

UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO DE CIÊNCIA
E ENGENHARIA DE MATERIAIS

João Fernandes Duarte Neto

DESENVOLVIMENTO DE SISTEMA HÍBRIDO DE CERA DE CARNAÚBA E
BENTONITA PARA LIBERAÇÃO CONTROLADA DE UREIA

FEVEREIRO / 2019

João Fernandes Duarte Neto

DESENVOLVIMENTO DE SISTEMA HÍBRIDO DE CERA DE CARNAÚBA E
BENTONITA PARA LIBERAÇÃO CONTROLADA DE UREIA

Tese apresentada ao Programa
de Pós-Graduação em Ciência e
Engenharia de Materiais como
requisito à obtenção do título de
**Doutor em Ciência e
Engenharia de Materiais.**

Orientadores: Prof. Dr. Gelmires de Araújo Neves

Prof. Dr. Romualdo Rodrigues Menezes

Agência Financiadora: CNPq

Campina Grande – PB
Fevereiro - 2019

D812d Duarte Neto, João Fernandes.
Desenvolvimento de sistema híbrido de cera de carnaúba e bentonita para liberação controlada de ureia / João Fernandes Duarte Neto. – Campina Grande, 2019.
95 f. : il. color.

Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2019.
"Orientação: Prof. Dr. Gelmires de Araújo Neves, Prof. Dr. Romualdo Rodrigues Menezes".
Referências.

1. Ureia. 2. Bentonita. 3. Fertilizantes de liberação controlada.
I. Neves, Gelmires de Araújo. II. Menezes, Romualdo Rodrigues.
III. Título.

CDU 631.8(043)

VITAE DO CANDIDATO

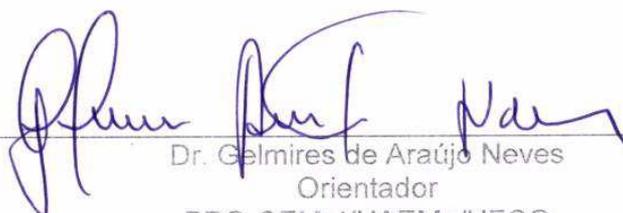
- Graduação em Química Industrial – UEPB (2010)
- Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais – UFCG (2015)

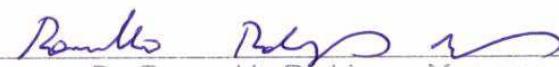
JOÃO FERNANDES DUARTE NETO

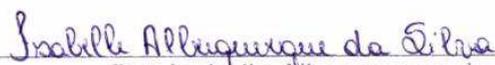
DESENVOLVIMENTO DE SISTEMA HÍBRIDO DE CERA DE CARNAÚBA E BENTONITA PARA LIBERAÇÃO CONTROLADA DE UREIA

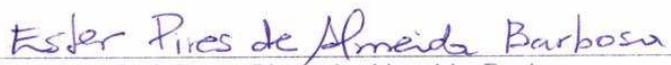
Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais como requisito parcial à obtenção do título de **Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais**.

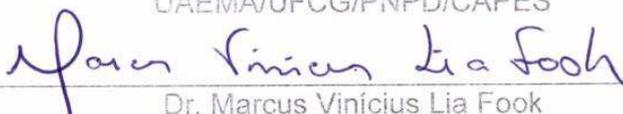
Aprovado em: 20/02/2019


Dr. Gelmires de Araújo Neves
Orientador
PPG-CEMat/UAEMa/UFCG


Dr. Romualdo Rodrigues Menezes
Orientador
PPG-CEMat/UAEMa/UFCG


Dr.^a Isabelle Albuquerque da Silva
Examinadora Externa
UAEMA/UFCG/PNPD/CAPES


Dr.^a Ester Pires de Almeida Barbosa
Examinadora Externa
UAEMA/UFCG/PNPD/CAPES


Dr. Marcus Vinícius Lia Fook
Examinador Interno
PPG-CEMat/UAEMa/UFCG

*Dedico este trabalho
a minha fonte de inspiração:
minha família.*

AGRADECIMENTOS

A minha esposa Marcela Naiara, que sempre acreditou em mim. Obrigado por todo incentivo amor e carinho.

Aos meus pais, Lurdinha e Luiz, por todo apoio e amor, durante todos os momentos da minha vida.

Aos meus filhos, Ângelo e Livia, minhas fontes de inspirações e razão pela minha luta por dias melhores.

As minhas irmãs: Larissa, Lays e Lorena, pelo carinho.

Aos professores Dr. Romualdo e Dr. Gelmires, pela oportunidade e confiança em todos os momentos.

Aos professores com quem convivi durante todo o doutorado, pela contribuição a minha formação e pelo exemplo de profissionais.

Aos colegas de laboratório, pela boa convivência, apoio, diversão e troca de experiências.

A Universidade Federal de Campina Grande e a Coordenação da Pós-Graduação de Ciências e Engenharia de Materiais, por possibilitar a realização desse trabalho e obtenção do título de doutor.

RESUMO

Aproximadamente 70% do fertilizante de ureia aplicado pode ser perdido no meio ambiente. Essa perda deve-se à lixiviação, decomposição e volatilização de amônia no solo, água e ar. Através do revestimento (encapsulamento), a tecnologia de liberação lenta/controlada pode ser usada para reduzir perdas e aumentar a eficiência da ureia. Esses fertilizantes melhoram a absorção de nutrientes pelas plantas através da liberação sincronizada, reduzindo significativamente as suas possíveis perdas, seja por lixiviação e/ou seja por volatilização. Dessa forma, este trabalho teve como objetivo estudar o comportamento difusional da ureia quando associada à cera de carnaúba e/ou bentonita (natural, sódica e organofílica), obtendo-se assim fertilizantes de liberação controlada. Revestimentos híbridos de cera de carnaúba e bentonita, com diferentes proporções, encapsularam barras de ureia. As amostras obtidas foram testadas como um novo modelo de fertilizante nitrogenado de liberação controlada. Todas as matérias-primas, assim como, os revestimentos híbridos foram caracterizadas a partir das seguintes técnicas: granulometria a laser, fluorescência de raios X (EDX), difração de raios X (DRX), análises térmicas (TG/DTG/ATD) e FTIR. Foram realizados testes de dissolução em meio aquoso e em coluna de solo, a fim de verificar se a dissolução da ureia era influenciada pelos tipos de revestimentos. Os testes da dissolução em meio aquoso e em coluna de solo revelaram que os revestimentos com cera de carnaúba e bentonita (natural e sódica) foram os que retiveram por mais tempo a ureia. Estes estudos permitiram projetar um sistema de fertilizantes de liberação controlada de ureia.

Palavras-chave: Ureia. Bentonita. Fertilizante de liberação controlada.

ABSTRACT

Approximately 70% of the applied urea fertilizer can be lost to the environment. This loss is due to the leaching, decomposition and volatilization of ammonia in soil, water and air. Through the coating (encapsulation), slow or controlled release technology can be used to reduce losses and increase urea efficiency. These fertilizers improve the absorption of nutrients by the plants through the synchronized release, significantly reducing their possible losses, either by leaching and/ or by volatilization. Thus, the objective of this work was to study the diffusional behavior of urea when associated with carnauba and/or bentonite wax (natural, sodium and organophilic), thus obtaining controlled release fertilizers. Hybrid coatings of carnauba wax and bentonite, with different proportions, encapsulated urea bars. The obtained samples were tested as a new model of controlled release nitrogen fertilizer. All the raw materials, as well as the hybrid coatings were characterized by the following techniques: laser grading, X-ray fluorescence (EDX), X-ray diffraction (XRD), thermal analysis (TG / DTG / DTA) and FTIR. Dissolution tests were carried out in aqueous medium and in soil column in order to verify if the dissolution of urea was influenced by the types of coatings. Aqueous and ground column dissolution tests revealed that the coatings of carnauba wax and bentonite (natural and sodium) were those which retained the urea longer. These studies allowed the design of a controlled release urea fertilizer system.

Keywords: Urea. Bentonite. Controlled release fertilizer.

PUBLICAÇÃO

DUARTE NETO, J. F.; PEREIRA, I. D. S.; SILVA, V. C.; FERREIRA, H. C.; NEVES, G. A.; MENEZES, R. R. Study of equilibrium and kinetic adsorption of rhodamine B onto purified bentonite clays, **Cerâmica**, v.64, n°372, 2018.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura química da ureia, ureia comercial e aplicação superficial.....	15
Figura 2 - Ciclo da ureia no solo.....	16
Figura 3 - Quantidade de nitrogênio absorvido pela planta, no método tradicional (vermelho) e ideal (cinza).....	19
Figura 4 - Diferentes formas de encapsulação.....	21
Figura 5 - Carnaubeira (Copernifera Cerifera).....	22
Figura 6 - Fluxograma da fabricação de cera de carnaúba.....	24
Figura 7 – Estrutura química do éster de melissil ceronato.....	25
Figura 8 - Representação da organização das folhas tetraédricas e octaédricas e seu espaçamento basal.....	30
Figura 9 – Imersão das barras de ureia no agente encapsulante.....	46
Figura 10 – Fluxograma experimental.....	48
Figura 11 - Experimento de liberação de ureia em meio aquoso.....	51
Figura 12 – Colunas de solo para o teste de lixiviação da ureia.....	52
Figura 13 – Curvas da distribuição granulométrica: (a) Histograma e (b) Valores cumulativos.....	54
Figura 14 - DRX das bentonitas, natural, sódica e organofilizadas.....	56
Figura 15 – DRX: bentonita e bentonita organofílica.....	58
Figura 16 – DRX: Bentonitas, natural e sódica, com etilenoglicol.....	59
Figura 17 - TG e DTG das bentonitas, natural e modificada, obtidas sob atmosfera dinâmica ar, $\beta = 5,0^{\circ}\text{C}/\text{min}$	60
Figura 18 - ATD das bentonitas, (a) organofilizada, (b) sódica e (c) natural, obtidas sob atmosfera dinâmica ar, $\beta = 5,0^{\circ}\text{C}/\text{min}$	62
Figura 19 – Espectros de absorção no infravermelho para a bentonita natural e sódica.....	63
Figura 20 – DRX das misturas: (a) bentonita com ureia e (b) bentonita-org com ureia.....	65
Figura 21 – Espectros de absorção no infravermelho para a bentonita natural e sódica.....	66
Figura 22 – TG e DTG: (a) da cera de carnaúba e dos revestimentos (b)CB40 e (c)CBNa40.....	67
Figura 23 – DSC para os revestimentos: cera de carnaúba, CB50 e CBNa50.....	68
Figura 24 - Quantidade de ureia liberada, em meio aquoso, para as misturas prensadas de ureia e bentonita (natural, sódica e organofílica).....	70
Figura 25 – Quantidade de ureia liberada, em meio aquoso, para as amostras revestidas com cera de carnaúba e bentonita sódica.....	72
Figura 26 – Quantidade de ureia lixiviada acumulada para as amostras misturadas e prensadas.....	74
Figura 27 - Quantidade de ureia lixiviada por irrigação para as misturas de ureia e bentonita – (a) natural, (b) sódica, (c) organofílica.....	76
Figura 28 - Quantidade lixiviada acumulada de ureia revestida com cera de carnaúba e bentonita.....	78
Figura 29 - Quantidade lixiviada por irrigação de ureia revestida com cera de carnaúba e bentonita.....	79
Figura 30 - Quantidade lixiviada acumulada de ureia revestida com cera de carnaúba e bentonita sódica.....	80
Figura 31 - Quantidade lixiviada por irrigação de ureia revestida com cera de carnaúba e bentonita sódica.....	81

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Cera Bruta.....	25
Tabela 2 – Cera Refinada.....	26
Tabela 3 – Composição dos corpos de prova.....	47
Tabela 4 – Distribuição granulométrica.....	55
Tabela 5 - Composição química das argilas.....	55
Tabela 6 – Bandas de absorção nos espectros de infravermelho da bentonita...	63
Tabela 7 – Valores das quantidades de ureia liberada (%), em meio aquoso, das misturas prensadas.....	69
Tabela 8 – Valores das quantidades de ureia liberada (%), em meio aquoso, nas amostras de ureia revestidas com cera de carnaúba e bentonita sódica.....	72
Tabela 9 - Valores cumulativos da lixiviação de ureia das misturas prensadas (%)......	74
Tabela 10 - Quantidade lixiviada de ureia (%), por irrigação, das misturas prensadas.....	
Tabela 11 - Valores cumulativos da lixiviação da ureia revestida com cera de carnaúba e bentonita (%)......	77
Tabela 12 - Quantidade lixiviada por irrigação de ureia revestida com cera de carnaúba e bentonita (%)......	78
Tabela 13 - Valores cumulativos da lixiviação de ureia revestida com cera de carnaúba e bentonita sódica (%)......	80
Tabela 14 - Quantidade lixiviada, por irrigação, de ureia revestida com cera de carnaúba e bentonita sódica (%)......	81

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	12
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	14
2.1 Fertilizantes nitrogenados.....	14
2.2 Fertilizantes de Liberação controlada (FLC).....	17
2.3 Processo de revestimento (encapsulação).....	19
2.3.1 Cera de carnaúba.....	22
2.3.2 Bentonita.....	27
2.3.2.1 Modificação sódica da bentonita	31
2.3.2.2 Organofilização da bentonita	32
2.4 Mecanismos cinéticos de dissolução/liberação dos FLC.....	33
2.5 Produção de FLC: uma revisão.....	35
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	44
3.1 Materiais.....	44
3.2 Métodos.....	44
3.2.1 Beneficiamento da Bentonita.....	44
3.2.2 Métodos para confecção de FLC.....	45
3.2.3 Caracterizações dos FLCs e das matérias-primas.....	48
3.2.4 Cinética de dissolução dos FLCs em meio aquoso.....	50
3.2.5 Cinética de dissolução dos FLCs em coluna de solo.....	52
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	54
5 CONCLUSÃO.....	83
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	84
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	85

1 - INTRODUÇÃO

Em nível mundial, a produção dos fertilizantes sintéticos, no ano de 1950, representava apenas uma pequena porcentagem de todos os nutrientes necessários para a produção de grãos, pois a maior parte dos nutrientes era fornecida pela fertilidade natural do solo e através de adubos (animal e/ou vegetal). Em 1970 foram consumidos cerca de 32 milhões de toneladas de fertilizantes sintéticos, e em 2010, esse consumo já ultrapassava 100 milhões de toneladas por ano. Essa demanda por nutrientes deverá aumentar continuamente com o crescimento da população, em particular, nos países em desenvolvimento. É esperado um aumento entre 130 e 150 milhões de toneladas por ano até 2050 (Ni *et al.*, 2011).

A legislação brasileira define fertilizante como qualquer substância mineral ou orgânica, natural ou sintética, capaz de fornecer um ou mais dos nutrientes essenciais às plantas (lei nº 6.894, de 16 de dezembro de 1980).

Os nutrientes essenciais utilizados no manejo do solo em diversos cultivos, e em grande quantidade, são os macronutrientes (nitrogênio, fósforo e potássio). O nitrogênio (N) se destaca dentre esses macronutrientes, porque é constituinte de clorofila, aminoácidos, amidas, proteínas, ácidos nucleicos, nucleotídeos e coenzimas (Lopes, 1998; Taiz e Zeiger, 2006).

A ureia é o composto mais utilizado como fonte de nitrogênio na agricultura por possuir em sua composição química cerca de 46% de N e ter a vantagem de ser um material de baixo custo. Porém, o uso da ureia como fertilizante apresenta algumas desvantagens, como por exemplo: a sua baixa eficiência agrônômica em condições que favorecem as perdas de N (pois a ureia precisa sofrer transformações antes de se tornar disponível), os danos ambientais decorrentes da sua produção e a possibilidade de contaminação da água (lagos, rios, lençóis freáticos). Essas perdas de N podem acontecer em diferentes formas: com a lixiviação, volatilização de amônia e emissão de óxidos nitrosos (Díaz-Rojas *et al.*, 2014; Lehmann e Schroth, 2002; Vitousek *et al.*, 2009).

