
Disponível em: <http://doi.org/10.14393/ufu.di.2022.313>
Inclui bibliografia.

1. Engenharia química. I. , Miria Hespanhol Miranda
Reis, 1978-, (Orient.). II. Universidade Federal de
Uberlândia. Pós-graduação em Engenharia Química. III.
Título.

CDU: 66.0

Bibliotecários responsáveis pela estrutura de acordo com o AACR2:
Gizele Cristine Nunes do Couto - CRB6/2091
Nelson Marcos Ferreira - CRB6/3074

ATA DE DEFESA - PÓS-GRADUAÇÃO

Programa de Pós-Graduação em:	Engenharia Química				
Defesa de:	Mestrado Acadêmico, 07/2022, PPGEQ				
Data:	28 de junho de 2022	Hora de início:	14:00	Hora de encerramento:	15:40
Matrícula do Discente:	12012EQU008				
Nome do Discente:	Michele Morais Araújo				
Título do Trabalho:	Avaliação da cinética de liberação de nitrogênio a partir de ureia revestida com poliuretano em diferentes espessuras				
Área de concentração:	Desenvolvimento de Processos Químicos				
Linha de pesquisa:	Engenharia Bioquímica				
Projeto de Pesquisa de vinculação:	Processos de separação utilizando membranas				

Reuniu-se por meio de webconferência, a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, assim composta: Professores Doutores: Humberto Molinar Henrique; Sergio Mauro da Silva Neiro - PPGEQ/UFU e Miria Hespanhol Miranda Reis - PPGEQ/UFU, orientadora da candidata.

Iniciando os trabalhos a presidente da mesa, Profa. Dra. Miria Hespanhol Miranda Reis, apresentou a Comissão Examinadora e a candidata, agradeceu a presença do público e concedeu à Discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação da Discente e o tempo de arguição e resposta foram conforme as normas do Programa.

A seguir, a senhora presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente aos examinadores, que passaram a arguir a candidata. Ultimada a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu o resultado final, considerando a candidata:

Aprovada.

Esta defesa faz parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre.

O competente diploma será expedido após cumprimento dos demais requisitos, conforme as normas do Programa, a legislação pertinente e a regulamentação interna da UFU.

Nada mais havendo a tratar foram encerrados os trabalhos. Foi lavrada a presente ata que após lida e achada conforme foi assinada pela Banca Examinadora.



Documento assinado eletronicamente por **Miria Hespanhol Miranda Reis, Professor(a) do Magistério Superior**, em 28/06/2022, às 15:40, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Sergio Mauro da Silva Neiro, Professor(a) do Magistério Superior**, em 28/06/2022, às 15:42, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Humberto Molinar Henrique, Usuário Externo**, em 28/06/2022, às 16:03, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **3706313** e o código CRC **6AFC59C5**.

Dedico este trabalho à minha família que
sempre me apoiou em todas as minhas
decisões .

AGRADECIMENTOS

Agradeço, inicialmente, à Deus por abençoar o meu caminho e me proporcionar tantas experiências incríveis.

À minha mãe e meu marido por sempre me apoiarem e entenderem minha ausência em diversas ocasiões.

Ao meu avô, Godofredo, minha madrinha, Silvana, e meu padrinho, Jose Luiz por sempre me apoiarem e me incentivarem a seguir em busca dos meus objetivos.

Ao professor e amigo Humberto Molinar, por sempre acreditar que a junção da Academia com a Indústria é um caminho de sucesso. Agradeço imensamente por ter aceito fazer parte da minha história e caminhar junto comigo tanto neste quanto em tantos outros trabalhos já desenvolvidos ao longo da minha carreira profissional. Você é uma referência para minha vida profissional e sou imensamente grata por sua amizade.

À minha orientadora Miria, por ter aceito o desafio de orientar uma aluna sem experiência científica, sem dedicação exclusiva e com uma rotina de pesquisa totalmente avessa. Muito obrigada por me permitir ser sua orientada e por permitir conhecê-la como pessoa. Obrigada por ter sido companheira e acolhedora em tantos momentos ao longo desta caminhada.

Aos meus superiores Angélica e Marcelo, que me liberaram inúmeras vezes para que eu pudesse me dedicar às entregas, me incentivando sempre a continuar.

Aos amigos e colegas, muito obrigada!

“Para tudo há um tempo determinado; há um tempo para toda atividade debaixo dos céus”

(Eclesiastes, 3:1)

RESUMO

Dentre os fertilizantes nitrogenados, o mais utilizado mundialmente é a ureia, com 46% de nitrogênio, porém, perdas por volatilização e lixiviação podem alcançar até 60%. Fertilizantes de liberação controlada possuem em sua superfície camadas semipermeáveis que controlam a liberação de nutrientes, minimizando perdas. O presente estudo realizou revestimentos com poliuretano e sulfato de cálcio em percentuais mássicos de 4, 6, 8, 10 e 12% e solubilização em água. As imagens de MEV apresentaram coberturas sem danos estruturais, porém rugosas devido presença de sulfato de cálcio e os revestimentos apresentaram espessuras de $20,63 \pm 7,34$, $36,01 \pm 9,74$, $41,90 \pm 7,92$, $52,56 \pm 7,67$ e $65,05 \pm 7,08$ μm , respectivamente. O incremento de espessura aumentou o retardo na liberação chegando 90% em 6 h para recobrimento de 4% e 291 h para 12%. A ureia sem revestimento atingiu liberação completa em, aproximadamente, 4 min. O processo de liberação apresentou a difusividade como principal mecanismo e os ajustes cinéticos descritos pelos modelos da Hipérbole modificada, Peppas e Sahlin e Korsmeyer-Peppas melhor descreveram os processos de liberação. O modelo empírico com dependência da espessura a partir do modelo da Hipérbole Modificada melhor descreveu o processo de liberação para a ureia recoberta com poliuretano. Para a ureia sem revestimento o modelo de Peppas e Sahlin dependente da espessura apresentou melhores resultados. O modelo neural representou de modo significativo os resultados experimentais para ureia revestida, mas não para a ureia sem revestimento devido à rápida liberação para esta condição.

Palavras-chave: ureia; liberação controlada; poliuretano; hipérbole modificada; modelo neural.

ABSTRACT

Among the nitrogen fertilizers, the most used worldwide is urea, with 46% of nitrogen, but losses by volatilization and leaching can reach up to 60%. Controlled-released fertilizers have semi-permeable layers on their surface that control the nutrients release, minimizing losses. The present study carried out coatings with polyurethane and calcium sulfate in mass percentages of 4, 6, 8, 10 and 12% and solubilization in water. The MEV images showed coverings without structural damage, but rough due to the presence of calcium sulfate. The coatings had thicknesses of $20,63 \pm 7,34$, $36,01 \pm 9,74$, $41,90 \pm 7,92$, $52,56 \pm 7,67$ and $65,05 \pm 7,08$ μm . The thickness increment increased the release delay reaching 90% at 6 h for 4% coating and 291 h to 12%. Uncoated urea achieved complete release in approximately 4 min. The release process presented diffusivity as the main mechanism and the kinetic adjustments that best described the release process were the Modified Hyperbole models, Peppas and Sahlin and Korsmeyer-Peppas. The empirical model with thickness dependence from the Modified Hyperbola model best described the release process for polyurethane-covered urea. For uncoated urea, the peppas and sahlin model dependent on thickness showed better results. The neural model significantly represented the experimental results for coated urea, but not for uncoated urea due to rapid release for this condition.

Keywords: urea; controlled release; polyurethane; modified hyperbole; neural model.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Fertilizante ideal: a liberação do nutriente é sincronizada com a necessidade da cultura [7]	19
Figura 2 -Relação esquemática entre demanda e oferta de nutrientes em adubações convencionais (Autor)	20
Figura 3 - Representação esquemática da demanda de nutrientes ao longo do desenvolvimento da cultura (Autor)	20
Figura 4 - Composição de recobrimentos para fertilizantes [25].	21
Figura 5 - Processo de solubilização e liberação dos nutrientes internos à camada semipermeável. (Adaptação [7, 29]).....	22
Figura 6 - Expansão do revestimento de ureia revestida com poliuretano a base de óleo rícino após imersão em água deionizada [30].....	22
Figura 7 - Rede neural artificial feedforward	28
Figura 8 - Neurônio de McCulloch e Pitts [53].....	30
Figura 9 - Modelo de um neurônio	31
Figura 10 - Funções a). limiar; b). linear aos pedaços; c). logística; d). tangente hiperbólica	34
Figura 11 - Exemplos de arquiteturas de redes neurais	36
Figura 12 - Rede MLP típica com uma camada oculta ou intermediária	38
Figura 13 - Efeito do termo de polarização “b” no mapeamento da função sigmoideal.....	39
Figura 14 - Esquema do processo de recobrimento de grânulos de ureia com diferentes proporções de poliuretano	41
Figura 15 - Esquema do processo de recobrimento de grânulos de ureia com diferentes proporções de poliuretano	43
Figura 16 - Misturador e armazenamento de ureia revestida com poliuretano	45
Figura 17 - Amostras de ureia pulverizadas com ouro (Autor).....	45
Figura 18 - Processo de solubilização de ureia revestida	46
Figura 19 - Teste 1 – Camadas da ureia revestida por poliuretano com apresentação de danos na estrutura	49
Figura 20 -Emblocamento durante estocagem - revestimentos 4 e 6%, respectivamente.....	50
Figura 21 - Detalhamento da superfície externa da ureia sem recobrimento e pós recobrimento	51
Figura 22 - Rugosidade do recobrimento de 6%	51

Figura 23 -Camadas da ureia revestida por poliuretano nas proporções de: (a) 4%, (b) 6%, (c) 8%, (d) 10% e (e) 12%.	52
Figura 24 -Redução do desvio de espessura com o incremento de espessura.	53
Figura 25 - Curva padrão de concentração de ureia.	54
Figura 26 - Tempo (em h) de liberação de aproximadamente 90% do nitrogênio presente nas diferentes amostras de ureia.	54
Figura 27 - Perfis de liberação de nitrogênio em água ao longo do tempo para amostras de ureia sem recobrimento e revestidas com diferentes quantidades de polímero.....	55
Figura 28 - Detalhe da camada de revestimento de 12%.	56
Figura 29 -Variações de espessura no recobrimento de 4%.	56
Figura 30 -Dados experimentais e ajustados aos modelos cinéticos para a liberação de nitrogênio em água a partir da ureia (a) sem revestimento e da ureia revestida por PU nas proporções de: (b) 4%, (c) 6%, (d) 8%, (e) 10% e (f) 12%.	57
Figura 31 – Modelo semiempírico para a cinética de liberação a partir do modelo de Higuchi modificado. para a ureia sem recobrimento (a) e recobrimentos de: (b) 4%, (c) 6%, (d) 8%, (e) 10% e (f) 12%.	63
Figura 32 - Modelo semiempírico para a cinética de liberação a partir do modelo de Korsmeyer Peppas para a ureia sem recobrimento (a) e recobrimentos de: (b) 4%, (c) 6%, (d) 8%, (e) 10% e (f) 12%.	65
Figura 33 - Modelo semiempírico para a cinética de liberação a partir do modelo de Hipérbole modificada para a ureia sem recobrimento (a) e recobrimentos de: (b) 4%, (c) 6%, (d) 8%, (e) 10% e (f) 12%.	67
Figura 34 - Modelo semiempírico para a cinética de liberação a partir do modelo de Peppas e Sahlin para a ureia sem recobrimento (a) e recobrimentos de: (b) 4%, (c) 6%, (d) 8%, (e) 10% e (f) 12%.	69
Figura 35 - Modelo neural para a cinética de liberação incorporando a espessura do recobrimento para a ureia sem recobrimento (a) e recobrimentos de: (b) 4%, (c) 6%, (d) 8%, (e) 10% e (f) 12%.	72
Figura 36 - Pontos de medição de espessura de camada para recobrimento de: (a1, a2) 4%, (b1, b2) 6%, (c1, c2) 8%, (d1, d2) 10%, (e1, e2) 12%. (Autor)	84

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Comparação de resultados de liberação de N a partir da ureia para diferentes revestimentos e espessuras	23
Tabela 2 – Teste 1: Quantidades de polímero e de agente secantes adicionados em cada recobrimento	44
Tabela 3 - Teste 2: Quantidades de polímero e de agente secantes adicionados em cada etapa de recobrimento	44
Tabela 4 - Espessuras medias de desvio padrão dos recobrimentos.....	53
Tabela 5 - Parâmetros ajustados para representar a liberação de nitrogênio da ureia.	60
Tabela 6 – Somatório do quadrado dos erros dos modelos semiempíricos para a cinética de liberação incorporando a espessura de recobrimento	62

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ha	Hectare
m/m	Relação mássica
ppm	Partes por milhão

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	OBJETIVO	16
2.1	OBJETIVO GERAL.....	16
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	16
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	17
3.1	CRESCIMENTO POPULACIONAL E DEMANDA DE ALIMENTOS.....	17
3.2	UREIA.....	17
3.3	FERTILIZANTES DE LIBERAÇÃO CONTROLADA (FLC).....	18
3.3.1	Vantagens no uso de FLC	23
3.3.2	Desvantagens no uso de FLC.....	23
3.4	POLIURETANO	24
3.5	MECANISMOS DE LIBERAÇÃO	25
3.5.1	Modelo de Higuchi simplificado.....	26
3.5.2	Modelo de Peppas e Sahlin	26
3.5.3	Korsmeyer-Peppas	27
3.5.4	Hipérbole modificada.....	27
3.6	REDES NEURAIS ARTIFICIAIS (ANN).....	27
3.6.1	O Neurônio Artificial	29
3.6.2	Tipos de Função de Ativação.....	32
3.7	ARQUITETURA DE REDES	35
3.7.1	Aproximação e Modelagem	36
3.7.2	Arquitetura	38
4	METODOLOGIA	40
4.1	MATERIAIS	40
4.2	RECOBRIMENTO DOS GRÂNULOS DE UREIA COM POLIURETANO.....	40
4.3	CARACTERIZAÇÃO DOS GRÂNULOS DE UREIA REVESTIDOS COM POLIURETANO	45
4.4	TESTES DE SOLUBILIZAÇÃO DA UREIA EM ÁGUA.....	46
4.5	DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE NITROGÊNIO NAS AMOSTRAS LÍQUIDAS... 46	
4.6	MODELAGEM CINÉTICA DA LIBERAÇÃO DE NITROGÊNIO EM ÁGUA	47
4.7	MODELAGEM SEMIEMPÍRICO PARA A CINÉTICA DE LIBERAÇÃO INCORPORANDO A ESPESSURA DO RECOBRIMENTO.....	47
4.8	MODELO NEURAL PARA A CINÉTICA DE LIBERAÇÃO INCORPORANDO A ESPESSURA DO RECOBRIMENTO.....	47
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
5.1	ANÁLISE MORFOLÓGICA DAS AMOSTRAS DE UREIA REVESTIDAS.....	49

5.2	LIBERAÇÃO DE NITROGÊNIO EM ÁGUA DA UREIA REVESTIDA COM POLIURETANO ..	54
5.2.1	Ajuste cinético.....	57
5.2.2	Modelo semiempírico para a cinética de liberação incorporando a espessura do recobrimento	60
5.2.3	Modelo neural para a cinética de liberação incorporando a espessura do recobrimento	71
6	CONCLUSÃO	74
	REFERÊNCIAS	76
	APENDICE A – PONTOS DE MEDIÇÃO DE ESPESSURA DE CAMADA	84

1 INTRODUÇÃO

O crescimento populacional aponta tendência de 11 bilhões de habitantes até 2100 [1], o que demandará processos produtivos eficientes e, visto que não há perspectiva de crescimento de áreas aráveis para os próximos anos, a utilização de fertilizantes se torna essencial. Estima-se que a demanda mundial de fertilizantes em 2021/2022 atinja 199 milhões de toneladas, sendo deste total 60% referente às fontes de nitrogênio [2]. O Nitrogênio (N) é um macronutriente importante para a síntese de metabólitos vegetais, como aminoácidos, proteínas, clorofilas e compostos nitrogenados e sua deficiência leva à baixa ramificação dos caules e necrose das pontas das folhas, por exemplo [3].

O fertilizante mais utilizado como fonte de N é a ureia, cujo percentual de N é de 46%, porém o processo de absorção da ureia apresenta inúmeras perdas por volatilização e lixiviação [4]. Ureia sem recobrimento apresenta liberação completa em água em, aproximadamente, 5 min, contribuindo para baixa eficiência de absorção a depender do processo de aplicação [5]. Reduções das perdas por volatilização podem ser atingidas reduzindo a quantidade de fertilizante aplicada no solo ou o alterando o modo de liberação [6].

O controle da liberação dos nutrientes tem sido realizado por meio do recobrimento dos grânulos de ureia com material semipermeável o que torna a liberação controlada. Este tipo de fertilizante é conhecido como fertilizantes de liberação controlada (FLC) [7] e a liberação possui relação direta com a espessura de recobrimento, ou seja, quanto mais espesso o revestimento, maior é o retardo da liberação [8].

Os primeiros recobrimentos foram feitos com enxofre e datam de 1960 (*SCU – Sulfur Coated Urea*) e são considerados revestimentos de baixo custo e de liberação lenta; porém, sensíveis à força mecânica, calor, luz e propriedades do solo [8]. Mesmo apresentando fragilidades, estudos desenvolvidos pelo Instituto Indiano de Pesquisa Agropecuária mostraram aumento de produtividade da cultura de arroz entre 6-12% ao utilizar ureia revestida com enxofre, quando comparada com a adubação de ureia sem revestimento [9]. Partículas de ureia revestidas dicitlopentadieno (DCPD) se mostraram compactas em relação ao enxofre puro, levando a revestimentos mais finos, de maior resistência e melhor desempenho na liberação [10].

Por volta dos anos 2000, na tentativa de corrigir as fragilidades do recobrimento com enxofre, surgiram recobrimentos em duas camadas sendo uma à base de enxofre e outra à base de resina ou polímero. Resultados apresentaram liberação lenta e regular; porém, com custos elevados e parcialmente sensíveis às características do solo [8]. Detrick [11] apud Azeem, et al.

[12] revestiu os grânulos de ureia com camada dupla de dietilenoglicol trietanolamina poliol e monômeros de diisocianato, atingindo solubilização de 38% em 7 dias.

Os mais recentes recobrimentos são à base de polímeros em camada única. Este tipo de recobrimento apresenta liberação completamente controlada e com baixa interferência das propriedades do solo, porém os custos podem ser elevados e os resíduos podem não ser biodegradáveis [8,5,12]. Revestimento de ureia com poli acetato de vinila foram realizados por Niu e Li [13] e a liberação completa em água foi atingida em 28 dias.

Estudos recentes buscam o desenvolvimento revestimentos biodegradáveis, porém este tipo de revestimento tem se apresentado suscetíveis à ação de microrganismos e enzimas e podem não apresentar um controle na liberação por longos períodos [14]. Dos Santos et al. [15] realizaram recobrimentos de ureia com lignina Kraft, lignina Kraft acetilada, poli vinil álcool (PVA), poliestireno (PS), lignina Kraft-PVA e Kraft-PS e recobrimentos de 25 m/m% atingiram liberação superior a 90% em 180 h para recobrimento com poliestireno e 90% em 8 h para a mistura de 25 % de lignina e 75% de PS. Liao et al. [16] trabalharam com recobrimentos de 2,8 m/m% utilizando poliuretano a base de óleo rícino e amido liquefeito, atingindo liberação de 70% em 49 dias para recobrimentos a base de óleo rícino. Chen et al. [17] revestiram os grânulos de ureia com poliuretano de base biológica hidrofobicamente modificado e atingiram liberação próxima de 80% em 28 dias para recobrimento de 7 m/m%.

Embora alguns trabalhos já tenham sido realizados no sentido de produzir ureia revestida com diferentes polímeros para controle da liberação de nutrientes, estudos sobre a influência da espessura do polímero na cinética da liberação de nitrogênio ainda são escassos. Ainda, a fim de atender as demandas específicas de cada planta, tem-se a necessidade da proposição de um modelo matemático que possa prever a quantidade de nutrientes liberados como função do tempo e da espessura do polímero de recobrimento.

2 OBJETIVO

2.1 OBJETIVO GERAL

A proposta deste trabalho é avaliar a influência da espessura do recobrimento de grânulos de ureia com poliuretano comercial (Vitpoli Eco, Viapol) na cinética de liberação de nitrogênio em água e, então, apresentar a correlação entre o tempo de liberação e a espessura do revestimento.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Realizar recobrimento de grânulos de ureia com polímero à base de poliuretano (Vitpoli Eco, Viapol) com dosagens de 40, 60, 80, 100 e 120 kg polímero/t de ureia;
- Avaliar a cinética de liberação de nitrogênio em função das dosagens de polímero utilizadas;
- Apresentar correlação matemática para prever a quantidade de nutrientes liberados como função do tempo e da espessura do polímero de recobrimento.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 CRESCIMENTO POPULACIONAL E DEMANDA DE ALIMENTOS

Estudos apontam que o crescimento populacional entre 2015 e 2020 esteve próximo de 1,1% ao ano e o número de habitantes passará de 8 bilhões em meados de 2025 para 9,3 bilhões em 2050 e 11 bilhões no final do século XXI [1]. O crescimento populacional traz consigo o aumento na demanda de alimentos o que requer processos produtivos cada vez mais eficientes, uma vez que a perspectiva é dobrar a demanda de alimentos até 2050 [18]. O aumento da produtividade só é possível com o uso fertilizantes, pois sem eles o mundo produziria somente a metade dos alimentos básicos [4]. O desenvolvimento de fertilizantes eficientes, com baixos índices de perdas durante o processo de adubação é essencial, pois, segundo Trenkel [7], a eficiência de absorção de nutrientes pelas culturas varia entre 50% e 60% para nitrogênio (N) e Potássio (K) e 10-25% para fósforo (P).

Fertilizantes de liberação controlada (FLC) são fertilizantes que liberam nutrientes de forma previsível e mais lenta que os fertilizantes convencionais em função de uma camada semipermeável presente em sua superfície que controla a liberação dos nutrientes em sincronia com as necessidades da planta, fornecendo assim maior eficiência no uso de nutrientes levando à uma maior produtividade agrícola [12]. Atualmente o desafio tem sido encontrar recobrimentos de baixo custo, fácil aplicação, biodegradáveis e que de fato proporcionem uma liberação totalmente controlada e previsível.

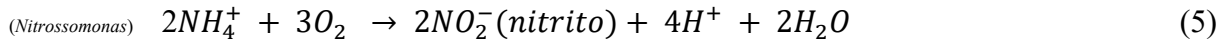
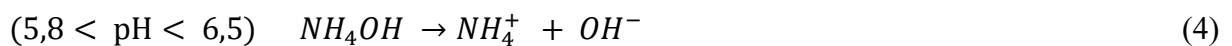
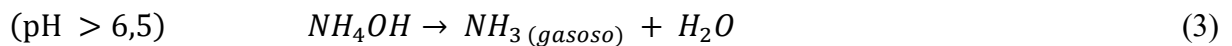
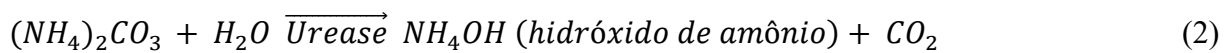
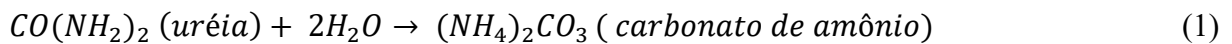
3.2 UREIA

Dentre os fertilizantes que possuem N em sua composição o MAP (Fosfato de Monoamônio) e a ureia são os de maior destaque devido à alta concentração de N (MAP - 12% e ureia - 46%). A perspectiva na demanda de fertilizantes para 2021/2022 é de, aproximadamente, 199 Mt e deste total, aproximadamente, 50% são fontes de N [2].

O nitrogênio é um macronutriente de grande importância na síntese de aminoácidos, proteínas e clorofilas e a forma mais comum de absorção pelas plantas é via nitrato (NO_3^-), amônio (NH_4^+) ou nitrogênio amídico durante adubação foliar [3].

A ureia é um fertilizante sólido e volátil em presença de umidade e, assim sendo, quando úmida, sofre hidrólise catalisada pela urease levando o nitrogênio amídico a se transformar em nitrogênio amoniacal, que é facilmente perdido devido volatilização do gás amoníaco formado.

No solo, o nitrogênio amoniacal sofre oxidação por ação de bactérias *Nitrossomonas* e *Nitrobacter* se transformado em nitrito (não assimilável, fonte de perdas) e, posteriormente, em nitratos (forma assimilável que pode ser perdida por lixiviação devido à sua alta solubilidade em água). Além disso, o nitrato no solo pode ser convertido em nitrogênio amídico que em contato com o solo, sofre perdas devido condições do meio (pH, temperatura, oxigenação), levando a redução da eficiência agrônômica desse nutriente [19]. A própria ureia pode causar alterações do pH do solo, contribuindo para a formação de compostos não assimiláveis para as plantas [20]. As equações abaixo apresentam as reações do processo simplificado da liberação de nitrogênio assimilável pelas plantas a partir da ureia.



