

ISSN 2175-8395

Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
Embrapa Instrumentação
Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento

**ANAIS DO VII WORKSHOP DA REDE DE
NANOTECNOLOGIA APLICADA AO AGRONEGÓCIO**

Maria Alice Martins
Odílio Benedito Garrido de Assis
Caue Ribeiro
Luiz Henrique Capparelli Mattoso

Editores

Embrapa Instrumentação
São Carlos, SP
2013

Exemplares desta publicação podem ser adquiridos na:

Embrapa Instrumentação

Rua XV de Novembro, 1452
Caixa Postal 741
CEP 13560-970 - São Carlos-SP
Fone: (16) 2107 2800
Fax: (16) 2107 2902
www.cnpdia.embrapa.br
E-mail: cnpdia.sac@embrapa.br

Comitê de Publicações da Unidade

Presidente: João de Mendonça Naime
Membros: Dra. Débora Marcondes Bastos Pereira Milori
Dr. Washington Luiz de Barros Melo
Sandra Protter Gouvea
Valéria de Fátima Cardoso
Membro Suplente: Dra. Lucimara Aparecida Forato

Revisor editorial: Valéria de Fátima Cardoso
Capa - Desenvolvimento: NCO; criação: Ângela Beatriz De Grandi
Imagem da capa: Imagem de MEV-FEG de Titanato de potássio – Henrique Aparecido de Jesus
Loures Mourão, Viviane Soares

1ª edição

1ª impressão (2013): tiragem 50

Todos os direitos reservados.
A reprodução não-autorizada desta publicação, no todo ou em parte,
constitui violação dos direitos autorais (Lei no 9.610).
CIP-Brasil. Catalogação-na-publicação.
Embrapa Instrumentação

Anais do VII Workshop da rede de nanotecnologia aplicada ao agronegócio –
2012 - São Carlos: Embrapa, 2012.

Irregular
ISSN 2175-8395

1. Nanotecnologia – Evento. I. Martins, Maria Alice. II. Assis, Odílio Benedito Garrido de.
III. Ribeiro, Caue. IV. Mattoso, Luiz Henrique Capparelli. V. Embrapa Instrumentação.

© Embrapa 2013

NANOCOMPÓSITOS BASEADOS NA INTERCALAÇÃO DE ARGILOMINERAIS EM MATRIZES UREIA-FORMALDEÍDO PARA APLICAÇÃO COMO FERTILIZANTES DE ELEVADA RESISTÊNCIA

Cíntia Fumi Yamamoto, Cauê Ribeiro de Oliveira, Luiz Henrique Capparelli Mattoso

Universidade Federal de São Carlos, Embrapa Instrumentação
cintiyamamoto@yahoo.com, caue.ribeiro@embrapa.br, cnpdia.chgeral@embrapa.br

Projeto Componente: PC5 **Plano de Ação:** PA2

Resumo

Este projeto tem como objetivo a produção de um fertilizante nanocompósito visando a redução da perda de nitrogênio e aumento de resistência mecânica pelo uso de materiais capazes de encapsular a ureia, através da polimerização de ureia-formaldeído, ou de adsorver quimicamente, através do uso de argilominerais. As formulações foram conformadas em etapas de: mistura, extrusão, conformação e cura/secagem; com posterior caracterização e medidas de resistência mecânica.

Palavras-chave: nanocompósitos, fertilizantes nitrogenados, liberação controlada, argilomineral.

Introdução

O Brasil vem apresentando um crescimento expressivo da produção nacional de grãos em virtude do aumento das demandas interna e externa. O aumento na eficiência da produtividade de grãos foi acompanhado pelo aumento do consumo de fertilizantes. O Brasil se situa como o 4º maior consumidor de fertilizantes no mundo, equivalente a 6% do consumo mundial (ANDA, 2013).