Na tentativa de reduzir essas perdas de N e aumentar a sua disponibilidade no solo, pesquisadores vêm desenvolvendo estudos com o intuito de obter novos fertilizantes que possuam mecanismos de proteção (física ou química) para retardar a liberação de N e/ou reduzir a velocidade das reações no solo, esses são

conhecidos como fertilizantes de liberação controlada (FLC). O desenvolvimento dessa tecnologia é verde (ou seja, ecológico), porque reduz a perda de N causada por volatilização e lixiviação, como também altera a cinética da liberação de N, fornecendo nutrientes de forma retardada e em sincronia com as necessidades nutricionais das plantas, em um ritmo compatível com as suas carências metabólicas (Azeem et al., 2014; Chen et al., 2008; Sempeho et al., 2015; Shaviv, 2001; Yamamoto et al., 2016). Muitos estudos sobre fertilizantes nitrogenados de liberação controlada indicam que o uso desses insumos melhorou significativamente o rendimento produtivo das plantações (Civardi et al., 2011; Gagnon et al., 2012; Pereira et al., 2015; Trenkel, 1997).

Materiais hidrofóbicos e argilas vêm sendo utilizados, isoladamente, como fonte de estudos em revestimentos de FLC por oferecerem proteção contra a dissolução rápida de fertilizantes de alta solubilidade. Os materiais hidrofóbicos servem como proteção/barreira da umidade, aumentando, assim, o tempo de estadia dos nutrientes no meio aplicado se comparado com os fertilizantes tradicionais. No caso das argilas, suas forças intermoleculares, levam à liberação lenta de alguns agroquímicos, o que resulta em períodos de lançamento controlados, podendo assim, acompanhar as necessidades metabólicas das plantas (Azeem *et al.*, 2014; Mahdavi et al., 2014).

Com base no exposto, o presente trabalho tem como objetivo produzir e testar FLC usando cera de carnaúba e bentonita (natural e sódica) com funções de proteger (revestir) a ureia, fazendo com que haja redução da velocidade de dissolução desse fertilizante, tanto em meio aquoso como no solo. Além de fazer uma revisão da literatura sobre os FLCs e o uso dos diversos agentes encapsulantes (poliméricos, cerídeos, argilas, etc.) como materiais capazes de reduzir a velocidade de liberação dos fertilizantes, como também descrever metodologicamente passo a passo os procedimentos e dados experimentais adquiridos para o desenvolvimento desta tese.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Fertilizantes nitrogenados

As indústrias de fertilizantes enfrentam um desafio contínuo para aprimorar seus produtos elevando a eficiência de seu uso e diminuindo os possíveis impactos ambientais indesejados. Isso é alcançado através da melhoria dos fertilizantes convencionais já em uso, ou através do desenvolvimento de novos tipos específicos de fertilizantes (Trenkel, 2010).

Em geral, os fertilizantes são compostos químicos que contêm macronutrientes: Nitrogênio (N), Fósforo (P) e Potássio (K); e micronutrientes: Cálcio (Ca), Enxofre(S), Ferro (Fe), Zinco (Zn), Cobre (Cu), Cloro (Cl), Manganês (Mn), Molibdênio (Mo), Boro (B), Cobalto (Co). Porém, entre esses nutrientes o que exerce maior influência no crescimento e desenvolvimento das plantas, sob diferentes condições ambientais, é o nitrogênio (Cao e Tibbitts, 1993; Hamid et al., 2013; Papangkorn et al., 2008).

O nitrogênio presente no solo pode ser classificado de modo geral como orgânico e inorgânico. As formas orgânicas podem estar imobilizadas na biomassa microbiana, nos resíduos vegetais e animais ou fixado nas argilas e também como aminoácidos ou proteínas, aminoácidos livres, amino açúcares e outros complexos. Já o nitrogênio inorgânico presente no solo, apresenta-se na forma de amônia (NH_3), íon amônio (NH_4^+), nitrito (NO_2^-), nitrato (NO_3^-), óxido nitroso (N_2O), óxido nítrico (NO) e nitrogênio elementar (N_2). A última forma é inerte, exceto quando utilizadas por microrganismos fixadores de nitrogênio. Sob o ponto de vista de fertilidade do solo, NH_4^+ , NO_2^- e NO_3^- são as formas mais importantes, as quais surgem da decomposição aeróbica da matéria orgânica ou da adição no solo de vários fertilizantes comerciais. Já as formas gasosas N_2O e NO são tóxicos ao meio ambiente. (Tisdale et al., 1985).

Entre os fertilizantes que fornecem como nutriente o nitrogênio, o mais utilizado é a ureia (46% de nitrogênio) (Figura 1), por ter facilidade de aplicação (em forma granular seca ou como uma solução aquosa), baixas propriedades de corrosão, facilidade de mistura com outros nutrientes e custo de produção relativamente baixo (Ni et al., 2011). Todavia, a ureia possui baixa eficiência, pois só

disponibiliza em média 30% do que as culturas necessitam. Este problema não só limita o rendimento das plantações, como também causa sérios problemas ao meio ambiente (Guo et al., 2016; Li et al., 2016).

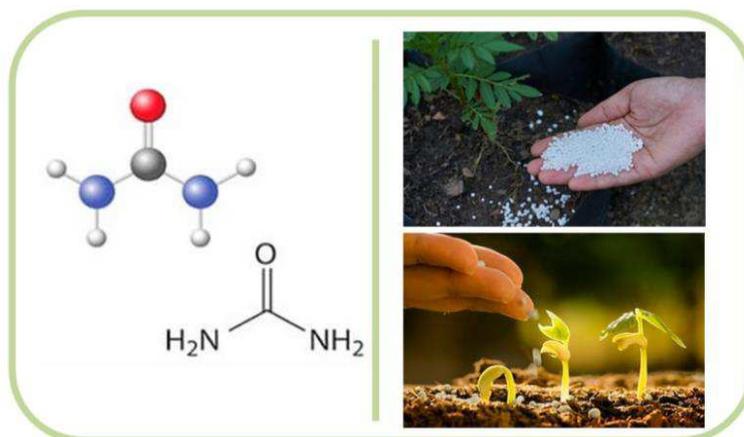


Figura 1 – Estrutura química da ureia, ureia comercial e aplicação superficial.

As formas disponíveis de nitrogênio são obtidas após a decomposição da ureia no solo, através das suas transformações biológicas e químicas, onde é produzida uma série de compostos essenciais a nutrição das plantas, como também produzem substâncias nocivas ao meio ambiente, essas reações ocorrem como descrita na Figura 2.

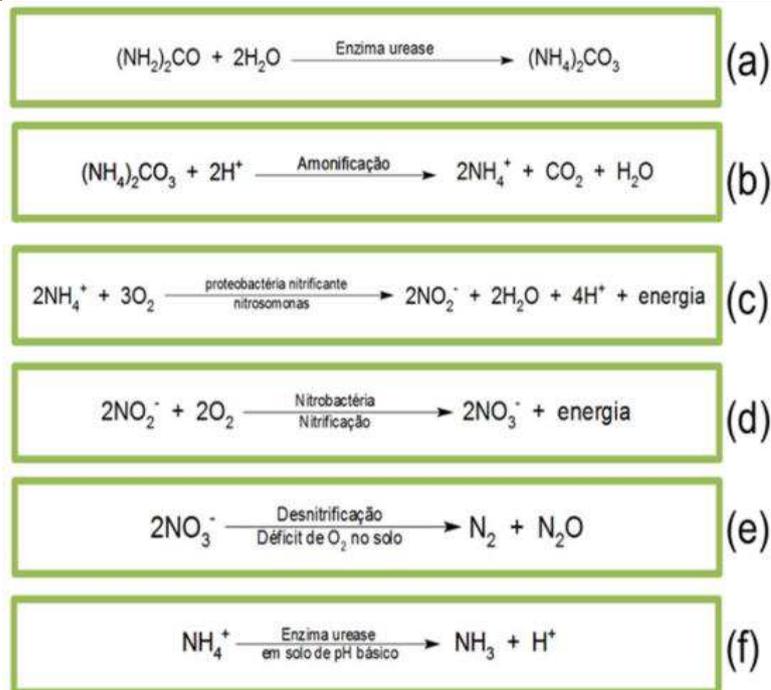
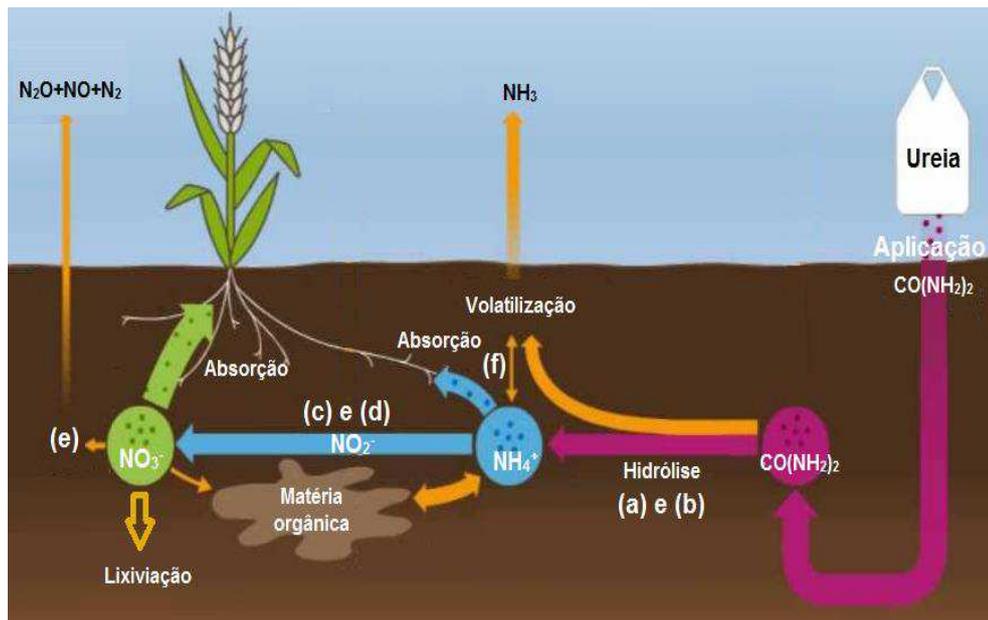


Figura 2 – Ciclo da ureia no solo.

As reações mostram que as perdas ocorrem primeiramente devido à reação de hidrólise da ureia no solo ser promovidas pela ação da enzima uréase (reação (a)), que convertem a forma amídica para a amoniacal. Durante a reação (b), ocorre à formação de quantidades expressivas de íons amônio (NH_4^+), nessa transformação, vale ressaltar, que no Brasil a maioria dos solos apresenta reação ácida e, por isso, as perdas por volatilização são pouco relevantes. O íon amônio produzido na reação (b) sofre oxidação nas reações (c) e (d) e é convertida em

nitrato (NO_3^-). Essa forma possui caráter aniônico e é pouco adsorvida no solo, sendo assim facilmente lixiviada para partes inacessíveis ao sistema radicular das plantas. A perda de NO_3^- é considerada a principal causa da perda de N disponível para as plantas (Errebhi et al., 1998). Nas reações (e) e (f) o nitrogênio é perdido através de emissões de gases perigosos, principalmente, o óxido nitroso que contribui vultuosamente ao aumento do efeito estufa. Dentre todas essas reações químicas os produtos das reações (b) e (d) (NH_4^+ e NO_3^- , respectivamente) são as formas químicas mais assimiladas pelas plantas (Azeem et al., 2014).

A perda volumosa provocada pela degradação da ureia faz com que os agricultores usem indiscriminadamente quantidades cada vez maiores desse fertilizante, para obter aumento na produção de alimentos, contribuindo assim para uma poluição ambiental severa, provocando contaminação da água circundante, eutrofização de ecossistemas marinhos costeiros, desenvolvimento de smog fotoquímico com o aumento da concentração de gases tóxicos de óxidos de nitrogênio, como o óxido nitroso, $\text{N}_2\text{O}_{(g)}$, e o óxido nítrico, $\text{NO}_{(g)}$ (Vitousek et al., 2009).

Aumentar a eficiência do uso de ureia não é fácil, pois as plantas absorvem o nitrogênio geralmente como nitrato ou íons amônio, como vimos, anteriormente, apenas certa proporção do nitrogênio pode ser absorvida e usada pelas plantas em crescimento. Melhorar a eficiência do uso de nutriente, usando a ureia, é fazer com que dentro de um período de tempo determinado as quantidades de nutrientes no solo possam ser suficientes às plantas de acordo com as suas necessidades pontuais (Dobermann, 2005). Alguns cientistas consideram que um fertilizante ideal deve ter, no mínimo, as seguintes características: uma única aplicação deve fornecer nutrientes suficientes durante toda a estação de crescimento, atendendo assim as necessidades nutritivas das plantas e os efeitos prejudiciais de sua aplicação devem ser mínimos no solo, na água e no ambiente atmosférico, prezando a segurança ambiental (Bröckel e Hahn, 2004; Shoji e Gandeza, 1992).

2.2 Fertilizantes de Liberação controlada (FLC)

Pesquisas sobre materiais que sirvam como revestimentos que possam ser aplicados sobre superfícies sólidas, como as dos fertilizantes, pesticidas e

herbicidas, controlando, assim, a liberação de um ou mais princípios ativos com o intuito de reduzir as quantidades aplicadas no solo, promovendo com isso, diminuição dos efeitos indesejáveis do excesso na aplicação, tornando a prática agrícola mais sustentável ambientalmente e economicamente (Bortoletto-Santos e Ribeiro, 2014). Novas tecnologias vêm demonstrando que estes fertilizantes revestidos (ou encapsulados) são capazes de melhorar a disponibilidade de nutrientes nos plantios. Em geral, muitas pesquisas observaram a efetividade e a aplicabilidade desses revestimentos em fertilizantes nitrogenados revelando que há redução expressiva nas perdas de N (Pereira et al., 2012; Sangoi et al., 2003; Tan et al., 2015). Esses fertilizantes revestidos são reconhecidos como fertilizantes de liberação controlada ou lenta (FLC).

Os FLCs se comparado com os fertilizantes convencionais (ureia, sulfato de amônio, nitrato de amônio) diminui as perdas dos nutrientes aumentando sua disponibilidade na área de cultivo (Shoji e Kanno, 1994; Shaviv, 2001). Sua liberação de nutrientes temporais, lineares ou sigmoidais, sincroniza-se vantajosamente dentro de certos limites com as necessidades nutricionais da planta. A frequência de aplicações de fertilizantes nas plantações também diminui, em alguns casos, apenas uma única aplicação é necessária para toda temporada de crescimento das plantas (Figura 3). Isso resulta em maior conveniência no uso de fertilizantes e em economia significativa de mão-de-obra, tempo e energia (Koshino, 1993; Shoji et al., 2001; Zhang, 2007).

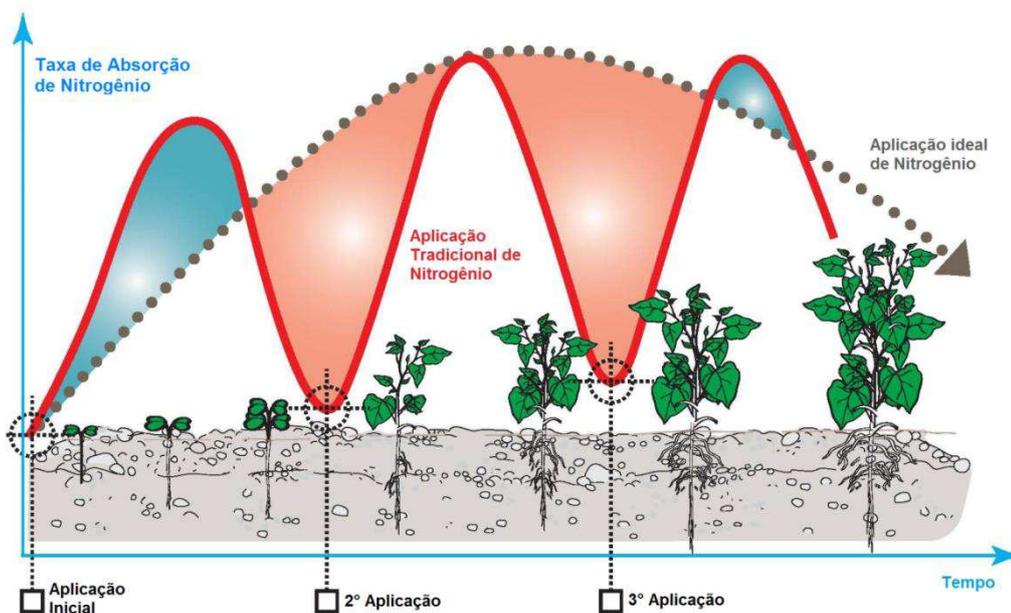


Figura 3 – Quantidade de nitrogênio absorvido pela planta, no método tradicional (vermelho) e ideal (cinza).

