

ISSN 2175-8395

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

**REDE DE NANOTECNOLOGIA APLICADA AO AGRONEGÓCIO**

**ANAIS DO VI WORKSHOP – 2012**

Maria Alice Martins  
Morsyleide de Freitas Rosa  
Men de Sá Moreira de Souza Filho  
Nicodemos Moreira dos Santos Junior  
Odílio Benedito Garrido de Assis  
Caue Ribeiro  
Luiz Henrique Capparelli Mattoso

**Editores**

Fortaleza, CE  
2012

## Exemplares desta publicação podem ser adquiridos na:

### **Embrapa Instrumentação**

Rua XV de Novembro, 1452,  
CEP 13560-970 – São Carlos, SP  
Fone: (16) 2107-2800  
Fax: (16) 2107-2902  
<http://www.cnpdia.embrapa.br>  
E-mail: [sac@cnpdia.embrapa.br](mailto:sac@cnpdia.embrapa.br)

### **Embrapa Agroindústria Tropical**

Rua Dra. Sara Mesquita, 2270,  
CEP 60511-110 – Fortaleza, CE  
Fone: (85) 3391-7100  
Fax: (85) 3391-7109  
<http://www.cnpat.embrapa.br>  
E-mail: [sac@cnpat.embrapa.br](mailto:sac@cnpat.embrapa.br)

### **Comitê de Publicações da Embrapa Instrumentação**

Presidente: João de Mendonça Naime  
Membros: Débora Marcondes Bastos Pereira Milori, Washington Luiz de Barros Melo, Sandra Protter Gouvêa, Valéria de Fátima Cardoso.  
Membro suplente: Paulo Sérgio de Paula Herrmann Júnior

### **Comitê de Publicações da Embrapa Agroindústria Tropical**

Presidente: Antonio Teixeira Cavalcanti Júnior  
Secretário-Executivo: Marcos Antonio Nakayama  
Membros: Diva Correia, Marlon Vagner Valentim Martins, Arthur Cláudio Rodrigues de Souza, Ana Cristina Portugal Pinto de Carvalho, Adriano Lincoln Albuquerque Mattos e Carlos Farley Herbster Moura

Supervisor editorial: Dr. Victor Bertucci Neto

Capa: Mônica Ferreira Laurito, Pedro Hernandes Campaner

Imagens da capa:

Imagem de MEV-FEG de Titanato de potássio – Henrique Aparecido de Jesus Loures Mourão, Viviane Soares

Imagem de MEV de Eletrodeposição de cobre – Luiza Maria da Silva Nunes, Viviane Soares

Imagem de MEV de Colmo do sorgo – Fabrício Heitor Martelli, Bianca Lovezutti Gomes, Viviane Soares

Imagem de MEV-FEG de HPMC com nanopartícula de quitosana – Marcos Vinicius Lorevice, Márcia Regina de Moura Aouada, Viviane Soares

Imagem de MEV-FEG de Vanadato de sódio – Waldir Avansi Junior

Imagem de MEV de Fibra de pupunha – Maria Alice Martins, Viviane Soares

1ª edição

1ª impressão (2012): tiragem 300

#### **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 VI Workshop da rede de nanotecnologia aplicada ao agronegócio 2012 – São Carlos: Embrapa Instrumentação; Fortaleza: Embrapa Agroindústria Tropical, 2012.

Irregular

ISSN: 2175-8395

1. Nanotecnologia – Evento. I. Martins, Maria Alice. II. Rosa. Morsyleide de Freitas. III. Souza Filho, Men de Sá Moreira de. IV. Santos Junior, Nicodemos Moreira dos. V. Assis, Odílio Benedito Garrido de. VI. Ribeiro, Caue. VII. Mattoso, Luiz Henrique Capparelli. VIII. Embrapa Instrumentação. IX. Embrapa Agroindústria Tropical.



---

## Nanocompósitos extrudados de montmorilonita/ureia: um novo material de liberação lenta

---

Elaine I. Pereira<sup>\*b</sup>, Fernando B. Minussi<sup>b</sup>, Camila C. T. da Cruz<sup>b</sup>, Alberto C. C. Bernardi<sup>c</sup>, Caue Ribeiro<sup>a</sup>

<sup>a</sup>EMBRAPA Instrumentação – São Carlos, SP.

<sup>b</sup>Universidade Federal de São Carlos, Departamento de Química – São Carlos, SP.