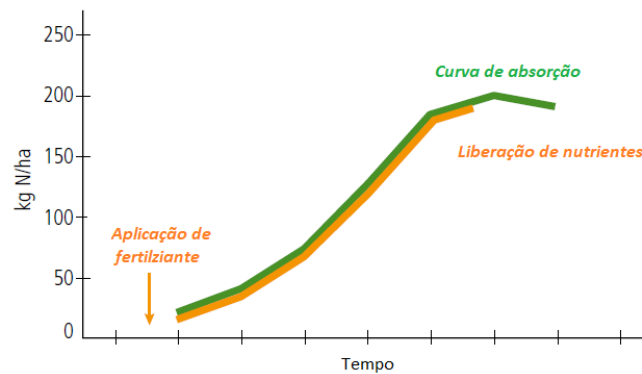
Trenkel [7] apresenta algumas alternativas de controle de liberação de nitrogênio a fim de otimizar a liberação e absorção, reduzindo perdas, sendo uma delas a produção de fertilizantes de liberação controlada a partir do recobrimento dos grânulos com compostos semipermeáveis. Este tipo de controle possui relação direta com a espessura de recobrimento e assim sendo quanto mais espesso o revestimento, maior é o retardo da liberação [8].

3.3 FERTILIZANTES DE LIBERAÇÃO CONTROLADA (FLC)

Fertilizantes de liberação controlada são fertilizantes capazes de liberar seus nutrientes de forma previsível e em sincronia com a necessidade da planta, de modo muito semelhante a um fertilizante ideal, conforme mostra a Figura 1 [7]. Um outro tipo de fertilizante que

desempenha um papel similar é o de liberação lenta, porém sua liberação é instável e permanece sujeita às condições do solo e climáticas [12].

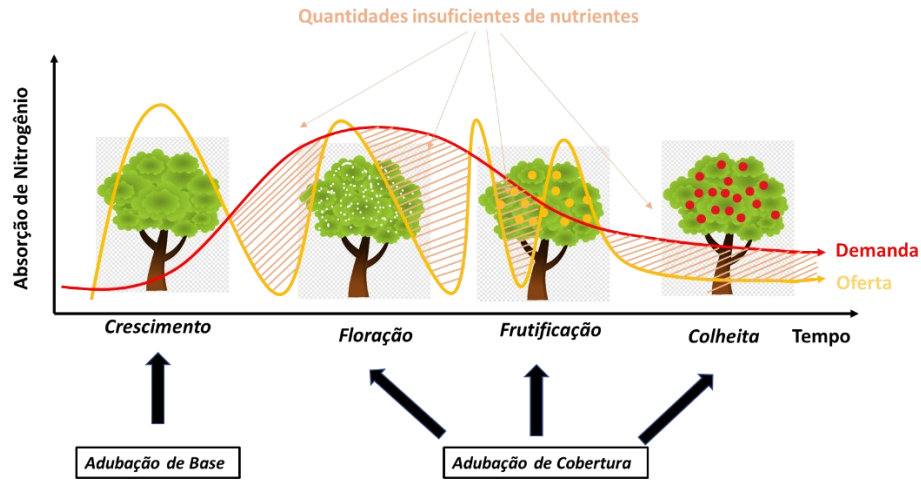
Figura 1 - Fertilizante ideal: a liberação do nutriente é sincronizada com a necessidade da cultura [7]



Os primeiros FLCs comercializados foram apenas fontes de N revestidos com enxofre e, atualmente, a tecnologia tem se expandido para incluir potássio, fósforo e alguns micronutrientes. No entanto, o N ainda domina os produtos de liberação controlada por ser um nutriente altamente volátil em presença de umidade e lixiviável, especialmente em solos arenosos [21].

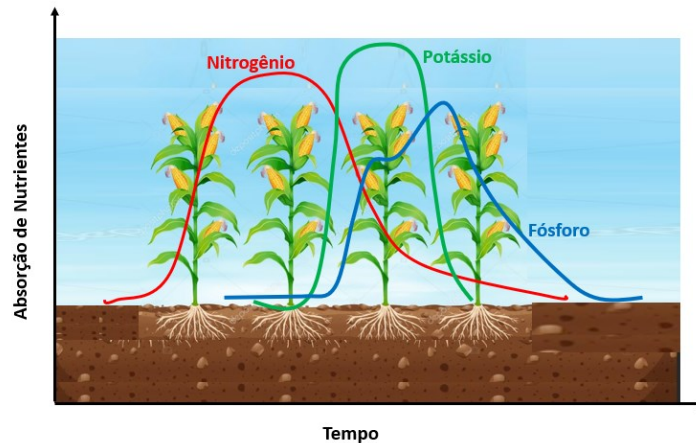
Os FLCs conferem maior eficiência de absorção dos nutrientes, menores impactos ambientais devido a redução das quantidades aplicadas, uma vez que as perdas, principalmente, por volatilização são reduzidas. A Figura 2 demonstra, esquematicamente, a relação entre oferta e demanda de nutriente pelas culturas. A curva da oferta descreve bem o cenário comumente observado durante adubações convencionais. Uma alta dosagem de fertilizantes é aplicada a fim de suprir a necessidade de nutrientes já considerando perdas, porém mesmo em excesso, a liberação não acompanha a demanda até o fim do desenvolvimento e assim sendo novas adubações acontecem [7].

Figura 2 -Relação esquemática entre demanda e oferta de nutrientes em adubações convencionais (Autor)



Além da importância do controle de liberação vale destacar que em cada etapa do desenvolvimento da cultura diferentes tipos de nutrientes são demandados, conforme mostra a Figura 3, demonstrando a importância de fertilizantes de liberação controlada não somente para fontes de Nitrogênio.

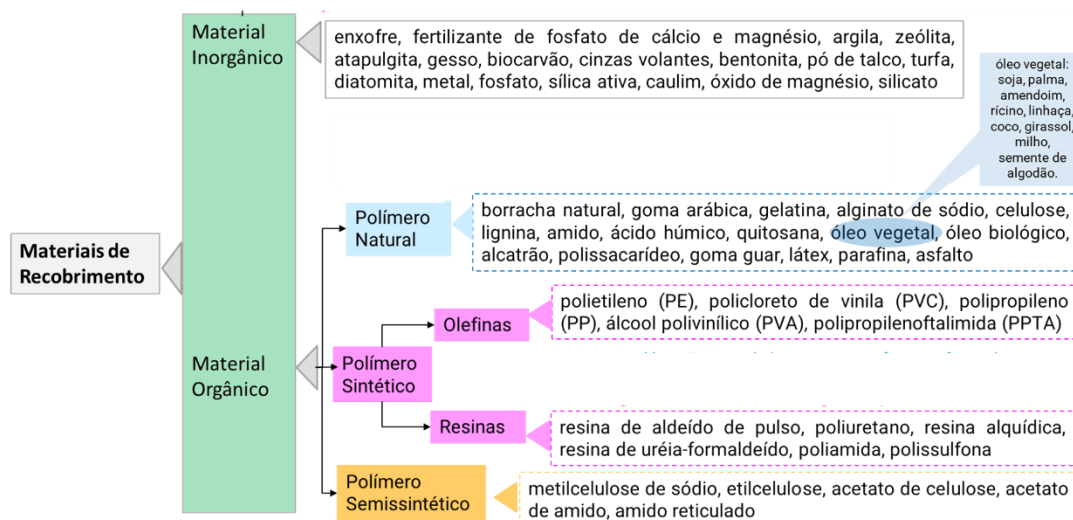
Figura 3 - Representação esquemática da demanda de nutrientes ao longo do desenvolvimento da cultura (Autor)



Trenkel [7], Liu [22], Rose [23] e Shariv [24] classificaram os fertilizantes de liberação controlada como sendo orgânicos, inorgânicos, conforme apresentados na Figura 4 ou revestidos. Fertilizantes revestidos com material inorgânico apresentam baixo custo de produção e, de modo geral, são degradáveis, porém apresentam revestimentos descontínuos e baixa taxa de controle de liberação. Já os recobrimentos orgânicos do tipo polímero natural são biodegradáveis, mas de baixo desempenho em relação à liberação lenta. Os recobrimentos

realizados com polímeros sintéticos atingem liberação controlada, revestimentos uniformes e de alta resistência, porém apresentam altos custos e não são facilmente degradáveis [25].

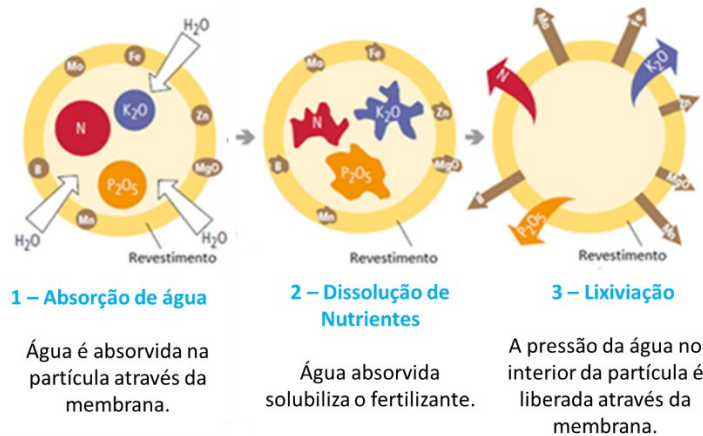
Figura 4 - Composição de recobrimentos para fertilizantes [25].



Fertilizantes do tipo revestido são aqueles que possuem sua superfície recoberta e este material de recobrimento é responsável pelo processo de controle da solubilização e liberação nutrientes. Atualmente, a produção de FLCs consiste no recobrimento das partículas com compostos semipermeáveis [7]. Kobayashi et al. [26] e Shaviv [27] apud Liang, et al. [28] descrevem o processo de liberação em etapas como segue: (i) A água (principalmente vapor) penetra primeiro através do revestimento de polímero; (ii) o vapor condensa no núcleo sólido de ureia e dissolve parte dele, induzindo assim um acúmulo de pressão interna, sob a qual o revestimento seria inchado e as aberturas de difusão seriam ampliadas; (iii) o nutriente é liberado por difusão impulsionada por um gradiente de concentração através do revestimento, ou através do fluxo de massa impulsionado por uma pressão gradiente, ou através de uma combinação dos dois. De acordo com esta descrição e o comportamento observado de liberação de nutrientes em ureia revestida com poliestireno em água destilada à temperatura ambiente, os processos de liberação devem ser divididos em três etapas: (i) O tempo de atraso: Água penetra através do revestimento, mas a ureia ainda não foi liberada. O tempo desta etapa é determinado pelo revestimento, espessura e a uniformidade do revestimento. (ii) Taxa de liberação constante: A ureia no núcleo começa a se dissolver e a liberação através do revestimento é iniciada. A concentração de ureia no núcleo é alta nesta fase. O estágio durará até que toda a ureia no núcleo se dissolve completamente. (iii) Fase de declínio: Ureia no núcleo é dissolvido completamente,

e a concentração de ureia começa a diminuir. A Figura 5 traz de modo simplificado este processo de solubilização e liberação no meio.

Figura 5 - Processo de solubilização e liberação dos nutrientes internos à camada semipermeável. (Adaptação [7, 29])



As propriedades físicas relacionadas à eficiência do fertilizante envolvem principalmente absorção de água, resistência à tração, alongamento na ruptura e dureza dos materiais de revestimento [25]. Liang et al. [30] revestiram ureia com poliuretano à base de óleo de mamona, imergiram as amostras em água deionizada e observaram que as partículas revestidas se expandiram levemente após imersão por 80 dias. Após 140 dias de imersão, as partículas de fertilizante se expandiram ainda mais e a superfície das partículas tornou-se transparente, mas o filme não parecia estar danificado, o que indica que a membrana é mais densa e tem melhor resistência à água, conforme mostrado na Figura 6.

Figura 6 - Expansão do revestimento de ureia revestida com poliuretano a base de óleo rícino após imersão em água deionizada [30]



O processo a liberação dos FLCs possui relação tanto com o tipo de material utilizado como revestimento quanto com a espessura, pois quando mais espesso o recobrimento, mais lenta é a liberação [8]. A Tabela 1 apresenta alguns experimentos já realizados a partir de recobrimentos de ureia para diferentes tipos de recobrimentos e espessuras.

Tabela 1- Comparação de resultados de liberação de N a partir da ureia para diferentes revestimentos e espessuras

Autor	Tipo de Revestimento	Recobrimento	Tipo de liberação	% Liberação	Tempo
Li, et al. [5]	a) Ureia s/ recobrimento	a) -	a - b) Água	a) 100%	a) 5 min
	b) Poliuretano e Parafina	b) 10-15 µm		b) 60%	b) 28 dias
Qiao, et al. [31]	a) Ureia sem recobrimento	a) -	a - e) Solo (20% umidade)	a - b) 95%	a) 20 minutos
	b) Etilcelulose	b) 180 µm		c - d) 80%	b - e) 100 h
	c) Etilcelulose + amido de mandioca	c - e) 880 µm		e) 70%	
	d) Etilcelulose + amido de milho				
	e) Etilcelulose + amido de batata				
Liu, et al. [32]	Poliuretano elástico de base biológica	a) 2,88% (m/m)	Água	a) 92%	77 dias
		b) 4,80% (m/m)		b) 90%	
		c) 6,88% (m/m)		c) 80%	

3.3.1 Vantagens no uso de FLC

Além das vantagens econômicas ligadas à redução do número de adubações (distribuição, trabalho manual por temporadas) [7], do ponto de vista agrônomo a liberação controlada reduz a contaminação do solo devido adubações excessivas realizadas a fim de minimizar as perdas ao longo do processo [29]. Ambientalmente, é observado a redução na eutrofização que leva ao esgotamento do oxigênio e contaminação de cursos d'água e uma expressiva redução de emissões de NO_x [20,29].

Além disto, a liberação de modo controlado, mesmo sendo afetado por fatores externos, contribui de modo mais eficiente do que os fertilizantes convencionais, cuja eficiência, principalmente da ureia, pode cair para somente 50% da dose aplicada no solo [7].

3.3.2 Desvantagens no uso de FLC

A produção de FLC apresentam custos significativos frente aos convencionais, devido ao alto custo dos recobrimentos. Alguns recobrimentos podem sofrer alterações quanto a

liberação a depender do pH do solo, umidade e biodiversidade, por exemplo, e assim sendo a taxa de liberação sofrerá alterações, podendo não mais atender à taxa de liberação prevista [12]. Além disto, os revestimentos podem não ser biodegradáveis podendo contaminar o solo. Revestimentos poliméricos se decompõe de forma extremamente lenta ou não se decompõe. Estimativas mostram que em, 10 anos, adubações máximas de 500 kg/ha levaria à concentração residual de, aproximadamente, 200 ppm de solo seco. Mesmo em baixas concentrações, pesquisas se intensificam na busca de materiais de revestimento biodegradáveis [7].

3.4 POLIURETANO

Poliuretano é um tipo de polímero, ou seja, uma macromolécula que pode apresentar interação entre as cadeias poliméricas conferindo grande massa molar e resistência [33]. A reação de formação do poliuretano acontece entre um grupo isocianato e um grupo carboxila, sendo a adição de álcoois a etapa mais importante para formação de uretanas. A reação entre diisocianatos e polióis são polímeros em bloco ricos em ligações do tipo uretana e éter/ésteres. Estes blocos são imiscíveis, gerando um material com dois grupos distintos: uma fase rígida (uretana) e uma fase macia (éter). A fase rígida é constituída da interação entre as cadeias, através, principalmente, de ligações de hidrogênio, mas também pode existir e por meio da interação dos elétrons pi dos anéis aromáticos dos isocianatos. Os segmentos flexíveis dependem da natureza química, tamanho das cadeias e para boas propriedades elastômeras, principalmente a impactos, a temperatura de transição vítrea deve ser baixa e o segmento deve ser amorfo. Quanto menor for a polaridade dos segmentos flexíveis, maior será a segregação das fases e por isso a segregação e hidrocarbonetos é a de maior intensidade, seguido de poliéteres e poliésteres [34].

O poliuretano pode ser usado como encapsulantes de modo a evitar que superfícies e equipamentos absorvam umidade. A massa reativa protetora é normalmente composta do componente isocianato e do componente polioliol contendo absorvedor de umidade. Em alguns casos, para melhorar determinadas propriedades, são usados cargas, pigmentos, aceleradores, plastificantes e retardantes de chama, adicionados ao componente polioliol. Pela mistura dos componentes obtém-se uma massa reativa moldável que endurece após a reação. A insuficiência de isocianato leva à obtenção de produtos macios. Excesso de isocianato resulta em muitas ligações cruzadas e diminuição da absorção de água. A reação entre álcool e isocianato apresenta velocidade moderada a temperatura ambiente e a cinética pode ser

acelerada por meio da adição de bases, principalmente aminas terciárias e organometais, como por exemplo compostos de estanho (sensíveis a estabilidade hidrolítica e em presença de água é facilmente oxidado) [35].

Alguns estudos são reportados na literatura sobre o recobrimento de fertilizantes com poliuretano. Azeem et al. [12] realizaram testes revestindo a ureia com camadas entre 10-15 µm de espessura de poliuretano e atingiram liberação em água de 10% nos primeiros 10 dias, 70-80% em 30 dias e liberação completa em 45 dias. Recobrimentos com poliuretano produzido a partir da mistura de diisocianato (35%) e resina a base de poliéter (65%) apresentaram liberação de ureia em água de, aproximadamente, 50 % durante um período de 200 min, para espessura inferior a 30 µm [36]. Experimentos realizados por Li et al. [5] utilizaram, inicialmente, poliuretano como revestimento e observaram danos à estrutura. A eliminação da fragilidade do revestimento foi atingida com adição de 5% de parafina à mistura.

3.5 MECANISMOS DE LIBERAÇÃO

Guo et al. [37] apud Sempheo et al. [29] descreveram a liberação de fertilizantes revestidos em três etapas, sendo a primeira a dilatação do revestimento devido a absorção de água, a segunda o processo de solubilização dos componentes solúveis em água e início da liberação e terceira etapa o processo de solubilização dos compostos insolúveis em água por meio de decomposição microbiológica. Estes mecanismos podem ser adaptados para explicar o comportamento de liberação em outras formulações de fertilizantes de liberação controlada. Diferentes modelos matemáticos baseados em abordagens empíricas e semiempíricas têm sido propostos para a previsão de liberação dos nutrientes. A maioria dos mecanismos revelam que a liberação de nutrientes dos FLCs é controlada principalmente por mecanismo de difusão influenciado pela temperatura, espessura do revestimento, tipo de nutriente e a presença ou não dos microrganismos no solo [29].

Modelos baseados em mecanismos empíricos foram desenvolvidos e são utilizados para melhor avaliação de desempenho dos recobrimentos desenvolvidos. Dentre os modelos estão o de Higuchi simplificado, Korsmeyer-Peppas, Peppas-Sahlin e o modelo da hipérbole modificada. A maioria dos modelos assumem que a liberação de nutrientes dos FLCs revestidos é controlada pela taxa de difusão do fertilizante ou pela taxa de penetração de água/vapor no FLC através do revestimento [37].

3.5.1 Modelo de Higuchi simplificado

O modelo Higuchi foi o primeiro modelo matemático que descreveu a liberação de fármacos a partir de um sistema de matrizes e ele tem sido utilizado para descrever liberação de substâncias solúveis ou pouco solúveis em água mescladas a substâncias sólidas e tem sido muito utilizada em formulações de matriz de difusão [29]. Este modelo apresenta como premissas que a difusão dos nutrientes ocorre apenas em uma dimensão sem influência do efeito de borda, assume que as partículas de nutrientes são muito menores que a espessura do sistema e que a concentração inicial das moléculas é maior do que a solubilidade da própria matriz. Além disso, a dilatação e a dissolução da matriz são insignificantes e desta forma a difusividade das substâncias é constante. A última suposição é que as condições perfeitas de sumidouro são sempre obtidas no ambiente de lançamento [38].

Esse modelo descreve a liberação do nutriente como um processo de difusão baseado na lei de Fick, conforme a Equação 8, em que Q é a fração liberada no tempo t e K_H ($h^{-0,5}$), a constante de Higuchi (A , C - concentração Inicial de nutrientes, C_s - solubilidade do nutriente na matriz, D - coeficiente de difusão) [29].

$$Q = A\sqrt{D(2C - C_s)C_s t} = K_H t^{\frac{1}{2}} \quad (8)$$

3.5.2 Modelo de Peppas e Sahlin

O modelo proposto por Peppas e Sahlin [39] corresponde à liberação de nitrogênio (%) no tempo t (h) e é aplicado em sistemas que possuem mecanismo de liberação anômalo, uma vez que o primeiro termo corresponde à contribuição Fickiana e o segundo termo com contribuição de relaxamento. A fim de determinar qual mecanismo é predominante no processo de liberação, são observados os valores das constantes cinéticas, sendo K_{PH1} ($h^{-0,5}$), a constante cinética relacionada ao comportamento de liberação difusivo e K_{PH2} (h^{-1}) a constante cinética relacionada com o mecanismo de liberação por relaxamento, n é um expoente Fickiano de difusão para qualquer forma geométrica que exhibe liberação controlada [39]. O expoente do modelo de Peppas-Sahlin pode ser considerado igual a 0,5 para representar uma difusão em um filme, conforme sugerido por Peppas and Sahlin (1989).

$$Q = K_{PH1} t^n + K_{PH2} t^{2n} \quad (9)$$

3.5.3 Korsmeyer-Peppas

No modelo de Korsmeyer-Peppas, K_{KP} (h^{-n}), é a velocidade de liberação, que se relaciona com as características estruturais e geométricas do material; enquanto n é o parâmetro que indica o mecanismo da transferência de massa que predomina: para $n=0,45$ ocorre difusão Fickiana; $n=0,89$ indica relaxamento da estrutura do material; $0,45 < n < 0,89$ ocorre transporte anômalo, que incorpora características da difusão e do relaxamento da estrutura e t o tempo de liberação [39].

$$Q = K_{KP} t^n \quad (10)$$

3.5.4 Hipérbole modificada

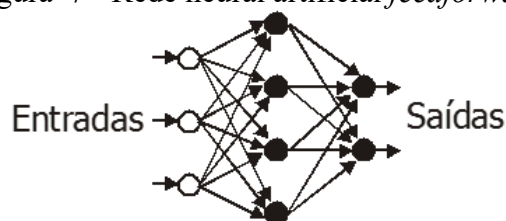
Beig et al. [40] sugerem o uso do modelo da hipérbole modificada para descrever a liberação de nitrogênio em meio aquoso, conforme apresentado na Equação 11.

$$Q = \frac{K_{HY1} t}{1 + K_{HY2} t} \quad (11)$$

Onde Q é a fração de ureia liberada no intervalo de tempo t , K_{HY1} (h^{-1}) e K_{HY2} (h^{-1}) são constantes de liberação para diferentes agentes ativos.

3.6 REDES NEURAIS ARTIFICIAIS (ANN)

Rede neurais artificiais (ANN) são sistemas paralelos distribuídos e compostos por unidades de processamento simples (nós e neurônios) que realizam cálculos matemáticos, normalmente, de forma não linear. Tais unidades são dispostas em uma ou mais camadas interligadas por um grande número de conexões, geralmente unidirecionais conforme mostra a Figura 7. Na maioria dos modelos estas conexões estão associadas a pesos, os quais armazenam o conhecimento representado no modelo e servem para ponderar a entrada recebida por cada neurônio da rede. O funcionamento destas redes é inspirado em uma estrutura física concebida pela natureza: o cérebro humano.

Figura 7 - Rede neural artificial *feedforward*

De uma forma geral, uma rede neural é um dispositivo projetado para modelar o caminho no qual uma tarefa deve ser realizada. A rede é usualmente implementada usando componentes eletrônicos ou simulada em software via computador digital. O objetivo deste trabalho é desenvolver uma rede neural de uma certa classe de redes neurais que possa prever matematicamente a cinética de liberação de nitrogênio amídico em solução aquosa em função do tempo de liberação e da espessura da camada de revestimento das partículas. Para obter bons desempenhos, as redes empregam uma massiva interconexão de elementos simples chamados neurônios ou unidades de processamento. Aleksander e Morton [41] definiram uma rede neural da seguinte forma, vista como um dispositivo adaptativo: “Uma rede neural é um processador maciçamente paralelo e distribuído e que tem uma propensão natural para armazenar conhecimento experimental e torná-lo disponível para o uso. Ela imita o cérebro humano em dois aspectos: 1) o conhecimento é adquirido através de um processo de aprendizagem; 2) as interconexões, conhecidas como sinapses, são usadas para armazenar o conhecimento.”

A solução de problemas através de ANN é bastante atrativa, já que a forma como estes são representados internamente pela rede e o paralelismo natural inerente à arquitetura das ANN criam a possibilidade de um desempenho superior ao dos modelos convencionais. Em ANN, o procedimento usual na solução de problemas passa inicialmente por uma fase de aprendizagem, em que um conjunto de exemplos é apresentado para a rede, a qual extrai automaticamente as características necessárias para representar a informação fornecida. Estas características são utilizadas posteriormente para gerar respostas para o problema.

A capacidade de aprender através de exemplos e de generalizar a informação aprendida é, sem dúvida, o atrativo principal da solução de problemas através de ANN e é exatamente esta característica que é explorada nesta abordagem. A generalização, que está associada à capacidade da rede aprender através de um conjunto reduzido de exemplos e posteriormente dar respostas coerentes para dados não conhecidos, é uma demonstração de que a capacidade das ANN vai muito além do que simplesmente mapear relações entre variáveis de entrada e saída. As ANN são capazes de extrair informações não apresentadas de forma explícita através dos exemplos. Não obstante, as ANN são capazes de atuar como aproximadores universais de

funções multivariáveis com custo computacional que cresce apenas linearmente com o número de variáveis. Outra característica importante é a capacidade de auto-organização e de processamento temporal que, aliada àquelas citadas anteriormente, faz das ANN uma ferramenta computacional extremamente poderosa e atrativa para a solução de problemas complexos.

