

ISSN - 2175.8395



# Anais do VIII Workshop de Nanotecnologia Aplicada ao Agronegócio

2014

Editores:  
Luiz Henrique Capparelli Mattoso  
Caue Ribeiro de Oliveira  
Humberto de Mello Brandão  
Marlene de Barros Coelho  
Daniel Souza Corrêa  
Maria Alice Martins

**Embrapa**

CARR, M. E., WING, R. E., & DOANE, W. M. Encapsulation of Atrazine Within a Starch Matrix by Extrusion Processing. *Cereal Chemistry*, 68, 262-266, 1992.

EL BAHRI, Z. & TAVERDET, J. L. (2005). Optimization of an herbicide release from ethylcellulose microspheres. *Polymer Bulletin*, 54, 353-363.

FERNÁNDEZ-PÉREZ, M.; FLORES-CÉSPEDES, F.; GONZÁLEZ-PRADAS, E.; VILLAFRANCA-SÁNCHEZ, M.; PÉREZ-GARCÍA, S.; GARRIDO-HERRERA, F.J. Use of Activated Bentonites in Controlled-Release Formulations of Atrazine. *J. Agric. Food Chem.*, v.52, p.3888-3893, 2004.

GHINI, R. ; LIGO, M. A. V. ; HERMES, L. C. . Efeito de herbicidas na biomassa microbiana de solos de arroz irrigado. *Ecosistema (FAZMCG)*, v. 22, p. 99-103, 1997.

SOPENÃ, F.; CABRERA, A.; C. MAQUEDA, MORILLO, E. Ethylcellulose formulations for controlled release of the herbicide alachlor in a sandy soil. *J. Agric. Food Chem.*, v. 55, p.8200-8205, 2007.

WIENHOLD, B. J., & GISH, T. J. Chemical Properties Influencing Rate Of Release Of Starch Encapsulated Herbicides: Implications For Modifying Environmental Fate. *Chemosphere*, 28, 1035-1046, 1994.

---

## SÍNTESE DE NANOCOMPÓSITOS UTILIZADOS PARA LIBERAÇÃO LENTA DE FOSFATOS MINERAIS

\*Amanda S. Giroto<sup>1</sup>, Caue Ribeiro<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal de São Carlos, Departamento de Química, São Carlos, SP. <sup>2</sup>Embrapa Instrumentação, São Carlos, SP.  
\*asgiroto@gmail.com

**Classificação:** Novos Materiais e Processos em Nanotecnologia e suas Aplicações no Agronegócio.

### Resumo

Dentre os três principais macronutrientes primários o fósforo é o menos necessário pelas plantas. No entanto, é o nutriente que mais limita a produção e mais utilizado em adubos no Brasil. As principais fontes industriais de P utilizadas na agricultura são obtidos pelo tratamento de rochas fosfáticas (fosfato de rocha). Assim, a hidroxiapatita (HPT) foi escolhida como modelo de fosfatos minerais, devido às suas características físicas, estruturais, morfológicas e ainda devido a maior solubilidade em comparação com outras fases existentes. Uma estratégia estabelecida para aumentar a solubilidade de fosfatos foi utilizando a síntese de um nanocompósito, que se baseou no isolamento de nanopartículas HPT em uma matriz solúvel, impedindo sua aglomeração e melhorando assim sua solubilidade. A matriz escolhida para a dispersão de HPT foi a uréia, principal fertilizante utilizado como fonte de nitrogênio no Brasil. Deste modo, o presente trabalho, descreve a preparação e caracterização de nanocompósitos bifuncionais de liberação lenta com base no isolamento de HPT numa matriz de ureia por um processo simples de extrusão em temperatura razoáveis. Este processo pode produzir grânulos contendo altos níveis de nanopartículas HPT com valores de tamanho de partículas de interesse para o processo de solubilização. **Palavras-chave:** Liberação Lenta; Fosfatos; Dispersão; Ureia.

### SYNTHESIS OF NANOCOMPOSITES USED TO SLOW RELEASE OF MINERAL PHOSPHATES

#### Abstract

Among the top three primary macronutrients phosphorus is least necessary by plants. However, it is the nutrient that limits the production more and more used in fertilizers in Brazil. The main industrial sources of P used in agriculture are obtained by treating phosphate rock. Thus, hydroxyapatite (HPT) was chosen as a model phosphate minerals due to their physical, structural, morphological and still greater solubility compared with other existing phase characteristics. To develop a strategy to increase the solubility of phosphate was established a strategy of synthesizing a nanocomposite that would rely on the isolation of nanoparticles HPT soluble matrix, preventing their agglomeration and thus improving

its solubility. The choice for the dispersion matrix of HPT was urea fertilizer used as a primary source of nitrogen in Brazil. The present work, therefore, describes the preparation and characterization of bifunctional nanocomposites based on slow release of HPT isolation of urea in a simple matrix by extrusion at reasonable temperatures. This process can produce granules containing high levels of HPT nanoparticles with particle size values of interest for the solubilization process.