A aplicação de FLC reduz o efeito tóxico particularmente nas plantas, porque, em geral, os fertilizantes comerciais são aplicadas em altas concentrações. Essas doses elevadas causam estresse osmótico e danos específicos às plantas em diferentes estágios de crescimento. Os FLCs também inibem: a perda de nutrientes (por lixiviação e volatilização), emissões perigosas de gases e problemas de saúde aos profissionais da área, principalmente os agricultores. Além disso, melhoram a qualidade e as propriedades do solo, aumentando as taxas de germinação (Chu et al., 2004; Shaviv, 2005). O tempo prolongado de disponibilidade dos nutrientes nos FLCs pode ocorrer por uma variedade de mecanismos. Estes incluem a solubilidade em água de revestimentos semipermeáveis, oclusão, materiais hidrofóbicos ou outras formas químicas, por hidrólise lenta de compostos de baixo peso molecular solúveis em água, entre outros meios (Trenkel, 2010).

2.3 Processo de revestimento (encapsulamento)

O encapsulamento é uma técnica que permite o isolamento do núcleo (composto ativo) com o meio externo, de modo a obter um perfil de liberação desejado (Gouin, 2004). Deste modo é possível que a liberação do núcleo ocorra no local e no momento pretendido, na quantidade ideal e no período de tempo

adequado. Nestes sistemas, o núcleo pode ser partículas sólidas, líquidas, bem como dispersões de partículas sólidas em líquidos (Liu *et al.* 2008).

A escolha do material que revestirá (ou encapsulará) o núcleo, deve basear-se em alguns critérios, norteados nas características físicas e químicas do composto ativo a encapsular (como por exemplo: porosidade, solubilidade, etc.), do tipo de aplicação pretendido (como por exemplo: fármacos, fertilizantes, aditivos alimentares, agroquímicos, fragrâncias, etc.) e no método de encapsulação selecionado.

De acordo com Santos *et al.* (2000) existem algumas características importantes para que o revestimento possa ser considerado ideal, como:

- ter baixa viscosidade em concentrações elevadas;
- ser fácil de manusear durante o processo de encapsulação;
- apresentar baixa higroscopicidade para impedir a aglomeração e ajudar a sua manipulação;
- ter uma boa capacidade de incorporar o material para impedir a perda deste, protegendo o material encapsulado de circunstâncias adversas, como o oxigênio, luz e pH;
- não deve ser reativo ao composto que se pretende revestir;
- possuir desejadas propriedades de liberação do material a encapsular;
- ser solúvel nos solventes utilizados;
- ser econômico.

O processo de encapsulação utiliza um número vasto de materiais para revestimento. Estes insumos podem apresentar diferentes origens desde natural, semi-sintético ou sintético. As matérias-primas mais comuns na indústria e nas pesquisas científicas são: enxofre; polímeros (como por exemplo, polímeros formadores de gel, poliolefina, poliésteres, resinas do tipo poliuretano, etc.); sais de ácidos graxos (por exemplo, estearato de cálcio); látex, borracha; cerídeos; fosfatos de cálcio e magnésio, óxido de magnésio, fosfato de amônio e magnésio, fosfato de magnésio e potássio, rocha fosfática, atapulgita (Trenkel, 2010).

Desta forma, para além dos aspectos mencionados, o revestimento deve ter a capacidade de formar uma película com o material do núcleo. Essa capacidade exige compatibilidade química e/ou física, para assim, oferecer as propriedades

desejadas, tais como resistência, impermeabilidade e estabilidade no decorrer e após a sua produção.

Os materiais encapsulados podem ser produzidos com tamanhos variados, podendo ser micro ou macrocápsulas, bem como possuir sistemas de invólucro com formatos diferentes, que exploram a difusão da substância ativa através de uma película, que geralmente não tem porosidade, e funciona como material de barreira que possa controlar a taxa de migração do insumo. O diâmetro destes materiais revestidos pode variar entre menos de 1,0 μ m a vários milímetros, onde os diâmetros maiores que 2 mm, são denominados como macrocápsulas.

O composto ativo pode localizar-se no interior do núcleo das macrocápsulas, sob a forma dissolvida, suspensa ou emulsionada, ou, inclusivamente, encontrar-se adsorvida à superfície do agente encapsulante (Figura 4).

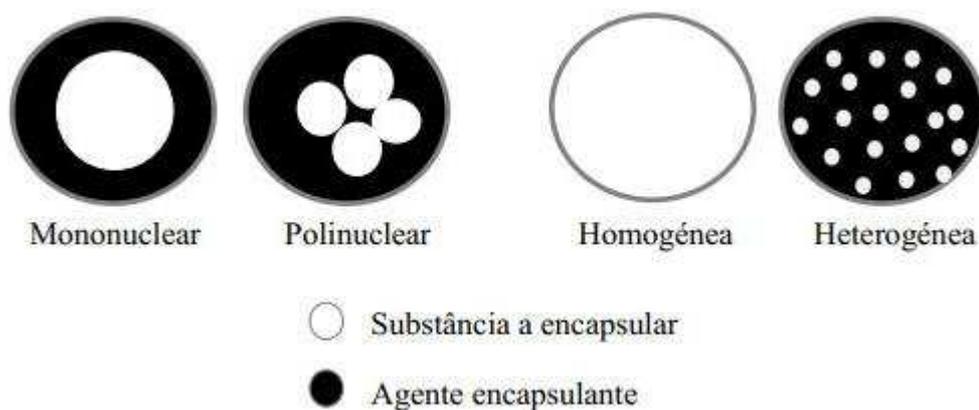


Figura 4 – Diferentes formas de encapsulação

Baseado nesses preceitos, o material para o revestimento foi selecionado tendo em vista sua afinidade com a ureia; sua capacidade impermeabilizante em água; sua capacidade de impedir a fuga imediata de ureia da superfície do revestimento; sua capacidade de liberar a ureia de uma maneira que atenda aos requisitos metabólicos da cultura durante um período de tempo especificado; como também ser um material biodegradável.

2.3.1 Cera de carnaúba

A cera de carnaúba é um produto natural extraído da carnaubeira (*Copernifera Cerifera*) (Figura 5), espécie natural do nordeste brasileiro, com ocorrência predominantemente no Piauí, Ceará, Maranhão e Rio Grande do Norte. O Brasil é o único país do mundo que produz e exporta cera de carnaúba (Santos, 1979).



Figura 5 - Carnaubeira (*Copernifera Cerifera*)
(Fonte: http://npianco.blogspot.com/2012_09_03_archive.html)

A carnaubeira, conhecida como árvore da vida, é uma árvore de estipe reto e cilíndrico atingindo de 10 a 15 m de altura e pertencente à família *Arecaceae*. É uma planta nativa que se desenvolve em grandes vales, aluviões e tabuleiros. Existem 13 espécies do gênero *Copernícia* encontradas na América Latina, no entanto apenas a variedade encontrada no Brasil, principalmente no Nordeste, produz o pó cerífero. Existem outras *Copernícias* na América do Sul – *Copernicia tectorum* na Venezuela e *Copernicia alba* na Bolívia e Paraguai, no entanto, apenas a *Copernicia cerifera* produz cera em suas folhas que serve como uma película protetora existente em suas superfícies protegendo a planta da transpiração excessiva que ocorre em ambientes com longos períodos de estiagem e com baixa umidade relativa. A safra

da Carnaubeira no Ceará se estende de agosto a dezembro, emprega mais de 100 mil pessoas no período mais seco do ano. Além disso, a carnaúba é fonte de:

- alimento, através do seu fruto que é comestível no qual se pode extrair óleo, palmito do seu caule, além da utilização de suas raízes como fitoterápico;
- madeira, através da utilização de seus troncos na construção de casas, postes, cata-ventos, e pontes;
- fibras, para a produção de cobertas, cordas, redes, chapéus, cestos e outros artesanatos;
- na indústria farmacêutica e cosmética;
- na produção de emulsões para proteção de frutas e flores;
- no setor de polimento em móveis, pisos, carros e outros (SINDICARNAÚBA, 2018).

O termo cera, “wax” em inglês, é derivado do termo anglo-saxão “weax”, que foi usado para descrever o material proveniente dos favos de mel. Por similaridade, qualquer material de aspecto semelhante encontrado em plantas, também era chamado de cera. O termo tem um significado mais amplo, englobando várias substâncias sólidas ou líquidas encontradas na natureza, incluindo os componentes isolados destes produtos, cuja aparência ou propriedades se assemelham à cera de abelha, independente de sua origem ou método de obtenção. Diversos compostos sintéticos, que não são ceras sob o ponto de vista de composição química, mas possuem características físicas semelhantes, também estão incluídos, devido à sua aplicação técnica como substitutos das ceras (Warth, 1947).

As ceras, em geral, têm melhores propriedades de barreira contra umidade, se comparado com os lipídeos de cadeia molecular menor, isto se dá, devido à formação de microestruturas densas semelhantes a plaquetas, durante a cristalização, que limita a difusão de água. Quimicamente as ceras constituem uma ampla gama de diferentes classes químicas, incluindo predominantemente as ceras propriamente ditas (ésteres de álcoois graxos com ácidos graxos) e outros constituintes lipídicos tais como os esteróis livres e esterificados, triacilgliceróis, álcoois e ácidos graxos livres, cetonas, aldeídos e hidrocarbonetos. Numa definição estrita, uma cera é o éster de um ácido graxo de cadeia longa com um álcool graxo de cadeia longa (Li e Parish, 1998). A composição química, bem como o

comprimento, o grau de insaturação e de ramificação dos constituintes da cadeia alifática, variam com a fonte ou procedência das ceras (Christie, 2003).

As ceras superficiais de plantas são sintetizadas nas camadas mais externas do tecido vegetal de folhas, bainhas foliares, caules e frutos, por células especializadas, e geralmente apresentam composição muito diferente dos outros lipídios encontrados em tecidos internos e organelas celulares da mesma planta.

A cera de Carnaúba é resultado de uma condição genética da planta, um mecanismo natural de defesa contra agentes externos, principalmente a incidência de elevadas temperaturas, que evita a perda excessiva de água e mantém o equilíbrio desse líquido no interior da planta (Carvalho e Gomes, 2008). Esse mecanismo de proteção é um exsudato (pó com alto teor de proteínas séricas) localizado nas folhas que depois de extraída torna-se matéria-prima básica para produção da cera. Na produção, as folhas de carnaubeiras são cortadas, deixadas para secar e batidas à mão ou à máquina e o pó que elas contêm é retirado. Esse pó é limpo e dissolvido em solvente alifático adequado. Processos como destilação, filtração e branqueamento químico com peróxido de hidrogênio (refino) completam o ciclo de produção da cera de carnaúba (Figura 6) (Magalha *et al.*, 2013).

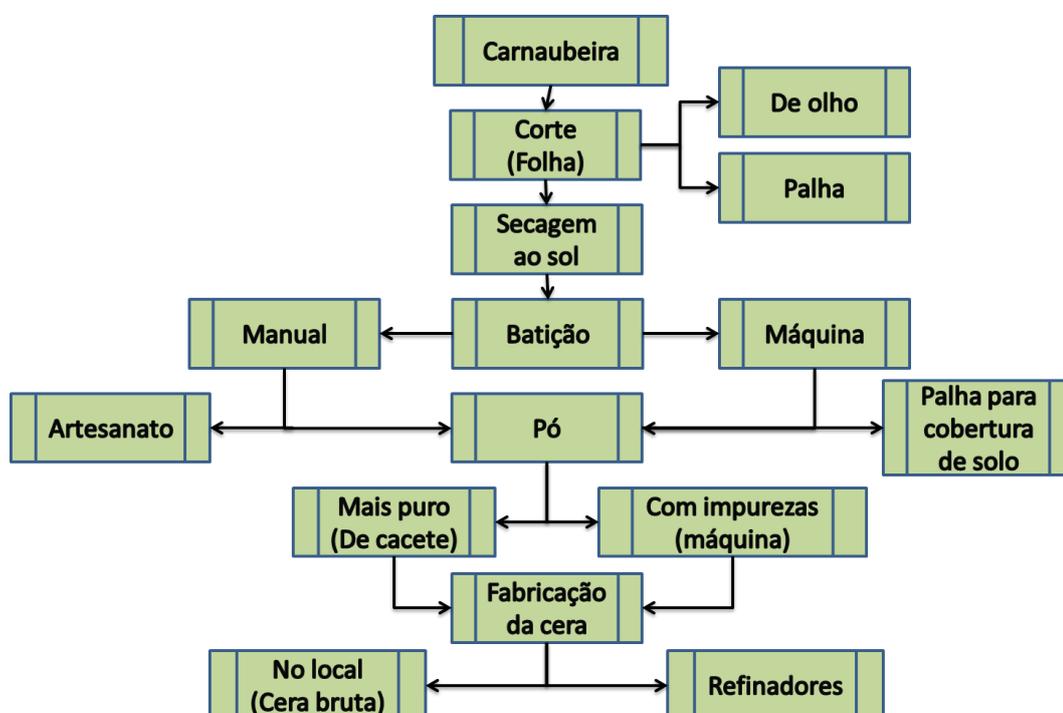


Figura 6 – Fluxograma da fabricação de cera de carnaúba (adaptado de Magalha *et al.*, 2013.)

A cera de carnaúba possui uma estrutura lipídica complexa, tendo como principais componentes o éster de melissil ceronato (38-40%); diésteres p-hidroxicinâmico alifático (20-23%); ésteres Z-hidroxi-alifático (12-14%); álcoois mono-hídricos (10-12%); diésteres p-metoxicinamato alifático (5-7%) e demais combinações de hidrocarbonetos (5-7%), segundo análises realizadas por Vandenburg e Wilder (1970). O teor de ésteres, que são os principais constituintes desta cera, pode chegar a 85%, sendo ácidos de graxos de cadeias longas ligadas a álcoois de cadeia longa (Figura 7). Apresenta ponto de fusão entre 81°C e 86°C, e por isto, é a cera natural com maior dureza e ponto de fusão, no entanto, proporciona baixa viscosidade quando fundida. Possui classificação GRAS (Generally Recognized As Safe) certificada pelo FDA (U.S Food and Drug Administration), que assegura o seu uso em produtos alimentícios e cosméticos (Tamjidi et al., 2013; Milanovic et al., 2010).

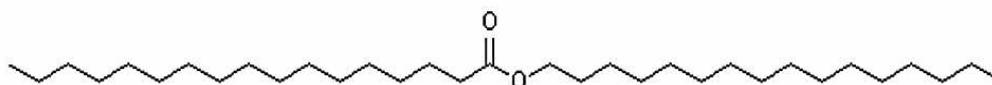


Figura 7 – Estrutura química do éster de melissil ceronato

A Instrução Normativa 35/2004 (01 de dezembro de 2004) é o regulamento que tem por objetivo definir as características de identidade e de qualidade para fins de classificação da cera de carnaúba. Esta norma surgiu devido à necessidade de instituir um padrão oficial a classificação da cera de carnaúba, para facilitar e agilizar sua comercialização mediante a uniformização de critérios. A cera de carnaúba é diferenciada em dois grupos: Cera Bruta (classificada em três tipos) e Cera Refinada (classificada em cinco tipos), definidos em função dos parâmetros constantes das Tabelas 1 e 2.