O consumo de fertilizantes nitrogenados no mundo é suprido principalmente pela ureia, com cerca de 51%. No Brasil, as culturas de milho, café e cana-de-açúcar representam cerca de 71% do consumo de ureia. Apesar da grande demanda por fertilizantes nitrogenados, a indústria nacional de amônia e ureia sofre grande concorrência com os produtos importados devido à própria característica do mercado nacional, no qual existe baixa barreira tarifária, vantagem tributária aos importados e demanda oposta a do hemisfério norte, dificultando a competitividade dos produtos nacionais. Assim, o preço dos fertilizantes no Brasil continua sendo determinado pelo mercado internacional, de maneira que o desenvolvimento de novos fertilizantes mais eficientes e com menor custo se tornem de grande interesse econômico nacional (LUCENA, 2013).

Em trabalho recente do Grupo de Pesquisa da Embrapa Instrumentação, foi desenvolvido um nanocompósito baseado na intercalação de um argilomineral numa matriz de ureia, que demonstrou dissolução mais lenta que a ureia pura, e certo grau de retenção, permitindo maior controle da liberação do fertilizante (PEREIRA et al., 2012). Essa estratégia mostrou-se eficiente para reduzir as perdas, porém a resistência mecânica do grânulo final ainda apresentou-se baixa. Assim, uma proposta para aumento desta propriedade, viabilizando o produto final, é garantir maior resistência da matriz de uréia por meio da sua polimerização. A opção mais viável nesse caso seria proceder à reação de condensação de parte da fase ureia com o formaldeído, gerando uma estrutura reticulada que possa estruturar o nanocompósito. A literatura demonstra que o uso biológico do polímero uréia-formaldeído como fertilizante ocorre em etapas semelhantes ao da uréia (DAVE et al., 1999).

Dessa forma, a associação entre as duas estratégias – intercalação de um argilomineral na nanoescala e polimerização frente ao formaldeído – é uma opção promissora, visto poder englobar as características dos dois sistemas no grânulo final. Assim, aspectos como o grau de polimerização, o teor de argilomineral adicionado e o grau de esfoliação do mesmo poderão ser utilizados para projetar um fertilizante mais eficiente, reduzindo perdas, além de que todas as estratégias envolvidas

permitem utilizar métodos de alta produção, como a extrusão, em condições adequadas para o desejável a um material de alto consumo, como o são fertilizantes.

Materiais e métodos

As matéria-primas usadas como base para a formulação do nanocompósito foi: ureia P.A. (Labsynth), paraformaldeído r.g. (Sigma-aldrich) e argila montmorilonita sem purificação (Bentonita S/A, Produtos de Perfuração).

Os nanocompósitos foram preparados na razão mássica de argila montmorilonita/ureia de 1:1 e diferentes razões molares de ureia/paraformaldeído de 1:1, 2:1 e 4:1. Foi adicionado às composições, 30% de água mili-q em relação à massa de montmorilonita. As formulações foram misturadas em extrusora de dupla rosca (Coperion Werner e Pfeiderer) à temperatura ambiente e esse material foi transferido para uma extrusora manual para a conformação dos corpos de prova cilíndricos, com cerca de 9 mm de diâmetro e 100 mm de comprimento. Após conformados, os corpos de prova foram curados em estufa com ambiente saturado de água do próprio material à 90 °C por 12 h, e secos à 90 °C por mais 12 h.

Ensaio mecânicos de flexão em três pontos foram realizados na Máquina Universo de Ensaio (EMIC DL-3000), com célula de carga de 3000 kgf e seguindo a norma ASTM C158. Os resultados de força de carregamento e deformação em função do tempo foram obtidos através de 20 amostras para cada composição estudada.

Difratogramas de raios-X (Shimadzu XRD 6000) dos nanocompósitos, na faixa de difração $2\theta = 3-40^\circ$, feixe incidente de $K\alpha$ de Cu, escaneamento a $1^\circ/\text{min}$, 30 kV e 30 mA nos tubos de raios-X, foram obtidos com a finalidade de verificação do deslocamento do pico referente à esfoliação das lamelas da montmorilonita proveniente do cisalhamento durante o processamento.