<sup>c</sup>EMBRAPA Pecuária Sudeste – São Carlos, SP.

\* Elaine Inácio Pereira: [lainequimica@yahoo.com.br](mailto:lainequimica@yahoo.com.br)

**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 intercalação em argila montmorilonita (Mt). Nanocompósitos de Mt/ureia com teores de ureia variando de 50 a 80% em peso foram produzidos com sucesso, por um processo de extrusão à temperatura ambiente. Os nanocompósitos foram caracterizados por DRX, TG, MEV e taxas de liberação dos componentes ativos em água. Estas análises confirmaram a eficácia do presente processo em esfoliar as lamelas da argila na matriz de ureia, 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.

**Palavras-chave:** ureia, fertilizante, montmorilonita, extrusão, intercalação

### Publicações relacionadas

- Trabalho relacionado ao pedido de patente submetido à Assessoria de Inovação Tecnológica (AIT) no mês de Abril do ano de 2011 intitulado “*Composto de liberação lenta à base de mistura processada de argilomineral intercalado com compostos fertilizantes e método para granulação a frio do mesmo*”.
- Pereira, E. I.; Minussi, F. B.; Cruz, C. C. T. da; Bernardi, A. C. C.; Ribeiro, C. *Urea-montmorillonite extruded nanocomposites: a novel slow-release material*. Submetido ao Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2012.

---

### Introdução

O uso eficiente de fertilizantes para suprir a demanda de macronutrientes (nitrogênio, fósforo e potássio) é um aspecto fundamental na produtividade agrícola. Entre as opções comerciais disponíveis para a adubação com nitrogênio (N), uma das mais interessantes do ponto de vista econômico é a uréia -  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ . Porém, a uréia apresenta baixa eficiência quando aplicada sobre a superfície do solo devido à perda por volatilização de amônia para a atmosfera [1]. As perdas de N podem ser reduzidas utilizando meios de alta

capacidade de troca de cátions como aditivos, dos quais se destacam as zeólitas [2, 3]. No entanto, a propriedade de troca de cátions aparece em geral em aluminossilicatos, representados não somente pelas zeólitas, mas especialmente pelos argilominerais – materiais abundantes e largamente explorados no Brasil. Montmorilonitas são os minerais lamelares mais abundantes dentro do grupo das esmectitas (argilominerais 2:1) e componente determinante da bentonita. Esse material, ao contrário das zeólitas, pode ser adequadamente processado por extrusão, uma vez que apresenta boa plasticidade, principalmente conduzida por forças de atração

entre as lamelas da argila e a ação lubrificante de água presente entre as partículas lamelares [4]. O processo de extrusão é muito atrativo devido à utilização de quantidades mínimas de água, o que reduz o custo de produção por secagem. No caso específico de argila pode ser realizado em baixas temperaturas, o que é importante no caso da ureia devido à conversão para biureto [5]. Finalmente, o processo também é atraente devido à capacidade de produzir grânulos de tamanho ajustável em um processo contínuo. Dessa forma o presente estudo tem como objetivo a preparação e caracterização de nanocompósitos de liberação lenta com base na intercalação de montmorilonita em uma matriz de ureia, por um processo de extrusão a temperatura ambiente.

### Materiais e métodos

A preparação dos compósitos consistiu em três etapas: pré-mistura, extrusão e secagem. A Mt e ureia foram pesadas separadamente, pré-misturados e 8% de água (pré-determinado por reometria de torque) foi adicionada para completar a mistura. As pré-misturas foram extrudadas em extrusora dupla rosca a 40°C, convertidos em pellets e secos à temperatura ambiente. Os nanocompósitos foram preparados em diferentes relações mássicas: 1:1 (50% de ureia - Mt/Ur 1:1), 1:2 (66% de ureia - Mt/Ur 1:2), e 1:4 (80% de ureia - Mt/Ur 1:4), de Mt e ureia, respectivamente. Os nanocompósitos obtidos foram caracterizados por Difratomia de Raio-X (DRX), Termogravimetria (TG), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e taxas de liberação dos componentes ativos em água - teste adaptado de Tomaszewska & Jarosiewicz [6].