Tabela 1 – Cera Bruta

Tipos	Coloração	Umidade e Materiais Voláteis (% máx.)	Impurezas insolúveis (% máx.)	Origem
Olho	Amarela	4	2	Pó de olho
Gorda	Marrom escura à preta	1	2	Pó de palha
Arenosa	Cinza	6	2	Pó de palha

Tabela 2 – Cera Refinada

Tipos	Cor	Processo de Refinação	Umidade e materiais voláteis (%máx.)	Impurezas insolúveis (% máx.)	Cinzas (% máx.)	Índice de acidez	Ponto de fusão (°C)	Índice de saponificação (mg KOH/g)	
								Min.	Máx.
Prima 1 ou Filtrada Amarela	Amarela clara	Filtragem	0,5	0,1	0,2	8,0	83,0	78,0	85,0
Média 2 ou Filtrada Extra Gorda	Laranja clara	Filtragem	0,5	0,1	0,3	10,5	82,5	80,0	90,0
Clara 3 ou Filtrada Gorda	Laranja escura	Filtragem	0,5	0,1	0,3	10,5	82,5	80,0	90,0
Bruma 4 ou Filtrada Cinza	Marrom escura	Filtragem	0,5	0,1	0,3	10,5	82,5	80,0	90,0
Negra 5 ou Centrifugada Cinza	Preta	Centrifugação	0,5	1,0	1,0	10,5	82,5	80,0	90,0

A indústria brasileira não possui o domínio sobre a tecnologia de transformação da cera de carnaúba, apesar das inúmeras utilidades deste material. A quase totalidade da cera produzida no país (estima-se em mais de 95%) é exportada na sua forma bruta. O domínio tecnológico brasileiro ocorre somente sobre produtos de limpeza e de polimento para assoalhos e automóveis, destinados ao mercado interno e, mais recentemente, sobre a emulsão para conservação de frutas, ainda em teste. A cera de carnaúba é utilizada no mundo inteiro por diversos segmentos industriais como, por exemplo, na produção de ceras para polimento (pisos, sapatos e automóveis); na indústria de embalagens; na produção de tintas; na indústria cosmética (batom, rímel e creme de barbear), produtos de tratamento de cabelo e pele; alimentícia; farmacêutica em revestimentos de cápsulas, cera dental; produtos de limpeza; filmes plásticos, adesivos e fotográficos. É usada na confecção de vernizes, esmaltes, lubrificantes, fósforo, isolantes, como também na composição de revestimentos, laqueadores e impermeabilizantes. Na papelaria, é componente para fabricação de papel-carbono, lápis de cera, cola e grafite. As características físico-químicas da cera de carnaúba respondem pelo seu largo emprego em eletrônica (chips e transistores) e no setor de informática, tanto na área de reprodução das informações como na produção de hardwares, tonners de impressoras e código de barra.

A cera de carnaúba pode ser extensivamente utilizada para formação de revestimentos convencionais. Diferentes formulações, concentrações e aditivos, podem ser estudados, otimizando a viscosidade da matriz e favorecendo suas propriedades mecânicas, térmicas e de barreira, além de prover caráter antimicrobiano e antifúngico a esses revestimentos (Miranda, 2015).

2.3.2 Bentonita

A composição da argila depende muito da sua gênese, ou seja, do tipo de rocha que sofreu intemperismo primário ou secundário e propiciou sua formação, variando, assim, de um local para o outro (Carneiro et al., 2003; Coelho et al., 2007; Santos, 1992).

As argilas são constituídas de argilominerais (massa plástica) e de materiais acessórios (feldspatos, quartzos, carbonatos, etc.). Os argilominerais são definidos

como substâncias minerais com características mineralógicas e propriedades tecnológicas definidas, ocorrentes como partículas de dimensões diminuídas e que quimicamente correspondem a silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio (Bergaya e Lagaly, 2006).

As estruturas dos argilominerais são organizadas em folhas de tetraedros de silício e oxigênio ligados a folhas de octaedros de alumínio ou magnésio, e hidroxila e oxigênio. Os tetraedros de silício são constituídos de átomos de oxigênio localizados nos vértices e um átomo de silício no centro. Para formar as folhas tetraédricas, os tetraedros adjacentes são ligados pelos três átomos de oxigênio basais. Os octaedros são formados por seis grupos hidroxílicos (-OH) nos vértices e um átomo de alumínio e magnésio (e por vezes o ferro) no centro. Os octaedros se ligam adjacientemente com os grupos hidroxílicos das regiões basais dos octaedros, formando as folhas octaédricas. As folhas tetraédricas e octaédricas podem se combinar umas com as outras de diferentes formas, dando origem às camadas. As camadas se diferem pela quantidade de folhas tetraédricas e octaédricas em sua estrutura, tendo camadas formadas por uma folha tetraédrica ligada a uma folha octaédrica, argilominerais 1:1, os argilominerais cauliníticos são os que apresentam essa organização molecular; e duas folhas tetraédricas ligadas a uma folha octaédrica, argilominerais 2:1, cujos mais conhecidos são os esmectíticos. Os argilominerais esmectíticos, caracterizam-se por apresentarem, dentro de sua estrutura cristalográfica, o alumínio substituído parcial ou totalmente por Mg^{2+} ou Fe^{3+} , principalmente. Essas camadas ficam arranjadas umas sobre as outras no argilomineral a uma distância característica entre o plano de uma camada e o plano correspondente da outra camada (distância interlamelar), caracterizando os vários tipos de argilominerais (Schoonheydt e Johnston, 2006).

As argilas que contêm esses argilominerais esmectíticos são conhecidas comercialmente como bentonitas. Essa denominação foi atribuída graças à localização do primeiro depósito comercial em Fort Benton, estado de Wyoming, Estados Unidos, sendo o termo bentonita citado pela primeira vez na literatura pelo geólogo Knight em 1897, referindo-se a uma argila de consistência plástica e coloidal (Santos, 1992).

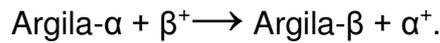
As superfícies dos argilominerais são caracterizados pela presença de sítios ativos, estes pontos podem ser descritos com base na sua localização (aresta vs

superfície), arranjo geométrico dos átomos na superfície, composição química e acessibilidade (Santos, 1992).

Os sítios ativos nos argilominerais esmectíticos são formados devido a dois fenômenos: as substituições isomórficas e as interações nas arestas (comportamento de protonação nas arestas, também conhecido por ligações “quebradas” nas arestas). A substituição isomórfica ocorre da seguinte forma: átomos de Si^{4+} são substituídos por átomos de Al^{3+} na folha tetraédrica e na folha octaédrica átomos de Al^{3+} são substituídos por Mg^{2+} (e ou Fe^{2+} ou Fe^{3+}), produzindo déficit de cargas positivas na superfície do argilomineral. Uma vez que esses átomos possuem tamanhos similares, essas substituições não causam elevada distorção na estrutura das folhas. Estas cargas superficiais são equilibradas por cátions adsorvidos, que geralmente são alcalinos e alcalinos terrosos, os quais se fixam eletrostaticamente sobre a superfície e entre as camadas das partículas do argilomineral (Brigatti et al.; 2006; Coelho et al., 2007; Lang, 1989).

As interações nas arestas são oriundas dos processos de protonação ou desprotonação, sendo muito dependentes do pH do meio. A protonação (ou desprotonação) faz com que as valências situadas nos átomos estejam parcialmente saturadas ou não, e tenham tendências a adsorver compostos orgânicos ou inorgânicos. Como consequência dessas cargas, boa parte das trocas iônicas e do comportamento coloidal dos argilominerais é decorrente do comportamento das arestas. As interações das esmectitas ocorrem nas arestas dificilmente superam as cargas superficiais, pois suas substituições isomórficas são bem mais acentuadas se comparadas com os argilominerais cauliníticos (Prasad et al., 1991).

Devido a esses fenômenos os argilominerais possuem diversas propriedades físico-químicas, dando-se nessa revisão ênfase a: capacidade de troca de cátions. A capacidade de troca iônica dos argilominerais é uma propriedade que influencia muito suas características físico-químicas e suas aplicações. O desequilíbrio das cargas resultantes das substituições isomórficas, da dissociação de grupos OH^- e das ligações “quebradas” nas arestas dos argilominerais atraem, especialmente, “cátions trocáveis” de diferentes cargas e tamanhos, que adsorvidos nos argilominerais modificam seu comportamento físico-químico, como capacidade de inchamento na presença de água, área superficial e desagregação das partículas (Figura 8). Os cátions são trocados por outros, de acordo com a seguinte reação:



A determinação dessa propriedade é um bom indicador do tipo de argilomineral presente e seu grau de cristalinidade. A capacidade de troca iônica é medida, geralmente, em miliequivalentes (meq) por cada 100g de argila seca (Barba, 1997). O seu valor será, em geral, maior quanto menor o tamanho das partículas do argilomineral e menor sua cristalinidade.

A capacidade de troca de cátions reflete o tipo de cátion presente. Por exemplo, o sódio possibilita uma maior troca de cátion que o cálcio e/ou o magnésio. Assim, ela também poderá indicar características da argila intimamente associadas ao tipo de cátion presente. Por exemplo, o espaçamento basal das argilas pode alcançar distâncias interplanares da ordem de 40 Å, quando o cátion trocável é o sódio (Na⁺); e quando o cátion é cálcio (Ca²⁺) essa distância é bem menor. Isso acontece, pois o Na⁺ apresenta um maior raio iônico solvatado, fazendo com que adsorva uma quantidade maior de moléculas de água, e se hidrate mais, aumentando assim o espaçamento basal se comparado com a intercalação do cátion cálcio (Ca²⁺) (Teixeira-Neto, 2009).

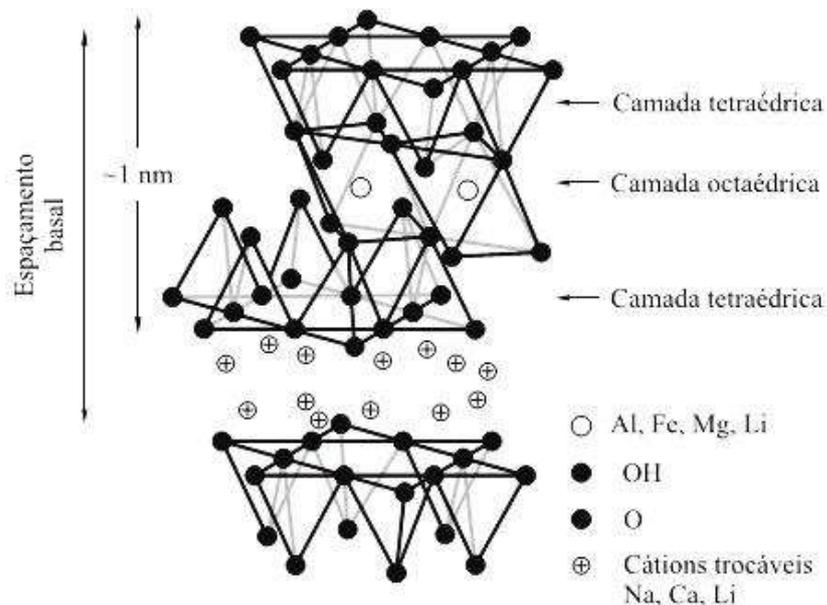


Figura 8 - Representação da organização das folhas tetraédricas e octaédricas e seu espaçamento basal. Fonte: adaptado de Paiva et al. (2006).

Com o intuito de se produzir argilas esmectíticas com diversas propriedades para os vários usos tecnológicos, modificações químicas são realizadas sobre a superfície dos argilominerais, permitindo o ajuste de suas propriedades físico-químicas, fazendo com que possam ser usados: como adsorventes de poluentes orgânicos no solo, água e ar; em tintas, cosméticos, verniz refratário; em fluidos tixotrópicos; em agroquímicos; etc. Dentre as várias modificações existentes a modificação sódica será utilizada.

2.3.2.1 Modificação sódica da bentonita

A modificação sódica consiste no melhoramento de algumas esmectitas que quando são colocadas em meio aquoso ou em ambientes úmidos, incham pouco, pois os cátions trocáveis não se hidratam suficientemente, como o sódio, não modificando ou pouco modificando o espaçamento basal. No Brasil, a grande maioria das esmectitas são policatiônicas, e o processo de substituição dos “cátions trocáveis”, torna-se fundamental para a sua comercialização (Coelho *et al.*, 2007).

Os cátions trocáveis (preferencialmente os intercamadas) são suscetíveis de serem trocados por outros cátions por uma reação química estequiométrica. Neste contexto, surgiu o processo de obtenção de argilas esmectíticas sódicas, proposta pela primeira vez por Hofmann e Endell (1936), que consiste na adição de Na_2CO_3 , em solução aquosa contendo a esmectita que sob agitação, faz com que os “cátions trocáveis” sejam substituídos pelo sódio. O mecanismo ocorre da seguinte maneira:

- os cátions de cálcio (Ca^{2+}) se ionizam com o carbonato (CO_3)²⁻, em solução aquosa, precipitando na forma de carbonato de cálcio;
- os cátions de sódio (Na^+) se ligam, por forças de Van Der Waals, nas intercamadas dos argilominerais.

Após o tratamento sódico, observam-se melhoras em suas propriedades físicas e químicas, como:

- maior capacidade de inchamento em água: com esta característica essa esmectita desenvolve maior viscosidade em suspensões;
- maior estado de desagregação: formando pequenas partículas de argila, melhorando assim, a propriedade coloidal;

- maior área específica superficial disponível: quando comparadas com bentonitas *in natura* policatiônicas.

2.3.2.2 Organofilização

A organofilização baseia-se na troca iônica entre os cátions trocáveis da argila e compostos orgânicos, aniônicos ou não. Dentre esses compostos tem-se com destaque os cátions orgânicos. O objetivo principal desse tratamento é alterar as propriedades das argilas de hidrofílicas para hidrofóbicas (Wibulwas, 2004). O processo de organofilização consiste na adição de compostos orgânicos, que na sua maioria são sais quaternários de amônio (com cadeia molecular contendo 12 ou mais átomos de carbono) em dispersões aquosas com esmectitas, que geralmente são sódicas. A preferência quanto ao uso de esmectitas sódicas nessas sínteses devem-se às pequenas dimensões dos cristais e à elevada capacidade de troca de cátions desses argilominerais. Com isso, a substituição dos cátions Na^+ das argilas esmectitas sódicas pelos cátions orgânicos do sal, é muito rápida e as trocas são quase 100% completadas, obtendo-se complexos argila-compostos orgânicos, denominados argilas organofílicas. Após a troca catiônica, as argilas apresentam as propriedades de dispersar e expandir em meios orgânicos e têm um caráter hidrofóbico bastante elevado, que dependerá do grau de substituição catiônica (Menezes et al., 2008).

Deve-se salientar que em algumas aplicações as argilas organofilizadas podem não apresentar as propriedades desejadas em virtude de alguns fatores, como a escolha inadequada do sal orgânico, que necessita ser compatível com o meio dispersor; a inadequada troca do Na^+ pelos cátions orgânicos; e a presença de grande quantidade de elementos contaminantes na argila. Os contaminantes não só dificultam a troca estequiométrica do sal pelo íon Na^+ , como também influenciam maleficamente outras propriedades da argila inviabilizando determinadas aplicações comerciais (Menezes et al., 2008).

Existem vários estudos voltados ao uso de argilas, de diferentes formações geológicas, como agentes retardadores cinéticos em fertilizantes de liberação controlada. Suas propriedades físico-químicas e a sua abundância, fazem dele um material de destaque e de importância tecnológica científica recente, haja vista o

grande número de artigos publicados na área_(Gillman, 2011; Golbashy et al., 2017; Makó et al., 2009; Ni et al., 2011; Pereira et al., 2012; Wanyika, 2014). Apesar de vários estudos sobre o tema observou-se que o tempo de liberação está abaixo do que é defendido por outros autores que trazem uma proposta onde são considerados FLC aqueles que conseguem num prazo de 28 dias, liberar cerca de 75% do fertilizante.