Curvas de termogravimetria e de sua derivada (TA Instruments TGA Q500) foram obtidas aquecendo as amostras a partir da temperatura ambiente até 800 °C, com razão de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, com fluxo de ar sintético.

Resultados e discussão

Os difratogramas de raios-X, ilustrados na Fig. 1, demonstram o deslocamento do pico de montmorilonita de $6,9^\circ$ para valores próximos de

5° . Esse deslocamento está associado à expansão interplanar entre as lamelas de montmorilonita, devido intercalação da ureia entre as lamelas (PARK et al., 2004).

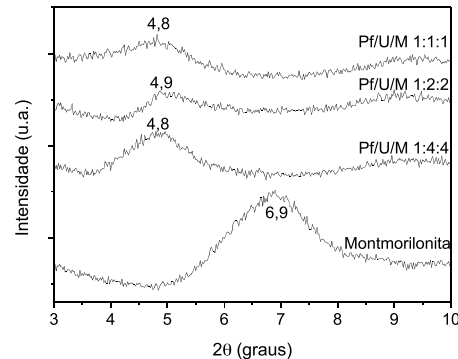


Fig 1 Difratograma de raios-X com aproximação da região de $2\theta = 3-10^\circ$, referente ao pico de montmorilonita das composições de montmorilonita-ureia-paraformaldeído (Pf/U/M) na razão mássica de Ureia:Montmorilonita de 1:1, e razões molares de Paraformaldeído:Ureia de 1:1, 1:2 e 1:4.

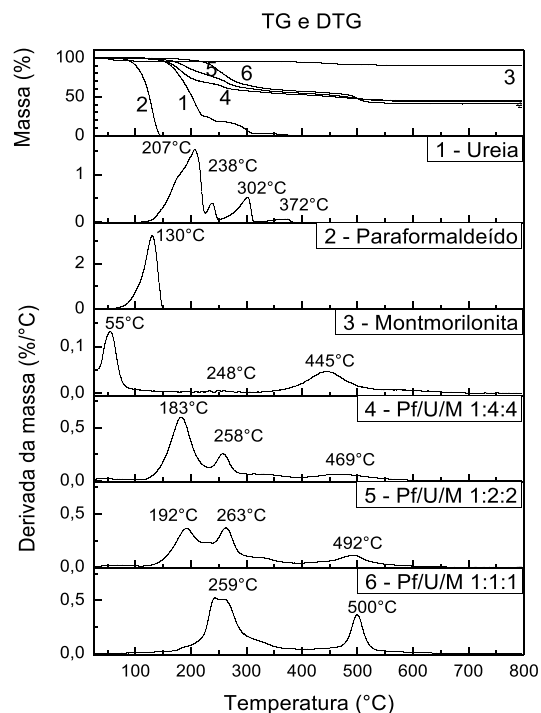


Fig. 2 Termogravimetria (TG) e termogravimetria derivada (DTG) dos materiais precursores (ureia, paraformaldeído e montmorilonita) e das formulações de montmorilonita-ureia-paraformaldeído (Pf/U/M), com razão mássica de ureia/montmorilonita de 1:1, e razões molares de paraformaldeído/ureia de 1:1, 1:2 e 1:4, em atmosfera de ar sintético.

Na termogravimetria derivada, ilustrada na Fig. 2, verifica-se o deslocamento do pico referente à volatilização do paraformaldeído para temperaturas maiores, assim como, há supressão dos picos referentes à ureia, ambos indicando a presença da polimerização ureia-formaldeído

A Fig. 3 apresenta curvas típicas de tensão vs deformação para as formulações montmorilonita-ureia, montmorilonita-ureia-paraformaldeído 4:4:1, 2:2:1 e 1:1:1. Verifica-se a tendência de aumento no módulo elástico com o aumento do teor de paraformaldeído, devido maior fração de polimerização do composto ureia-formaldeído presente no sistema. O mesmo pode ser observado para as médias dos módulos de ruptura, apresentadas na Fig. 4. A queda da resistência mecânica para a formulação MUPf 1:1:1 indica um comportamento frágil acompanhado de um maior módulo elástico.