O procedimento usado num processo de aprendizagem é chamado de algoritmo de aprendizagem ou treinamento, cuja função é modificar os pesos sinápticos da rede para atender um dado objetivo de projeto. Tal abordagem está muito próxima da teoria de filtragem adaptativa linear, a qual já é bem estabelecida e aplicada com sucesso em diversos campos do conhecimento como comunicações, controle, sismologia, engenharia biomédica e outras [42, 43]. Entretanto, é possível para uma rede neural modificar sua própria topologia, da mesma forma que neurônios do cérebro humano podem morrer e novas conexões sinápticas podem aparecer. Atualmente existem vários tipos de redes, mas em 1987 de acordo com Hecht-Nielsen [44] existiam, aproximadamente, 50 diferentes tipos de redes sendo estudadas e/ou usadas em aplicações. Algumas das mais comuns são:

- a) redes de ressonância adaptativa, que formam categorias para os dados de entrada, onde estas categorias são determinadas por um parâmetro selecionável [45];
- b) redes de mapeamento *backpropagation* [46, 47], que minimizam o erro quadrático médio do mapeamento; memórias associativas bidimensionais [48, 49], que são uma classe de redes heteroassociativas de simples estágio, em que algumas são capazes de aprender;
- c) redes *counterpropagation* [50, 51], que funcionam como analisador de função densidade de probabilidade e redes de reconhecimento hierárquico de caracteres [52].

Atualmente, a rede mais amplamente usada é a *backpropagation*.

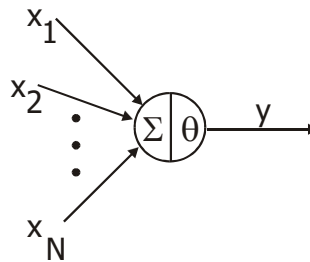
3.6.1 O Neurônio Artificial

3.6.1.1 O modelo de McCulloch e Pitts (MCP)

O modelo de neurônio proposto por McCulloch e Pitts [53] é uma simplificação do que se sabia até então a respeito do neurônio biológico. Sua descrição matemática resultou em um modelo com “n” terminais de entrada x_1, x_2, \dots, x_n (que representam os dendritos) e apenas um

terminal de saída y (representando o axônio). Para simular o comportamento das sinapses os terminais de entrada dos neurônios têm pesos acoplados w_1, w_2, \dots, w_n cujos valores podem ser positivos ou negativos, dependendo das sinapses correspondentes serem inibitórias ou excitatórias. O efeito de uma sinapse particular “ i ” no neurônio pós-sináptico é dado por $x_i w_i$. Os pesos determinam em que grau o neurônio deve considerar sinais de disparo que ocorrem naquela conexão. Uma descrição do modelo está ilustrada na Figura 8.

Figura 8 - Neurônio de McCulloch e Pitts [53]



O neurônio biológico dispara quando a soma dos impulsos que ele recebe ultrapassa o seu limiar de excitação (*threshold*). O corpo do neurônio por sua vez é emulado por um mecanismo simples que faz a soma dos valores $x_i w_i$ recebidos pelo neurônio (soma ponderada) e decide se o neurônio deve ou não disparar (saída igual a 1 ou a 0) comparando a soma obtida ao limiar ou *threshold* do neurônio. No modelo MCP, a ativação do neurônio é obtida através da aplicação de uma função de ativação que ativa ou não a saída, dependendo do valor da soma ponderada das suas entradas. Na descrição original do modelo MCP o neurônio terá sua saída ativada quando:

$$\sum_{i=1}^n x_i w_i \geq \theta \quad (12)$$

Onde “ n ” é o número de entradas do neurônio, w_i é o peso associado à entrada x_i e o θ é o limiar do neurônio.

McCulloch e Pitts [53] simplificaram seu modelo considerando que os neurônios em cada camada da rede disparam sincronamente, isto é, que todos os neurônios são avaliados mesmo tempo. Em sistemas biológicos, sabe-se que não existe um mecanismo para sincronizar as ações dos neurônios e nem existe restrição para que as suas saídas sejam ativadas em tempos discretos com no modelo MCP. Sabe-se também que o valor da próxima saída dos neurônios

biológicos depende enormemente das ativações dos estados anteriores, já que até mesmo os neurotransmissores liberados anteriormente levam algum tempo para se recombinarem, influenciando assim as ativações seguintes. Finalmente, pode-se levantar algumas limitações do modelo original de McCulloch e Pitts [53]:

- redes MCP com apenas uma camada só conseguem implementar funções linearmente separáveis;
- pesos negativos são mais adequados para representar disparos inibidores;
- o modelo foi proposto com pesos fixos não ajustáveis.

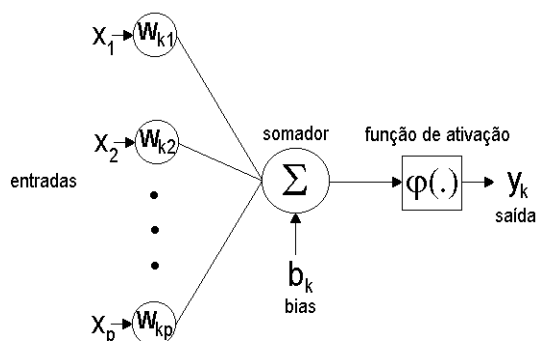
3.6.1.2 O modelo do neurônio artificial

Após o modelo de McCulloch e Pitts [53] um modelo mais elaborado para o neurônio artificial foi desenvolvido. O neurônio é uma unidade de processamento de informação que é fundamental para a operação de uma rede neural. A Figura 9 mostra o modelo de um neurônio. Pode-se identificar três elementos básicos neste neurônio:

- Um conjunto de sinapses onde cada uma delas é caracterizada por um peso ou comprimento (w_{kj}). Chamada de sinapse ela representa o peso w_{kj} que conecta o neurônio “j” ao neurônio “k”. O peso w_{kj} é positivo se a sinapse associada é excitatória e negativa se ela for inibitória;
- Um somador que opera sobre os sinais de entrada que são ponderados pelas respectivas sinapses do neurônio. Estas operações descritas representam um combinador linear;
- Uma função de ativação para limitar a amplitude da saída de um neurônio. Normalmente, a faixa de amplitude da saída de um neurônio está limitada ao intervalo fechado $[0,1]$ ou $[-1,1]$.

O modelo do neurônio mostrado na Figura 9 inclui também um *bias* externo (b_k) que tem o efeito de reduzir ou aumentar o efeito das entradas da função de ativação.

Figura 9 - Modelo de um neurônio



Matematicamente o neurônio supracitado pode ser descrito pelo seguinte par de equações:

$$v_k = \sum_{j=1}^p w_{kj} x_j - b_k \quad (13)$$

$$y_k = \varphi(v_k) \quad (14)$$

Onde (x_1, \dots, x_p) são as entradas, (w_{k1}, \dots, w_{kp}) são os pesos sinápticos do neurônio “k”, b_k é o *bias*, $\varphi(\cdot)$ é a função de ativação e y_k é a saída do neurônio. You e Nikolaou [54] apresentam uma rede neural onde a função estática de ativação é modificada para uma equação diferencial ordinária cujo objetivo é embutir comportamento dinâmico na rede.

3.6.2 Tipos de Função de Ativação

A função de ativação, denotada de $\varphi(\cdot)$, define a saída do neurônio em termos do nível de atividade de sua entrada. Existem vários tipos de função de ativação e os três tipos básicos são:

a) Função limiar - para este tipo de função de ativação, mostrada na Figura 10a, tem-se:

$$\varphi(v) = \begin{cases} 1 & \text{se } v \geq 0 \\ 0 & \text{se } v < 0 \end{cases} \quad (15)$$

Correspondentemente a saída do neurônio “k” empregando tal função é expressa como:

$$y_k = \begin{cases} 1 & \text{se } v_k \geq 0 \\ 0 & \text{se } v_k < 0 \end{cases} \quad (16)$$

onde v_k é o nível de atividade interna do neurônio, isto é:

$$v_k = \sum_{j=1}^p w_{kj} x_j - b_k \quad (17)$$

Tal neurônio é referido na literatura como modelo de McCulloch-Pitts em reconhecimento ao trabalho pioneiro realizado por McCulloch and Pitts [53]. Neste modelo, a saída do neurônio toma o valor 1 (um) se o nível de atividade interna total do neurônio é não negativo e 0 (zero) do contrário. Esta estrutura descreve a propriedade do tudo-ou-nada do modelo de McCulloch-Pitts.

b) Função linear por partes - para a função linear por partes, mostrada na Figura 10b, tem-se:

$$\varphi(v) = \begin{cases} 0 & \text{se } v \leq -1 \\ v & \text{se } -1 < v < 1 \\ 1 & \text{se } v > 1 \end{cases} \quad (18)$$

Onde o coeficiente angular da reta dentro da região linear é assumido ser unitário. Esta forma de função de ativação pode ser vista como uma aproximação de um amplificador não linear. As duas situações seguintes podem ser vistas como formas especiais da função linear aos pedaços:

- ela se comporta como um combinador linear se a região de operação está dentro da região de saturação;
- ela se reduz à função limiar se o coeficiente linear da reta for feito infinitamente grande.

c) Função sigmoidal - A função sigmoidal é a função de ativação mais comum usada em redes neurais. Ela é definida como uma função monotonicamente crescente que exhibe suavidade e propriedades assintóticas. Um exemplo de sigmóide é a função logística definida por:

$$\varphi(v) = \frac{1}{1 + \exp(-av)} \quad (19)$$

Onde “a” é um parâmetro de inclinação da função *sigmoidal*. Variando-se “a” obtém-se funções *sigmoidais* de diferentes inclinações, como ilustrado na Figura 10c. A inclinação da curva na origem é “a/4”. No limite, quando o parâmetro de inclinação se aproxima do infinito, a função de ativação torna-se uma simples função limiar. Enquanto a função limiar assume valores 0 (zero) ou 1 (um), a função *sigmoidal* experimenta uma variação contínua entre 0 (zero) e 1 (um). Cabe ressaltar que a função *sigmoidal* é diferenciável ao contrário da função limiar.

As funções de ativação definidas pela Eq. (15), Eq. (18) e Eq. (19) variam na faixa de 0 (zero) até 1 (um). Algumas vezes é desejável ter uma faixa de ativação de -1 (menos um) até 1 (um). Neste caso a função de ativação assume uma forma anti-simétrica com relação à origem. A função limiar é redefinida como:

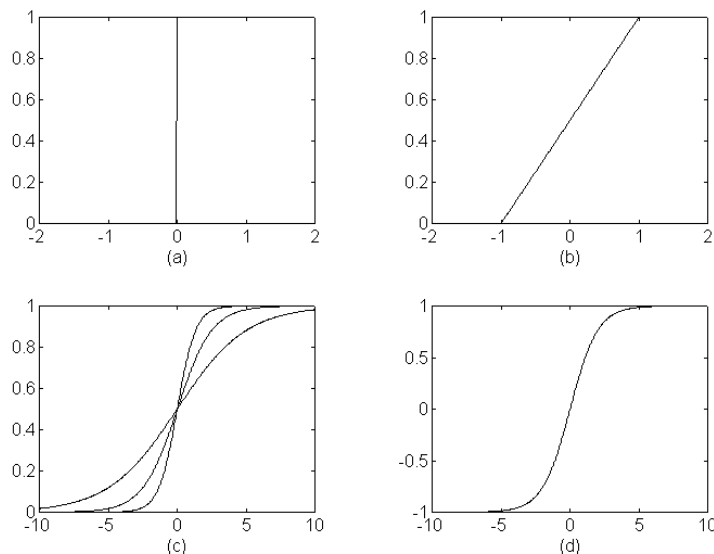
$$\varphi(v) = \begin{cases} -1 & \text{se } v > 0 \\ 0 & \text{se } v = 0 \\ 1 & \text{se } v < 0 \end{cases} \quad (20)$$

a qual é comumente referida como função *signum*. Para a *sigmóide* pode-se usar a função tangente hiperbólica definida por:

$$\varphi(v) = \tanh\left(\frac{v}{2}\right) = \frac{1 - \exp(-v)}{1 + \exp(-v)} \quad (21)$$

Permitir uma função de ativação tipo sigmoidal assumir valores negativos como descrito pela Eq. (20) tem suas vantagens analíticas no processo de treinamento. Entretanto, este fato tem evidências neurofisiológicas de natureza experimental, segundo Eekman e Freeman (1986), embora raramente com a perfeita simetria em relação à origem que caracteriza a função tangente hiperbólica.

Figura 10 - Funções a). limiar; b). linear aos pedaços; c). logística; d). tangente hiperbólica



3.7 ARQUITETURA DE REDES

A maneira na qual os neurônios de uma rede estão estruturados está intimamente relacionada com o algoritmo de treinamento usado para treinar a rede. É preciso então definir uma arquitetura de rede para cada aplicação particular. A definição da arquitetura da rede passa a ser um parâmetro importante na sua concepção, uma vez que ela restringe o tipo de problema que pode ser tratado pela rede. Redes com uma camada única de neurônios tipo MCP, por exemplo, só conseguem resolver problemas linearmente separáveis. Redes recorrente, por sua vez, são mais apropriadas para resolver problemas que envolvem processamento temporal. A arquitetura de uma rede é definida pelo número camadas, pelo número de neurônios em cada camada e pelo tipo de conexão entre os neurônios. Quanto ao número de camadas as redes podem ser classificadas como:

- **Redes monocamadas:** neste tipo de rede existe somente um neurônio entre qualquer entrada e qualquer saída (Figura 11a e Figura 11e). Cabe ressaltar que nós¹ de entrada (não realizam cálculos) são diferentes de neurônios¹ (realizam cálculo).

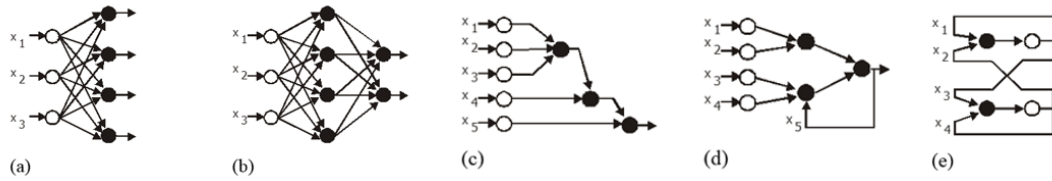
Redes multicamadas: neste tipo de rede existe mais de um neurônio entre alguma entrada e alguma saída (Figura 11b, Figura 11c e Figura 11d).

Quanto aos tipos de conexão as redes podem ser classificadas como:

- **Redes *feedforward* ou acíclica:** neste tipo de rede a saída de um neurônio na *i*-ésima camada da rede não pode ser usada como entrada de neurônios em camadas de índice menor ou igual a “*i*” (Figura 11a, Figura 11b e Figura 11c).
- **Redes *feedback* ou cíclica:** neste tipo de rede a saída de algum neurônio na *i*-ésima camada da rede é usada como entrada de neurônios em camadas de índice menor ou igual a “*i*” (Figura 11d e Figura 11e).

¹ A unidade da rede definida como nó é uma unidade que não realiza nenhum tipo de cálculo. Ele somente conduz o sinal de entrada através das sinapses entre a camada de entrada e a primeira camada oculta. As unidades de computação da rede (as que realizam cálculos) são chamadas de neurônios. Portanto os neurônios situam-se somente nas camadas ocultas e de saída.

Figura 11 - Exemplos de arquiteturas de redes neurais



3.7.1 Aproximação e Modelagem

O treinamento de uma rede neural usando dados entrada-saída de um sistema não linear pode ser considerado um problema de aproximação funcional. A teoria da aproximação é um campo clássico da matemática. Do famoso teorema de Weierstrass [55, 56], é bem conhecido que polinômios e muitos outros esquemas de aproximações podem representar arbitrariamente bem uma função contínua. Vários resultados têm sido publicados mostrando que uma rede *feedforward* do tipo *perceptron* multicamadas pode aproximar arbitrariamente bem uma função contínua, como, por exemplo, Cybenko [57], Funahashi [58], Hornik et al. [59] e Carol e Dickinson [60]. Nesses artigos as redes usadas têm somente uma camada oculta com unidades (neurônios) possuindo uma não linearidade sigmoideal. O uso de outras não linearidades é também discutido. Entretanto, estes resultados por si só não fornecem motivação suficiente para o uso de redes neurais em detrimento de, por exemplo, métodos polinomiais. Ambos os casos possuem a *propriedade de Weierstrass*. Tal julgamento comparativo deve ser feito com base em aspectos de parcimônia. É claro que aspectos de implementação computacional também devem formar uma base para comparações, como por exemplo, a natureza paralela e distribuída das redes neurais. Em outras palavras, é necessária uma indicação do número de camadas e/ou neurônios para se obter uma determinada precisão para uma função sendo aproximada. Os trabalhos de Chester [61] e Lippmann [62] seguem esta direção, fazendo uma mistura de considerações heurísticas e teóricas. Do ponto de vista teórico, o trabalho de Kolmogorov [63] lançou uma luz sobre o problema da aproximação exata, também investigado nos trabalhos de Poggio [64], Hecht-Nielsen [65] e Lippmann [52]. O teorema de Kolmogorov [63] afirma que qualquer função contínua de N variáveis pode ser computada usando somente somatórios lineares e não lineares de funções contínuas e monotônicas de somente uma variável. No contexto de redes neurais o teorema pode ser interpretado como uma declaração explícita que para aproximar qualquer função contínua de N variáveis, a rede deve ter $N(2N+1)$ unidades (neurônios) na primeira camada oculta e $(2N+1)$ unidades na segunda camada oculta. Entretanto

alguns trabalhos, como os de Hornik et al. [59] e Girosi e Poggio [66], têm apontado que o valor prático destes resultados é frágil pelas seguintes razões:

- O teorema de Kolmogorov requer diferentes funções de processamento não linear para cada unidade da rede;
- As funções na primeira camada devem ser altamente não suaves. Na prática isto leva a problemas com a capacidade de generalização e robustez da rede frente a ruídos;
- As funções da segunda camada oculta dependem das funções a serem aproximadas.

Essas condições podem ser violadas em muitas situações de interesse prático. Logo, já que a propriedade da aproximação arbitrária não é suficiente para discernir o melhor esquema de aproximação, pois muitos deles possuem esta propriedade. Poggio e Girosi [66, 67] propuseram a propriedade da *melhor aproximação* como propriedade chave para este discernimento. Um esquema de aproximação é dito ter esta propriedade se no conjunto de funções de aproximação existe uma que tem uma distância mínima da função verdadeira. O primeiro resultado desses autores é que redes de *perceptrons* multicamadas não tem esta propriedade. Em seguida eles provam que redes de função de base radial (RBF, redes gaussianas, por exemplo) possuem a referida propriedade. Estas redes podem ser estruturadas como uma rede de camada oculta única e treinadas usando técnicas de otimização linear que garantem convergência para a solução global. Embora as redes RBF tenham a propriedade da melhor aproximação, é necessário considerar o custo da utilização desta técnica. Para espaços de entrada de altas dimensões, o número de unidades (neurônios) cresce com a dimensão desse espaço [68]. Isto está em contraste com as redes *sigmoidais* que dividem esse espaço dentro de regiões características o que as leva a serem mais econômicas no número de unidades requeridas para uma determinada aproximação. Esta convicção é rigorosamente suportada pelos resultados de Baron [69] que mostrou que membros de certa classe de funções suaves podem ser aproximados por uma rede de duas camadas e que o erro entre a função verdadeira e a rede treinada pode ser limitado em termos do tamanho da rede. Também é mostrado que os erros crescem linearmente com a dimensão do espaço de entradas.

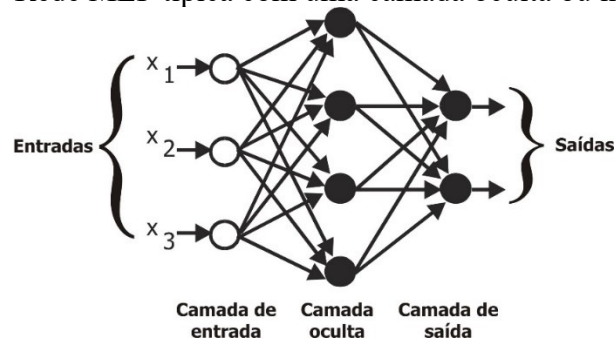
Em resumo, existe uma grande quantidade de resultados teóricos relativos à aproximação usando redes neurais. Estes resultados sustentam importantes teoremas que se aprofundam na questão do desempenho da rede. Entretanto, eles não definem o tipo e a estrutura de uma rede aceitável para um dado problema.

3.7.2 Arquitetura

A inexistência ou desconhecimento de algoritmos para treinar redes com uma ou mais camadas intermediárias foi uma das causas da redução das pesquisas em ANNs na década de 70. Tal problema foi primeiro apontado por Minsky e Pappert, no livro *Perceptrons* [70]. Por representar uma sensível redução no universo de aplicações das ANN, causou uma diminuição drástica tanto do número de pesquisadores que trabalhava na área quanto no financiamento de projetos envolvendo ANN.

Redes perceptrons multicamadas (MLP) apresentam um poder computacional muito maior do que aquele apresentado pelas redes sem camadas intermediárias. Ao contrário destas redes, MLP podem lidar com dados que não são linearmente separáveis. Teoricamente, redes com duas camadas intermediárias podem implementar qualquer função seja ela linearmente separável ou não [57]. A precisão obtida e a implementação da função objetivo dependem do número de neurônios utilizados nas camadas intermediárias. A Figura 12 apresenta uma rede MLP típica.

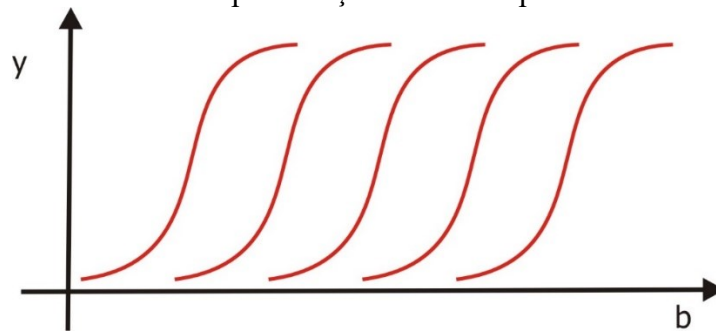
Figura 12 - Rede MLP típica com uma camada oculta ou intermediária



Conforme já observado, um dos principais aspectos relacionados ao projeto de redes MLP diz respeito à função de ativação utilizada. Diversas funções de ativação têm sido propostas para redes multicamadas. Estas funções são não lineares e diferenciáveis. Já foi aqui discutido o porquê da não linearidade. As funções precisam ser diferenciáveis para que o gradiente possa ser calculado, direcionando o ajuste dos pesos. A maioria delas é também não decrescente. A função de ativação mais utilizada é a sigmoide logística. A orientação da sigmoide é determinada pela direção do vetor de pesos “ w ”. O valor do termo de polarização, correspondente ao peso “ b ”, determina a localização da função sigmoide, ou seja, define a posição da função sigmoide com relação ao eixo da ordenada.

A Figura 13 ilustra a posição da função sigmoidal no plano cartesiano cujos eixos são a saída do neurônio ao qual a função está sendo aplicada e o valor de seu termo de polarização. Esta figura mostra o deslocamento da curva quando o valor do termo de polarização é modificado. Pode-se ver nesta figura que quanto maior o termo de polarização maior o será o valor de entrada necessário para uma resposta próxima de “1”. Finalmente, a inclinação da função sigmoidal é determinada pela norma do vetor de pesos $|\mathbf{w}|$.

Figura 13 - Efeito do termo de polarização “b” no mapeamento da função sigmoidal



4 METODOLOGIA

4.1 MATERIAIS

Para o processo de recobrimento dos grânulos foi utilizada ureia comercial em grânulos (sem classificação granulométrica) adquirida na empresa Adubos Paranaíba (Uberlândia, Brasil); poliuretano vegetal Vitpoli Eco da marca Viapol e sulfato de cálcio comercial, adquirido pela Adubos Paranaíba (Uberlândia, Brasil). Para determinação analítica da concentração de nitrogênio nas amostras aquosas foram utilizados ácido clorídrico (P.A., LS Chemicals, Índia), ácido tricloroacético (P.A. ACS, Êxodo Científica, Brasil) e 4,4-dimetilaminobenzaldeído (P.A., Êxodo Científica, Brasil).

O poliuretano Vitpoli Eco é a mistura dos componentes polioli (resina) e isocianato na proporção mássica de 5:1, respectivamente. É um produto não expansivo, temperatura máxima de aplicação de 35°C e tempo máximo para utilização de 30 min, conforme orientação do fabricante.