### Resultados e discussão

Para monitorar a esfoliação da argila na matriz de ureia após o processamento, os materiais foram analisados por DRX (Fig. 1). Observa-se que a posição do pico referente ao plano basal  $d_{001}$  ( $2\theta=6,6^\circ$ ) da Mt deslocou substancialmente para o lado de baixo ângulo nos nanocompósitos, sugerindo mudança no espaçamento interplanar da argila [7]. A expansão interplanar observada, com relação a Mt ( $d=1,34\text{nm}$ ), para todos os nanocompósitos ( $d=1,93\text{nm}$ ) foi de 0,59nm. Essa expansão confirma a intercalação de ureia nos espaços interlamelares do argilomineral [8].

As curvas termogravimétricas (TG) e suas derivadas (DTG) são mostradas na Fig. 2. Para ureia pura observa-se quatro fases mais significativas de decomposição, que se inicia antes do ponto de fusão (132,5°C) até a completa oxidação da amostra.

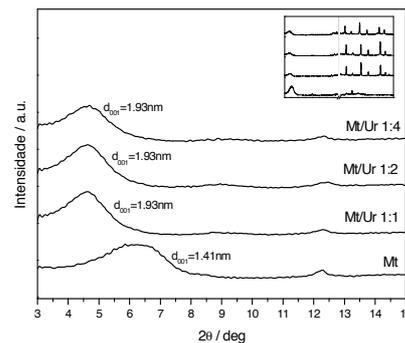


Fig. 1 DRX da Mt pura e dos nanocompósitos.

Quanto a Mt pura, esta dificilmente se decompõe em temperaturas abaixo de 600°C, ficando cerca de 95% em massa de resíduo nessa temperatura. A perda inicial (entre 25 e 150°C) está relacionada à perda de água adsorvida, água intercalada e água coordenada aos cátions trocáveis. A perda de massa superior a 350°C corresponde à eliminação de hidroxila estrutural e matéria orgânica [4]. No entanto, o comportamento de degradação térmica dos nanocompósitos é quase dominado pela degradação da ureia, mostrando mesmas temperaturas de degradação nas curvas de DTG, exceto para o compósito Mt/Ur 1:1. Nesta condição, que é o teor máximo de Mt com relação a ureia, tem-se uma redução significativa de 17°C na primeira temperatura de degradação, indicando que a interação com a Mt reduziu a cristalinidade da ureia, impondo uma redução na temperatura de fusão. Na verdade, em teores mais elevados de ureia, uma grande parte da ureia está dissociado da Mt, e a degradação livre é observada. Além disso, é importante observar que em todos nanocompósitos o resíduo final, após 600°C, corresponde ao teor de Mt inicialmente adicionado.

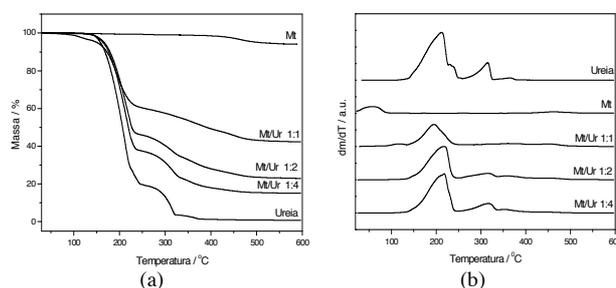


Fig. 2 Curvas de TG (a) e DTG da Mt, ureia e dos nanocompósitos.

A Microscopia Eletrônica de Varredura foi utilizada para analisar os aspectos morfológicos da Mt pura e dos nanocompósitos produzidos. Pode-se observar alterações morfológicas (Fig. 3a) após a formação dos nanocompósitos (Fig. 3b, 3c e 3d). Esta modificação, após o processamento, pode estar

relacionada com a intercalação de ureia nos espaços interlamelares da Mt, corroborando com os dados de DRX. De fato, a estrutura lamelar relacionada a Mt é observada mesmo na condição 1:4, separados por uma grande quantidade de material indefinido, aqui identificado como ureia cristalizada. Em algumas imagens é possível identificar espaços vazios provavelmente relacionados com o desprendimento de cristais de ureia durante a preparação das amostras para análise.