2.4 Mecanismos cinéticos de dissolução/liberação dos FLC

A cinética de liberação dos FLC pode depender de diversos mecanismos físico-químicos, como: dissolução; relaxamento da matriz; difusão através da matriz; erosão da matriz; dessorção superficial (Polakovič *et al.*, 1999; Schaffazick *et al.*, 2003; Lopes et al., 2005). Logo, para melhor entendermos como ocorre a liberação a partir dos grânulos de FLC, aplica-se modelos cinéticos. Apesar dos modelos serem primordialmente voltados à dissolução de fármacos (drogas, remédios) muitos pesquisadores também os adotam no estudo da dissolução dos fertilizantes em meio aquoso (Jamnongkan e Kaewpirom, 2010; Korsmeyer *et al.*, 1983; Ureña-Amate *et al.*, 2011). Dentre os vários modelos utilizados para determinar a cinética de liberação do FLC serão incorporados ao estudo os seguintes modelos:

- Modelo de Korsmeyer-Peppas

Korsmeyer et al. (1983) desenvolveram um modelo cinético semi-empírico que relaciona exponencialmente a liberação com o tempo. É utilizado para descrever a liberação do soluto quando o mecanismo que prevalece é uma combinação da difusão Fickiana e da não Fickiana. Neste modelo, a relação entre a velocidade de liberação e o tempo, como na apresentada na Eq. 1, é igual a:

$$Q = K_{kp} \cdot t^n + b \quad (1)$$

onde Q é a fração liberada no tempo t; K_{kp} é a constante cinética de Korsmeyer-Peppas, a qual incorpora características estruturais e geométricas do material; b refere-se à quantidade de nutriente liberado abruptamente no início do processo; n é

o expoente de liberação que, de acordo com o valor numérico que assume, caracteriza o mecanismo de liberação da substância encapsulada.

- Modelo cinético de ordem zero

Este modelo aplica-se a materiais que não desagreguem e que liberam os compostos lentamente, desde que não se atinjam condições de equilíbrio (Eq. 2). O mecanismo de liberação neste modelo é por relaxamento da matriz (Costa e Lobo, 2001).

$$Q = K_0 \cdot t + b \quad (2)$$

Onde: Q é a fração de nutriente liberada num tempo t. K_0 é a constante cinética. Desta maneira, um gráfico da fração de composto dissolvido em função do tempo será linear.

- Modelo de Higuchi

Esse modelo descreve a liberação do nutriente como um processo de difusão baseado na lei de Fick, descrevendo a velocidade de liberação controlada do FLC a partir de um sistema matricial (Eq.3) (Siepmann e Peppas, 2011).

$$Q = K_h \cdot t^{0,5} + b \quad (3)$$

na qual Q é a fração liberada no tempo t, e b é a fração liberada imediatamente (tempo zero), K_h corresponde à constante de liberação de Higuchi, que reflete as características do desenho da formulação.

- Modelo de Peppas-Sahlin

O modelo proposto por Peppas e Sahlin (1989) é aplicado em sistemas que possuem mecanismo anômalo, afim de determinar qual mecanismo, difusão ou relaxamento, é predominante no processo de liberação, isso se dá pelo valores das

constantes cinéticas, sendo K_d a constante cinética da parte difusiva e K_r a constante cinética para o mecanismo de liberação por relaxamento, conforme Eq. 4:

$$Q = K_d \cdot t^{0,5} + K_r \cdot t + b \quad (4)$$

2.5 Produção de FLC: uma revisão

Trabalhos pioneiros sobre o revestimento de ureia foi realizado por Blouin et al. (1967) para a “Tennessee Valley Authority”, Estados Unidos. Os seus experimentos teve como objetivo encapsular ureia granular e conferir características de liberação controlada, usando enxofre fundido. Blouin forneceu uma plataforma que estabelecia um processo de produção em que os grânulos de ureia eram impregnados por um subproduto de petróleo (por exemplo, petrolato, óleos pesados, ceras etc.) para atuar como um vedante impermeável e sub-revestimento, seguido de aplicação de vácuo, para fazer com que o material vedante penetrasse nos grânulos, a partir daí, era revestido com aplicação de spray de enxofre fundido e por fim eram mergulhados em compartimentos com polímeros (por exemplo, polietileno ou polivinila).

Em 1968, Rindt e colaboradores relataram que a adição de polímeros, realizadas por Blouin, reduziu moderadamente a permeabilidade à água do revestimento de enxofre e que o período de solidificação do enxofre foi prolongado, enquanto que a sua aderência foi reduzida pelos polímeros. As adições de cerca de 1% de caulim e de vermiculita foi utilizada para diminuir a pegajosidade da cera (“enxofre fundido resfriado”), este material argiloso foi polvilhado sobre os grânulos revestidos. Testes de dissolução de 24h (vinte quatro horas) e de menor tempo revelaram taxas de dissolução de 42 a 3,5% e de 1,1 a 0,8 %, respectivamente.

Grynypas et al. (1984) estudaram a adsorção de ureia com diversas argilas, verificaram que uma bentonita cálcica interagindo com uma solução com concentração de 12 g/l de ureia adsorveu 0,49 mg de ureia por gramas de argila.

Fujita et al. (1989) revestiram ureia com poliolefina, e com uma única aplicação basal (no tronco das plantas) e no em torno das plantações de arroz, observaram que a liberação do fertilizante ocorreu de forma “sigmoidal” (gráfico em

“S”), durante todo o tempo da cultura. Demonstrando assim, que o agente encapsulante, foi eficiente na disponibilização de nitrogênio para o plantio de arroz.

Detrick (1997) revestiu ureia com enxofre e com polímero, sendo o primeiro como revestimento interno e o segundo como revestimento externo. Esta inovação permitiu que os monômeros poliméricos pulverizados reagissem na superfície dos grânulos, já, revestidos com enxofre, para formar uma película polimérica. O revestimento de polímero secundário mostrou-se mais resistente à aderência e degradação mecânica, causada por impactos, abrasão, manuseio, transporte, armazenamento, etc. Também apresentou boas características de liberação controlada quando comparado à ureia revestida apenas com enxofre. A taxa de dissolução de sete dias foi de 38%.

Park et al. (2004) intercalaram a ureia sob a forma de complexos de ureia-magnésio. Os pesquisadores observaram que usando o complexo, no interior do espaço intercamada da montmorilonita, esta se estabilizou mais efetivamente se comparado com a ureia pura. Eles verificaram que a degradação da ureia em solos foi significativamente lenta quando aplicou o complexo intercalado em MMT. Eles concluíram que é viável a estabilização de ureia no espaço intercamada, pois levou a uma melhora considerável a eficiência do nitrogênio em solo.

Já Huang et al. (2006) obtiveram Nanocompósitos biodegradáveis que foram fabricadas com sucesso a partir de amido de milho (TPCS) e montmorilonita (MMT) ativada por intercalação à quente. As montmorilonitas ativadas foram obtidas usando ácido cítrico como o solvente ativado e o composto (TPCS) com ureia e amido termoplástico, as propriedades mecânicas desses nanocompósitos foram muito boas. Foi revelado que o nanocompósito foi intercalado nas camadas de MMT, e as camadas de MMT foram completamente esfoliadas.

Liu e colaboradores (2008) produziu uma ureia revestida com enxofre modificada com dicitlopentadieno (DCPD) num leito fluidizado. O enxofre modificado por DCPD foi obtido simplesmente misturando DCPD e enxofre a temperaturas elevadas de 1 a 6 h. Para avaliar as características de liberação, verteu-se certa quantidade da ureia revestida para um recipiente com água deionizada mantida a temperatura constante e selado com película de polietileno para evitar a evaporação. Um determinado volume de água foi periodicamente retirado do béquer em intervalos regulares para analisar a concentração de nitrogênio via

espectrofotometria. A taxa de liberação de 07 dias da ureia revestida apenas com enxofre foi de cerca de 83% enquanto que a taxa de liberação para a ureia revestida com enxofre modificada com DCPD foi de 53,5%, proporcionando assim um resultado comparativamente muito melhor.

Liu et al. (2008) selecionaram caulim natural e espumas plásticas para serem usadas para preparar nanocompósitos através dos métodos de intercalação material orgânico, semi-emulsificante, e cortado em técnicas de alta velocidade. Através de técnicas de caracterização (difração de raios X, Infra-vermelho e microscopia eletrônica) foram obtidos os resultados: 1) o material orgânico foi intercalado nas camadas das argilas cauliníticas, 2) o caulim é naturalmente esfoliados em camadas nanométricas. Os pesquisadores concluíram que estes nanocompósitos podem ser usados como materiais de revestimento em FLC.

Makó et al. (2009) compararam a intercalação de ureia na estrutura do caulim aplicando um processo mecanoquímico, que envolve moagem, e o método de suspensão aquosa. Os autores expuseram que em solução aquosa o grau de intercalação para os caulins mais puros foi de 77%, já no processo mecanoquímico o grau de intercalação, para esses mesmos caulins, foi de 100% após uma hora de moagem. Os resultados experimentais mostraram que o tratamento mecanoquímico de misturas de caulino-ureia é um meio de sintetizar compostos de intercalação de caulinita-ureia com estruturas desordenadas e/ou com baixos tamanhos de cristalitos. Os complexos, assim formados, podem ser potencialmente utilizados para a produção de nanocompósitos para a liberação lenta da ureia.

Rutkai et al. (2009) fizeram experimentos e simulações moleculares para descrever as características dos compostos da intercalação caulinita/ureia. O composto da intercalação foi sintetizado por um método mecanoquímica e examinado por difração de raios X e termogravimetria. Eles usaram uma série de números de partículas (caulinita/ureia) com pressão e temperatura constante simulado, onde foi realizando identificações de espaçamentos basais termodinamicamente estáveis. A partir dessas simulações eles obtiveram as orientações moleculares mais prováveis, e depois determinaram os arranjos em cada camada individual e as duplas moléculas de ureia que se desenvolveram entre as camadas de caulinita.

Silva et al. (2009) estudaram o desenvolvimento de materiais nanoestruturados capazes de reduzir a taxa de liberação de nitrogênio no solo a partir de um fertilizante nitrogenado agrícola. Quatro sistemas diferentes de compósitos poliméricos foram preparados: (1) argila montmorilonita / fertilizante, (2) argila montmorilonita / fertilizante / amido termoplástico, (3) argila montmorilonita / fertilizante / amido termoplástico / polietileno de baixa densidade (PEBD) e também (4) argila montmorilonita / fertilizante / amido termoplástico / policaprolactona. Os resultados mostraram que todos os materiais avaliados funcionaram como sistemas que reduzem a velocidade de liberação de nitrogênio em fertilizantes.

Vashishtha et.al. (2010) postularam que a dupla vantagem da ureia revestida com enxofre - ou seja, liberação controlada de ureia e disponibilidade de enxofre como nutriente da planta - pode ser melhor alcançada quando o fosfogesso é usado como material de revestimento em vez de enxofre. Isto foi provavelmente porque o fosfogesso não é apenas ligeiramente solúvel em água, mas também porque não altera o pH do solo (o enxofre torna o pH do solo ácido). Em segundo lugar, para transformar ureia revestida com enxofre em uma forma disponível de planta (forma de sulfato), o enxofre comum deve sofrer transição bacteriana enquanto o fosfogesso fornece prontamente sulfato disponível para a planta. Com isso como pano de fundo, Os pesquisadores empregaram métodos, seco e úmido, para preparar ureia revestida de fosfogesso em leito fluidizado. A única diferença entre qualquer método foi que o método úmido, uma mistura de fosfogesso com óleo de neem, Sulfonato de alquilbenzeno linear (tensoativo) e água, foi usado para preparar o material de revestimento; enquanto que, no método seco, a mesma mistura foi preparada sem a adição de água. Óleo de neem e tensoativo foram usados como aglutinante e surfactante, respectivamente. Os experimentos de dissolução da água foram conduzidos com água bidestilada e com agitação magnética até ocorrer 100% de dissolução. A taxa de dissolução diminuiu com o aumento da espessura do revestimento e a camada de revestimento produzida com o método úmido foi mais eficaz do que a preparação a seco.

Civardi et al. (2011) avaliaram a eficiência da ureia comum e a ureia revestida com polímero e sepiolita, aplicada em superfície no cultivo do milho. No estudo adotou-se o delineamento experimental em blocos casualizados, com oito repetições, totalizando 24 parcelas. A adubação nitrogenada de cobertura foi

realizada em uma única aplicação. A ureia incorporada ao solo proporcionou maiores valores de comprimento da espiga, diâmetro da espiga, número de grãos por espiga, massa de cem grãos, produtividade de grãos e da relação entre a receita obtida e o valor investido. O maior rendimento de grãos e a maior lucratividade foram obtidos com a aplicação da ureia revestida.

Ying et al. (2011) usaram o polímero ureia-formaldeído para o revestimento de FLC e observaram que com a adição de apenas 3% de montmorilonita houve um aumento de 20% na resistência de cisalhamento e a taxa de permeabilidade da resina aumentou com o aumento de montmorilonita.

Basak et al. (2012) pesquisaram o uso de argilas modificadas com o intuito de seu uso como FLC, eles viram que as argilas naturais são materiais bem conhecidos pelo seu papel na retenção e permanência de compostos orgânicos e inorgânicos no solo. Observaram que a modificação tecnológica das argilas como: pilarização, organofilização, tratamento ácido, intercalação de polímeros (nanocompósitos) e intercalação de sais confere propriedades que podem ser utilizadas como fertilizantes de liberação controlada.

Pereira et al. (2012) descreveram a preparação de uma nova ureia nanocompósita de liberação lenta, com base em ureia intercalada em argila montmorillonita por um processo de extrusão à temperatura ambiente. Esses Nanocompósitos foram produzidos com variação de 50 a 80% em peso de ureia. A taxa de liberação em água mostrou que os nanocompósitos mostraram um comportamento de liberação lenta para a dissolução da ureia, mesmo em quantidades baixas de montmorillonita (20% em peso).

Em 2012, Qiu e colaboradores prepararam FLC com duas atribuições: de liberação controlada e Regulador de crescimento das plantas – usando o ácido 1-naftilacético (ANA). Para preparar o material de revestimento, os monômeros de metacrilato de N-butila (BMA), metacrilato de metila (MMA) e acrilato de 2-hidroxietila (HEA) foram colocados em reator para obtenção do material de revestimento sólido (PBMHs-NAA). Em seguida, o PBMHs-NAA juntamente com a cera de parafina, foi dissolvido em acetato de etila e a solução foi então pulverizada sobre um leito fluidizado de grânulos de ureia a 75°C por 25 min. A propriedade de liberação controlada do fertilizante revestido foi determinada por dissolução na água seguida por um ensaio de concentração de ureia por espectrofotometria de UV. A

taxa de liberação inicial foi alta (100% em oito dias) devido à aderência pegajosa dos grânulos que causou uma superfície rugosa. A adição de 10% de cera de parafina, no entanto, prolongou a dissolução: 1,54% em 24 horas e 78,77% em 28 dias.

Bortolin et al. (2013) estudaram uma série de hidrogéis composto de poliacrilamida, metilcelulose e montmorilonita cálcica, como carreadores de fertilizantes. Constataram que a presença da montmorilonita no hidrogel provocou a liberação dos nutrientes de uma maneira mais controlada em diferentes valores de pH se comparado com o hidrogel puro. Os melhores resultados para a dissolução da ureia foram para os hidrogéis contendo 50% de montmorilonita cálcica. Este sistema liberou o fertilizante 200 vezes mais lento que a ureia pura.

Xiaoyu et al. (2013) produziram FLC usando bentonita e polímero, formando uma estrutura de rede tridimensional que revestiu a ureia, fazendo com que sua dissolução ocorresse por difusão. A estrutura afetou a recristalização de ureia e o aumento da sua densidade de empilhamento. Os resultados da simulação cinéticos mostraram que a liberação desse fertilizante não foi baseada em difusão Fickiana, mas passou por difusão anômala com a sua taxa de liberação afetada principalmente pelo processo dissolução por erosão do meio que era controlada pela compactação da estrutura do revestimento.