4.2 RECOBRIMENTO DOS GRÂNULOS DE UREIA COM POLIURETANO

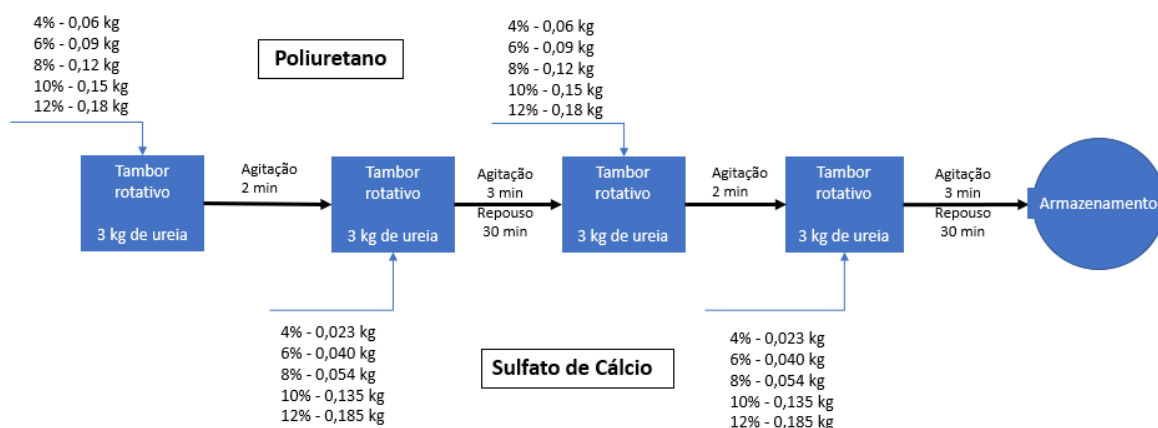
A porcentagem de polímero utilizada no recobrimento foi definida baseada nas referências da literatura. Dai et al. [71] sugerem o recobrimento de grânulos de ureia em um fluidizador com 4% (base mássica) de poliuretano. Li et al. [72] utilizaram uma porcentagem de recobrimento polimérico (um compósito formado por poliuretano e SBA15) de, aproximadamente, 3,5% (base mássica). Dos Santos et al. [15] aplicaram concentrações poliméricas de 10, 15 e 25% (base mássica) para o recobrimento de ureia com uma mistura de lignina e acetato de polivinila. Assim, de acordo com os valores indicados na literatura, os recobrimentos de ureia com poliuretano foram realizados nas proporções de 40, 60, 80, 100 e 120 kg de poliuretano por tonelada de ureia, que equivalem a recobrimentos de 4, 6, 8, 10 e 12%, respectivamente.

O processo de recobrimento foi realizado em um tambor rotativo (betoneira CSM – CS 150 L) na rotação fixa de 34 rpm, inclinação de 45° e a temperatura ambiente (aproximadamente 25°C). Dois testes foram realizados conforme descrições a seguir.

Teste 1

Para cada recobrimento foi utilizado 3 kg de ureia. O polímero foi previamente preparado com a mistura dos reagentes polioliol (resina) e isocianato na proporção mássica de 5:1. As massas individuais de cada reagente foram verificadas utilizando uma balança analítica (BEL Equipamentos LTDA, Brasil). Após pesagem, os reagentes foram misturados e agitados manualmente por 3 min com auxílio de palitos de madeira. A mistura foi imediatamente adicionada no tambor rotativo sobre os grânulos de ureia. Para cada proporção de recobrimento, a massa total de poliuretano foi adicionada em duas etapas, sendo considerada em cada uma a adição de 50% do todo. A Figura 14 apresenta um fluxograma de como o recobrimento foi realizado assim como as massas de poliuretano e sulfato de cálcio adicionados. O intervalo entre dosagens foi de 30 min.

Figura 14 - Esquema do processo de recobrimento de grânulos de ureia com diferentes proporções de poliuretano

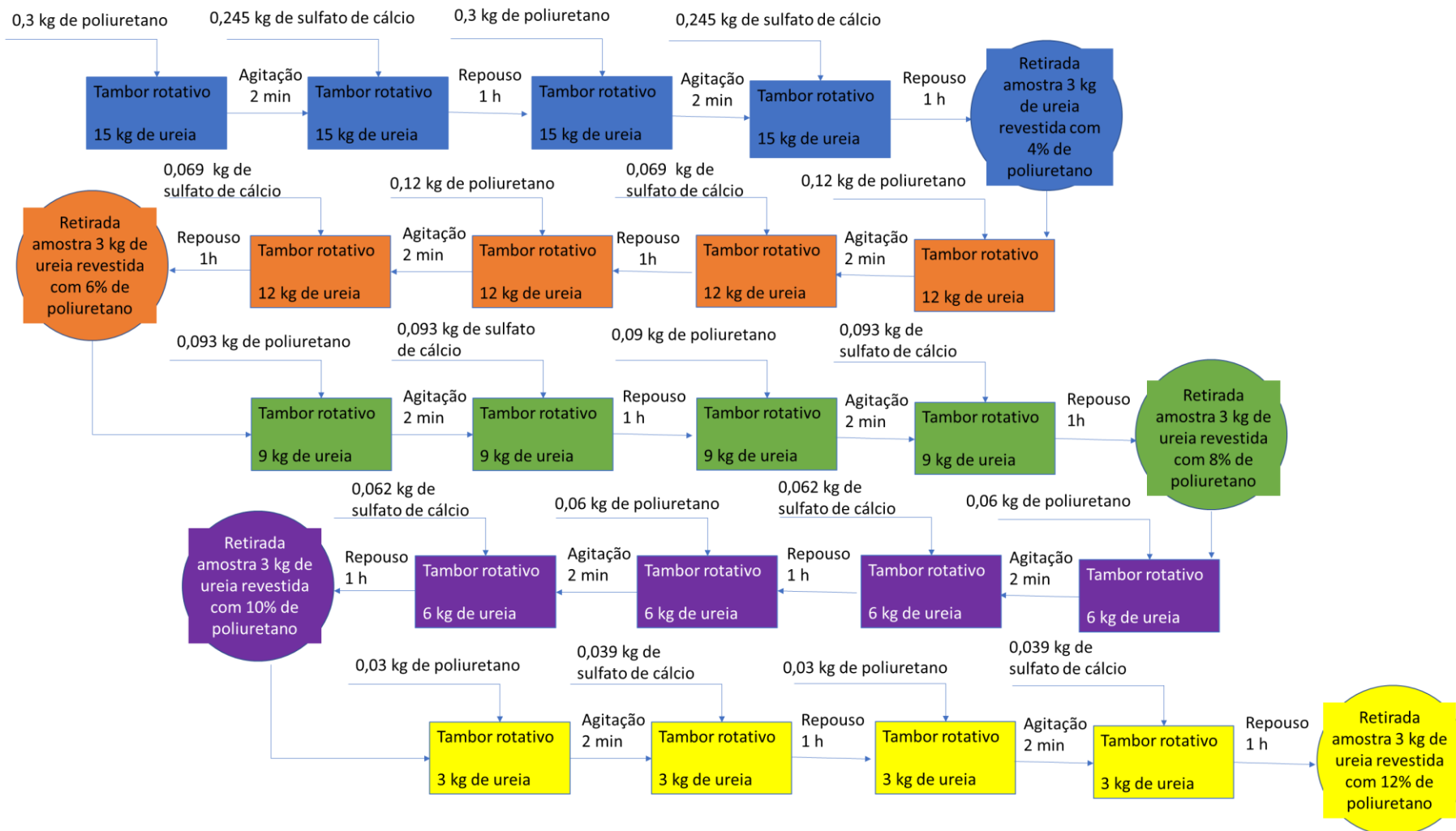


Teste 2

Para o recobrimento considerou-se uma massa inicial de ureia de 15 kg. O polímero foi previamente preparado pela mistura dos reagentes polioliol (resina) e isocianato na proporção mássica de 5:1. As massas individuais de cada reagente foram verificadas utilizando uma balança analítica (BEL Equipamentos LTDA, Brasil). Após pesagem, os reagentes foram misturados e agitados manualmente por 3 min com auxílio de palitos de madeira. Essa mistura foi imediatamente adicionada no tambor rotativo sobre os grânulos de ureia. Para cada proporção de recobrimento, a massa total de poliuretano foi adicionada em duas etapas, sendo considerada em cada uma a adição de 50% do todo. Após finalizar o recobrimento (4%) uma

amostra de 3 kg foi retirada. Para o recobrimento seguinte (6%) a massa de poliuretano presente na massa residual (4%) foi estimada por meio de balanço de massa e somente a massa complementar para atingimento do percentual do recobrimento foi acionada. A adição da massa complementar também foi feita em duas etapas, assim como no primeiro recobrimento. O mesmo processo foi feito para demais recobrimentos. A Figura 15 apresenta um fluxograma do esquema de recobrimento realizado. O intervalo entre dosagens foi de 1h.

Figura 15 - Esquema do processo de recobrimento de grânulos de ureia com diferentes proporções de poliuretano



As quantidades de polímero e de agente secante adicionados em cada etapa estão descritos na Tabela 2 e Tabela 3.

Tabela 2 – Teste 1: Quantidades de polímero e de agente secantes adicionados em cada recobrimento

Etapa	Massa ureia contida no tambor (kg)	%Total do recobrimento o polimérico	Massa total do polímero adicionado (kg)	Massa total de sulfato de cálcio adicionado (kg)
1	3	4	0,12	0,046
2	3	6	0,18	0,080
3	3	8	0,24	0,108
4	3	10	0,30	0,270
5	3	12	0,36	0,370

Tabela 3 - Teste 2: Quantidades de polímero e de agente secantes adicionados em cada etapa de recobrimento

Etapa	Massa ureia contida no tambor (kg)	% Total do recobrimento polimérico	% Recobrimento polimérico na etapa anterior	Massa total do polímero adicionado (kg)	Massa total de sulfato de cálcio adicionado (kg)
1	15	4	0	0,60	0,490
2	12	6	4	0,24	0,139
3	9	8	6	0,18	0,187
4	6	10	8	0,12	0,125
5	3	12	10	0,06	0,770

Em ambos os testes, após cada dosagem de poliuretano o misturador foi mantido ligado por 2 min. Em seguida, o misturador foi desligado e metade da massa total de sulfato de cálcio foi adicionado. O sulfato de cálcio foi utilizado como agente secante no processo de recobrimento. Após a adição de metade da massa total de sulfato de cálcio, o misturador foi novamente ligado e a segunda parte foi adicionada, mantendo o misturador em movimento. As quantidades de agente secante foram estabelecidas pelo aspecto visual dos grânulos de ureia, garantindo que os grânulos de ureia estariam separados um dos outros. Após dosagem completa

do sulfato de cálcio, o misturador foi desligado e a mistura permaneceu no misturador por 0,5h para o Teste 1 e 1 h para o Teste 2 para garantir a secagem do polímero. Neste intervalo, o misturador foi ligado por 5 s a cada 10 min para evitar emblocamento do produto. Este processo foi realizado em todas as etapas de recobrimento. A Figura 16 apresenta imagens do processo de mistura e dos produtos obtidos.

Figura 16 - Misturador e armazenamento de ureia revestida com poliuretano



4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS GRÂNULOS DE UREIA REVESTIDOS COM POLIURETANO

Após cura do polímero por 14 dias, a morfologia dos grânulos de ureia revestidos com poliuretano em diferentes proporções foi analisada em um Microscópio Eletrônico de Varredura (SEM, Carl Zeiss, modelo EVO MA10). Os grânulos foram partidos ao meio com o auxílio de um estilete e, em seguida, submetidos ao recobrimento com ouro, por meio de pulverização à vácuo (LEICA EM SCD050) por 120 s a 50 mA, conforme mostra Figura 17. A espessura média do recobrimento foi determinada com auxílio do software Image J.

Figura 17 - Amostras de ureia pulverizadas com ouro (Autor)

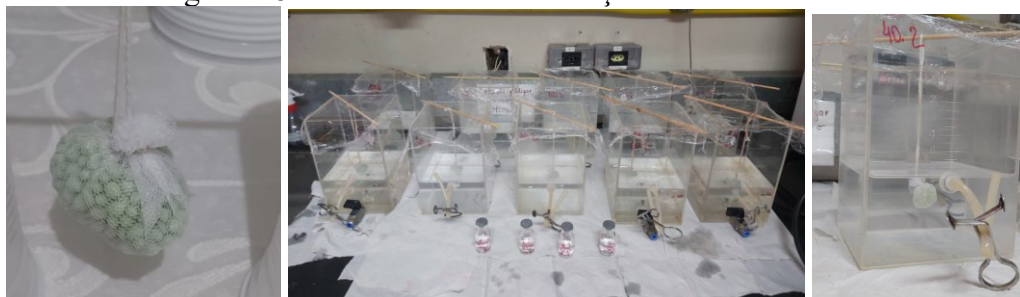


4.4 TESTES DE SOLUBILIZAÇÃO DA UREIA EM ÁGUA

Os testes de solubilização da ureia em água foram feitos embasados na metodologia de Bortoletto et al. [73]. Considerou-se a solubilização estática de 4 g de ureia em 1 L de água. Para cada % de recobrimento, a massa de grânulos de ureia revestidos foi ajustada de forma a equalizar uma massa de 4 g de ureia. Assim, para os recobrimentos com 4, 6, 8, 10 e 120 % de polímero, as massas de grânulos de ureia revestidos adicionados em 1 L de água foram de, aproximadamente, 4,16, 4,24, 4,40, 4,44 e 4,48 g, respectivamente. A massa de ureia considerada nos cálculos de % de liberação de nitrogênio desconsiderou a massa de revestimento.

Para cada revestimento polimérico, os grânulos de ureia foram envolvidos em tecido sintético, amarrados com cordões de lã e sustentados por palitos de madeira durante a solubilização, como mostra a Figura 18. As solubilizações foram feitas em duplicata e cada amostra foi imersa em recipientes contendo 1 L de água destilada e mantidas sob ambiente com temperatura constante de 20 °C. Os recipientes foram mantidos cobertos com plástico filme a fim de evitar perdas por evaporação. Amostras de 5 mL de solução foram coletadas utilizando seringas descartáveis em intervalos de tempo pré-definidos.

Figura 18 - Processo de solubilização de ureia revestida



4.5 DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE NITROGÊNIO NAS AMOSTRAS LÍQUIDAS

A determinação da concentração de nitrogênio seguiu o método espectroscópico sugerido por Bortholetto et al. [73]. A metodologia consiste na preparação de solução composta por 500 µL de solução Ehrlich (5,0g de 4-4' dimetilaminobenzaldeído e 10 mL de ácido clorídrico diluído em 100 mL de água destilada), 2,5 mL de solução 10% de ácido tricloroacético e 500 µL solução de ureia. Para a amostra “branco”, a solução de ureia foi substituída por água destilada e todas demais soluções foram mantidas, assim como as

quantidades citadas anteriormente. A absorvância foi medida com comprimento de onda de 435 nm (Espectrômetro UV-Vis, Shimadzu, UV-1280) utilizando cubeta de vidro óptico 2 faces polidas com passo 10 mm e volume de 3,5 mL. Para determinação da concentração de ureia foi preparada uma curva padrão com soluções de ureia preparadas nas concentrações 0,25 a 4,00 g/L.

4.6 MODELAGEM CINÉTICA DA LIBERAÇÃO DE NITROGÊNIO EM ÁGUA

Os dados experimentais de liberação de nitrogênio com o tempo foram ajustados para os modelos semiempíricos de Higuchi modificada (Equação 8), Peppas-Sahlin (Equação 9) Korsmeyer-Peppas (Equação 10) e Hipérbole Modificada (Equação 11) conforme sugerido na literatura para descrição da liberação de nutrientes de fertilizantes em meio aquosos [15, 29, 40]. O ajuste não linear dos dados experimentais aos modelos apresentados foi realizado pelo método de mínimos quadrados.

4.7 MODELAGEM SEMIEMPÍRICO PARA A CINÉTICA DE LIBERAÇÃO INCORPORANDO A ESPESSURA DO RECOBRIMENTO

A liberação de nitrogênio a partir da ureia revestida apresenta coeficientes de transferência de massa dos modelos apresentados nas Equações 11 a 14 variando com a espessura do revestimento e foi identificado um comportamento exponencial tipo Lei de Arrhenius com a espessura. O ajuste foi realizado incorporando a espessura de revestimento às constantes presentes nos modelos de Higuchi, Peppas-Sahlin, Korsmeyer-Peppas e Hipérbole Modificada. A espessura foi incorporada como expoente, tornando as constantes do tipo $k = ae^{-bl}$, onde a e b são parâmetros a serem estimados.

4.8 MODELO NEURAL PARA A CINÉTICA DE LIBERAÇÃO INCORPORANDO A ESPESSURA DO RECOBRIMENTO

Para a modelagem do processo de liberação de nitrogênio em meio aquoso em função da espessura de revestimento foi utilizada a rede *feedforward* com uma camada oculta, com 11 neurônios nesta camada, função de ativação tipo logística sigmoideal, uma camada de saída com

neurônio linear. A entrada da rede foi definida como o tempo de liberação e a espessura da camada de recobrimento. A saída foi definida como a fração de liberação de nitrogênio. A rede foi treinada usando os dados experimentais de todas as corridas. A rede, por ser de pequena dimensão, foi treinada usando o algoritmo de Levenberg-Marquardt. Assim como os métodos quase-Newton, o algoritmo de Levenberg-Marquardt foi projetado para aproximar a velocidade de treinamento de segunda ordem sem ter que calcular a matriz Hessiana. Para a interrupção do treinamento foi definido como sendo o atingimento do número máximo de épocas (repetições), ou a extrapolação da quantidade máxima de tempo, minimização do desempenho ou o gradiente de desempenho estar abaixo de mínimo estabelecido pelo usuário.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 ANÁLISE MORFOLÓGICA DAS AMOSTRAS DE UREIA REVESTIDAS

Teste 1

As imagens dos grânulos de ureia revestidos com 4, 6 e 8% apresentaram danos à superfície, porém nos recobrimentos de 10 e 12% nada foi observado, conforme mostra a Figura 19. Tais danos são decorrentes da desagregação do produto após emblocamento durante estocagem, conforme mostra a Figura 20. Estes resultados levaram à realização do Teste 2 com dosagens complementares e intervalos entre dosagens de 1 h. Em função dos danos, não foram feitos testes de solubilização, pois a liberação não seria controlada em função da exposição da ureia, não representando de fato o controle exercido pela camada.

Figura 19 - Teste 1 – Camadas da ureia revestida por poliuretano com apresentação de danos na estrutura

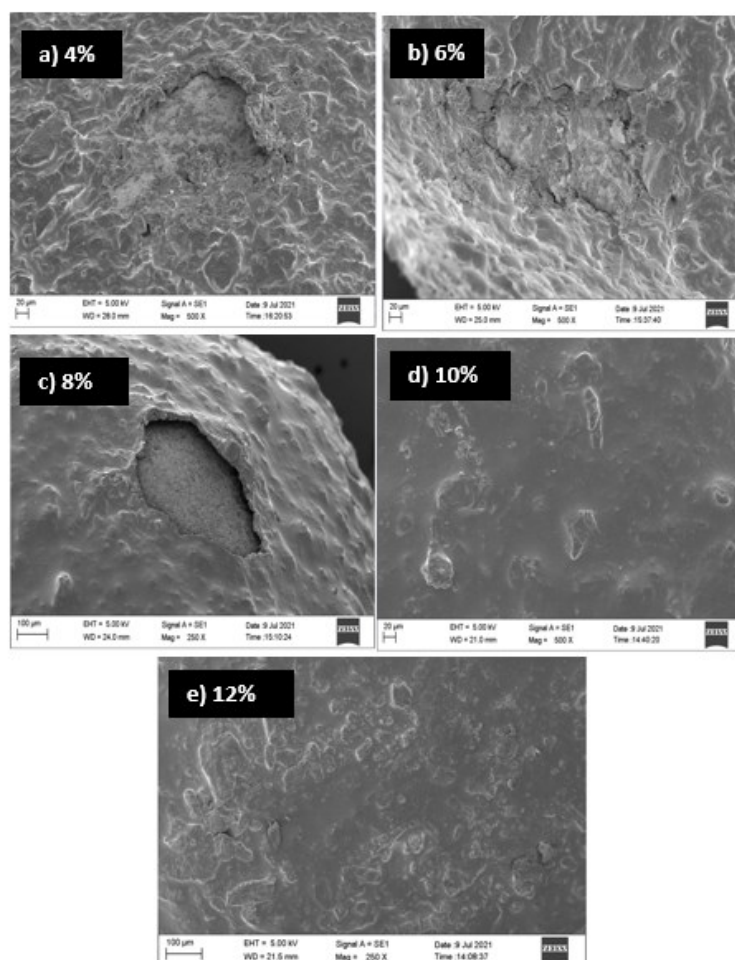
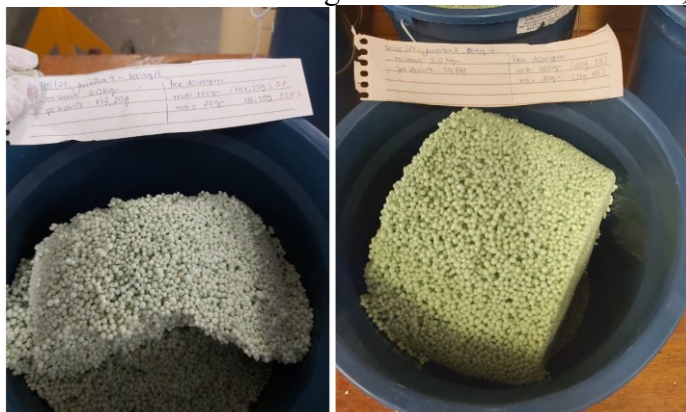


Figura 20 -Emblocamento durante estocagem - revestimentos 4 e 6%, respectivamente.



Teste 2

As imagens da superfície externa dos grânulos de ureia (Figura 21) evidenciam que o recobrimento polimérico proporcionou uma diminuição da rugosidade da superfície externa da ureia. Contudo, nota-se que algumas partes dos grânulos de ureia não foram bem revestidos, como mostrado na Figura 21 (b,f). Estas imperfeições não expuseram a ureia, porém causaram um menor controle na liberação do nitrogênio, em função da variação de espessura do recobrimento. Para todos os recobrimentos nota-se a presença de partículas não-aderidas que são, provavelmente, o sulfato de cálcio adicionado. A rugosidade tem relação com a própria estrutura da ureia, mas a presença de cristais de sulfato de cálcio não aderidos ou aderidos de modo desordenado, intensificou tal característica em algumas regiões da superfície, como mostra a Figura 22.

O fato de o processo de recobrimento ter sido realizado em etapas e com intervalos entre as dosagens favoreceu o processo de secagem do recobrimento não permitindo o emblocamento durante o armazenamento, o que evitou danos à superfície durante segregação para amostragem. Experimentos realizados por Da Silva et al. [36] com recobrimento polimérico a base de difenilmetano diisocianato (MDI) e poliálcool poliéter (PPE) em camada única, apresentaram danos à superfície para todos os recobrimentos realizados. Dos Santos et al. [15] observaram trincas nos recobrimentos de lignina Kraft e lignina acetilada, mas para recobrimentos a base de poliacetato de vinila (PVA) não foram observados danos. Assim, o recobrimento com poliuretano apresenta-se como uma alternativa promissora para produção de ureia com liberação controlada de nitrogênio.

