



## Avaliação da higroscopicidade de ureia em misturas com um anti-umectante utilizando relaxometria via RMN<sup>(1)</sup>.

**Etelvino Henrique Novotny<sup>(2)</sup>; Rodrigo de Oliveira-Silva<sup>(3)</sup>; Ioná Rech<sup>(4)</sup>; José Carlos Polidoro<sup>(2)</sup>; Paulo César Teixeira<sup>(2)</sup>; Tito José Bonagamba<sup>(5)</sup>.**

<sup>(1)</sup> Trabalho executado com recursos da Embrapa

<sup>(2)</sup> Pesquisadores; Embrapa Solos; Rio de Janeiro, RJ; etelvino.novotny@embrapa.br, jose.polidoro@embrapa.br e paulo.c.teixeira@embrapa.br; <sup>(3,5)</sup> Pesquisador e Professor, respectivamente; Instituto de Física de São Carlos - Universidade de São Paulo; São Carlos, SP; rsilv@ifsc.usp.br e tito@ifsc.usp.br <sup>(4)</sup> Doutoranda; Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz"; Piracicaba, SP; agr.rech@gmail.com.

**RESUMO:** Os fertilizantes apresentam papel fundamental em fornecer nutrientes essenciais para a produção de alimentos, fibras e biocombustíveis. Dentro desse contexto, o desenvolvimento de tecnologias de fertilizantes, além de aumentar sua eficiência, visa melhorar suas características físico-químicas, como reduzir a higroscopicidade para facilitar o armazenamento, a aplicação e a mistura de fertilizantes. Para esse estudo foi utilizado um fertilizante puro de alta higroscopicidade (ureia), misturado com um aditivo anti-umectante em pequenas proporções, em um estudo cinético medindo o teor de umidade em função do tempo de exposição à atmosfera saturada de vapor d'água (umidade relativa de 100%) e partição dessa através de experimentos de relaxometria via ressonância magnética nuclear, de forma inédita na literatura. Os resultados demonstram que a utilização de um anti-umectante retarda e diminui a absorção de água pela ureia e o aparecimento de fase líquida em experimentos realizados com condições ambientais de umidade extrema, isso ocorre através da absorção mais rápida de água pelo anti-umectante.

**Termos de indexação:** ressonância magnética nuclear, cinética de absorção de água, partição.

### INTRODUÇÃO

A utilização de fertilizantes é essencial para maximizar o potencial produtivo das culturas. Porém, características físico-químicas podem influenciar na aplicação no solo e restringir a produção de formulações de fertilizantes alternativas, com maior eficiência agrônômica, devido a incompatibilidade química. Nesse contexto, as principais características físico-químicas dos fertilizantes são a higroscopicidade e o empedramento. Sendo aquela a capacidade que o fertilizante apresenta em absorver umidade do ambiente (Sauchelli, 1960). Para todo fertilizante simples ou mistura de fertilizantes, há um máximo de umidade relativa do ambiente que o produto pode ser exposto sem que ocorra a absorção

(Alcarde et al., 1998). Essa característica afeta a qualidade dos fertilizantes por meio da redução da fluidez, decorrente do empedramento (Alcarde et al., 1992).

O empedramento é a cimentação das partículas do fertilizante, esse processo resulta da recristalização do material dissolvido na superfície de partículas umedecidas. Os fatores que causam o empedramento são a natureza do material, higroscopicidade, tamanho e forma das partículas, pressão (devido ao empilhamento), e tempo de armazenamento (Alcarde et al., 1998).

Além disso, o produto resultante da mistura de dois fertilizantes simples apresentam umidade relativa crítica menor e isso proporciona maior efeito de higroscopicidade. Esse fenômeno gera um fator de incompatibilidade nas misturas entre fertilizantes.

Existem meios de prevenir ou minimizar os efeitos da higroscopicidade dos fertilizantes, como a granulação (aumento do tamanho do grânulo) e o revestimento dos grânulos com materiais como; caulim, enxofre, parafina, polímeros, formaldeído e fosfatos naturais (Alcarde et al., 1992).

