

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 NITROGENADOS DE LIBERAÇÃO LENTA: PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO

Elaine I. Pereira^{a,b,*}, Camila C. T. da Cruz^{a,b}, Caue Ribeiro^b, Michel A. Cavigelli^c, Aaron Solomon^c

^aUniversidade Federal de São Carlos, Departamento de Química, São Carlos, SP.

^bEMBRAPA Instrumentação, São Carlos, SP.

^cUSDA-ARS, Beltsville Agricultural Research Center, MD, USA.

*Elaine Inácio Pereira: elaineinaciopereira@gmail.com

Projeto Componente: PC5 Plano de Ação: PA2

Resumo

Este estudo centra-se na preparação e caracterização de nanocompósitos de liberação lenta de ureia baseados na extrusão de MMT, ureia e dois diferentes polímeros. Os nanocompósitos foram caracterizados por DRX, TG, MEV, taxas de liberação dos componentes ativos em água e missão de N₂O. Estas análises confirmaram a eficácia do presente processo em esfoliar as lamelas da argila na matriz de ureia e polímero, formando um produto que pode ser classificado como um nanocompósito devido ao grau de esfoliação atingido, e que apresentaram um comportamento de liberação lenta para dissolução de ureia. Os testes de emissão de N₂O mostraram que a presença dos diferentes polímeros altera o fluxo de emissão de N₂O.

Palavras-chave: ureia, montmorilonita, polímero, liberação lenta, emissão de N₂O.

Introdução

Dentre os macronutrientes que são essencialmente aplicados no manejo do solo em diversos cultivos destaca-se o nitrogênio (N), sendo este requerido em maior quantidade. O N é normalmente utilizado em formas combinadas, geralmente como nitrato de amônio, outros sais de amônio ou nitrato e ureia ((NH₃)₂CO). Porém, os fertilizantes nitrogenados são mais susceptíveis a perdas, tanto por lixiviação ou escorrimento superficial de nitrato, ou através de emissões gasosas de amônia e óxido nitroso (N₂O) (SNYDER, 2009). Esses tipos de perda podem causar prejuízos ambientais, como eutrofização de habitats naturais e águas marinhas, acidificação de solos e lagos e também prejuízo a camada de ozônio. Desta forma torna-se imprescindível controlar a quantidade desse nutriente no solo, a fim de se ter uma maior produção agrícola, maiores lucros e menores impactos ambientais.

No entanto, este não é um desafio simples, pois as perdas de N de origem agrícola variam principalmente com o tipo de clima e solo, dois parâmetros que estão além do controle de qualquer produtor rural (CAVIGELLI, 2005). A emissão de N₂O, junto ao CO₂ e CH₄, atua no desequilíbrio atmosférico contribuindo com o efeito estufa e à depleção de ozônio na estratosfera (SNYDER, 2009). Os solos agrícolas são as fontes antropogênicas mais importantes de

N₂O. Porém, a magnitude das emissões depende de efeitos interativos como tipo de solo, clima, gestão agrícola, que regem processos microbianos e de difusão gasosa de N₂O para a atmosfera (TOMASZEWSKA, 2002).

Como alternativa para tentar minimizar ou até mesmo anular os efeitos dos excessos e perdas no campo surgem os chamados fertilizantes de liberação lenta ou controlada. Estes materiais melhoram a sincronia entre a disponibilidade dos nutrientes e absorção pelas plantas diminuindo assim as perdas, os custos de produção e também os riscos ambientais causados pelo excesso de nutrientes aplicados (AARNIO, 1995). Dessa forma este trabalho teve como objetivo sintetizar e caracterizar nanocompósitos fertilizantes de liberação lenta a base de montmorilonita (MMT), ureia e dois diferentes polímeros, hidrogel de poli(acrilamida) (sintetizado com 50% em massa de MMT) (HG) e policaprolactona (PCL), além da tentativa de determinar a dinâmica de emissão de N₂O proveniente da aplicação desses compósitos em plantio de trigo.

Materiais e métodos

Os nanocompósitos foram obtidos por um processo que pode ser descrito em três etapas: pré-homogeneização em reômetro de torque, mistura e conformação na extrusora e secagem. Uma relação em massa de 1:4 de MMT e ureia, respectivamente, foi pesada, umedecida a 8% e

pré-misturada em reômetro de torque. A pré-mistura então foi extrudada em extrusora dupla rosca a 40°C, convertidos em pellets e secos à temperatura ambiente. Este primeiro nanocompósito produzido a base somente de MMT e ureia, foi denominado como MMT/Ur. Para os nanocompósitos contendo polímero o procedimento de síntese utilizado foi o mesmo descrito acima, porém adicionando diferentes relações mássicas (5, 10 e 20%) de dois diferentes polímeros, o HG e o PCL. Vale ressaltar que a massa de polímero adicionada foi determinada em relação à massa de argila presente. Os nanocompósitos produzidos com adição de polímero foram denominados 5% HG, 10% HG e 20% HG aqueles produzidos com HG; e 5% PCL, 10% PCL e 20% PCL aqueles produzidos com PCL.