Figura 21 - Detalhamento da superfície externa da ureia sem recobrimento e pós recobrimento

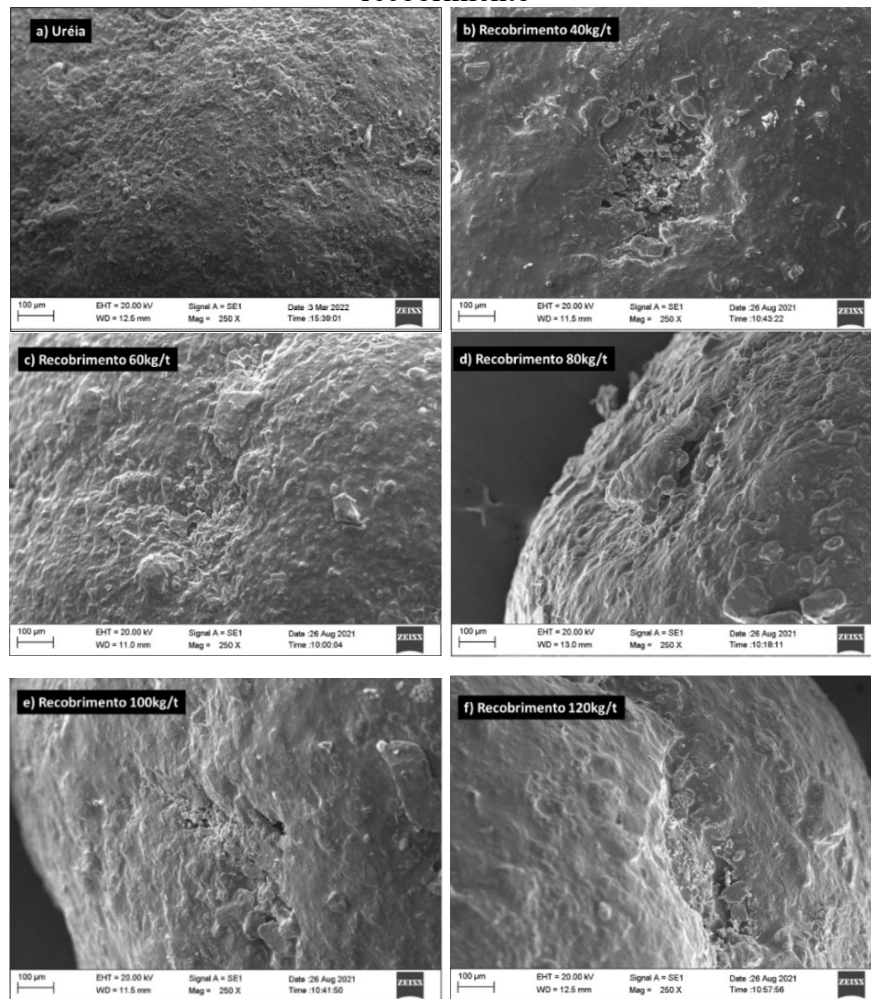
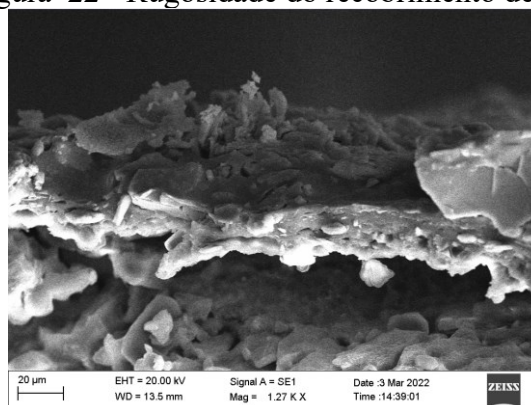


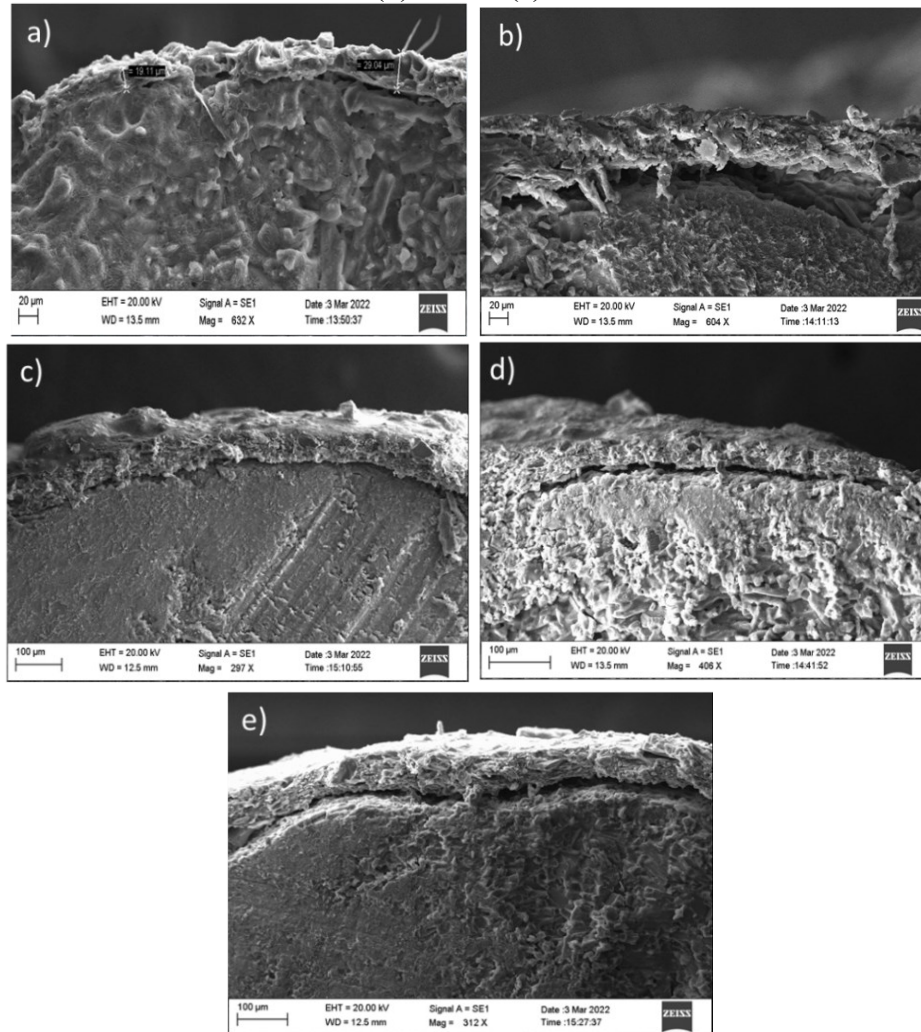
Figura 22 - Rugosidade do recobrimento de 6%



A Figura 23 apresenta imagens da seção transversal dos grânulos de ureia e observa-se camadas bem definidas e similares. O descolamento observado nas imagens ocorreu em função do processo manual de divisão do grânulo. Embora a deposição do polímero tenha sido

realizada em várias etapas de recobrimento, não foram observadas camadas distintas e sobrepostas.

Figura 23 -Camadas da ureia revestida por poliuretano nas proporções de: (a) 4%, (b) 6%, (c) 8%, (d) 10% e (e) 12%.

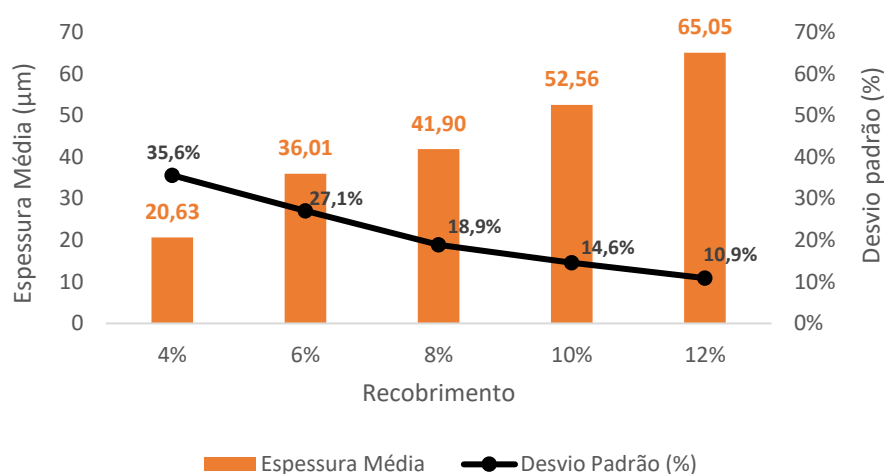


O aumento na dosagem de poliuretano levou ao incremento de espessura de recobrimento, conforme esperado. As espessuras das camadas poliméricas estão apresentadas na Tabela 4. É possível observar que a relação entre espessura de recobrimento e dosagem de poliuretano oscilou entre 0,35 e 0,70 $\mu\text{m} / (\text{kg poliuretano}/\text{t ureia})$, se mostrando mais estável para recobrimentos de 100 e 120 kg/t , refletindo a compactação das camadas em função do maior tempo de contato dentro do misturador. A compactação também reduziu o desvio padrão das espessuras, saindo de 35,6% para revestimento de 4% (7,34 $\mu\text{m} / 20,63 \mu\text{m}$) e chegando à 10,9% para revestimentos de 12% (7,08 $\mu\text{m} / 65,05 \mu\text{m}$), conforme mostra a Figura 24.

Tabela 4 - Espessuras médias de desvio padrão dos recobrimentos

Recobrimento (kg/t)	Espessura da camada (μm)	Relação espessura (μm)/ (kg de poliuretano/ t ureia)
40	$20,63 \pm 7,34$	$0,35 \pm 0,12$
60	$36,01 \pm 9,74$	$0,60 \pm 0,17$
80	$41,90 \pm 7,92$	$0,70 \pm 0,13$
100	$52,56 \pm 7,67$	$0,53 \pm 0,07$
120	$65,05 \pm 7,08$	$0,54 \pm 0,05$

Figura 24 -Redução do desvio de espessura com o incremento de espessura.

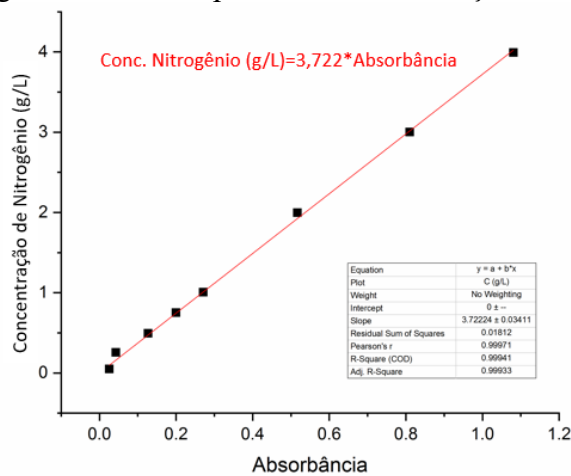


A literatura apresenta uma ampla faixa de espessuras de recobrimento, as quais variam de acordo com o tipo de revestimento e metodologia de aplicação. Li et al. [5] utilizaram a mistura de poliuretano e parafina aplicada em 3 etapas para obtenção de camadas uniformes e atingiu recobrimentos entre 10-15 μm . Qiao et al. [31] atingiram 180 μm para recobrimentos com etilcelulose e 880 μm com a mistura de etilcelulose e amido. Recobrimentos de grânulos de ureia com lignina Kraft realizado por Dos Santos, et al. [15] atingiram, aproximadamente, 52 μm para um percentual de recobrimento de 10% e 85 μm para 15% de recobrimento. Os resultados observados neste experimento se mostraram aderentes aos trabalhos desenvolvidos para produção de fertilizantes de liberação controlada.

5.2 LIBERAÇÃO DE NITROGÊNIO EM ÁGUA DA UREIA REVESTIDA COM POLIURETANO

Para fins de padronização da avaliação dos resultados de liberação, foi produzida a curva de calibração da relação entre Concentração de Nitrogênio (g/L) e Absorbância. Os resultados apresentaram comportamento linear, permitindo a avaliação dos ensaios de liberação de ureia em água.

Figura 25 - Curva padrão de concentração de ureia.



Os grânulos de ureia revestidos com poliuretano em diferentes espessuras foram imersos em água a fim de avaliar a liberação de nitrogênio em função do tempo. Os testes foram realizados até que pelo menos 90% do nitrogênio fosse liberado.

Todos os revestimentos retardaram a liberação de nitrogênio, como mostra a Figura 26. Foi observado, com base nos resultados da Figura 27, que o incremento na espessura das camadas aumentou o retardo de liberação conforme descrito por Trenkel [8] e Liu, et al. [32], que evidenciaram este comportamento ao retardar a liberação de 92% para 80% aumentando a massa de revestimento de 2,88% para 6,88%.

Figura 26 - Tempo (em h) de liberação de aproximadamente 90% do nitrogênio presente nas diferentes amostras de ureia.

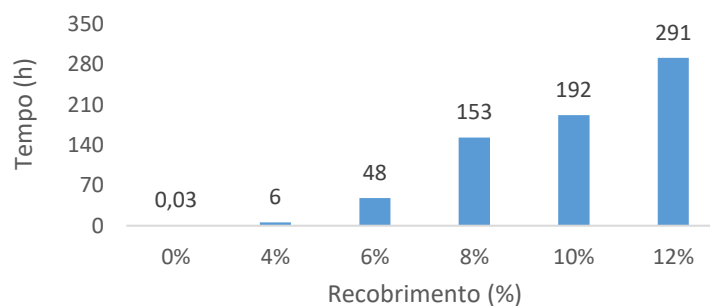
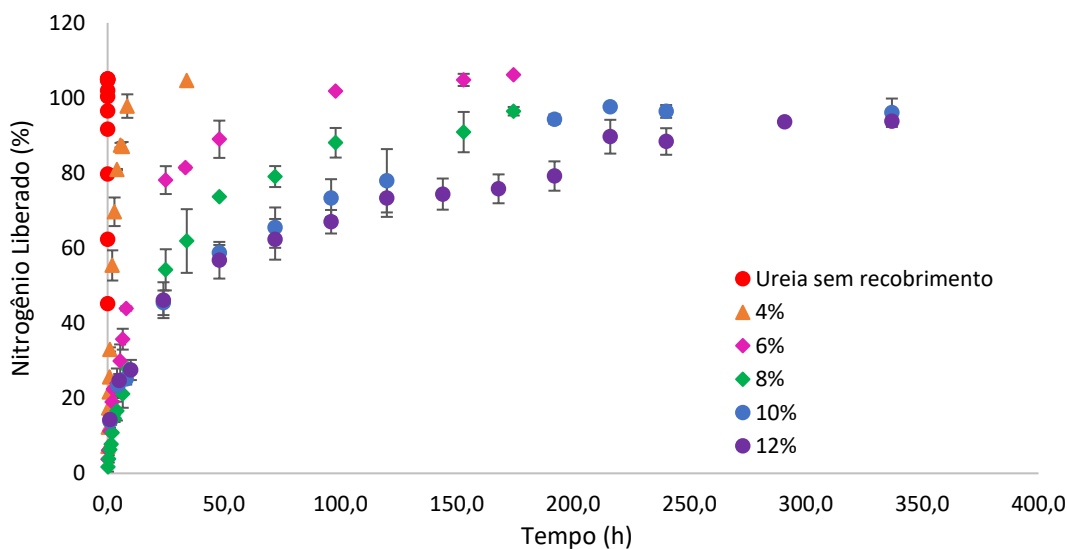


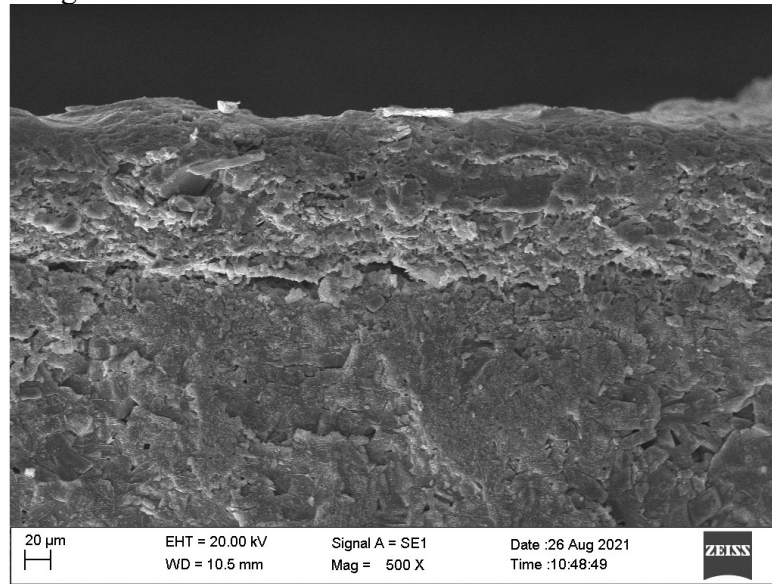
Figura 27 - Perfis de liberação de nitrogênio em água ao longo do tempo para amostras de ureia sem recobrimento e revestidas com diferentes quantidades de polímero.



O maior retardo foi observado para o recobrimento de 12% ($65,05 \pm 7,08 \mu\text{m}$) atingindo 60% de liberação de nitrogênio em 4 dias e 90% em 12 dias e, para ureia revestida, o menor tempo foi para o recobrimento de 4% ($20,63 \pm 7,34 \mu\text{m}$) atingindo liberação de 90% em 6 h. Comparando estes resultados com o tempo de liberação da ureia sem revestimento (90% em 2 min) pode-se concluir que mesmo o menor revestimento apresentou resultado positivo, visto que o recobrimento com 4% de poliuretano elevou o tempo de liberação de 2 min (0,03 h) para 6 h.

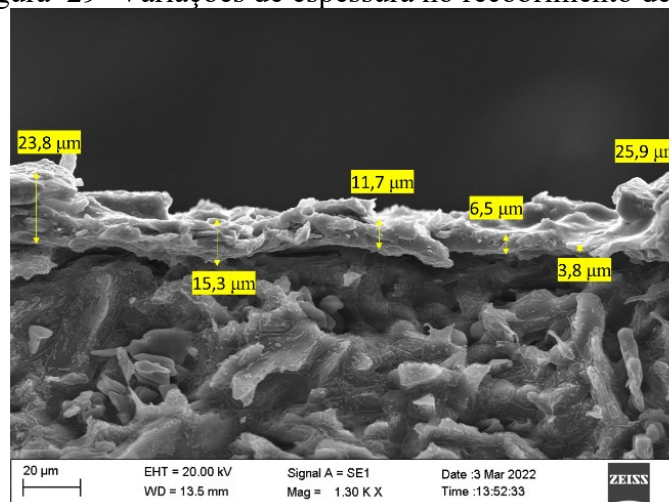
Comparando os resultados deste trabalho com os resultados de Li, et al. [5], foi observado que o presente trabalho apresentou maior taxa de liberação em função do tempo, atingindo liberação e 90% para recobrimento de 4% com espessura de $20,63 \pm 7,34 \mu\text{m}$, em 6h. Li et al. [5] realizaram recobrimentos com poliuretano com espessuras entre 10-15 μm (espessura inferior ao recobrimento 4%) e observaram liberação próxima de 60% entre 3-5 dias. Novos experimentos foram realizados por Li et al. [5] acrescentando 5% de parafina na mistura e a liberação de 60% foi atingida em 30 dias. Os resultados mostraram que o poliuretano sem parafina tornou o revestimento frágil levando à microfissuras que aceleraram a liberação de nitrogênio no meio. Neste trabalho não foram adicionados compostos cuja função fosse minimizar a fragilidade do recobrimento, porém não foram observadas fissuras, conforme pode ser visto na Figura 28 que apresenta o detalhe da camada com revestimento 12%.

Figura 28 - Detalhe da camada de revestimento de 12%.



Um fator de grande impacto para redução no tempo de liberação está relacionado à irregularidade da espessura da camada, acelerando a permeação de água nos grânulos em regiões de recobrimento de baixa espessura, conforme mostra a Figura 29. Esta irregularidade se deu devido ao processo de recobrimento ter sido manual, sendo o processo de contato entre as partículas, durante agitação do misturador, o responsável pela distribuição do poliuretano na superfície. Para o revestimento de 4% é possível observar que a espessura do revestimento oscila entre 25,9 e 3,8 μm , o que reduz o tempo de liberação de nitrogênio no meio.

Figura 29 -Variações de espessura no recobrimento de 4%.



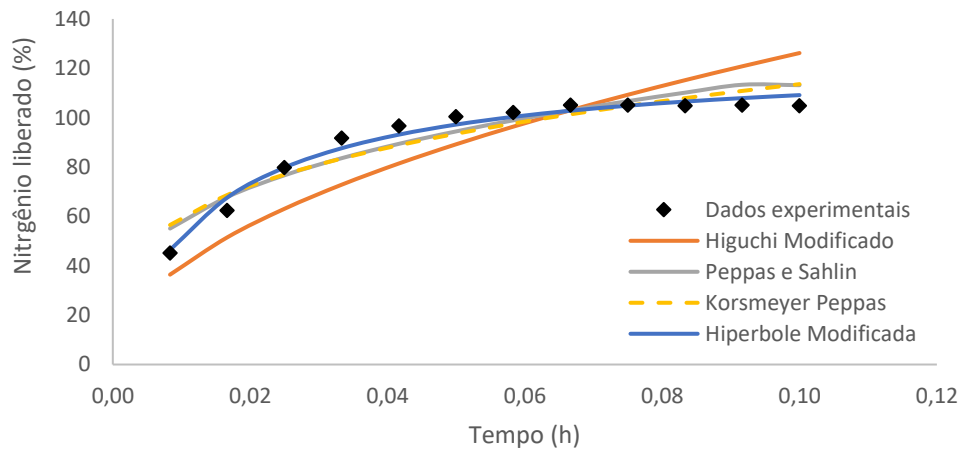
Um terceiro possível fator de impacto na liberação de nitrogênio está relacionado à relação de polioli e isocianato, que neste trabalho foi de 5:1, conforme orientação do fabricante. Um estudo similar, conduzido por Da Silva et al. [36], avaliou os revestimentos a partir de

diferentes proporções de difenilmetano diisocianato (MDI) e polioli poliéter (PPE) e o revestimento de menor dano estrutural foi observado para a proporção 65:35, comprovando que a proporção das matérias primas impacta a característica do revestimento.

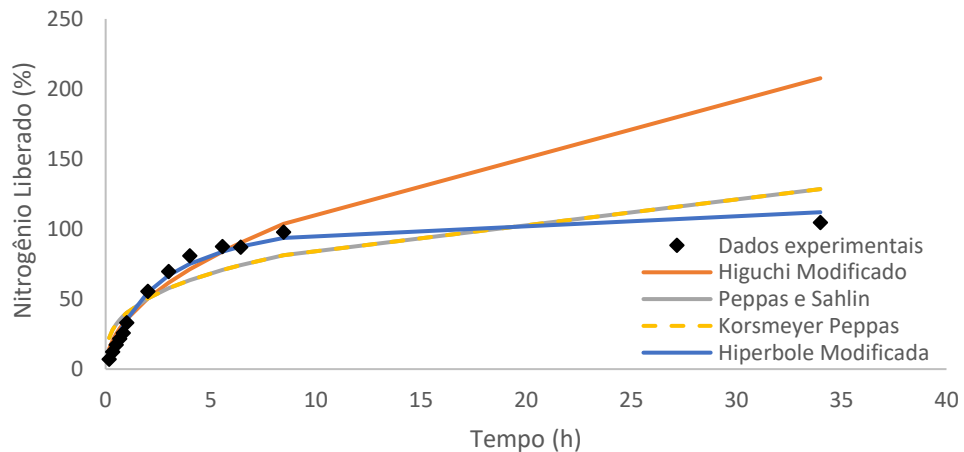
5.2.1 Ajuste cinético

A Figura 30 apresenta os dados experimentais ajustados aos modelos cinéticos para a liberação de nitrogênio em água a partir da ureia sem revestimento e da ureia revestida por poliuretano em diferentes proporções. A Tabela 5 apresenta os resultados dos ajustes experimentais de liberação de nitrogênio em água pelos modelos apresentados nas Equações 9 a 12.

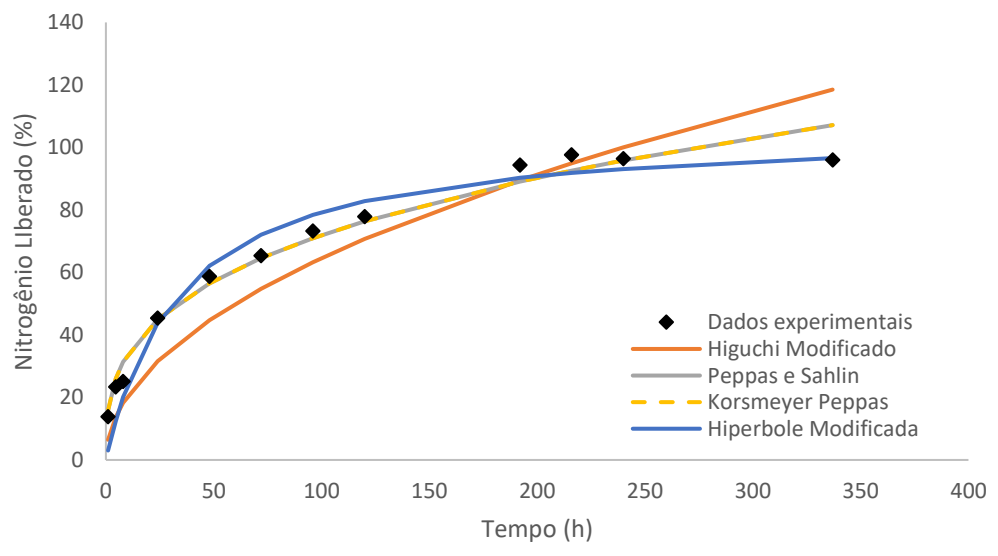
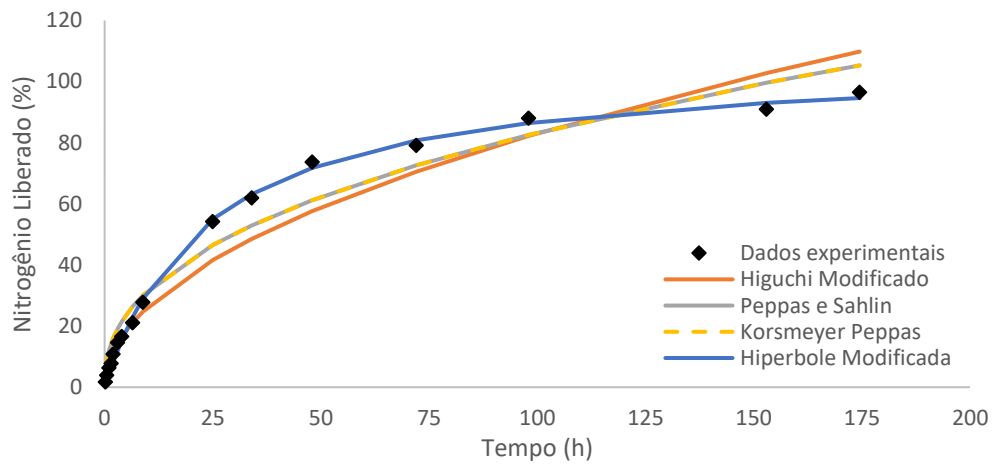
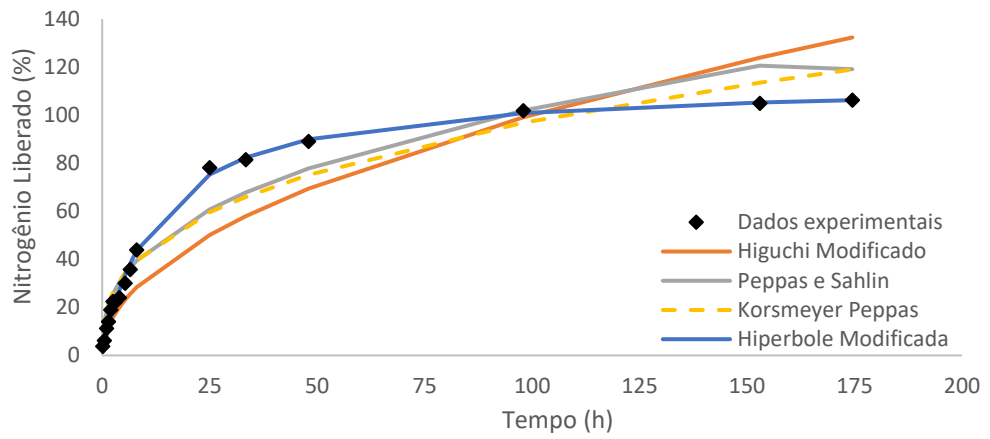
Figura 30 -Dados experimentais e ajustados aos modelos cinéticos para a liberação de nitrogênio em água a partir da ureia (a) sem revestimento e da ureia revestida por PU nas proporções de: (b) 4%, (c) 6%, (d) 8%, (e) 10% e (f) 12%.