A relaxometria via ressonância magnética nuclear (RMN) é uma importante ferramenta no estudo de meios porosos e suas interações com líquidos inseridos nos poros. Dentre meios porosos estudados por essa ferramenta, destacam-se as rochas das quais é possível estimar algumas de suas características petrofísicas, como porosidade, tamanhos de poros, permeabilidade, molhabilidade e coeficientes de difusão (Dunn et al., 2002). Sua utilização na ciência do solo ainda é incipiente (28 artigos na literatura mundial). Aplicada aos fertilizantes, de forma inédita na literatura, essa ferramenta pode ser utilizada para medir o teor de umidade e sua interação com diferentes componentes, assim como determinar, com precisão e exatidão, a partição da água entre os componentes da mistura.

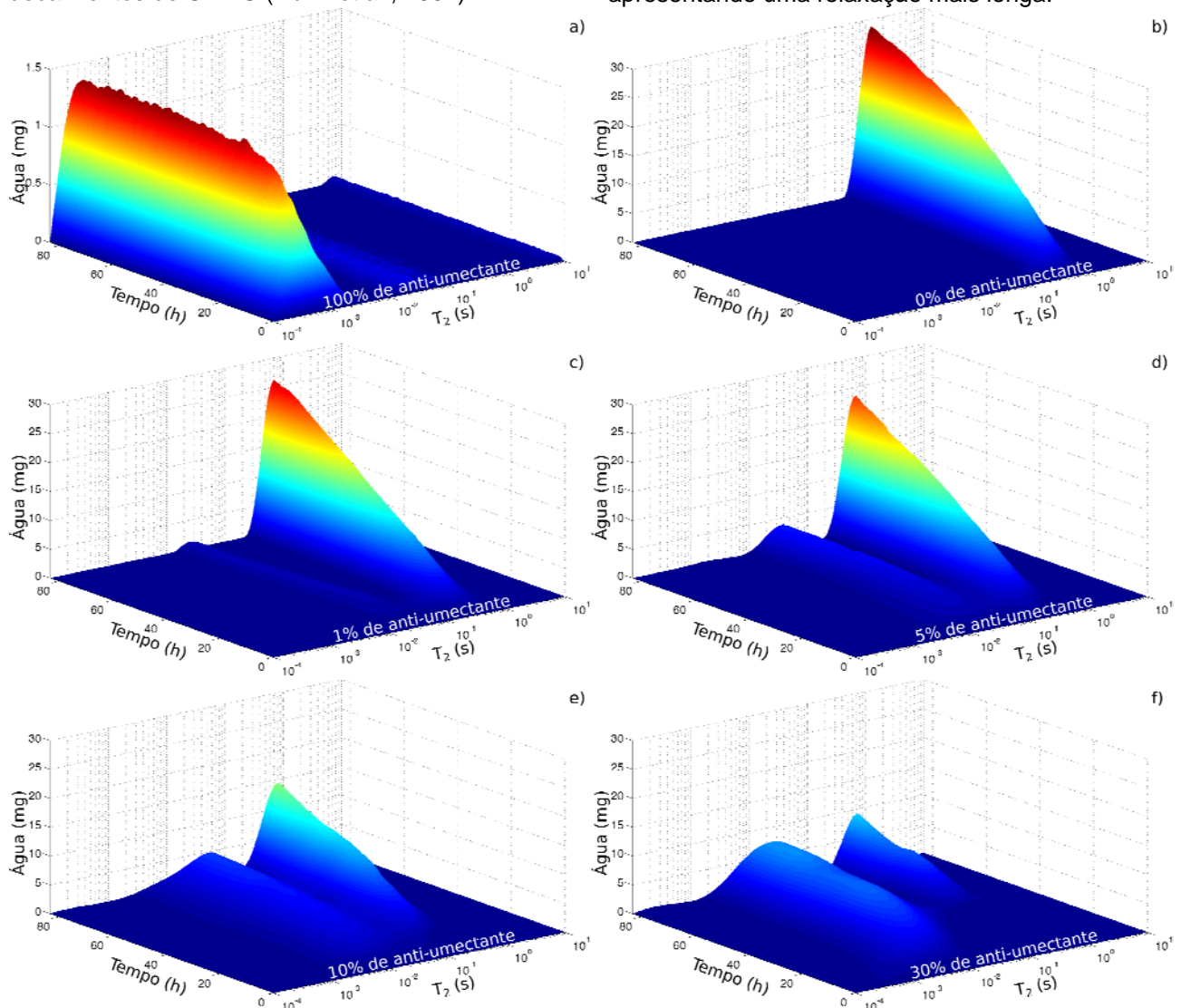
O objetivo deste trabalho foi avaliar o efeito de teores crescentes de anti-umectante em mistura com ureia na dinâmica de absorção de água em atmosfera saturada, através de medidas de RMN.