**Keywords:** Controlled Release; Phosphate; Dispersion; Urea.

**Publicações relacionadas:** Enviado para 16th World Fertilizer Congress of CIEC.

## 1 INTRODUÇÃO

O crescimento da população mundial implica na busca cada vez maior de uma agricultura altamente produtiva. Os avanços tecnológicos devido às pesquisas agrônomicas resultaram em aumento da produção agrícola, principalmente pelo desenvolvimento de novas fontes de fertilizantes que, desta forma, também contribuem evitando que novas áreas sejam desmatadas para produção de alimentos. No Brasil, entre os anos de 1970 a 2001 houve um aumento de 3,5 vezes dos 16 principais produtos agrícolas, enquanto o uso de fertilizantes cresceu 4,4 vezes e a área cultivada cresceu apenas 1,5 vezes. Portanto, o aumento da produtividade por hectare plantado está diretamente ligado ao ganho na fertilização do solo. Em 2010, foram comercializados no Brasil mais de 24,5 milhões de toneladas de fertilizantes. Apesar da produção nacional de fertilizantes crescer a uma taxa anual superior a 8,5%, a capacidade local não é suficiente para suprir o consumo interno, sendo necessária a importação de aproximadamente 90% do potássio (K), 70% do nitrogênio (N) e 50% do fósforo (P) utilizado na adubação das terras brasileiras [1,2]. Dentre os três macronutrientes primários principais (nitrogênio, fósforo e potássio), o fósforo é o menos exigido (em massa) pelas plantas. No entanto, é o nutriente que mais limita a produção e o mais utilizado em adubações no Brasil. Essa situação é resultante da carência generalizada de fósforo nos solos brasileiros e, principalmente da sua forte interação com o solo, especialmente em solos argilosos ou que contenham concentrações elevadas de Fe, Al ou Mn, o que leva à sua imobilização e, portanto, indisponibilidade. As plantas absorvem o íon fosfato do solo principalmente nas formas  $H_2PO_4^-$  e  $HPO_4^{2-}$  e requerem um suprimento constante para seu desenvolvimento durante toda vida. Fosfatos naturais, devido à sua baixa solubilidade em água, são submetidos a processos químicos e físicos, tais como a acidificação por tratamento com ácido sulfúrico ou ácido fosfórico para aumentar a sua solubilidade em água, produzindo superfosfato triplo entre outros. Esses processos, por um lado, tornar fosfato mais disponível, também reduzem o controle solubilidade, além das questões relacionadas com os altos custos de produção envolvidos. Neste sentido, a atual demanda de fertilizantes fosfatados requer métodos mais racionais são projetados para o uso deste nutriente, buscando estratégias para aumentar e controlar a solubilidade das fontes utilizadas, além de evitar processos de imobilização, coalescência ou aglomeração comprometer a disponibilidade durante o processo. Desta forma, é necessário desenvolver rotas que possibilitem isolar as nanopartículas produzidas em matrizes solúveis, permitindo assim o controle da solubilidade pela exposição gradual das nanopartículas fosfáticas ao meio evitando a sua aglomeração melhorando sua solubilidade. Além disso, uma vantagem desta estratégia seria a possível conformação do nanocompósito como grânulos, que são mais aceitos pelos produtores rurais para aplicação do que o material pulverizado, por conta da menor geração de poeira e facilidade de mecanização na aplicação. Matrizes para formação dos nanocompósitos devem, necessariamente, ser compatíveis com a superfície das nanopartículas de fosfato – portanto, hidrofílicas – e é desejável que possam ser processadas continuamente, como por exemplo, por extrusão. Um candidato para dispersão dos fosfatos é a uréia, principal fertilizante utilizado como fonte de nitrogênio no Brasil [3]. O presente trabalho, portanto, descreve a preparação e caracterização de liberação lenta nanocompósitos bifuncionais com base no isolamento de HPT numa matriz de ureia por um processo de extrusão simples a temperatura razoável. Este processo pode produzir grânulos contendo altos níveis de nanopartículas HPT com valores de tamanho de partículas de interesse para o processo de solubilização.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