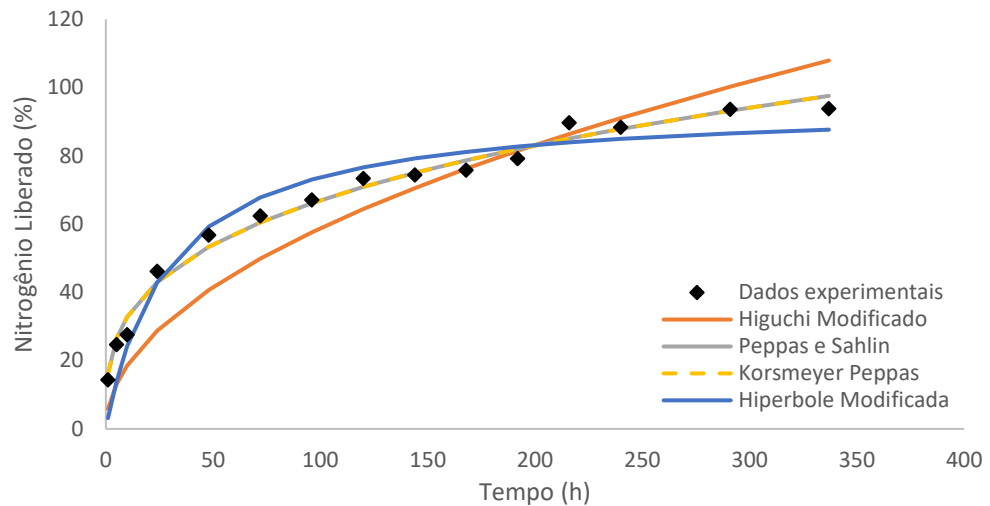


(a)



(b)





(f)

Os resultados experimentais foram ajustados aos modelos utilizando o método dos mínimos quadrados. O modelo da hipérbole modificada apresentou o menor $\sum(\text{Erro})^2$ para o comportamento de liberação da ureia e recobrimento 4, 6 e 8%, para os recobrimentos 10 e 12% os modelos Peppas-Sahlin e Korsmeyer Peppas foram os menores, apresentando modelos com parâmetros similares. O modelo de Higuchi simplificado apresentou o comportamento mais distantes dos dados experimentais com os maiores $\sum(\text{Erro})^2$. Al-Zahrani [74] também verificou que o modelo de hipérbole modificada melhor se ajustou para descrever os resultados de liberação de nitrogênio a partir de ureia revestida. Para Beig et al. [75], o modelo hipérbole modificada não apresentou resultados significativos, apresentando $R^2 = 89,1\%$.

Os ajustes dos modelos de Korsmeyer-Peppas e Peppas-Sahlin apresentaram resultados muito similares, uma vez que a otimização levou à simplificação do modelo Peppas-Sahlin para o modelo Korsmeyer-Peppas. O modelo de Korsmeyer-Peppas apresentou o mecanismo de liberação como sendo difusivo para todos os revestimentos. Fick [76] descreve a difusão Fickiana como simples difusão em uma mistura binária, não abrangendo interação entre componentes, contra difusão, efeitos osmóticos, efeitos de pressão ou stress. Este tipo de difusão é comumente observado para soluções diluídas, o que bem explica os processos de liberação devido sólida camada de poliuretano, sinalizando baixa presença de espaços vazios durante mobilidade da camada polimérica, dificultando a passagem de soluto para o meio.

Tabela 5 - Parâmetros ajustados para representar a liberação de nitrogênio da ureia.

Modelo	Parâmetro	Ureia sem recobrimento	Ureia revestida por PU nas proporções de:				
			4%	6%	8%	10%	12%
	$\sum(\text{Erro})^2$	505,89	2832,47	1437,60	742,14	260,20	118,45
Korsmeyer-Peppas	R^2	0,8822	0,9825	0,9404	0,9644	0,9776	0,9875
	K_{ps}	216,82	40,16	18,87	12,02	15,87	16,11
	n	0,2807	0,3292	0,3567	0,4203	0,3280	0,3094
Higuchi	$\sum(\text{Erro})^2$	2048,77	633,29	3499,38	1434,39	1103,88	995,87
	R^2	0,8316	0,9695	0,8951	0,9473	0,9472	0,9608
	K_H	399,03	35,61	10,01	8,31	6,45	5,88
Peppas-Sahlin	$\sum(\text{Erro})^2$	474,32	2832,47	1341,75	742,14	461,62	118,45
	R^2	0,8903	0,9825	0,9436	0,9644	0,9673	0,9845
	K_{PH1}	323,58	-	-	12,02	12,0067	16,11
	K_{PH2}	-	40,16	18,00	-	-	-
	n	0,3008	0,1649	0,1890	0,3348	0,3280	0,3094
Hipérbole	$\sum(\text{Erro})^2$	106,00	201,73	90,10	47,82	434,32	540,35
Modificada.	R^2	0,9755	0,9952	0,9966	0,9980	0,9750	0,9594
	K_{HY1}	8890,72	50,39	8,87	4,49	3,10	3,26
	K_{HY2}	71,46	0,42	0,08	0,04	0,03	0,03

5.2.2 Modelo semiempírico para a cinética de liberação incorporando a espessura do recobrimento

O modelo semiempírico para cinética de liberação retrata a combinação de modelos matemáticos com resultados experimentais. Partindo do ponto de vista de um produtor de fertilizantes especiais (ureia revestida, por exemplo) seria muito desejável estimar previamente a espessura do recobrimento para uma dada taxa de liberação ou um certo perfil de liberação. É bem conhecido que para cada cultura (milho, soja, cana-de-açúcar ou eucalipto, por exemplo) existe uma “marcha de absorção” ou “curva de absorção” de nutrientes específica ao longo do tempo e em cada fase da cultura o perfil de absorção de nitrogênio, por exemplo, é diferente. Curva de absorção é o termo utilizado para descrever a quantidade de nutrientes demandada pela cultura ao longo do tempo. Milho e soja possuem ciclo de vida entre 3 e 4 meses, cana-de-açúcar tem ciclo de 1 ano e eucalipto ciclo de vida de 7 anos e sendo assim não está tecnicamente correto aplicar o mesmo fertilizante nitrogenado em todos eles. A “curva de absorção de nitrogênio” destas culturas podem ser estimadas de modo empírico seja no campo ou em casa-de-vegetação e os resultados podem ser utilizados como dados de entrada para a definição da espessura de recobrimento capaz de aproximar a taxa de liberação do nutriente presente no fertilizante recoberto com a curva de absorção de nutrientes da planta. Otimizando a liberação com a absorção, a combinação de vários fertilizantes com diferentes espessuras pode ser utilizada na obtenção de uma curva de liberação mais próxima da marcha de absorção da cultura. Esta combinação só é possível se os modelos matemáticos apresentarem de modo explícito a espessura do recobrimento.

A partir dos resultados experimentais observou-se que os coeficientes de transferência de massa dos modelos apresentados nas Equações 8 a 11 variaram com a espessura do revestimento a qual apresentou comportamento exponencial tipo Lei de Arrhenius. Inspirado neste comportamento foi proposto modificações nos modelos descritos pelas Equações 8 a 11, conforme descritos a seguir:

- Modelo de Higuchi Modificado:

$$Q = A\sqrt{D(2C - C_s)C_s t} = k_H t^{\frac{1}{2}} \quad (8)$$

$$k_H = ae^{-bl} \quad (22)$$

Em que “a” ($h^{-0,5}$) e “b” (μm^{-1}) são parâmetros a serem estimados e “l” (μ) é a espessura do recobrimento.

- Modelo de Peppas e Sahlin Modificado

$$Q = k_{PH1} t^n + k_{PH2} t^{2n} \quad (9)$$

$$k_{PH1} = ae^{-bl} \quad (23)$$

$$k_{PH2} = ce^{-dl} \quad (24)$$

Em que “a” ($h^{-0,5}$), “b” (μm^{-1}), “c” (h^{-1}), “d” (μm^{-1}) e “n” (-) são parâmetros a serem estimados e “l” (μ) é a espessura do recobrimento.

- Modelo Korsmeyer-Peppas Modificado

$$Q = k_{KP} t^n \quad (10)$$

$$k_{KP} = ae^{-bl} \quad (25)$$

Em que “a” (h^{-n}) e “b” (μm^{-1}) são parâmetros a serem estimados e “l” (μ) é a espessura do recobrimento.

- Modelo da Hipérbole Modificada 2

$$Q = \frac{k_{HY1} t}{1 + k_{HY2} t} \quad (11)$$

$$k_{HY1} = a e^{-bl} \quad (26)$$

$$k_{HY2} = c e^{-dl} \quad (27)$$

Em que “a” (h^{-1}), “b” (μm^{-1}), “c” (h^{-1}), “d” (μm^{-1}) e “n” (-) são parâmetros a serem estimados e “l” (μ) é a espessura do recobrimento.

Observa-se explicitamente em todos os modelos a dependência da quantidade liberada (Q) com o tempo de liberação e com a espessura da camada de revestimento (“l”).

Os resultados dos ajustes acima estão descritos na Figura 31, Figura 32,

Figura 33 e Figura 34. O modelo semiempírico a partir do modelo da Hipérbole Modificada apresentou $\sum \text{Erro}^2 = 4,02$, sendo este o menor erro observado. O maior erro foi observado para o modelo semiempírico baseado no modelo de Higuchi Modificada com $\sum \text{Erro}^2 = 10,40$. Os modelos Korsmeyer-Peppas e Peppas e Sahlin apresentaram valores de 4,78 e 6,41, respectivamente, conforme Tabela 6.

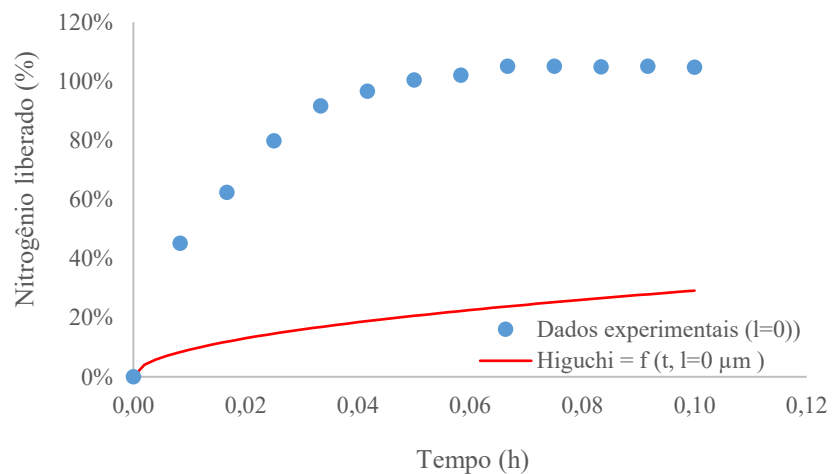
O modelo semiempírico do modelo da Hipérbole Modificada melhor descreveu o processo de liberação para a ureia recoberta com poliuretano. O modelo Korsmeyer-Peppas também apresentou bons resultados para os recobrimentos de 6, 8 e 10%. Para a ureia sem revestimento o modelo de Peppas e Sahlin apresentou melhores resultados.

Tabela 6 – Somatório do quadrado dos erros dos modelos semiempíricos para a cinética de liberação incorporando a espessura de recobrimento

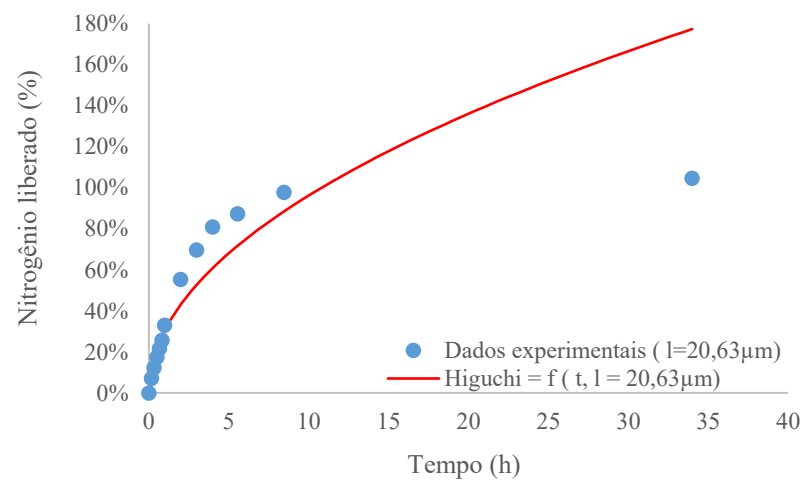
Modelos semiempíricos para a cinética de liberação incorporando a espessura de recobrimento			
Modelo 1: Higuchi modificado	$Q = k_H t^{0,5}$ $k_H = a e^{-bl}$	a = 0,9220046 [h ^{-0,5}] b = 0,0537436 [mm ⁻¹]	$\sum \text{Erro}^2 = 10,40$
Modelo 2: Korsmeyer Peppas	$Q = k_{HP} t^n$ $k_{HP} = a e^{-bl}$	a = 1,2111749 [h ⁻ⁿ] b = 0,031326 [mm ⁻¹] n = 0,2168573	$\sum \text{Erro}^2 = 4,78$
Modelo 3: Hipérbole Modificada	$Q = \frac{k_{HY1} t}{1 + k_{HY2} t}$ $k_{HY1} = a e^{-bl}$	a = 38,585778 [h ⁻¹] b = 0,1304932 [mm ⁻¹] c = 35,569445 [h ⁻¹]	

	$k_{HY2} = ce^{-dl}$	$d = 0,1273675 \text{ [mm}^{-1}\text{]}$
		$\Sigma \text{Erro}^2 = 4,02$
Modelo 4: Peppas e Sahlin	$Q = k_{PH1}t^{0,5} + k_{PH2}t$	$a = 0,7155347 \text{ [h}^{-0,5}\text{]}$
		$b = 0,0335845 \text{ [mm}^{-1}\text{]}$
	$k_{PH1} = ae^{-bt}$	$c = 3,6567349 \text{ [h}^{-1}\text{]}$
	$k_{HY2} = ce^{-dl}$	$d = 0,7332953 \text{ [mm}^{-1}\text{]}$
		$\Sigma \text{Erro}^2 = 6,41$

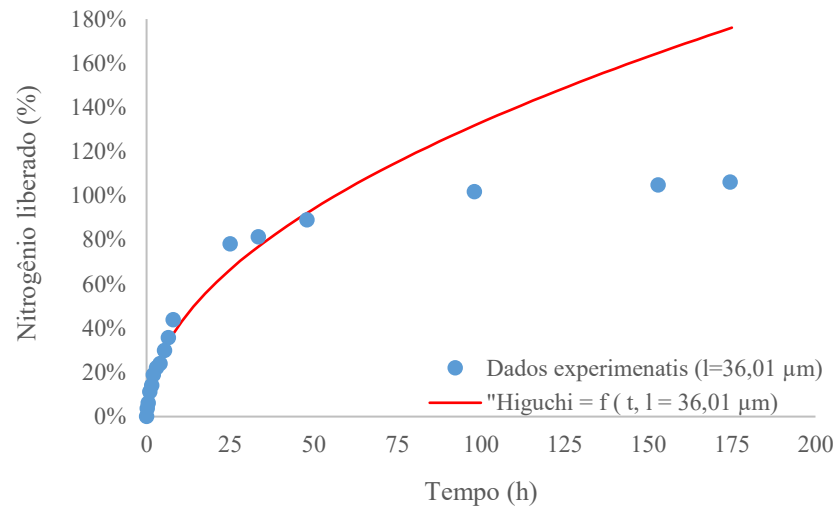
Figura 31 – Modelo semiempírico para a cinética de liberação a partir do modelo de Higuchi modificado. para a ureia sem recobrimento (a) e recobrimentos de: (b) 4%, (c) 6%, (d) 8%, (e) 10% e (f) 12%.



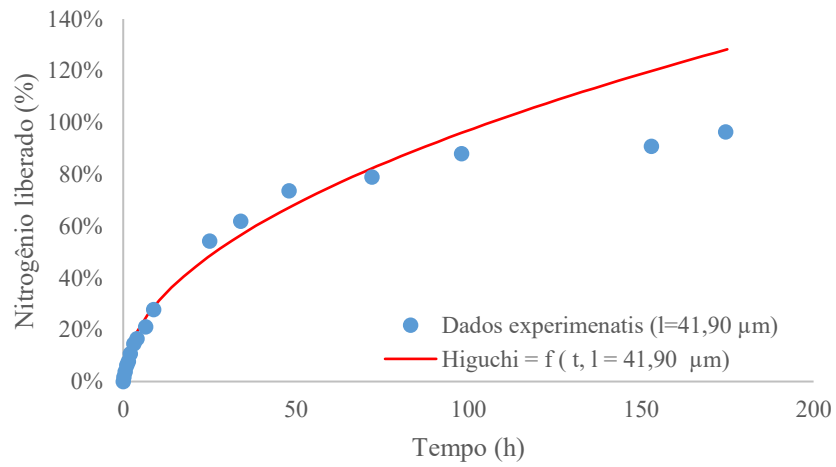
a)



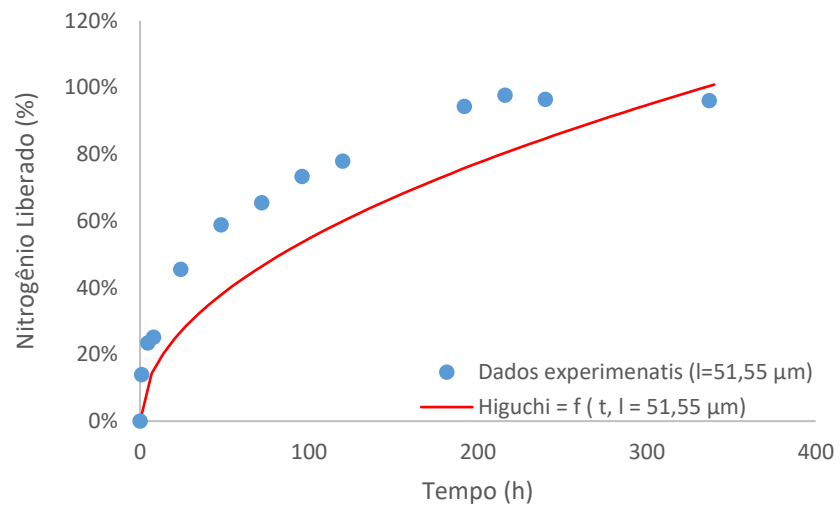
b)



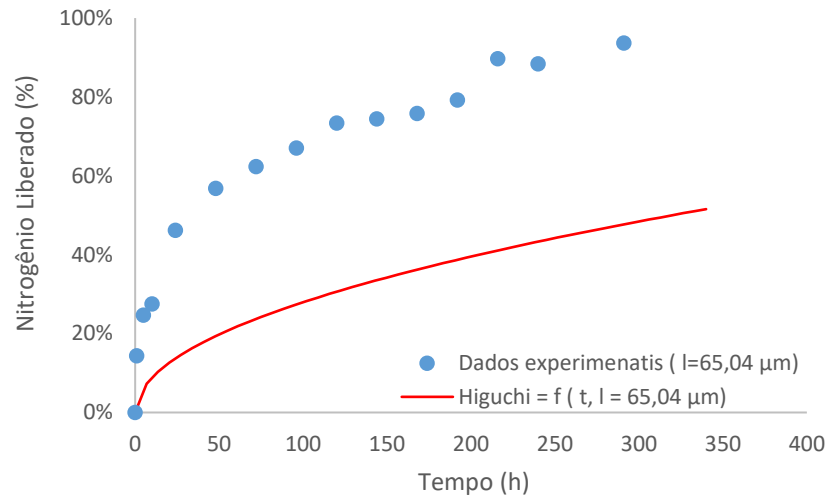
c)



d)

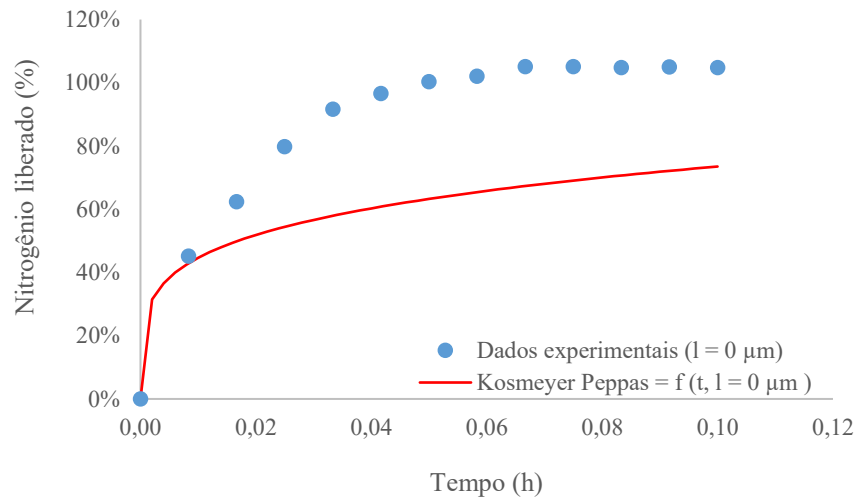


e)

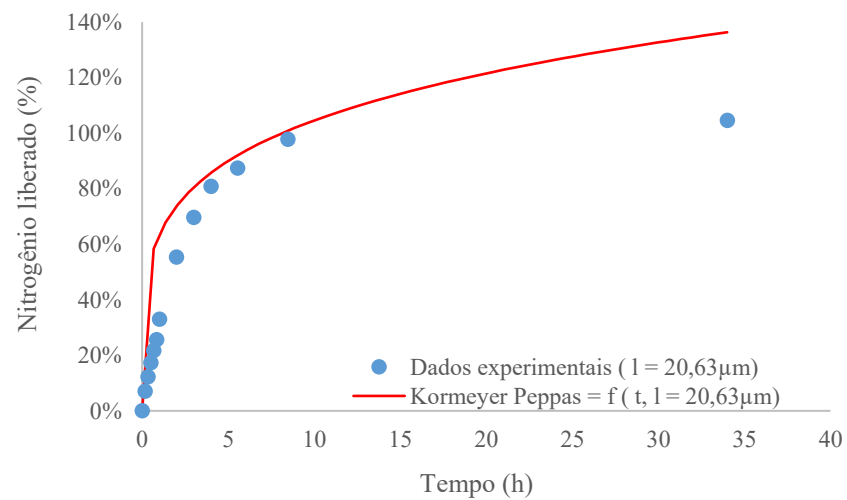


f)

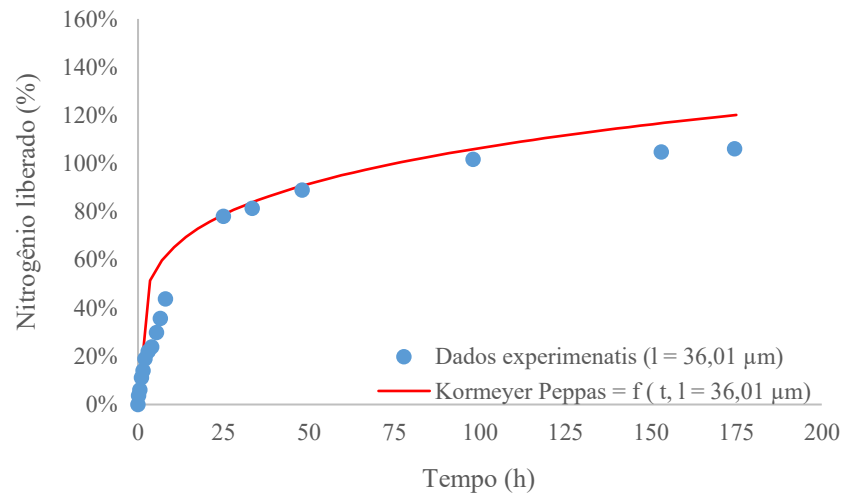
Figura 32 - Modelo semiempírico para a cinética de liberação a partir do modelo de Korsmeyer Peppas para a ureia sem recobrimento (a) e recobrimentos de: (b) 4%, (c) 6%, (d) 8%, (e) 10% e (f) 12%.