Os compósitos foram caracterizados por difratometria de raios x (DRX) (SHIMADZU XRD 6000), termogravimetria (TG) (TGA Q-500), e taxas de liberação dos componentes ativos em água - teste adaptado de Tomaszewska & Jarosiewicz.

Também foram realizados testes de emissão de N₂O a partir da aplicação dos nanocompósitos nitrogenados em plantio de trigo (realizado no *Beltsville Agricultural Research Center*), o qual pode ser dividido em quatro etapas de execução: (i) preparação e instalação das câmaras (Fig. 1a); (ii) aplicação dos compósitos fertilizantes; (iii) período de amostragem de gás; (iv) determinação do fluxo de N gasoso liberado por cromatografia gasosa.

Resultados e discussão

DRX: A DRX (Fig. 1b) foi utilizada para monitorar a esfoliação da MMT e a intercalação da ureia e do HG após o processamento. A distância interlamelar da MMT presente nos compósitos foi monitorada pelo deslocamento do ângulo de difração d_{001} característica da separação basal da MMT (lei de Bragg). Observou-se um deslocamento e diminuição substancial para regiões de baixo ângulo da posição do pico d_{001} da MMT pura ($2\theta = 6,6^\circ$) com relação a MMT presente nos compósitos, o que sugere um aumento no espaçamento interlamelar da argila. Esse aumento indica que o processo de extrusão na presença da ureia e/ou polímeros (HG ou PCL) provoca esfoliação quase que completa da MMT.

TG: A fim de acompanhar o comportamento de degradação térmica dos nanocompósitos realizou-se a análise termogravimétrica dos mesmos e seus materiais precursores (Fig. 3).

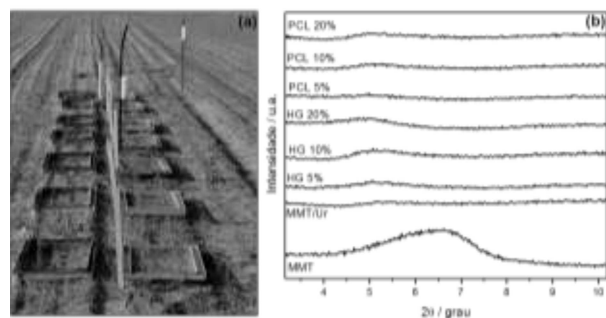


Fig. 1: (a) Imagem de duas das quatro linhas experimentais indicando a disposição das câmaras no solo para coleta de gás durante o experimento de emissão de N₂O; (b) Difratogramas de raio x da MMT e compósitos.

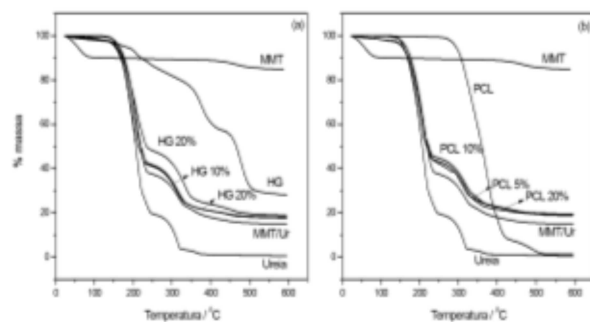


Fig. 3: Curvas de TG para MMT, ureia, HG, PCL e nanocompósitos.

Observa-se que a MMT dificilmente se decompõe em temperaturas abaixo de 600°C, restando cerca de 95% em massa de resíduo nessa temperatura. O HG utilizado não se decompõe completamente, pois este foi preparado com 50% em massa de MMT. Já o PCL e a ureia degradam completamente em temperaturas menores que 600°C. O comportamento de degradação térmica dos nanocompósitos é quase dominado pela degradação da ureia, mostrando estágios de degradação similares entre os grupos de compósitos. Além disso, é importante observar que em todos nanocompósitos o resíduo final, após 600°C, corresponde ao teor de MMT inicialmente adicionado.

Taxas de liberação dos componentes ativos em água: Testes de liberação de ureia para o meio aquoso foram realizados utilizando a ureia pura como controle e os nanocompósitos produzidos, cujos resultados são apresentados na Fig. 5. A partir das curvas de % liberada de ureia *versus* tempo, pode-se observar que a dissolução da ureia pura ocorreu em menos de 20h, devido à saturação da solução em torno do grânulo de ureia. O nanocompósito MMT/Ur apresentou uma maior retenção da ureia quando comparada a ureia pura, liberando toda ureia disponível em quase

50h, mostrando influência da MMT na retenção da ureia.