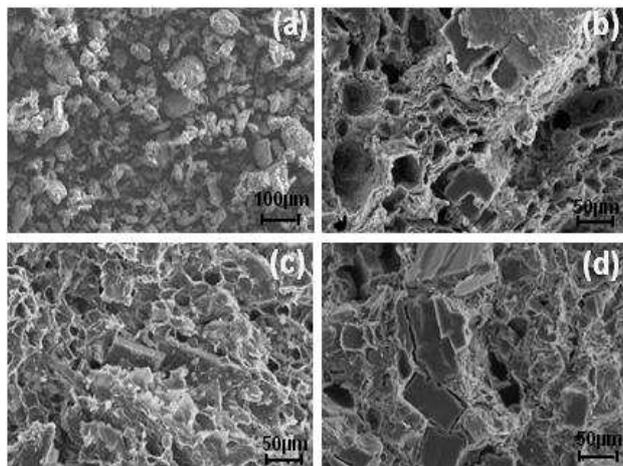


Fig. 3 Micrografias da Mt pura (a) e dos nanocompósitos (b) Mt/Ur 1:1, (c) Mt/Ur 1:1 e (d) Mt/Ur 1:1.

A Fig. 4 mostra a liberação de ureia para os três nanocompósitos, em comparação com a liberação de ureia. A dissolução da ureia pura ocorreu em menos de 1 hora, devido à saturação da solução em torno do grânulo de ureia. No entanto, comparando os nanocompósitos, pode-se notar que todas as formulações tiveram a liberação de ureia retardada em mais de 120 horas, o que significa que as formulações garantiram uma melhoria de mais de 10 vezes no tempo de liberação total da ureia. No entanto, é importante observar que o experimento realizado é muito agressivo, uma vez que há a imersão completa dos nanocompósitos em água. Em aplicação convencional, os materiais seriam expostos a baixos teores de água, e pode-se esperar um melhor efeito de retenção da ureia pelos nanocompósitos. Um aspecto particular é o comportamento cinético diferente observado para cada sistema. Não há uma correlação clara entre o teor total de Mt com o teor total de ureia liberado. Na verdade a formulação 1:1 apresentou uma maior retenção, mas uma ligeira diferença foi observada entre as formulações 1:2 e 1:4. Isso pode significar que o efeito da argila Mt em menores quantidades é menos considerável, mas em qualquer caso, é muito importante notar que todos nanocompósitos mostraram liberação mais lenta comparada à ureia pura.

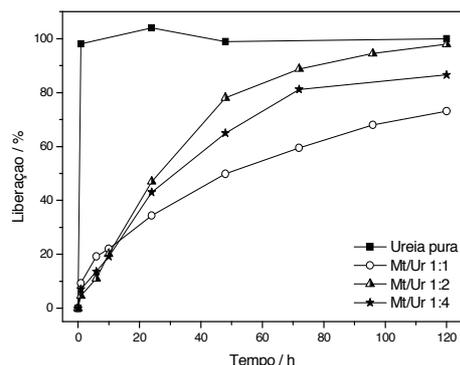


Fig. 4 Taxa de liberação de ureia em função do tempo para ureia pura e para cada nanocompósito em pH 7 e temperatura ambiente.

## Conclusões

Neste trabalho descreveu-se um método simples e rápido para produzir nanocompósitos baseados na intercalação de argila Mt em ureia em diferentes proporções. O processo, com base na extrusão cerâmica convencional, não envolve aplicação de aquecimento ou a adição de agentes de granulação ou plastificação. Além disso, a ureia atuou como um agente dispersante para a Mt, solicitando baixo teor de água para ser processado. Os nanocompósitos mostraram um comportamento de liberação lenta para a dissolução de ureia mesmo em quantidades baixas de Mt, o que é um resultado importante para sua aplicação como um fertilizante de liberação lenta.

## Agradecimentos

CNPQ, CAPES, FAPESP, FINEP, EMBRAPA, LNNano, UFSCAR.

## Referências

1. T. Aarnio; P. J. Martikainen *Soil Biol. Biochem.* 1995, 27, 1325.
2. G. A. Ferguson; I. L. Pepper *Soil Sci. Am. J.* 1987, 51, 231.
3. N. Zwingmann; B. Singh; I. D. R. Mackinnon; R. J. Gilkes *Appl. Clay Sci.* 2009, 46, 7.
4. P. de S. Santos, *Tecnologia de Argilas*, Edgar Blücher Ltda, Ed.; São Paulo, 1975; Vol. 1, 1-340.
5. R. C. Shen *J. Agric. Food Chem.* 1959, 7, 762.
6. M. Tomaszewska; A. J. Jarosiewicz *Agric. Food Chem.* 2002, 50, 4634.
7. N. Shukla; A. K. Thakur *Solid State Ionics.* 2010, 181, 921.
8. F. Djouani; F. Herbst; M. M. Chehimi; K. Benzart *Constr. Build. Mater.* 2011, 25, 424.