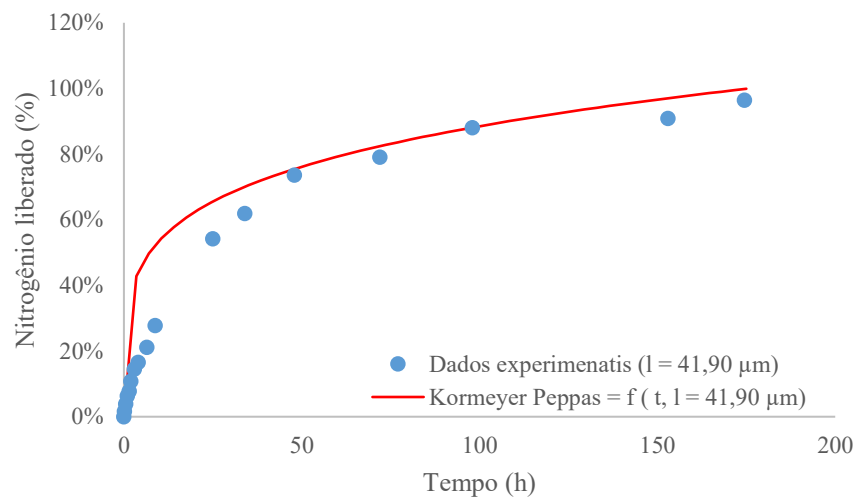
a)



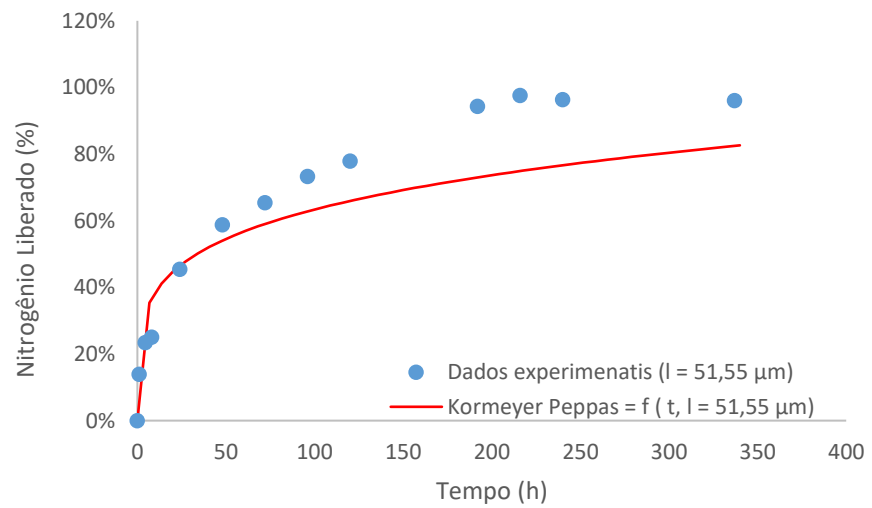
b)



c)



d)



e)

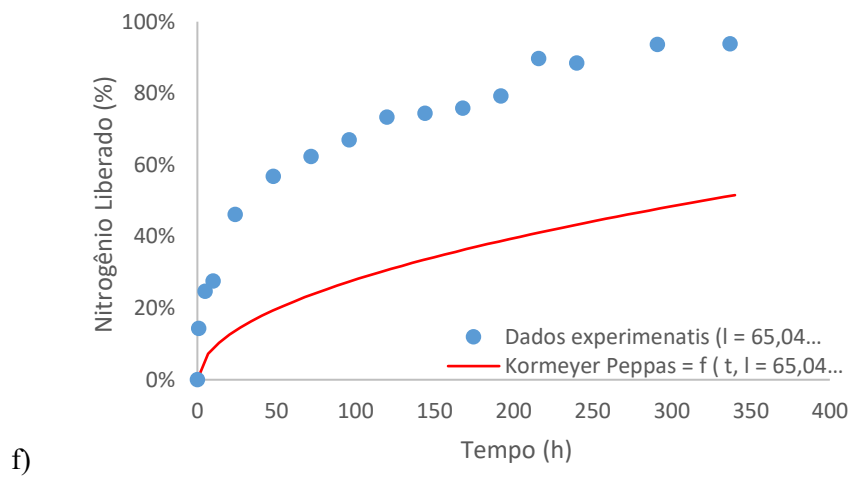
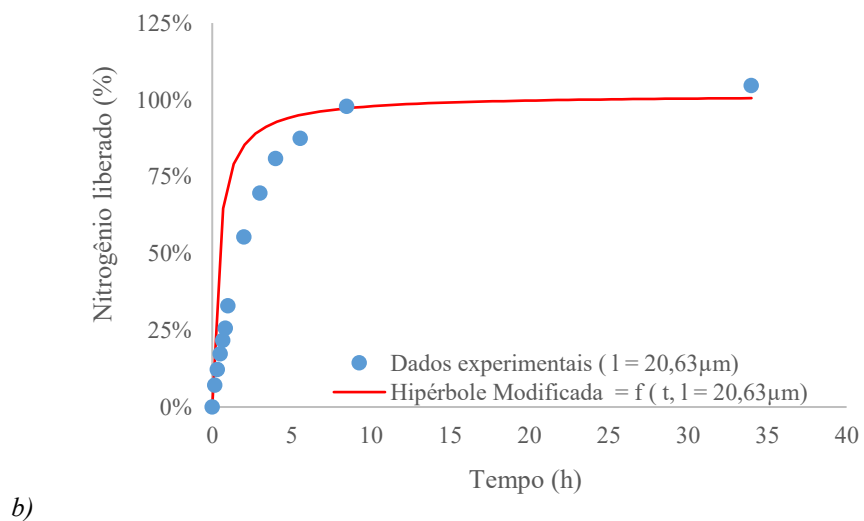
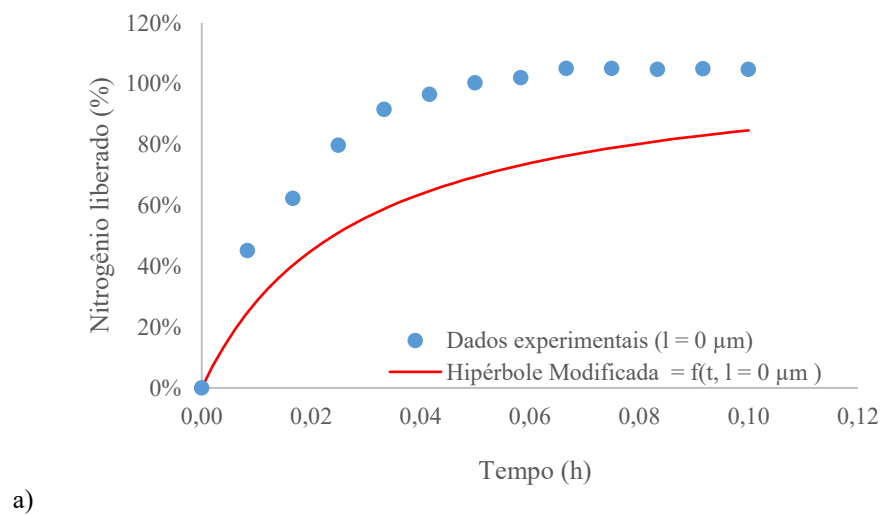
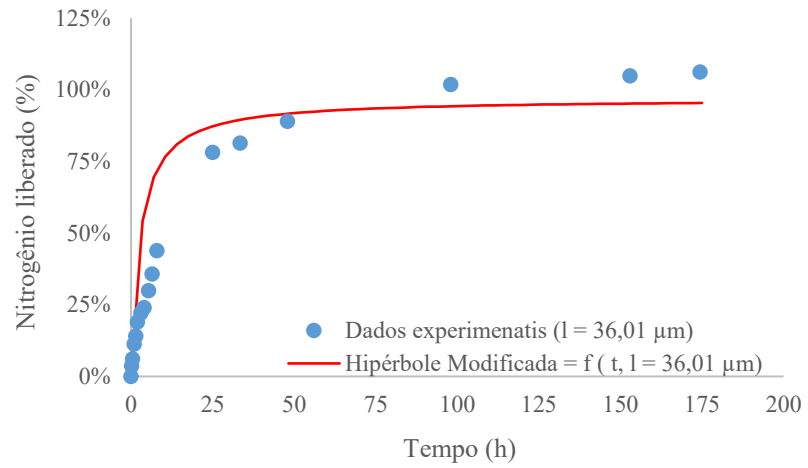
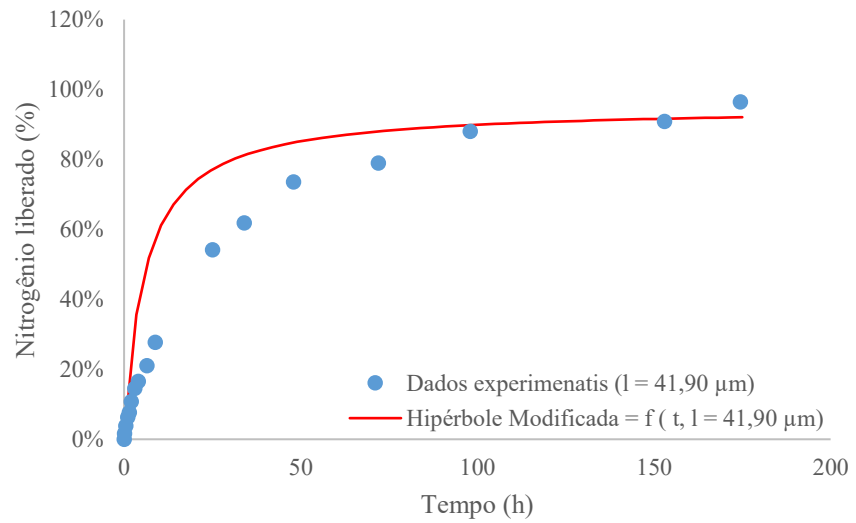


Figura 33 - Modelo semiempírico para a cinética de liberação a partir do modelo de Hipérbole modificada para a ureia sem recobrimento (a) e recobrimentos de: (b) 4%, (c) 6%, (d) 8%, (e) 10% e (f) 12%.

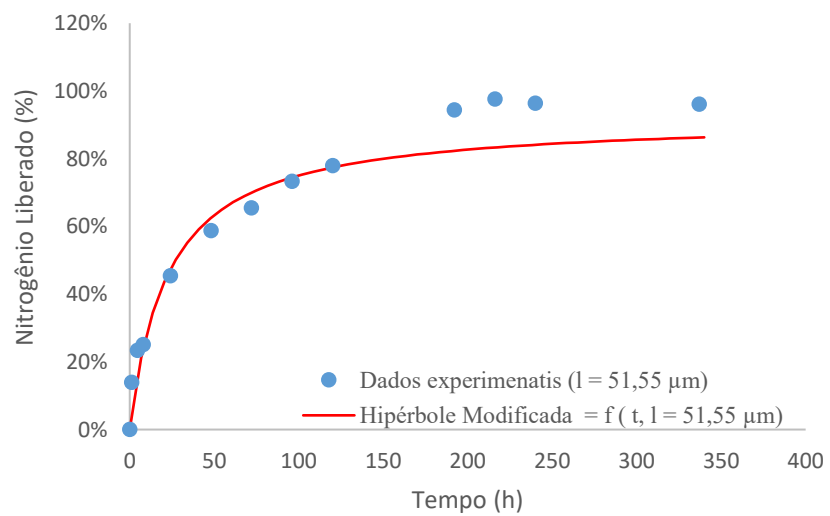




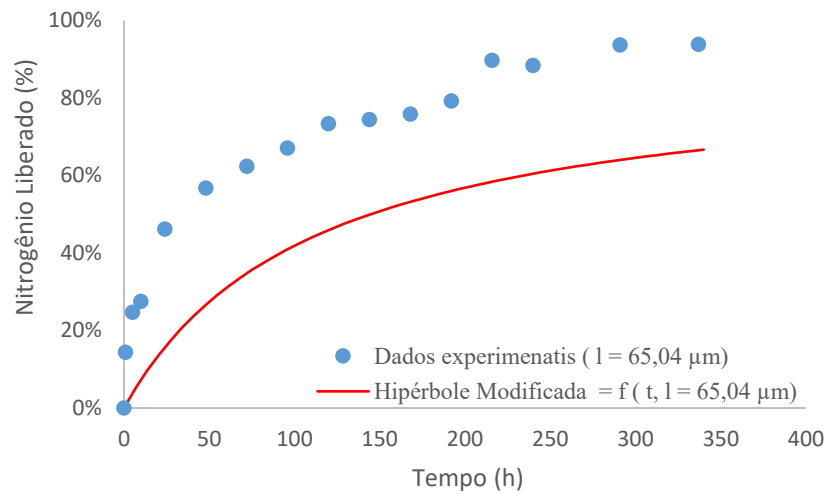
c)



d)

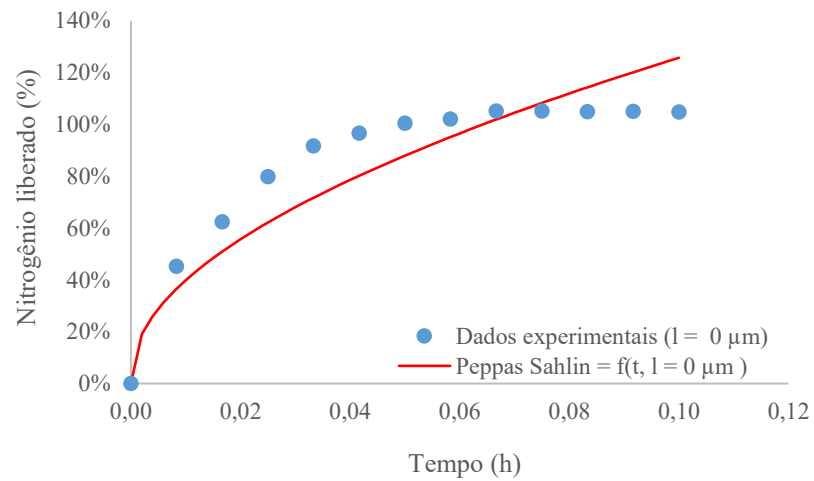


e)

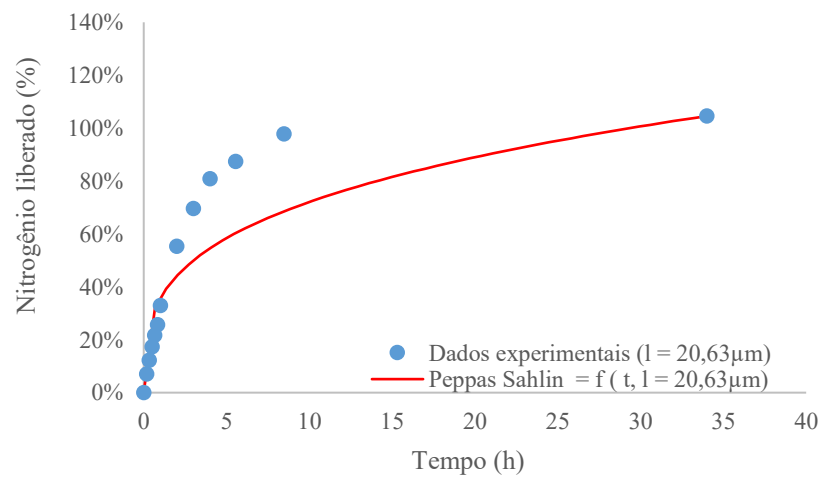


f)

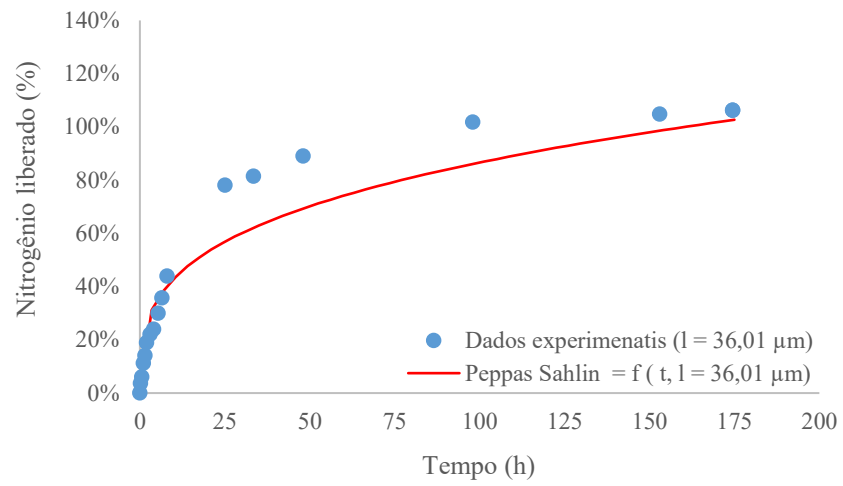
Figura 34 - Modelo semiempírico para a cinética de liberação a partir do modelo de Peppas e Sahlin para a ureia sem recobrimento (a) e recobrimentos de: (b) 4%, (c) 6%, (d) 8%, (e) 10% e (f) 12%.



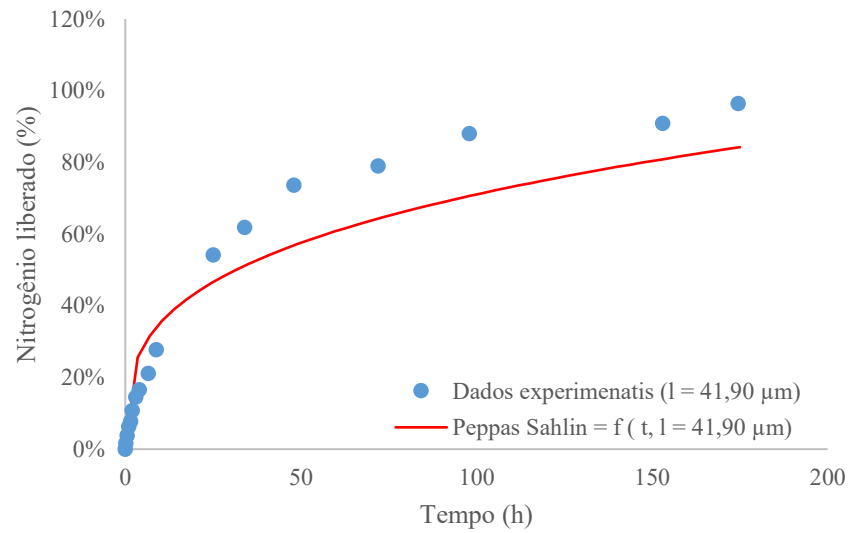
a)



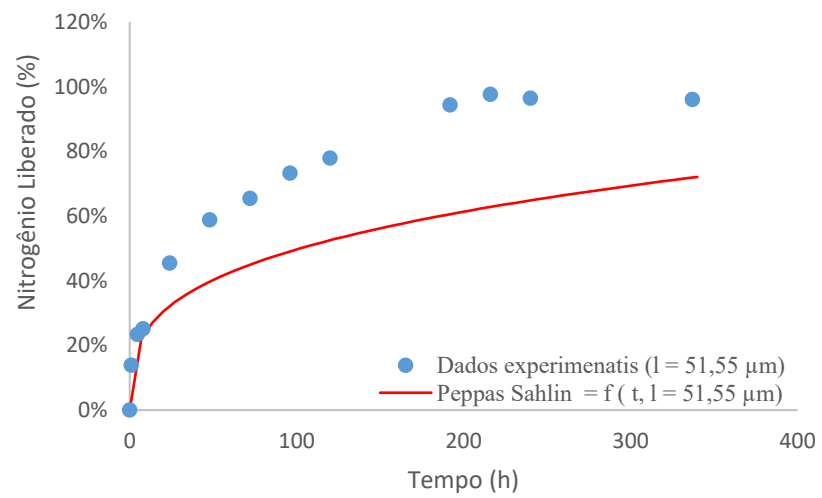
b)



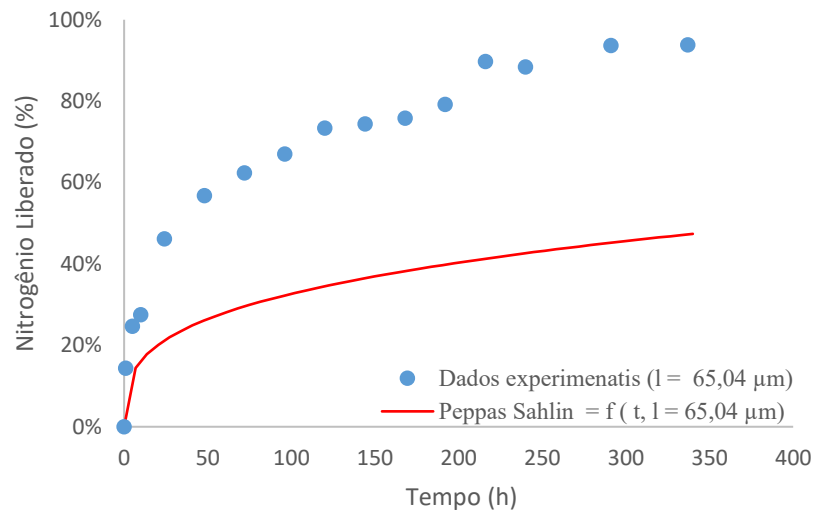
c)



d)



e)



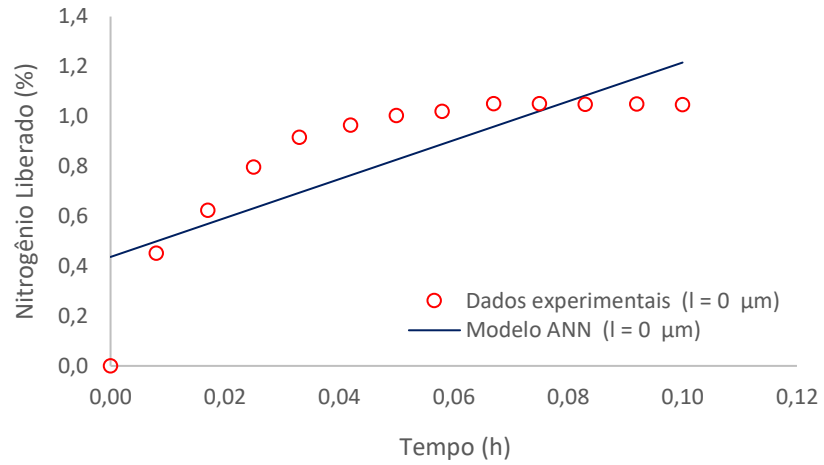
f)

5.2.3 Modelo neural para a cinética de liberação incorporando a espessura do recobrimento

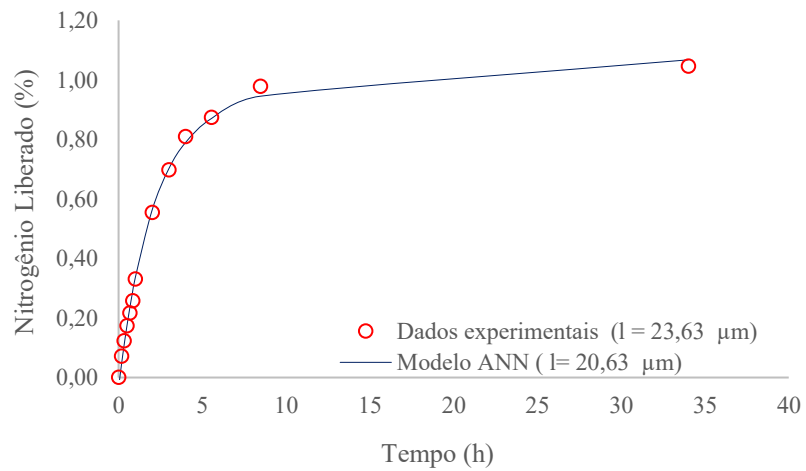
Para se modelar o processo de liberação de nitrogênio em meio aquoso em função da espessura de recobrimento foi suficiente a rede *feedforward* com uma camada oculta, 11 neurônios nesta camada, com função de ativação tipo logística sigmoideal, uma camada de saída com neurônio linear. A entrada da rede foi definida como o tempo de liberação e a espessura da camada de recobrimento. A saída foi definida como a fração de liberação de nitrogênio. A rede foi treinada usando os dados experimentais de todas as corridas. A rede, por ser de pequena dimensão, foi treinada usando o algoritmo de Levenberg-Marquardt. Assim como os métodos quase-Newton, o algoritmo de Levenberg-Marquardt foi projetado para aproximar a velocidade de treinamento de segunda ordem sem ter que calcular a matriz Hessiana. O treinamento é interrompido quando a função objetivo atingiu um mínimo. Este mínimo foi atingido rapidamente com 85 iterações ou épocas de treinamento de um máximo de 1000 épocas estabelecido pelo usuário. Os modelos neurais estão descritos na Figura 35.

O modelo neural aderiu de modo significativo os resultados experimentais para ureia revestida. Este resultado é reflexo do maior número de parâmetros/ neurônios, quando comparados aos modelos semiempíricos, o que aproxima a função aos dados experimentais com grande precisão. Já o resultado referente à liberação da ureia sem revestimento não representou de modo significativo os resultados devido à rápida liberação para esta condição.

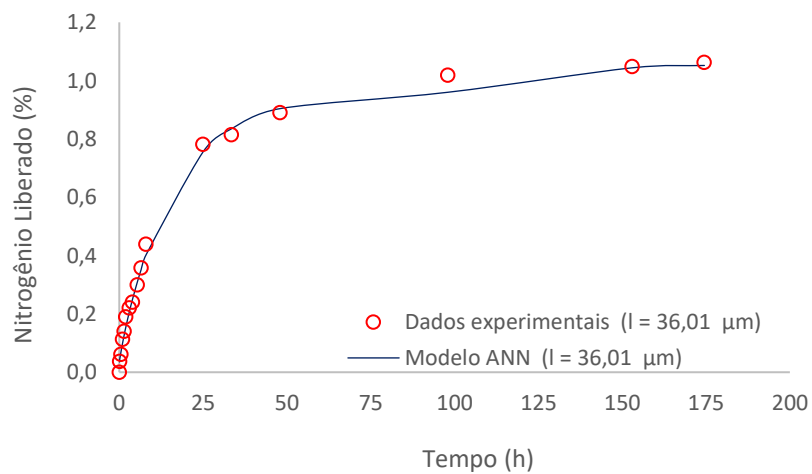
Figura 35 - Modelo neural para a cinética de liberação incorporando a espessura do recobrimento para a ureia sem recobrimento (a) e recobrimentos de: (b) 4%, (c) 6%, (d) 8%, (e) 10% e (f) 12%.