## MATERIAL E MÉTODOS

Foram preparadas amostras de fertilizante com teores de anti-umectante nas porcentagens (m/m) de 0%; 1%; 3%; 5%; 8%; 10%; 30%; e 100%. Após secagem em estufa a 100 °C até peso constante, uma alíquota de 1 g de cada amostra foi colocada em um tubo de ensaio, e mantida a 35 °C com umidade relativa de 100%, e a cinética de absorção de água foi monitorada por experimentos de RMN, repetidos a cada 5 minutos durante 83,33 h (1000 experimentos). A distribuição dos tempos de relaxação transversal ( $T_2$ ) de cada amostra em cada tempo da cinética foi obtida pela Transformada Inversa de Laplace no domínio temporal dos decaimentos de CPMG (Dunn et al., 2002).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A água absorvida pelos diferentes compostos da mistura apresentaram tempos de relaxação distintos (**Figuras 1a-f**), sendo mais curto para o anti-umectante puro (entre  $10^{-4}$  e  $10^{-3}$  s), intermediário para a água associada ao anti-umectante em mistura ( $10^{-2}$  a  $10^{-1}$  s) e em torno de 1 s para a água associada à ureia, tanto pura como em mistura. Essas diferenças se relacionam com o ambiente físico em que a água se encontra, sendo confinada na estrutura micro-porosa do anti-umectante, enquanto que na ureia higroscópica, pela propensão em condensar e formar uma fase líquida contínua, apresenta menor restrição de movimento, apresentando uma relaxação mais longa.

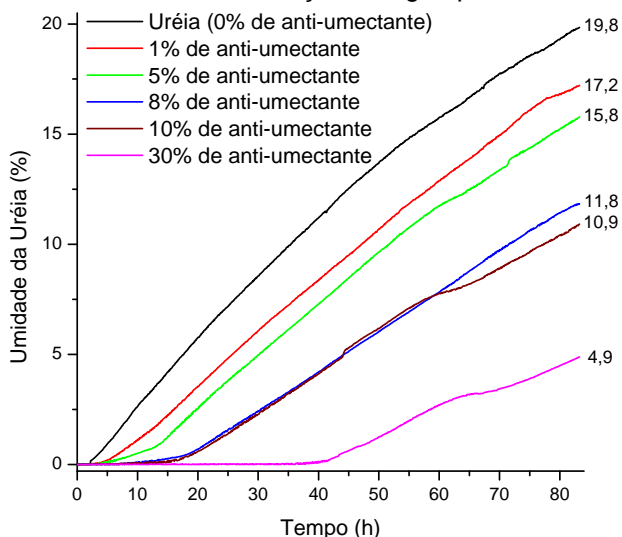


**Figura 1** – Distribuições de tempos de relaxação em função do tempo de exposição contínua à atmosfera saturada de vapor d'água. Teores de anti-umectante: a) 100%; b) 0%; c) 1%; d) 5%; e) 10%; e f) 30%. A escala de (a) está expandida 20 vezes.

Detectou-se um menor conteúdo de água no anti-umectante puro (**Figura 1a**), visto que ela deve ocupar o finito espaço poroso, enquanto que na ureia, pela condensação e formação de gotículas, a quantidade de água pode ser muito maior (**Figuras 1b-f**), entretanto a maior afinidade do anti-umectante pela água é patente, visto que em menos de 20 h ele já se encontra saturado, enquanto que nas amostras com ureia a absorção de água se estende por todo o período experimental.

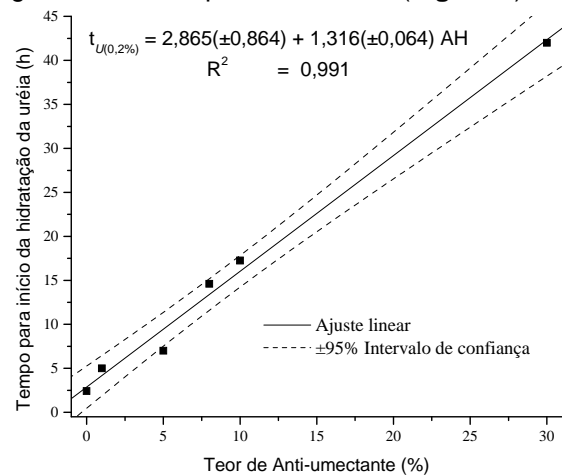
A quantidade de água absorvida pelas amostras contendo ureia ao final do período de avaliação (83,33 h) foram equivalentes, resultando em uma umidade final ao redor de 20%. Entretanto a partição dessa água foi influenciada pela quantidade de anti-umectante na mistura. Como a área sob a curva de distribuição de  $T_2$  é proporcional ao conteúdo de água da amostra, e valores de  $T_2$  acima de 0,2 s são da água associada à ureia e abaixo desse valor associada ao anti-umectante, calculando-se as áreas dessas duas regiões é possível determinar a quantidade de água particionada na ureia e no anti-umectante.