Oliveira et al. (2014) objetivaram avaliar as perdas de amônia provenientes de fontes de N revestidas e, ou, incorporadas com ou sem enxofre e bentonita. Essas foram aplicadas na superfície de um Planossolo Háplico contido em bandejas, em dose equivalente a 200 kg de N por hectare. Foram avaliadas as perdas de N-NH₃ por volatilização durante 21 dias, com auxílio de um coletor semiaberto. A adição de diferentes fontes de enxofre e de bentonita no processo de compactação da ureia reduziu as perdas de amônia em até 29%, quando comparadas com a ureia granulada comercial, comprovando serem alternativas promissoras para aumentar a eficiência da adubação nitrogenada.

Mahdavi et al. (2014) intercalaram ureia entre as camadas da caulinita pela técnica de moagem a seco, com o intuito de usar na preparação de FLC. Usaram difração de raios X, que confirmou a intercalação de ureia em caulinita pela expansão significativa do espaçamento basal das camadas de caulinita 0,710-1,090 nm. A caulinita intercalada com ureia foi misturada com hidroxipropilmetilcelulose (HPMC). Para estudar o comportamento de liberação de nitrogênio, foi utilizado

espectroscopia UV-Vis, através do método colorimétrico diacetilmonoxime (DAM). O resultado da espectroscopia de UV-Vis mostrou que a intercalação de ureia em caulinita diminuiu a liberação de nitrogênio.

Wanyika (2014) intercalou ureia e metalaxil (fungicida) em argila montmorilonita, de alta pureza, usando duas técnicas para cada composto químico: a de imersão simples, para a ureia, e o método de evaporação rotativa, para o fungicida. Na técnica de imersão simples a argila e o fertilizante eram adicionados juntos em meio aquoso, porém, em quantidades elevadas, ou seja, de forma que a solução ficasse supersaturada. Essa mistura foi agitada a temperatura e pH constante por um período de tempo, e em seguida, as amostras eram centrifugadas e o resíduo era liofilizado ou secado em estufa como nanocompósito. Os Estudos cinéticos de sorção demonstraram que os materiais de suporte poderiam adsorver altas concentrações dos agroquímicos por fisissorção. A autora inferiu que a elevada eficiência de adsorção facilitaria a utilização de menos argila (transportadores de entrega) e prolongaria o período de liberação. Como também, observou que a liberação das moléculas intercaladas foi significativamente retardada.

Yuan (2014) usou uma argila organofílica disponível comercialmente, com um espaçamento basal de 3,67 nm, como matriz para produzir peletes de CuSO_4 e dicianodiamida (DCD) de diferentes tamanhos com um conjunto de molde e prensados manualmente. Ambos os peletes produzidos com CuSO_4 e DCD mostraram um bom desempenho na liberação lenta em testes de dissolução. Peletes grandes (1,2 cm de diâmetro) de CuSO_4 teve um melhor desempenho na liberação lenta do que os pequenos (0,7 cm). Já para sedimentos de DCD (0,7 cm de diâmetro) foram necessários 6 dias para uma dissolução completa. Os cientistas relataram que o efeito de liberação lenta é devido à natureza hidrofóbica e elevada quantidade de argila organofílica utilizada.

He et al. (2015) criaram um inovador biofertilizante de liberação lenta contendo bactérias *Raoultella planticola*, usando bentonita sódica e alginato como compósitos capazes de revestir de forma eficiente. As microcápsulas adquiridas eram de forma esférica, aproximadamente 88,9% das bactérias presentes nas microcápsulas revestidas com bentonita-Na e Alginato sobreviveram após seis meses de armazenamento. Observaram que a biodegradabilidade, e a taxa de retenção dessas bactérias aumentaram com o teor bentonita sódica e alginato.

Assim, o compósito bentonita sódica e alginato poderiam ser utilizados como revestimentos baratos para liberação lenta de bactérias fertilizantes.

Também em 2015, FLC foi preparado através de intercalação caulinita seguido de um revestimento com goma-arábica tentando reduzir as suas perdas associadas com dissolução, hidrólise, e difusão, da ureia. Os nanocompósitos adquiridos com a interação ureia e caulinita foram decompostos entre 48 e 600°C. Produziram corpos de prova com esse nanocompósito e realizaram testes de desorção que mostraram que a ureia alcançou 87% de liberação em 150 horas. Com isso, Sempeho et al. (2015), relataram ser possível utilizar caulinita e goma-arábica para preparar formulações de fertilizantes nitrogenados de liberação lenta.

Yamamoto et al. (2016) elaboraram fertilizantes nanocompósitos com base no polímero ureia-formaldeído / ureia e montmorilonita esfoliada em nanoescala usando um precursor formaldeído (paraformaldeído) para polimerizar in situ o polímero ureia-formaldeído. Este fertilizante nanocompósito híbrido foi preparado por meio de extrusão de plástico frio, um método simples e de alta produtividade, onde a montmorilonita não só agiu como agente plastificante, mas também como um componente estrutural e de barreira contra a dissolução da ureia.

Golbashy et al. (2017) descreveram a preparação de nanocompósitos de montmorilonita e ureia utilizando a técnica de suspensão aquosa em vários tempos de agitação e diferentes proporções de montmorilonita e ureia. Os resultados demonstraram-se eficiente devido à baixa dissolução da ureia. Os autores propuseram que a melhor proporção para obtenção dos nanocompósitos montmorilonita/ureia foi de 1/20, com agitação de uma hora.

Tang et al. (2017) sintetizaram microesferas de gelatina-ureia por um método de reticulação em emulsão, usando o glutaraldeído como agente reticulante. Através da aplicação do Box-Behnken Design foi obtido condições melhores de processamento, assim como, a relação entre ureia/gelatina. A razão ótima de ureia/gelatina, teor de glutaraldeído e tempo de reação foi de 2,41, 1,22 mL.g⁻¹ e 1,01h, respectivamente. Os pesquisadores ressaltam que o inchaço das microesferas diminui com o aumento do grau de reticulação. Também foi observado que com o aumento no grau de reticulação houve uma menor liberação de ureia.

Diante desses estudos percebe-se que os pesquisadores vêm desenvolvendo métodos e inovando na produção e utilização de materiais com propriedade de

barreira, buscando, com isso, meios para amenizar os impactos ambientais causados com o uso indiscriminados dos fertilizantes tradicionais. Seguindo essas perspectivas foram realizados estudos utilizando cera de carnaúba e, como aditivo, a bentonita. Estas matérias-primas foram selecionadas por serem biodegráveis, de fácil acesso na região do Nordeste brasileiro, e quando misturados entre si podem agir como agente encapsulante.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

No desenvolvimento desta pesquisa foram utilizados os seguintes materiais:

- argila bentonítica (B), denominada por Bentonita-Chocolate, fornecida pela empresa DOLOMIL;
- fertilizante comercial utilizado durante o trabalho foi à ureia granulada (HERINGER) com teor de pureza de 95%.
- cera de carnaúba clara 3 (ver Tabela 2), fornecida pela empresa ALTOS CERAS.
- solo arenoso;
- carbonato de sódio (Vetec Química Fina Ltda);
- sal quartenário de amônio - cloreto de estearil dimetil amônio (Praepagen WB, da Clariant).
- 4-dimetilaminobenzaldeído (Dinâmica Química Contemporânea Ltda);
- ácido clorídrico (Vetec Química Fina Ltda);
- ácido tricloroacético (Dinâmica Química Contemporânea Ltda).

3.2 Métodos

3.2.1 Beneficiamento da bentonita

A bentonita foi coletada e acondicionada em saco plástico, em seguida seca em estufa na temperatura de 60°C por 48 h, visando a diminuição da umidade presente. Posteriormente foi moída em moinho de disco (Marconi modelo MA-700). Logo após a cominuição, a amostra foi selecionada em peneirador mecânico (Vibrotec CT-025), usando peneira ABNT n° 200 (abertura 0,074 mm), para obter amostra que tenha um padrão mais homogêneo e uniforme em sua distribuição granulométrica.

- **Modificação sódica da bentonita**

A modificação sódica foi realizada usando carbonato de sódio (Na_2CO_3) para a mudança dos “cátions trocáveis” das argilas por sódio (Na^+). Essa modificação seguiu a metodologia utilizada para bentonitas usadas em fluidos de perfuração, com intenção de adquirir uma troca catiônica de 100meq/100g de argila. Ela consiste em adicionar 6,44 ml de solução Na_2CO_3 1,0 mol/l (100 meq de Na_2CO_3) em 24,3 g de argila, para assegurar uma mistura homogênea foi adicionada água destilada. Após essa preparação, as amostras foram acondicionadas em recipientes plásticos por cinco dias.

- **Organofilização**

O processo de organofilização usou a bentonita natural para interagir com o sal quaternário de amônio (Praepagen WB). Seguiu-se a metodologia de Silva et al. (2012), onde foram utilizados 3,615 L de água deionizada, adicionando em seguida 150g de argila, agitou-se por 20 min e foi adicionado tensoativo, logo após foi ajustado o pH até 7,0 com uma solução de HCl a 2N; após o ajuste do pH, a agitação foi mantida por mais 20 min; realizou-se a filtração e em seguida o sistema foi levado a estufa a 60°C, onde permaneceu por 96 h. A concentração do tensoativo utilizado na organofilização foi de 30%.

3.2.2 Métodos para confecção de FLC

Primeiramente, o processo consistiu na compactação de ureia com e sem bentonita. As proporções das misturas entre ureia e a argila (bentonita, bentonita-Na e bentonita-org) variaram em 1:1 (50% de ureia), 2:1 (66,6% de ureia) e 4:1 (80% de ureia). A ureia foi moída, com e sem bentonita, em moinho periquito (Servitech, modelo CT-12242). Essas misturas em moinho com bentonita visou intercalar ureia entre as camadas octaédricas da bentonita, através da técnica mecanoquímica (Mahdavi et al., 2014). A velocidade de rotação usada foi de 374rpm. As bolas de porcelana selecionadas possuem diferentes tamanhos para se conseguir um maior rendimento de intercalação, onde umas serão de tamanho maior e atuarão

preferentemente na ruptura do material enquanto que outras, de menor tamanho, terão maior eficiência na obtenção de partículas menores. As bolas utilizadas nesses experimentos foram de porcelana, contendo o máximo de 15% de alumina. Depois de transcorrido o tempo de 15 min de mistura, foram produzidos barras retangulares, com dimensões 30mm x 5mm x 5mm (Comprimento x Largura x Espessura), usando técnica de prensagem a seco, com carga de compressão de 2,0 ton por 20s.

Além dos FLCs obtidos por mistura e prensagem, foram produzidos macrocápsulas de ureia prensada revestida só com cera de carnaúba, como também, com a mistura cera de carnaúba e bentonita (natural e sódica). Para esse procedimento utilizou a seguinte técnica de encapsulamento. Soluções do agente encapsulante – cera de carnaúba e bentonita (natural e sódica) fundida – foram preparadas em agitador magnético com velocidade de 300rpm por 1h a 83°C (Mathews e Narine, 2010). Em seguida, barras de ureia foram imersas na solução contendo o agente encapsulante. Após a imersão as barras eram revestidas pelo líquido fundido que rapidamente solidificava em temperatura ambiente formando uma película protetora. Todas as amostras foram imersas por duas vezes para obter um revestimento com maior potencial de barreira a umidade.

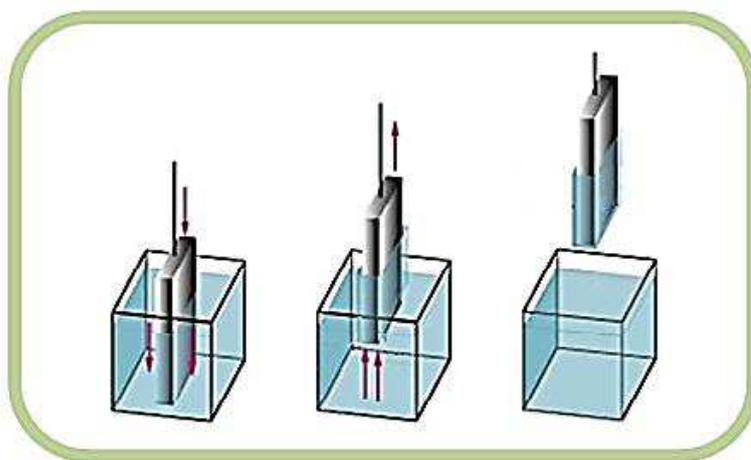


Figura 9 – Imersão das barras de ureia no agente encapsulante (adaptado de Siqueira et al., 2013)

Foi adotado delineamento inteiramente casualizado em 19 tratamentos distintos (Tabela 3).

Tabela 3 – Composição dos corpos de prova

Composição	Tecnologia
Ureia (U)	Prensada
Ureia misturada com bentonita 50% (M1)	Mistura prensada
Ureia misturada com bentonita 33% (M2)	Mistura prensada
Ureia misturada com bentonita 20% (M4)	Mistura prensada
Ureia misturada com bentonita sódica 50% (MNa1)	Mistura prensada
Ureia misturada com bentonita sódica 33% (MNa2)	Mistura prensada
Ureia misturada com bentonita sódica 20% (MNa4)	Mistura prensada
Ureia misturada com bentonita-org 50% (MO1)	Mistura prensada
Ureia misturada com bentonita-org 33% (MO2)	Mistura prensada
Ureia misturada com bentonita-org 20% (MO4)	Mistura prensada
Ureia revestida com cera de carnaúba (UC)	Prensada e encapsulada
Ureia revestida com cera de carnaúba e 10% de bentonita (UCB10)	Prensada e encapsulada
Ureia revestida com cera de carnaúba e 10% de bentonita-Na (UCBNa10)	Prensada e encapsulada
Ureia revestida com cera de carnaúba e 40% de bentonita (UCB40)	Prensada e encapsulada
Ureia revestida com cera de carnaúba e 40% de bentonita-Na (UCBNa40)	Prensada e encapsulada
Ureia revestida com cera de carnaúba e 50% de bentonita (UCB50)	Prensada e encapsulada
Ureia revestida com cera de carnaúba e 50% de bentonita-Na (UCBNa50)	Prensada e encapsulada
Ureia revestida com cera de carnaúba e 60% de bentonita (UCB60)	Prensada e encapsulada
Ureia revestida com cera de carnaúba e 60% de bentonita-Na (UCBNa60)	Prensada e encapsulada

As amostras foram pesadas antes e após as imersões para verificar as quantidades de agentes encapsulantes fixados. Em média, a quantidade de agente encapsulante com relação à massa total do FLC, após as imersões, foi de 26,20%

com desvio padrão de 2,33. A Figura 10 traz o fluxograma de todos os métodos experimentais realizados.