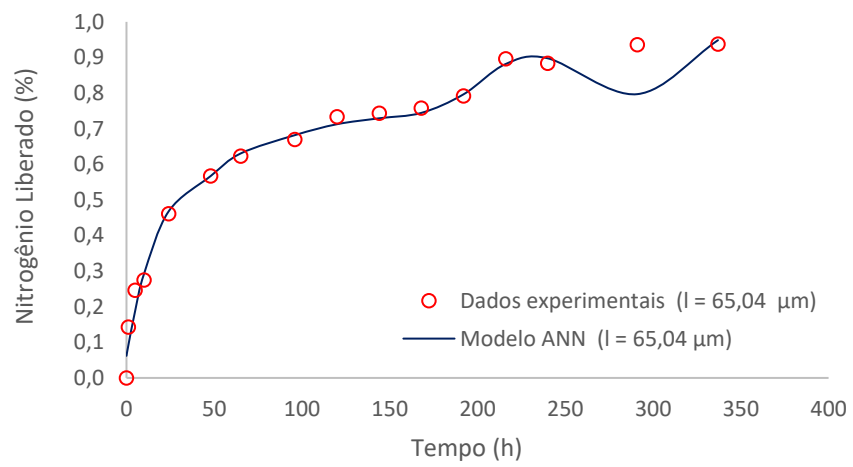
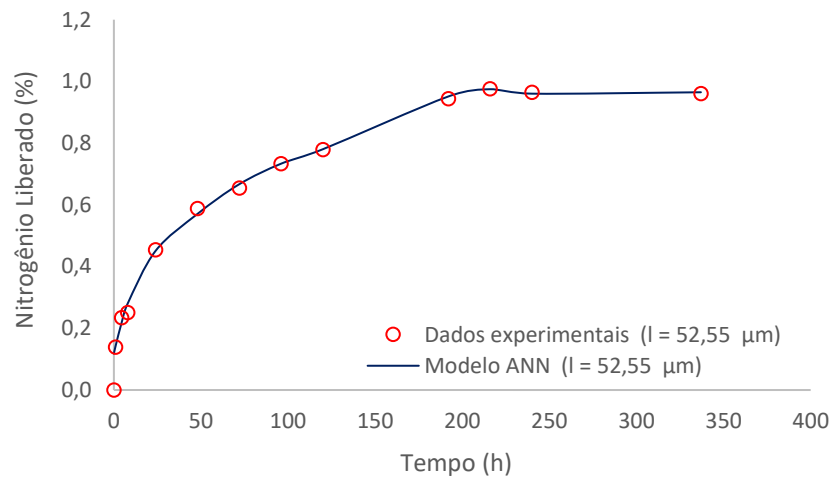
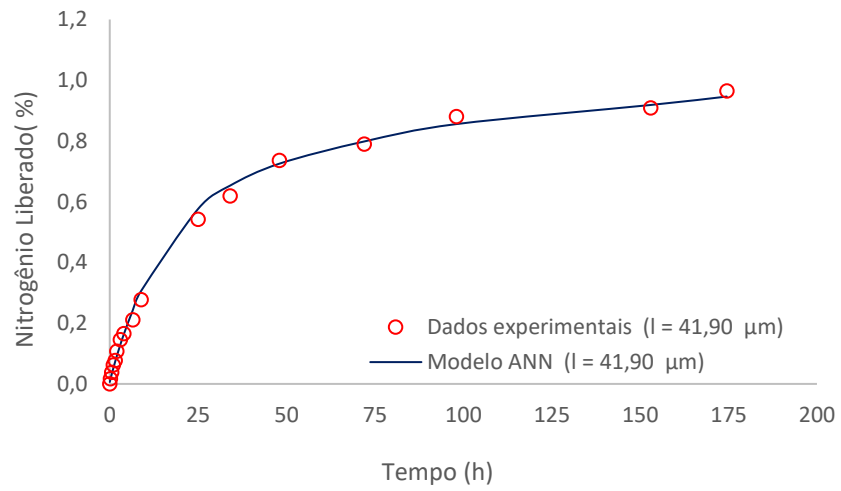
a)



b)



c)



6 CONCLUSÃO

O processo de recobrimento realizado em 2 dosagens para cada revestimento e com intervalo de secagem de 30 min levaram à danos estruturais devido emblocamento do material durante período de estocagem, já o recobrimento em maior número de etapas de dosagem e com intervalos para secagem de 1 h entre cada aplicação de poliuretano apresentaram resultados positivos, visto que cobriram integralmente a superfície da ureia e não apresentaram danos estruturais. As camadas se mostraram bem definidas, porém rugosas, devido presença de cristais de sulfato de cálcio. Foram observadas variações na espessura das camadas os quais reduziram à medida que a dosagem de poliuretano aumentou, uma vez que contato entre as partículas durante operação do misturador auxiliou na compactação do revestimento. Recobrimentos de 4, 6, 8, 10 e 12%, geraram, respectivamente, espessuras de camada de $20,63 \pm 7,34$, $36,01 \pm 9,74$, $41,90 \pm 7,92$, $52,56 \pm 7,67$ e $65,05 \pm 7,08$ μm e liberação de 90% do nitrogênio em 6, 48, 153, 192 e 291 h. A ureia sem revestimento atingiu liberação completa em, aproximadamente, 4 min. Tais resultados comprovaram que a espessura de camada possui relação com o retardo da liberação. Variações inesperadas na taxa de liberação de nitrogênio ocorreram devido irregularidades na espessura da camada, acelerando a permeação de água nos grânulos em regiões de recobrimento de baixa espessura. Não foram observadas fissuras no recobrimento, porém a proporção entre polioli e isocianato apresentada pelo fabricante pode ser um fator vulnerabilidade do revestimento. Os resultados experimentais foram ajustados aos modelos utilizando o método dos mínimos quadrados. O modelo da hipérbole modificada apresentou o menor $\sum(\text{Erro})^2$ para o comportamento de liberação da ureia e recobrimento 4, 6 e 8%, para os recobrimentos 10 e 12% os modelos Peppas-Sahlin e Korsmeyer Peppas foram os menores, apresentando modelos com parâmetros similares. O modelo de Higuchi simplificado apresentou o comportamento mais distantes dos dados experimentais com os maiores $\sum(\text{Erro})^2$. Os ajustes dos modelos Korsmeyer-Peppas e Peppas-Sahlin apresentaram resultados muito similares, uma vez que a otimização levou à simplificação do modelo Peppas-Sahlin para o modelo Korsmeyer-Peppas. O modelo de Korsmeyer-Peppas apresentou o mecanismo de liberação como sendo difusivo para todos os revestimentos. O modelo da Hipérbole Modificada com dependência da espessura melhor descreveu o processo de liberação para a ureia recoberta com poliuretano. O modelo Korsmeyer-Peppas com dependência da espessura também apresentou bons resultados para os recobrimentos de 6, 8 e 10%. Para a ureia sem revestimento o modelo de Peppas e Sahlin com dependência da espessura apresentou melhores resultados. O modelo neural aderiu de modo significativo os resultados experimentais

para ureia revestida. Este resultado é reflexo do maior número de parâmetros/ neurônios, quando comparados aos modelos semiempíricos, o que aproxima a função aos dados experimentais com grande precisão. Já o resultado referente à liberação da ureia sem revestimento não representou de modo significativo os resultados devido à rápida liberação para esta condição.

REFERÊNCIAS

- [1] GERLAND, P. *et al.* World population stabilization unlikely this century. **Scienceexpress**. Washington (2014).
- [2] HEBEBRAND, C.. The Development of the Fertilizer Industry in the last 50 Years: the development of the fertilizer industry in the last 50 years. In: **7º Congresso Brasileiro de Fertilizantes**, 7., 2017, São Paulo. The Development of the Fertilizer Industry in the last 50 Years. São Paulo: IFA - International Fertilizer Association, 2017. p. 21-25.
- [3] CORRÊA, P. L.C.. **Fontes de nitrogênio na fotossíntese, produção de alcaloides e voláteis foliares em *Annona sylvatica* A. St.- Hil.** 2019. 57 p. (Mestrado em Ciências Biológicas) - Instituto de Biociências, UNESP, [S. l.], 2019
- [4] JR, H. F. Reetz. Fertilizers and their Efficient Use. 1ª Edição. ed. Paris, França: **International Fertilizer Industry Association**, 2016. 114 p.
- [5] LI, Q., WU, S., RU, T., WANG, L., XING, G., & WANG, J. (2012). Synthesis and performance of polyurethane coated urea as slow/controlled release fertilizer. **Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.**, 27(1), 126–129. <https://doi.org/10.1007/s11595-012-0421-7>
- [6] HARRISON, R.M., YAMULKI, S., GOULDING, K., WEBSTER, C., 1995. Effect of fertilizer application on NO and N2O fluxes from agricultural fields. **Journal of Geophysical Research** . 100, 25923–25931. <https://doi.org/10.1029/95JD02461>
- [7] TRENKEL, M. E. “Slow- and Controlled-Release and Stabilized Fertilizers: An Option for Enhancing Nutrient Use Efficiency in Agriculture.” **International Fertilizer Industry Association (IFA)**. Paris, France, 2010.
- [8] NAZ, M. Y.; SULAIMAN, S. A. Slow release coating remedy for nitrogen loss from conventional urea: a review. **Journal of Controlled Release**. v. 225, p. 109–120, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2016.01.037>
- [9] SHIVAV, Y. S., PRASAD, R., & PAL, M. (2015). Effect of nitrogen levels and coated urea on growth, yields and nitrogen use efficiency in aromatic rice. **Journal of Plant Nutrition**, 39(6), 875–882. <https://doi.org/10.1080/01904167.2015.1109102>
- [10] LIU, Y.-H., WANG, T.-J., QIN, L., & JIN, Y. (2008). Urea particle coating for controlled release by using DCPD modified sulfur. **Powder Technology**, 183(1), 88–93. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2007.11.022>

[11] DETRICK, J.H. and HARGROVE, G.L., Polymer-sulfur-polymer coated fertilizers, 2002, **Google Patents**.

[12] AZEEM, B., KUSHAARI, K., MAN, Z. B., BASIT, A., & THANH, T. H. (2014). Review on materials & methods to produce controlled release coated urea fertilizer. **Journal of Controlled Release**, 181, 11–21. <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2014.02.020>

[13] NIU, Y., & LI, H. (2012). Controlled Release of Urea Encapsulated by Starch-g-poly(vinyl acetate). **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 120913161545006. <https://doi.org/10.1021/ie301684p>

[14] CHEN, J., LÜ, S., ZHANG, Z., ZHAO, X., Li, X., NING, P., & LIU, M. (2018). Environmentally friendly fertilizers: A review of materials used and their effects on the environment. **Science of The Total Environment**, 613-614, 829–839. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.09.186>

[15] DOS SANTOS, A. C. S., HENRIQUE, H. M., CARDOSO, V. L., & REIS, M. H. M. (2021). Slow release fertilizer prepared with lignin and poly(vinyl acetate) bioblend. **International Journal of Biological Macromolecules**, 185, 543–550. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.06.169>

[16] LIAO, Y; CAO, B; LIU, L; WU, X; GUO, S; MI, C; Li, K; WANG, M (2020). Structure and properties of bio-based polyurethane coatings for controlled release fertilizer. **Journal of Applied Polymer Science**, (), 50179–. <https://doi.org/10.1002/app.50179>

[17] CHEN, S; YANG, M; HAN, Y; LIU, HONGDOU; ZOU, H(2020). Hydrophobically modified sustainable bio-based polyurethane for controllable release of coated urea. **European Polymer Journal**, (), 110114–. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2020.110114>

[18] BROWN, M. E.; HINTERMANN, B.; HIGGINS, N. Markets, climate change, and food security in West Africa. **Environmental Science & Technology**. v. 43, n. 21, p. 8016–8020, 2009. <https://doi.org/10.1021/es901162d>

[19] MARTINS, I. S.; **DOSES, ÉPOCAS E MODOS DE APLICAÇÃO DA UREIA COMUM E REVESTIDA NA CULTURA DO MILHO**. 2013. 77 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Agronomia, Universidade Estadual Paulista, Jaboticabal, 2013.

[20] FAGERIA, N. K., DOS SANTOS, A. B., & MOREIRA, A. (2010). Yield, Nutrient Uptake, and Changes in Soil Chemical Properties as Influenced by Liming and Iron

Application in Common Bean in a No-Tillage System. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, 41(14), 1740–1749. <https://doi.org/10.1080/00103624.2010.489137>

[21] OBREZA, T.A, R. Advancement with controlled-release fertilizers for Florida citrus production: 1996-2006. Univ. of Florida-Institute of Food and Agricultural Sciences. **Soil and Water Sciences Department**. SL-243. 2006. <https://doi.org/10.32473/edis-ss463-2006>

[22] LIU, L., KOST, J., FISHMAN, M. L., & HOCKS, K. B. (2008). A Review: Controlled Release Systems for Agricultural and Food Applications. **New Delivery Systems for Controlled Drug Release from Naturally Occurring Materials**, 265–281. <https://doi.org/10.1021/bk-2008-0992.ch014>

[23] ROSE, R. **Slow release fertilizers 101**, in: R.K. Dumroese, L.E. Riley, T.D. Landis (Eds.), Technical. v. 97331, n. 541, p. 737 – 6580, 2002.

[24] SHARIV, A, Controlled release fertilizers, IFA International Workshop on Enhanced-Efficiency Fertilizers, Frankfurt, International Fertilizer Industry Association, Paris, France, 2005.

[25] YUAN, S.; CHENG, L.; TAN, ZHONGXIN. (2022). Characteristics and preparation of oil coated fertilizers: A review. *Jornal of Controlled Release*. V. 345, p. 675-684 – <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2022.03.040>

[26] KOBAYASHI, A.; FUJISAWA, E.; HANYU, T. A mechanism of nutriente release from resin-coated fertilizers and its estimation by kinetic methods. 2. Release of nutrients affected by the permeability of water vapor through coated material. **Jpn. J. Soil Sci. Plant Nutr.** 1997b, 68, 14-22.

[27] SHARIV, A. (2001). Advances in controlled-release fertilizers. **Advances in Agronomy**, 1–49. [https://doi.org/10.1016/S0065-2113\(01\)71011-5](https://doi.org/10.1016/S0065-2113(01)71011-5)

[28] LIANG, R., & LIU, M. (2006). Preparation and Properties of a Double-Coated Slow-Release and Water-Retention Urea Fertilizer. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 54(4), 1392–1398. <https://doi.org/10.1021/jf052582f>

[29] SEMPEHO, S. I.; KIM, H. T.; MUBOFU, E.; HILONGA, A. Meticulous Overview on the Controlled Release Fertilizers. **Advances in Chemistry**. p. 1–16, 2014. <https://doi:10.1155/2014/363071>

[30] LIANG, D., ZHANG, Q., ZHANG, W., LIU, L., LIANG, H., QUIRINO, R. L., ... Zhang, C. (2018). Tunable Thermo-physical Performance of Castor Oil-based Polyurethanes

with Tailored Release of Coated Fertilizers. **Journal of Cleaner Production**.
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.11.047>

[31] QIAO, D., LIU, H., YU, L., BAO, X., SIMON, G. P., PETINAKIS, E., & Chen, L. (2016). Preparation and characterization of slow-release fertilizer encapsulated by starch-based superabsorbent polymer. **Carbohydrate Polymers**, 147, 146–154. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.04.010>

[32] LIU, J., YANG, Y., GAO, B., Li, Y. C., & XIE, J. (2018). Bio-based elastic polyurethane for controlled-release urea fertilizer: Fabrication, properties, swelling and nitrogen release characteristics. **Journal of Cleaner Production**. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.10.263>

[33] BROWN, T. L. end all. **Química a ciência central**, 9º edição. São Paulo: Pearson, 2007.

[34] SOARES, M. S.. **Síntese e caracterização de espumas de poliuretano para imobilização de células íntegras de células e aplicação na síntese de biodiesel**. 2012. 119 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Processos Catalíticos e Biocatalíticos, Universidade de São Paulo, Lorena, 2012.

[35] VILAR, W.D. **Química e tecnologia dos poliuretanos**. Rhodia Solvay Group. Disponível em: [Página inicial \(poliuretanos.com.br\)](http://pagina.inicial(poliuretanos.com.br))

[36] DA SILVA, F. E.; ESCANIO, C. A.; DE OLIVEIRA, A.M.; CESAR DA SILVA BEZERRA, Augusto; RODRIGUES TEIXEIRA MACHADO, Alan. Performance of urea coated with polyurethane as a fertilizer for *Phaseolus vulgaris* L. **Revista Matéria**, [s. l.], 2018.

[37] GUO, M., LIU, M., LIANG, R., & NIU, A. (2006). Granular urea-formaldehyde slow-release fertilizer with superabsorbent and moisture preservation. **Journal of Applied Polymer Science**, 99(6), 3230–3235. <https://doi.org/10.1002/app.22892>

[38] HIGUCHI, T. (1963). Mechanism of sustained-action medication. Theoretical analysis of rate of release of solid drugs dispersed in solid matrices. **Journal of Pharmaceutical Sciences**, 52(12), 1145–1149. <https://doi.org/10.1002/jps.2600521210>

[39] PEPPAS, N. A., & SAHLIN, J. J. (1989). A simple equation for the description of solute release. III. Coupling of diffusion and relaxation. **International Journal of Pharmaceutics**, 57(2), 169–172. [https://doi.org/10.1016/0378-5173\(89\)90306-2](https://doi.org/10.1016/0378-5173(89)90306-2)

[40] BEING, B., NIANZI, M. B. K., JAHAN, Z., KAKAR, S. J., Shah, G. A., Shahid, M., ... Rashid, M. I. (2020). Biodegradable Polymer Coated Granular Urea Slows Down N Release

Kinetics and Improves Spinach Productivity. **Polymers**, 12(11), 2623. <https://doi.org/10.3390/polym12112623>

[41] ALEKXANDER, I., MORTON, H., 1990, **An Introduction to Neural Computing**. Chapman and Hall, London.

[42] HAYKIN, S., 1991, Adaptive Filter Theory. 2nd ed., **Englewood Cliffs**, New Jersey.

[43] WIDRON, B., STEARNS, S. D., 1985, **Adaptive Signal Processing**. Englewood Cliffs, New Jersey.

[44] HECHT-NIELSEN, R., 1988, Neurocomputer applications. **Neural Computers**, pp.445-453, (Eckmiller et al., Eds). Springer-Verlag, New York. https://doi.org/10.1007/978-3-642-83740-1_45

[45] CARPENTER, G., GROSSBERG, S., 1987, "A massively parallel architecture for a self-organizing neural pattern recognition machine", **Comput. Vision Graphics Image Process**, v. 37, pp. 54-115. [https://doi.org/10.1016/S0734-189X\(87\)80014-2](https://doi.org/10.1016/S0734-189X(87)80014-2)

[46] WERBOS, P., 1974, **Beyond regression: new tools for prediction and analysis in behavioral sciences**. Ph D. Thesis, Harvard University.

[47] RUMELHART, D. E., MCCLELLAND, J., 1986, **Parallel Distributed Processing: Explorations in the Microstructure of Cognition**, vol. I, Chap. 8. MIT, Cambridge, Mass. <https://doi.org/10.7551/mitpress/5236.001.0001>

[48] KOSKO B., 1987b, **Fuzzy associative memories**. **Fuzzy Expert Systems** (A. Kandel, Ed.). Addison-Wesley, Reading, Mass.

[49] KOSKO, B., 1987a, "Bidirectional associative memories", **Byte Mag.**, Sept. <https://doi.org/10.1117/12.940062>

[50] HECHT-NIELSEN, R., 1987a, "Counterpropagation networks", **Applied Optics**, v. 26, pp. 4979-4984. <https://doi.org/10.1364/AO.26.004979>

[51] HECHT-NIELSEN, R., 1987b, "Counterpropagation networks". In: **Proc. IEEE Int. Conf. on Neural Networks**. <https://doi.org/10.1364/AO.26.004979>

- [52] FUKUSHIMA, K., MIYAKE, S., 1984, "Necognitron: a new algorithm for pattern recognition tolerant of deformations and shifts in position", **Pattern Recognition**, v. 15, pp. 455-469. [https://doi.org/10.1016/0031-3203\(82\)90024-3](https://doi.org/10.1016/0031-3203(82)90024-3)
- [53] PITTS, W.S., 1943, "A logical calculus of the ideas immanent in nervous activity", **Bulletin of Mathematical Biophysics**, v. 5, pp. 115-133. <https://doi.org/10.1007/BF02478259>
- [54] YOU, Y., NIKOLAOU, M., 1993, Dynamic Process Modeling with Recurrent Neural Networks, **AIChE Journal**, v. 39, pp. 1654-1667. <https://doi.org/10.1002/aic.690391009>
- [55] BURKILL, J. C., BURKILL, H., 1970, **A Second Course in Mathematical Analysis**. Cambridge University Press, Cambridge, U. K.
- [56] RUDIN, W., 1976, **Principles of Mathematical Analysis**. 3rd ed., McGraw-Hill, Auckland
- [57] CYBENKO, G., 1989, **Approximations by superpositions of a sigmoidal function**, Math. Control Signal Systems, v. 2, pp. 303-314. <https://doi.org/10.1007/BF02551274>
- [58] FUNAHASHI, K. I., 1989, **On the approximate realization of continuous mappings by neural networks**", Neural Networks, v. 2, pp. 183-192. [https://doi.org/10.1016/0893-6080\(89\)90003-8](https://doi.org/10.1016/0893-6080(89)90003-8)
- [59] HORNIK, K. M., STINCHCOMBE, M., WHITE, H., 1989, **Multilayer feedforward networks are universal approximators**, Neural Networks, v. 2, pp. 359-366. [https://doi.org/10.1016/0893-6080\(89\)90020-8](https://doi.org/10.1016/0893-6080(89)90020-8)
- [60] CAROL, M. S., DICKINSON, B. W., 1989, Construction of neural nets using the Radon Transform. In: **Proceedings of the International Joint Conference on Neural Networks**. <https://doi.org/10.1109/IJCNN.1989.118639>
- [61] CHESTER, D., 1990, Why two hidden layers are better than one. In: **Proceedings of the International Joint Conference on Neural Networks**, pp. 265-268.
- [62] FAHLMAN, S. E., LEBIERE, C., 1988, The cascade-correlation learning architecture. In R. P. Lippmann, J. E. Moody, and D. S. Touretzky, editors, **Advances in Neural Information Processing Systems**

- [63] KOLMOGOROV, A. N., 1957, **On the representation of continuous functions of several variables by superposition of continuous functions of one variable and addition**, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, v. 114, pp. 953-956.
- [64] POGGIO, T., 1982, *Physical and Biological Processing of Images*. Springer-Verlag, Berlin.
- [65] HECHT-NIELSEN, R., 1987c, "Kolmogorov's mapping neural network existence theorem". In: **Proceedings of the International Joint Conference on Neural Networks**.
- [66] GIROSI, F., POGGIO, T., 1989, "Representations properties of networks: Kolmogorov's theorem is irrelevant", **Neural Computation**, v. 1, pp. 465-469. <https://doi.org/10.1162/neco.1989.1.4.465>
- [67] POGGIO, T., GIROSI, F., 1990b, "Networks for approximation and Learning". In: **Proc. of IEEE**, v. 78, pp. 1481-1487. <https://doi.org/10.1109/5.58326>
- [68] WEIGAND, A. S., HUBERMAN, B. A., RUMELHART, D. E., 1990, "Predicting the future: a connectionist approach", **Int. J. Neural Systems**, v. 3, pp. 193. <https://doi.org/10.1142/S0129065790000102>
- [69] BARON, A. R., 1991, "Approximation and estimation bounds for artificial neural networks". In: **Proc. 4th Annual Workshop on Computational Learning Theory**, pp. 243-249, University of California, Santa Cruz, U.S.A., . <https://doi.org/10.1016/B978-1-55860-213-7.50025-0>
- [70] MINSKY, M. L., PAPERT, S. A., 1969, **Perceptrons**. Cambridge, MA: MIT Press.
- [71] DAI, C., YANG, L., XIE, J., & WANG, T.-J. (2020). Nutrient diffusion control of fertilizer granules coated with a gradient hydrophobic film. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, 588, 124361. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.124361>
- [72] LI, L., SUN, Y., CAO, B., SONG, H., XIAO, Q., & YI, W. (2016). Preparation and performance of polyurethane/mesoporous silica composites for coated urea. **Materials & Design**, 99, 21–25. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.03.043>
- [73] BORTOLETTO S. R.; RIBEIRO C.; POLITO L. W. Controlled release of nitrogen-source fertilizers by natural-oil-based poly(urethane) coatings: The kinetic aspects of urea

release. **Journal of Applied Polymer Science**. v. 133. n. 33, p 1-8, 2016.
<https://doi.org/10.1002/app.43790>

[74] AL-ZAHRANI, S. M. (2000). Utilization of Polyethylene and Paraffin Waxes as Controlled Delivery Systems for Different Fertilizers. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 39(2), 367–371. <https://doi.org/10.1021/ie980683f>

[75] BEING, B., NIAZI, M. B. K., JAHAN, Z., PERVAIZ, E., ABBAS SHAH, G., UI HAQ, M., ... ZIA, M. (2020). Slow-Release Urea Prills Developed Using Organic and Inorganic Blends in Fluidized Bed Coater and Their Effect on Spinach Productivity. **Sustainability**, 12(15), 5944. <https://doi.org/10.3390/su12155944>

[76] FICK, A. (1995). On liquid diffusion. **Journal of Membrane Science**, 100(1), 33–38. [https://doi.org/10.1016/0376-7388\(94\)00230-V](https://doi.org/10.1016/0376-7388(94)00230-V)

APENDICE A – Pontos de medição de espessura de camada

Figura 36 - Pontos de medição de espessura de camada para recobrimento de: (a1, a2) 4%, (b1, b2) 6%, (c1, c2) 8%, (d1, d2) 10%, (e1, e2) 12%. (Autor)