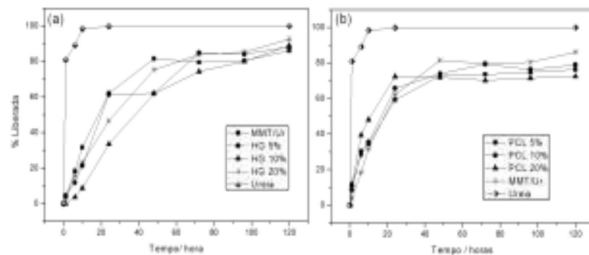


Fig. 4: Teste de liberação de ureia em meio aquoso para ureia pura e nanocompósitos sendo (a) nanocompósitos com HG e (b) com PCL.

Para os nanocompósitos com HG (Fig. 4a) observa-se uma maior eficiência na retenção da ureia, retardando o lançamento de ureia em até 120h. Já para os nanocompósitos com PCL (Fig. 4b) observa-se também uma retenção da ureia comparada à ureia pura, porém inferior aos demais compósitos. Acredita-se que a presença, tanto do HG (hidrofílico), como do PCL (hidrofóbico) esteja influenciando no processo de difusão da água. Esses polímeros podem estar impedindo ou facilitando a entrada de água no grânulo, ou competindo pela mesma quando já presente no grânulo. Vale ressaltar que no presente teste as amostras foram submetidas a uma imersão muito agressiva, sendo inseridas diretamente na água. Assim, pode-se considerar que os resultados obtidos são promissores, podendo ser ainda mais dependendo do sistema no qual os compósitos serão aplicados.

Teste de emissão de N_2O : Os nanocompósitos foram aplicados em plantio de trigo para verificar a emissão de N_2O .

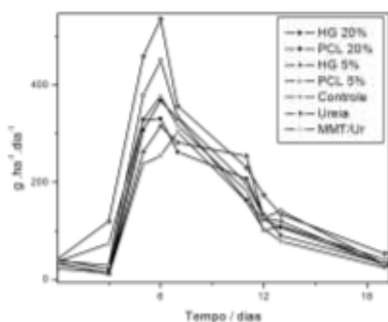


Fig. 5: Fluxo de N_2O medido em plantio de trigo.

A partir das curvas de fluxos de N_2O emitido por tempo (Fig. 5), pode-se observar que já para o compósito MMT/Ur há uma tendência na diminuição de emissão de N_2O comparada à ureia pura. Essa tendência aumenta na presença dos polímeros, HG e PCL, sendo mais expressiva para aqueles compósitos produzidos com HG. A

presença do HG levou os compósitos a um comportamento de emissão de N_2O mais próximo ao experimento controle (sem adição de N). Como já citado estes resultados podem estar relacionados à influência no processo difusional da água. A presença de água é crucial para o início da hidrólise da ureia, que desencadeia as reações de emissão de N_2O . Estudos estatísticos ainda serão realizados.

Conclusões

Neste trabalho produziu-se nanocompósitos baseados na intercalação de MMT em ureia e dois diferentes polímeros, HG e PCL, em diferentes proporções. Os difratogramas de raio x mostraram que o processo de extrusão e a presença de ureia e polímeros provocou esfoliação quase que completa da MMT presente nos nanocompósitos. Todos nanocompósitos mostraram um comportamento de liberação lenta para a dissolução de ureia, sendo aqueles produzidos com HG os que apresentaram maior tempo de retenção. Observou-se também uma diminuição na emissão de N_2O para os todos nanocompósitos comparados a ureia, porém estudos estatísticos ainda são necessários.

Agradecimentos

Ao CNPq, Finep, Capes, Projeto MP1 Rede Agronano - Embrapa e BARC - USDA .

Referências

- AARNIO, T.; MARTIKAINEN, P. J. Mineralization of C and N and nitrification in scots pine forest soil treated with nitrogen fertilizers containing different proportions of urea and its slow-releasing derivative, urea-formaldehyde. *Soil Biology & Biochemistry*, v. 27, p. 1325-1331, 1995.
- CAVIGELLI, M. A. Agriculture and the nitrogen cycle: book review. *Ecology*, v. 86, p. 2548-2550, 2005.
- SNYDER, C. S.; BRULSEMA, T. W.; JENSEN, T. L.; FIXEN, P. E. Review of greenhouse gas emissions from crop production systems and fertilizer management effects. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, v.133, p. 247-266, 2009.
- TOMASZEWSKA, M.; JAROSIEWICZ, A. Use of polysulfone in controlled-release NPK fertilizer formulations. *Journal Agricultural Food and Chemistry*, v. 50, p. 4634-4639, 2002.