Os nanocompósitos foram preparados em diferentes proporções (mássicas) de Hidroxiapatita HPT: Ureia, ou seja 1:1 (50% de HPT), 1:2 (33% HPT) e 1:4 (20% de HPT) (Polylab Rheodrive e mixer Rheomix OS4) 60 rpm, 10 min a 100 °C. Os materiais foram secos à temperatura ambiente durante 24 horas. Após a obtenção dos materiais secos, eles foram levados para a moagem em um moinho vibratório.

rio (SERVITECH, CT 242) para obtenção na forma de pós, como ilustram na Figura 2a. Os compósitos foram designados “HPT/ Ur 1:1”, “HPT/Ur 1:2” e HPT/Ur 1:4”, sendo relação HPT e uréia, respectivamente. Os Nanocompósitos foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura (MEV), Análise dispersiva de Raios X (EDX), Análise termogravimétrica (TGA) e Análise do tamanho da partícula.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para monitorar a morfologia e o grau de dispersão de Hidroxiapatita em ureia, após o processamento, os materiais foram analisados por MEV e EDX (Figura 1 e Tabela 1). Pode-se observar diversas alterações na morfologia após a formação dos Nanocompósitos em comparação com a HPT e a ureia pura. Estas mudanças, após o processamento, é devido afinidade entre a ureia e a superfície hidrofílica da Hidroxiapatita. Observa-se que a partir do material HPT/Ur 1:2 a presença de longos cristais de ureia e entre eles a presença de pequenas partículas de HPT, como confirmado por análise de EDX. Verifica-se através das imagens de MEV que as regiões indicadas por “1” correspondem nanopartículas de Hidroxiapatita dispersos em uréia. Enquanto a região indicada por “2” corresponde aos cristais de ureia re dispersas .

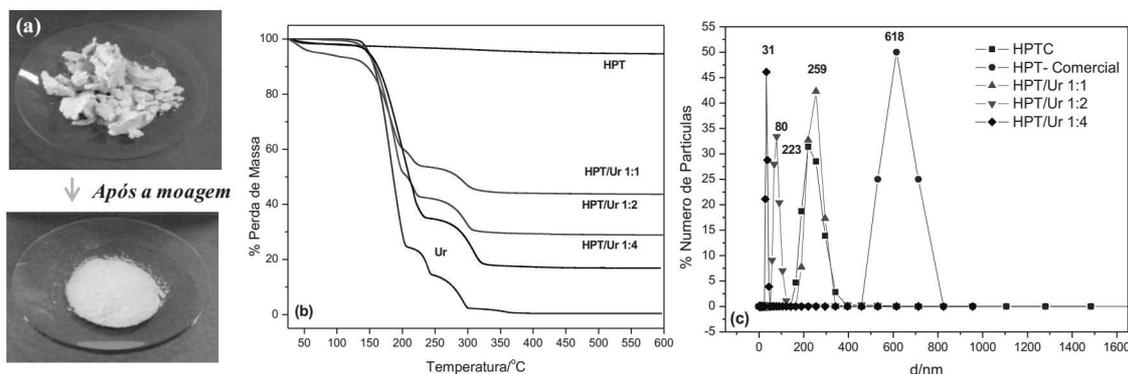
**Tabela 1.** Proporção de C, N, O, P, e Ca nos compostos (assinalados pelos números na Figura 1.) Medidos por EDX em% atômica.

	Nanocompósitos					
	HPT/Ur 1:1					
		C	N	O	P	Ca
	1	5.55	23.99	30.42	14.45	25.22
	2	5.37	49.95	27.12	2.32	5.24
	HPT/Ur 1:2					
		C	N	O	P	Ca
	1	5.40	24.82	43.82	6.11	18.99
	2	3.66	31.84	48.88	2.96	
	HPT/Ur 1:4					
		C	N	O	P	Ca
	1	5.36	11.64	56.20	11.48	15.21
2	9.12	36.09	48.73	2.19	3.87	