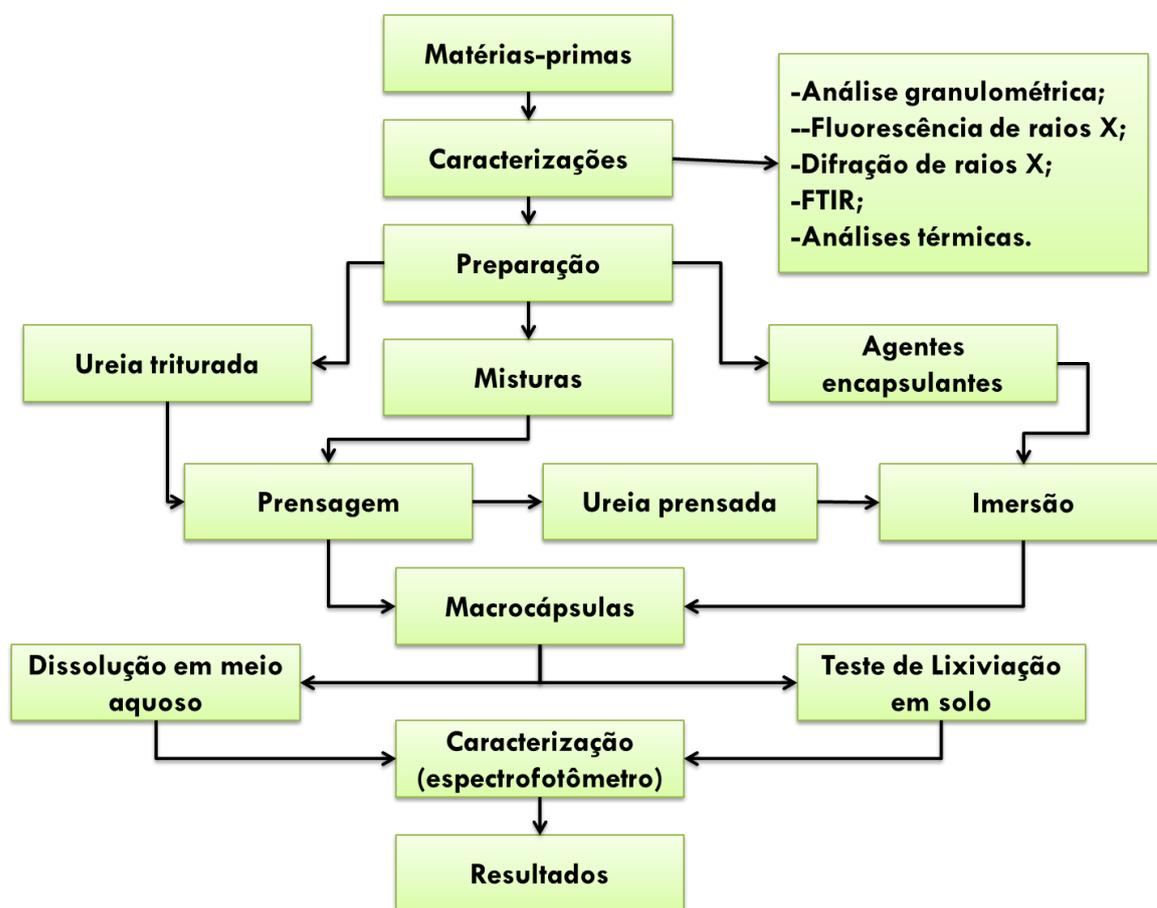


Figura 10 – Fluxograma experimental

3.2.3 Caracterizações dos FLCs e das matérias-primas.

As amostras foram submetidas à caracterização física e mineralógica, sendo todos os ensaios realizados no Laboratório de Tecnologia de Materiais e no Laboratório de Caracterização de Materiais, da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande-PB.

- **Análise granulométrica**

A análise granulométrica, para as bentonitas (naturais e sódicas) e a parte fina do solo, foi realizada através do Espalhamento de Luz Laser de Baixo Ângulo –

LALLS (Low Angle Laser Light Scattering), que consiste em fazer passar um laser pela amostra das partículas e recolher os dados da intensidade de luz em diferentes ângulos de distribuição. Os ensaios foram realizados em equipamento da marca CILAS modelo 1064. A distribuição do tamanho das partículas foi obtida através da comparação das diferentes intensidades de luz nos diferentes ângulos.

- **Análise química por fluorescência de raios X**

O espectrômetro de fluorescência de raios X determina os elementos presentes em uma determinada amostra. Esta técnica consiste na aplicação de raios X na superfície de amostras que possam absorver fótons do feixe do raio X e que no processo inverso da excitação emitam raios X característicos. As determinações foram realizadas de forma semi-quantitativa em espectrômetro da Shimadzu modelo EDX 720.

- **Difração de raios X**

Esta técnica é utilizada para o estudo das estruturas cristalinas, medindo a distância entre planos de pontos do reticulado e ângulos entre os planos do reticulado. Estas informações são usadas para a identificação e caracterização dos sólidos cristalinos. As análises por difração de raios X das amostras estão sendo realizadas em equipamento XRD 6000 da Shimadzu. A radiação utilizada foi a $K\alpha$ do cobre (Cu), com tensão/corrente de 40KV/30mA, modo de leitura em etapas com passo de $0,02^\circ$ e tempo de permanência de 0,6s por passo.

- **Análise térmica**

As análises termogravimétricas (TG), as análises térmicas diferenciais (DTA) e as análises calorimétricas diferenciais (DSC) são úteis para indicar as faixas de temperaturas onde ocorrem as perdas de massas, as temperaturas em que ocorrem transformações endotérmicas e exotérmicas e o ponto de fusão da cera de carnaúba. As curvas TG e DTA foram obtidas através do equipamento de análise térmica da Shimadzu modelo TA60. Foi usada a razão de aquecimento de $5,0^\circ\text{C}/\text{min}$

e a temperatura máxima de 1000°C. O padrão utilizado nas análises térmicas diferenciais é óxido de alumínio (Al_2O_3) calcinado. As curvas de DSC foram obtidas no equipamento da Shimadzu modelo DSC-60, usando uma taxa de aquecimento de 5,0°C/min e a temperatura máxima de 110°C.

- **Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)**

A espectroscopia no infravermelho visa determinar as frequências de vibrações dos grupos funcionais presentes na cera de carnaúba e nas argilas, como também as possíveis interações com a ureia. As amostras serão trituradas e misturadas com KBr, numa proporção de 5% da amostra. Os espectros por FTIR forma obtidos com 64 varreduras na faixa de 400 a 4000 cm^{-1} com a resolução de 2 cm^{-1} em um equipamento FTIR IRAffinity-1 da marca Shimadzu.

3.2.4 Cinética de dissolução dos FLC em meio aquoso

A liberação da ureia presente nos FLC foi avaliada por meio de um teste cinético em meio aquoso, adaptado do proposto por Fu et al. (2011). Dessa forma, foi montado um aparato onde a massa conhecida de FLC foi colocado em um béquer e imerso em meio aquoso sob agitação externa ao béquer. A forma de agitação proposta foi para garantir que o teor do componente ativo medido no meio líquido fosse correspondente à difusão para o meio e não à ação mecânica do agitador. Um desenho esquemático do experimento é mostrado na Figura 11.

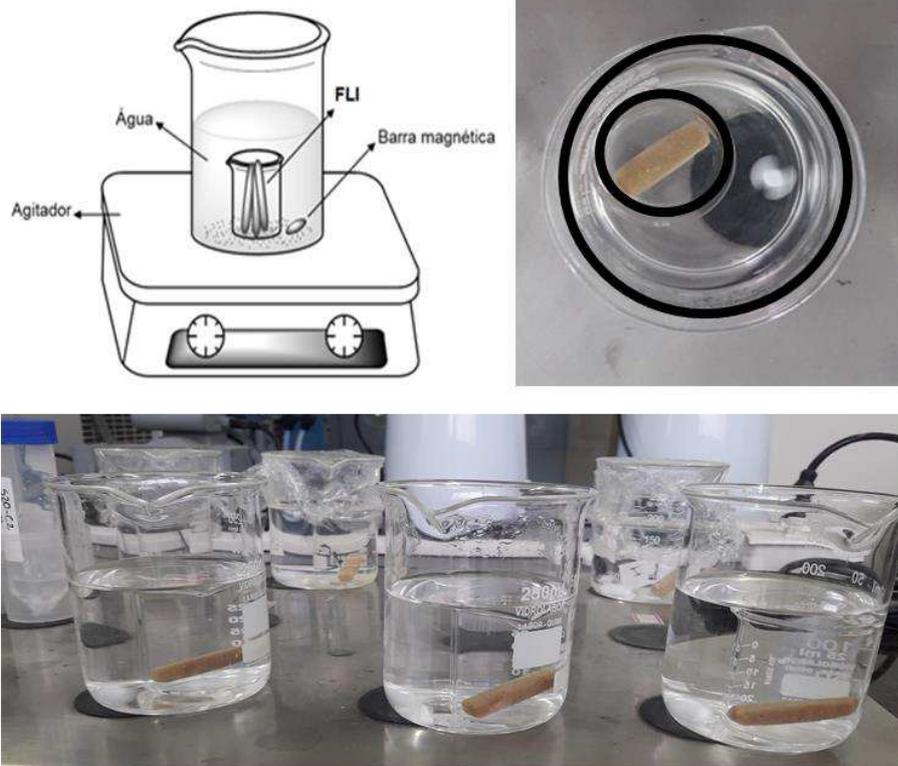


Figura 11 - Experimento de liberação de ureia em meio aquoso.

Os experimentos foram realizados em pH entre 6,0 e 7,0, à temperatura ambiente e em triplicata. Alíquotas foram coletadas em diferentes intervalos de tempo, até o limite de 28 dias. Simultaneamente, também foi realizado um teste com ureia pura como experimento controle.

A determinação da concentração de ureia em solução foi feita por análise em espectrofotômetro de UV-visível (UV-1800 Shimadzu Spectrophotometer), segundo metodologia adaptada da proposta por Levine et al. (1961). A metodologia consistiu em preparar o reagente de Ehrlich (solução de 4-dimetilaminobenzaldeído $0,36 \text{ mol.l}^{-1}$ em HCl $2,4 \text{ mol.l}^{-1}$) e uma solução 10% de ácido tricloroacético.

A dissolução da ureia foi avaliada analisando-se as concentrações do produto da reação da ureia com o reagente de Ehrlich. Alíquotas foram retiradas e analisadas no espectrofotômetro usando o comprimento de onda de $420\mu\text{m}$. A concentração de ureia foi calculada pela equação da reta obtida na curva de calibração.

Este experimento segue parâmetros experimentais do Comitê Europeu de Normalização (CEN) que descreve que um fertilizante de liberação controlada só

pode ser considerado se o nutriente ou os nutrientes sob condições pré-definidas - incluindo a uma temperatura de 25°C - sigam cada um dos três critérios a seguir:

- não liberem mais que 15% dos nutrientes em 24 horas;
- não liberem mais que 75% dos nutrientes em 28 dias;
- pelo menos cerca de 75% dos nutrientes sejam liberados no tempo de liberação indicado pelo fornecedor.

3.2.5 Cinética de dissolução dos FLCs em coluna de solo

Os testes de lixiviação foram executados em colunas de PVC com 7,5 cm de diâmetro por 30 cm de altura, utilizando-se uma coluna para cada solo (Figura 12). O fundo da coluna de cada tubo de PVC foi fechado com uma tampa permitindo que um orifício de 0,6 cm de diâmetro recolhesse a solução percolada. Compressa de gaze estéril e papel de filtro foram alocados na parte inferior para evitar perdas de solo e filtrar a solução percolada. Cada tubo foi preenchido com 1,3 kg de solo, até a altura de 25 cm. Utilizou amostra seca de solo e tamisada em peneira com abertura de 2 mm. Em cada coluna de PVC, as amostra de solo apresentaram densidades semelhantes às encontradas no meio ambiente, com densidades médias de 1,18 g.cm⁻³. Após o acondicionamento do solo nas colunas, e a cada cinco centímetros de profundidade das mesmas foram colocados os FLCs, pois, a aplicação da ureia em profundidade é fundamental para reduzir as perdas por volatilização (Camargo e Trivelin, 1990).



Figura 12 – Colunas de solo para o teste de lixiviação da ureia

Antes da realização do ensaio, o solo foi mantido por 48h em estufa à 110°C para a desnaturação da enzima de urease, presente naturalmente nos solos. Essa desnaturação é feita porque a presença dessa enzima causa decomposição indesejada no decorrer do experimento.

Durante 30 dias as colunas foram irrigadas, somando um total de 10 irrigações. Na primeira irrigação foi necessário uma quantidade de 400ml de água destilada, pois, o solo reteve inicialmente 75% de toda a água. Porém, nas demais irrigações a quantidade foi de 100ml. As irrigações foram realizadas em um intervalo de 72h, sendo retiradas alíquotas da solução percolada a cada 48h após a irrigação. A solução lixiviada foi analisada usando o mesmo método da dissolução em meio aquoso. A quantidade total de ureia lixiviada durante o mês foi obtida pelo somatório das quantidades lixiviadas em cada irrigação.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

- **Caracterizações das bentonitas - natural e modificadas – e dos revestimentos de cera de carnaúba e bentonita**
 - Caracterizações das bentonitas – naturais e modificadas

A Figura 13 traz as análises granulométricas da argila bentonítica – natural, sódica e organofilizada.

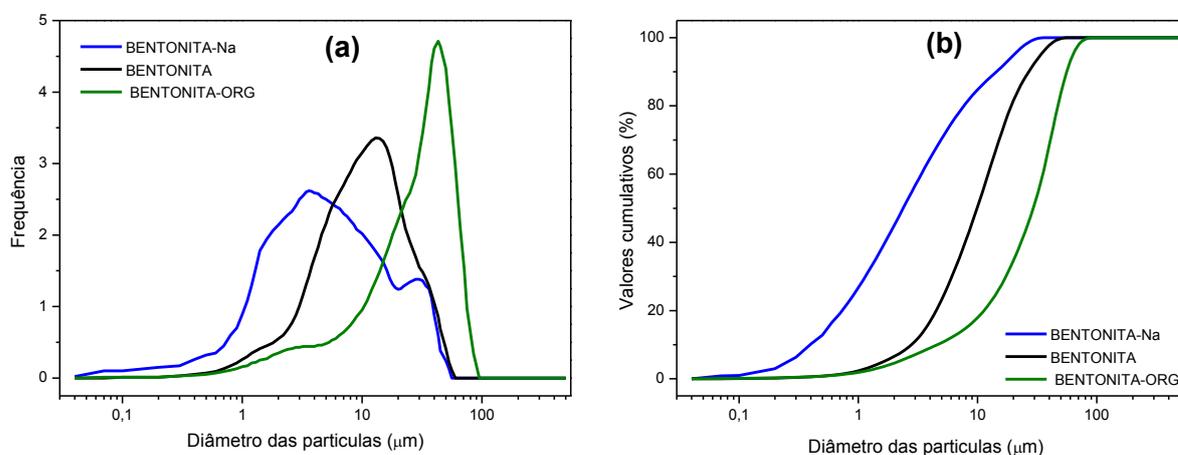


Figura 13 – Curvas da distribuição granulométrica: (a) Histograma e (b) Valores cumulativos

As análises granulométricas das argilas apresentaram concentração de partículas muito dispersas, sendo obtidos tamanhos médios de partículas variando em uma faixa ampla. Verificou-se que as amostras de bentonita natural e organofilizada apresentam curvas de distribuição de partículas monomodais, enquanto que, a bentonita sódica apresentou estrutura bimodal (onde a primeira banda diz respeito à fração das partículas de menores diâmetros, como os argilominerais, e a segunda banda as partículas de diâmetros maiores, como o quartzo). Esta diferenciação da bentonita sódica com as demais ocorre devido à presença do cátion trocável sódio (Na^+), presente na intercâmara do argilomineral, que provoca maior desaglomeração entre as partículas da fração argila. Observaram-se que a concentração das partículas da bentonita sódica está entre 0,1 e 50 µm, da bentonita natural está entre 1 e 50 µm e da bentonita organofilizada entre 2 e 100 µm. A bentonita organofilizada apresentou a concentração de

partículas com maior diâmetro, tendo assim, a maior quantidade de aglomerados. Isto ocorreu porque o ensaio granulométrico foi realizado, para todas as amostras, com água destilada, e a característica hidrofóbica da bentonita organofílica, provocado pelo sal quaternário presente, dificulta a sua dispersão. As amostras apresentaram diferentes diâmetros médios, sendo maior na bentonita organofilizada (12,23 μ m) e menor na bentonita sódica (4,57 μ m). Os resultados dos diâmetros das partículas estão apresentados em três porcentagens de volume passante (10%, 50%, 90%) na Tabela 4. Estes resultados são semelhantes aos estudos realizados por Oliveira et al. 2016, indicando que essas argilas possuem características físicas semelhantes às argilas bentoníticas da Paraíba.

Tabela 4 – Distribuição granulométrica

Amostras	Distribuição do Tamanho de Partícula (μ m)			
	D ₁₀	D ₅₀	D ₉₀	Diâmetro Médio
Bentonita	0,62	3,26	10,39	4,97
Bentonita-Na	0,36	2,38	14,39	4,57
Bentonita-org	1,22	7,23	32,39	12,23

A composição química da bentonita (natural e sódica) foi determinada por fluorescência de raios X, como observado na Tabela 5, a argila apresenta sílica e alumina como constituintes majoritários, correspondendo a mais de 60% da composição química, sendo os principais constituintes dos argilominerais.