A umidade da ureia aumentou com o tempo de exposição à atmosfera saturada com vapor d'água (**Figura 2**), porém a taxas decrescentes com o aumento da proporção de anti-umectante (curvas com menor inclinação), assim como houve um retardo no início de absorção de água pela ureia.

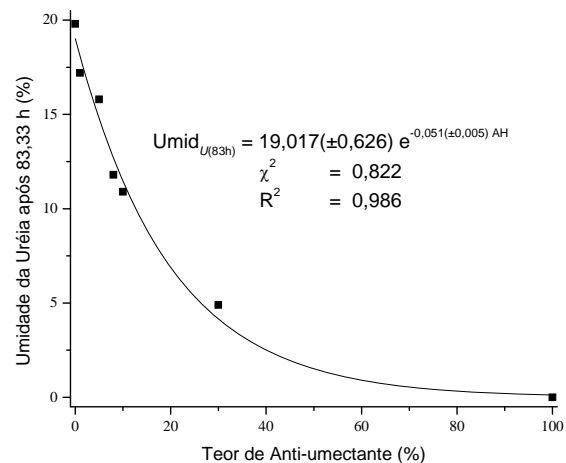


**Figura 2** – Cinética da absorção de água particionada na ureia em fertilizantes com diferentes teores de anti-umectante. Amostras mantidas em ambiente com umidade relativa de 100%. Os números à direita de cada curva se referem ao teor de umidade na ureia após 83,33 h de exposição.

Com o aumento da porcentagem de anti-umectante na mistura, o início da absorção de água pela ureia, considerando-se um valor de corte acima de 0,2% de umidade, foi adiada linearmente (**Figura 3**) e a umidade final da ureia, após 83,33 h de exposição contínua à atmosfera saturada com vapor d'água, diminuiu exponencialmente (**Figura 4**).



**Figura 3** – Tempo de exposição à atmosfera saturada de vapor d'água para o início da absorção de água (umidade > 0,2%) pela ureia, em função do teor de anti-umectante (AH). Os valores entre parêntesis são os intervalos de confiança de  $b_0$  e  $b_1$ .



**Figura 4** – Umidade da ureia ao final de 83,33 h de exposição à atmosfera saturada de vapor d'água em função do teor de anti-umectante. Os valores entre parêntesis são os intervalos de confiança de  $b_0$  e  $b_1$ .



## CONCLUSÕES

A relaxometria via RMN possibilita determinar de forma exata, precisa e inequívoca, não somente o conteúdo de água de amostras complexas, mas também a partição dessa água entre os componentes de uma mistura, com isso é possível otimizar o desenvolvimento de fertilizantes com características físico-químicas mais adequadas.

O aumento do teor do anti-umectante analisado diminui exponencialmente o conteúdo de água absorvido pela ureia e adia linearmente o início da absorção de água pela ureia.

## AGRADECIMENTOS

EHN é grato ao CNPq pela bolsa de produtividade em pesquisa (307383/2013-0).

## REFERÊNCIAS

ALCARDE, J. C.; MALAVOLTA, E.; BORGES, A. L. et al. Avaliação de higroscopicidade de fertilizantes e corretivos. *Scientia Agrícola*, 49:137-144, 1992.

ALCARDE, J.C.; GUIDOLIN, J.A.; LOPES, A. S. Os adubos e a eficiência das adubações (ANDA, Boletim Técnico, 3). São Paulo: ANDA, 1998. 35p.

DUNN, K. -J.; BERGMAN, D. J.; LATORRACA, G. A. *Nuclear Magnetic Resonance Petrophysical and Logging Applications*. 1.ed. London: Pergamon, 2002. 294p.

SAUCHELLI, V. *Chemistry and technology of fertilizers*. New York: Reinhold, 1960, p.692.