**Figura 1.** Imagens de microscopia da HPT e dos nanocompósitos formados.

A Figura 2a apresentam as imagens dos materiais após secagem e moagem. A obtenção dos pós é importante, uma vez que a aplicação de tais produtos é via pulverização direta, ou até mesmo por dispersão em diversos solventes, cenário mais favorável ao produtor agrícola. A análise termogravimétrica foi utilizada de forma a avaliar a estabilidade térmica da HPT e ureia presente nas amostras durante a decomposição térmica dos materiais sólidos (Figura 2b). O nanocompósitos apresentaram um comportamento de degradação térmica dominado majoritariamente pela degradação da uréia presente, mostrando as mesmas temperaturas de degradação, exceto para a mistura 1:2 e 1:4. Estes nanocompósitos por terem o menor teor de HPT, obtiveram uma maior dispersão deste na matriz de ureia. Esta melhora na dispersão de HPT, é responsável pelo aumento na estabilidade térmica dos nanocompósitos, verificada pelas mudanças na temperatura da primeira fase de degradação da ureia em cerca de 20 °C. Isto ocorre devido às fortes interações entre a superfície do HPT e ureia, portanto, não observando sinais de degradação da ureia livre no nanocompósitos. Além disso, é importante ressaltar que em todos os nanocompósitos, o resíduo final após 350 °C corresponde ao teor inicial HPT adicionado em cada material. Podemos observar pela Figura 2c os resultados da análise de tamanho de partículas dos nanocompósitos em contato com água. Uma forma de aumentar a solubilidade do fosfato no solo é através da diminuição do tamanho das partículas, uma vez que a solubilidade das partículas no meio está relacionada com o seu tamanho de acordo com a equação de Ostwald-Freundlich [4], devido a isso acredita-se que as partículas de menores tamanhos terão maior a solubilidade. Através dessa análise foi possível verificar, então, a distribuição do tamanho das nanopartículas de HPT (presente no compósitos) após solubilização total da ureia presente. Podemos verificar, desta forma, que a HPT comercial apresentou um tamanho de em torno de 618 nm. Como verificamos pelo MEV, a ureia, promove uma dispersão da HPT

de forma a reduzir o tamanho das partículas de HPT, como podemos observar pelos tamanhos apresentados pelos nanocompósitos HPT/Ur 1:1, 1:2 e 1:4 em 249, 80 e 31 nm, respectivamente.



**Figura 2.** (a) Nanocompósitos HPT/Ur 1:1 antes e após da moagem; (b) Curva termogravimétrica do HPT, uréia e dos nanocompósitos HPT/Ur 1:1, HPT/Ur 1:2, e HPT/Ur 1:4; (c) Análise do tamanho de partícula dos Nanocompósitos.

#### 4 CONCLUSÃO

Através dos resultados obtidos podemos concluir que é possível utilizar uma estrutura do tipo nanocompósito, com altas frações de carga de interesse, de forma a obter materiais com tamanho de partículas de interesse para utilização destes compostos como modelo para fertilização de solos.

#### AGRADECIMENTOS

Embrapa Instrumentação; UFSCar; CNPq; CAPES; FINEP; FAPESP Processo 2013/11821-5.

#### REFERÊNCIAS

- [1] CONAB; Insumos fertilizantes entregues ao consumidor. [2013]. Disponível em: <[http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/13\\_03\\_15\\_19\\_02\\_02\\_0605\\_fertilizantes\\_entregues.pdf](http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/13_03_15_19_02_02_0605_fertilizantes_entregues.pdf)>. Acesso em: Julho 2014.
- [2] FERNANDES, E.; GUIMARÃES, B. A.; MATHEUS, R. R.; Principais empresas e grupos brasileiros do setor de fertilizantes. In: BNDES setorial, Rio de Janeiro, n. 29, p. 203-228, 2009.
- [3] MAXIMO, E.; BENDASSOLLI, J. A.; TRIVELIN, P.C.O.; ROSSETE, A. L.R. M.; OLIVEIRA, C. R.; PRESTES, C.V. Produção de sulfato de amônio duplamente marcado com os isótopos estáveis  $^{15}\text{N}$  e  $^{34}\text{S}$ . Química Nova, vol. 28, No. 2, 211-216, 2005.
- [4] ATKINS, P; DE PAULA, J. Físico-Química Volume 1. LTC Editora, São Paulo, 2008, 8ª edição. 592 p.

## CARACTERIZAÇÃO DO FERTILIZANTE SUPERFOSFATO SIMPLES – UM ESTUDO SOBRE O EFEITO DA MOAGEM SOBRE A CINÉTICA DE SOLUBILIZAÇÃO

\*Fábio Plotegher<sup>1</sup>, Caue Ribeiro<sup>2</sup>

<sup>1</sup>UFSCar – Universidade Federal de São Carlos, PPGQ, São Carlos, SP. <sup>2</sup>EMBRAPA Instrumentação, São Carlos, SP.

\*fabioplotegher@yahoo.com.br