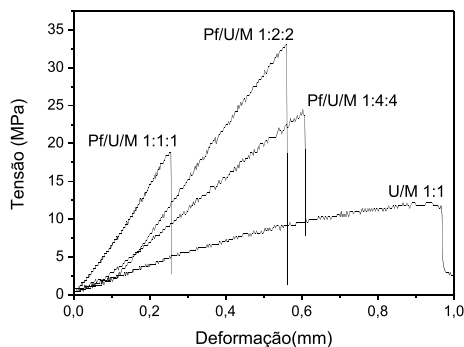


Fig.3 Curva típica de tensão vs deformação das formulações: montmorilonita-ureia (U/M), montmorilonita-ureia-paraformaldeído (Pf/U/M) nas proporções 4:1, 2:1 e 1:1 de ureia:paraformaldeído.

Tab.1 Valores médios de módulo de ruptura à flexão por três pontos (σ_{rf}) e de módulo elástico (E) para as formulações de montmorilonita-ureia (U/M), montmorilonita-ureia-paraformaldeído (Pf/U/M) com razão mássica de ureia:montmorilonita de 1:1, e razões molares de paraformaldeído:ureia de 1:1, 1:2 e 1:4.

Formulação	σ_{rf} (MPa)	E (MPa)
U/M 1:1	10,0 ± 2,5	16,7 ± 3,0
Pf/U/M 1:4:4	17,5 ± 4,2	37,8 ± 10,6
Pf/U/M 1:2:2	25,7 ± 4,0	58,9 ± 7,2
Pf/U/M 1:1:1	14,2 ± 3,5	67,1 ± 14,1

Conclusões

Os resultados obtidos nos difratogramas de raios X indicam o aumento da distância interlamelar, verificado através do deslocamento dos picos de montmorilonita para valores menores de 2θ , e portanto, indicando que a ureia foi intercalada entre as lamelas de montmorilonita.

As curvas das termogravimetrias derivadas mostraram o deslocamento dos picos indicando a supressão da fusão da ureia e a presença de polimerização de ureia-formaldeído.

Os ensaios mecânicos de flexão em três pontos indicaram um aumento do módulo elástico com o aumento do grau de polimerização da ureia-formaldeído. Apesar dos indícios de aumento de tensão de ruptura, foi verificada uma alta dispersão dos resultados, além da presença porosidade nos corpos de prova, ocasionando portanto, a ruptura devido presença de defeitos.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq, Finep, Capes e Projeto MP1 Rede Agronano – Embrapa.

Referências

ANDA. Investimentos no Brasil. Disponível em: <<http://www.anda.org.br/multimedia/investimentos.pdf>>. Acesso em: 27 mar. 2013

DAVE, A. M.; MEHTA, M. H.; AMINABHAVI, T. M.; KULKARNI, A. R.; SOPPIMATH, K. S. A review on controlled release of nitrogen fertilizers through polymeric membrane devices. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, v. 38, n. 4, p. 675-711, 1999.

LUCENA, P. Petrobrás – posicionamento atual e perspectivas de produção de fertilizantes nitrogenados. Disponível em:

<http://www.agricultura.gov.br/arq_editor/file/camaras_tematicas/Insumos_agropecuarios/46/Petrobras.pdf>. Acesso em: 27 mar. 2013

PARK, M.; KIM, C. Y.; LEE, D. H. et al. Intercalation of magnesium-urea complex into swelling clay. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 65, n. 2-3, p. 409-412, 2004.

PEREIRA, E. I.; MINUSSI, F. B.; DA CRUZ, C. C. T.; BERNARDI, A. C. C.; RIBEIRO, C. Urea-montmorillonite-extruded nanocomposites: A Novel slow-release material. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 60, p. 5267-5272, 2012