Tabela 5 - Composição química das argilas

Amostras	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	MgO	K ₂ O	Outros**	PR*
Bentonita	47,4%	15,3%	9,2%	3,2%	ND	2,3%	0,5%	1,4%	20,6%
Bentonita-Na	48,6%	15,5%	10,1%	3,3%	1,5%	2,3%	0,5%	1,5%	16,7%

*perda ao rubro (PR) representa a perda de água intercalada, a perda de água de hidroxilas dos argilominerais, matéria orgânica e carbonatos (Santos, 1992).

**Outros óxidos.

Onde: a sílica (SiO₂) é referente a camada tetraédrica do argilomineral esmectítico e também ao quartzo, e a alumina (Al₂O₃) está presente na camada octaédrica do argilomineral. A presença de óxido de ferro pode estar associada à substituição isomórfica dos íons Al³⁺ pelos Fe³⁺ em sítios octaédricos, como também em forma

de hidróxidos. A bentonita natural é policatiônica com presença de cálcio e magnésio. O óxido de cálcio também pode evidenciar a presença de carbonato de cálcio. A perda ao rubro (ou perda ao fogo) de 20,6% para bentonita natural está relacionada provavelmente a umidade, perdas de água coordenadas e adsorvidas, queima de matéria orgânica, decomposição de carbonatos e destruição estrutural dos argilominerais. De maneira geral verificou-se que a argila possui composição química típica de argila bentonítica (Menezes et al., 2009; Pereira et al., 2014; Brito et al., 2016).

Com relação à bentonita sódica, não há alteração considerável em termos de constituintes entre ela e a bentonita natural, porém, pode-se observar o aparecimento do sódio na sua composição, sinalizando assim, que o tratamento sódico foi adequado. Esse ensaio não foi realizado para a bentonita organofilizada (bentonita-org), devido aos compostos orgânicos intercalados não serem detectável por esse método.

Os padrões de difração de raios X das bentonitas utilizadas nessa pesquisa estão apresentados na Figura 14.

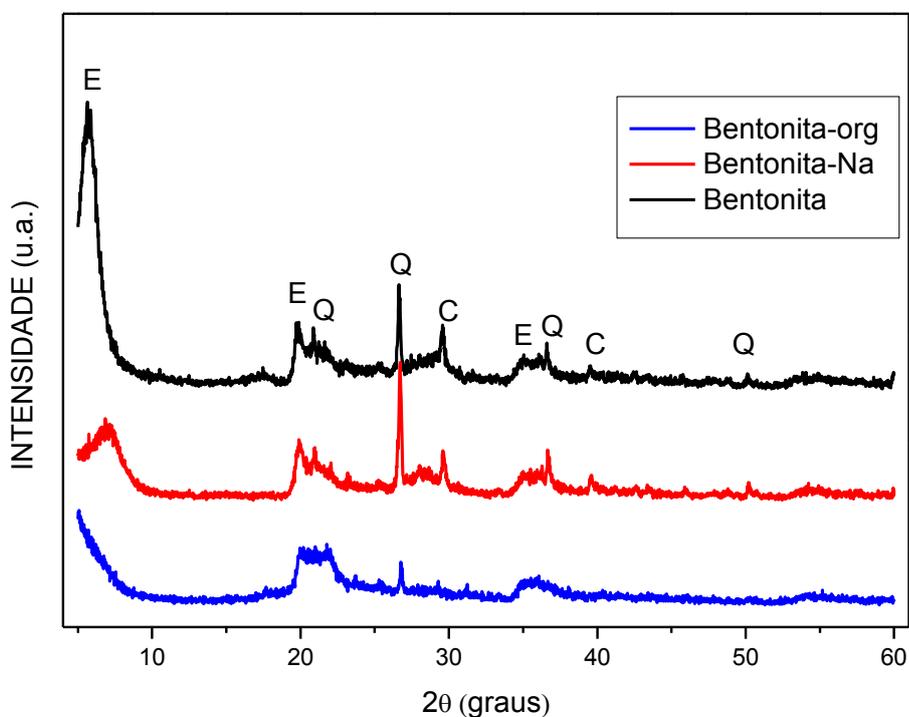


Figura 14 - DRX das bentonitas, natural, sódica e organofilizadas (E - Esmectita, Q - Quartzo, C - calcita).

Nos difratogramas das bentonitas (natural e modificadas), Observou-se para argila Chocolate a presença do argilomineral esmectítico, caracterizado pela distâncias interplanares de 15,36Å, 4,50Å e 2,56 Å; presença de quartzo, caracterizado pelas distâncias interplanares de 4,26Å, 3,33Å, 2,44Å e 1,82Å; presença da calcita (carbonato de cálcio) caracterizado pelas distâncias interplanares de 3,02 Å e 2,28 Å. As identificações dos picos foram feitas usando o banco de dados JCPDS, para a esmectita (JCPDS 10-0357), para o quartzo (JCPDS 46-1045) e para a calcita (JCPDS 47-1743). A partir dos DRX, constata-se que a bentonita tem argilomineral esmectítico, semelhantes às argilas esmectíticas do estado da Paraíba, Brasil (Santos, 1992; Menezes et al., 2009; Pereira et al., 2014). A presença de picos de calcita corrobora com a análise de fluorescência de raios X, sendo mais um indicativo de sua presença. Também foi observado diferença de intensidade entre a bentonita natural e sódica no primeiro pico referente à esmectita. Este efeito pode está relacionado com quantidade de água nas intercamadas do argilomineral, estando a bentonita sódica com quantidades menores de água, como verificado na menor perda ao rubro (Tabela 4). Isto deve ter acontecido, provavelmente, no processo de secagem da bentonita sódica ter sido mais rigoroso do que com a bentonita natural.

Os difratogramas da argila organofilizada (Figura 15) apresentam os picos característicos, na varredura entre 1,5° e 12°, da bentonita natural e organofilizada.

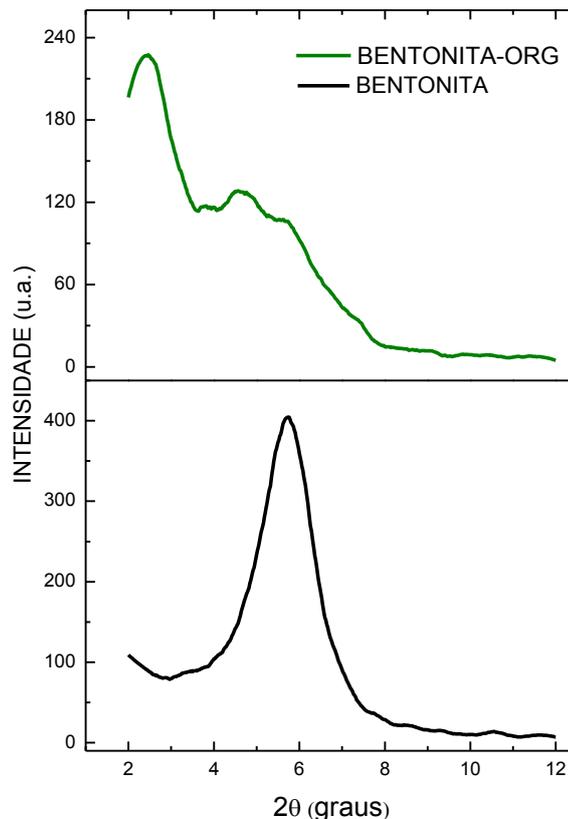


Figura 15 – DRX: bentonita e bentonita-org

O pico da Figura 15 representa a distância interplanar d_{001} , sendo utilizado para avaliar a adequação do processo de organofilização. A distância interplanar encontrada foi de 39,23 Å. O sal quaternário de amônio promove a modificação da estrutura das argilas, o que resulta em deslocamento no eixo X (2θ) em virtude do aumento da distância interplanar, se comparada com sua respectiva argila natural ($d_{001}=15,36$ Å). Deste modo observa-se que o tratamento com o Praepagen WB aumentou a distância interplanar da bentonita-org, o que indica que ocorreu a penetração das cadeias orgânicas no espaçamento intercamadas. Este estudo apresentou valores de distâncias interplanares semelhantes ao estudo realizado por Barbosa et al. 2012.

Foram realizados DRX para comprovar a efetividade do tratamento sódico na bentonita natural com etilenoglicol (Figura 16). Este procedimento demonstra a expansão intercamadas nos argilomineral, sendo possível, através do comportamento dos patamares, indicar que a maior perda de cristalinidade ocorre na bentonita sódica. Essa perda ocorre em ambas, mas, na bentonita sódica o que observamos é uma amorfização intensa, indicando que à expansão intercamada ocorre de forma mais acentuado (Santos, 1992).

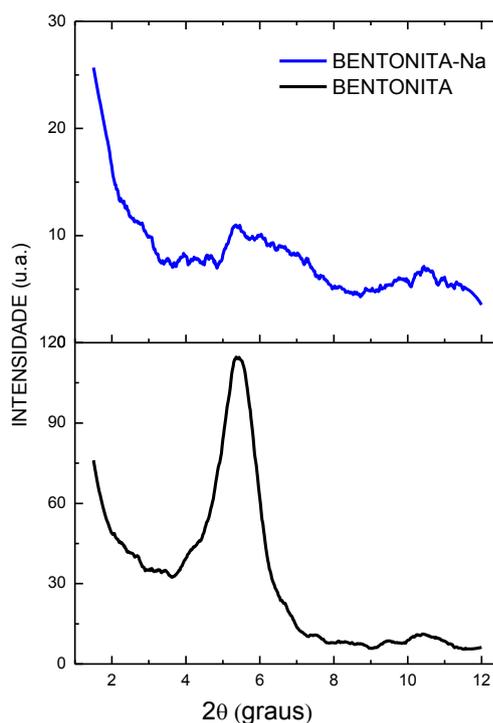


Figura 16 – DRX: Bentonitas, natural e sódica, com etilenoglicol

A Figura 17 apresenta as curvas de TG e DTG das bentonitas. Este estudo termogravimétrico da decomposição térmica da bentonita e da bentonita-Na propicia a identificação das perdas de massa e em quais temperaturas específicas ocorrem as perdas.

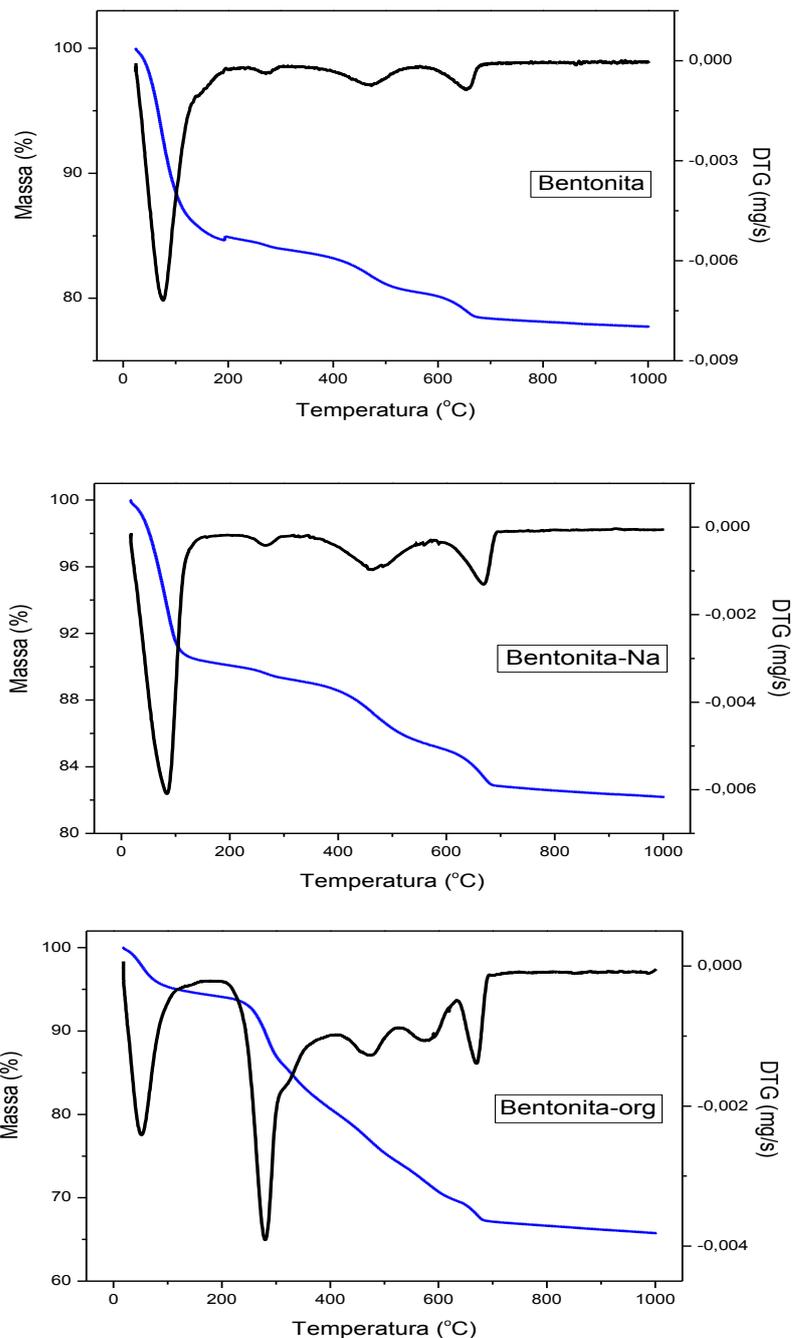


Figura 17 - TG e DTG das bentonitas, natural e modificada, obtidas sob atmosfera dinâmica ar, $\beta = 5,0^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

As bentonitas - natural, sódica e organofilizada - apresentaram perdas de massa total de 22,02%, 17,90% e 34,41% respectivamente. A perda de massa total da bentonita-org foi de aproximadamente 35%, baseados em cálculo proposto por Ferreira et al. (2013), obteve-se uma incorporação de cerca de 15,24% do material orgânico. Este valor está de acordo com dados da literatura sobre organofilização de argilas esmectíticas utilizando Praepagen WB (Barbosa e Souza, 2010).

Analisando a bentonita natural e a sódica observou-se que ambas possuem comportamento térmico semelhante. Observa-se que na variação de temperatura, entre 70 – 250°C, ocorre a perda mais acentuada de massa, sendo decorrente da perda da água de hidratação, da água adsorvida e da água coordenada. Com a análise térmica diferencial (ATD) é possível informar que nessa diferença de massa (etapa) ocorre uma reação endotérmica, que pode ser confirmada analisando a Figura 18.

A perda de massa entre 240 – 260°C esta possivelmente relacionada com a desidroxilação de hidróxido de ferro em ambas as amostras, natural e sódica. Outra importante perda de massa ocorre entre 450 – 550°C. Essa perda se refere à desidroxilação dos argilominerais. O motivo pelo qual essa perda de água estrutural foi observada em temperaturas inferiores ao indicado para o argilomineral montmorilonítico é a presença de ferro nas folhas tetraédricas e octaédricas dos argilominerais (Santos, 1992; Stucki, 2006).

A última perda de massa, entre 620 – 660°C, vista em ambas as argilas é possivelmente a decomposição de carbonato de cálcio, em óxido de cálcio, .Estes dados corroboram com os resultados obtidos nas análises da composição química e do DRX, que indicam a presença do carbonato de cálcio. Com base nas análises térmicas diferenciais (ATD) (Figura 18) observa-se por volta de 900°C a formação de um suave pico endo-exotérmico, que está relacionada a destruição de parte do reticulado cristalino do argilomineral (reação endotérmica) e a nucleação de mulita (reação exotérmica) (Santos, 1992). A ATD da bentonita-org, tem comportamento distinto das demais entre as temperaturas de 220 e 400°C, existindo picos exotérmicos referentes à queima/degradação da matéria orgânica, mas especificamente do sal quaternário PRAEPAGEN WB. É interessante observar que o percentual de resíduo a 400 °C do PRAEPAGEN WB é de 14% provavelmente isto se deve ao elevado percentual de matéria ativa (75%) na constituição do PRAEPAGEN WB e também devido à presença de uma mistura de cadeias carbônicas de C16 e C18 (Barbosa et al., 2010).

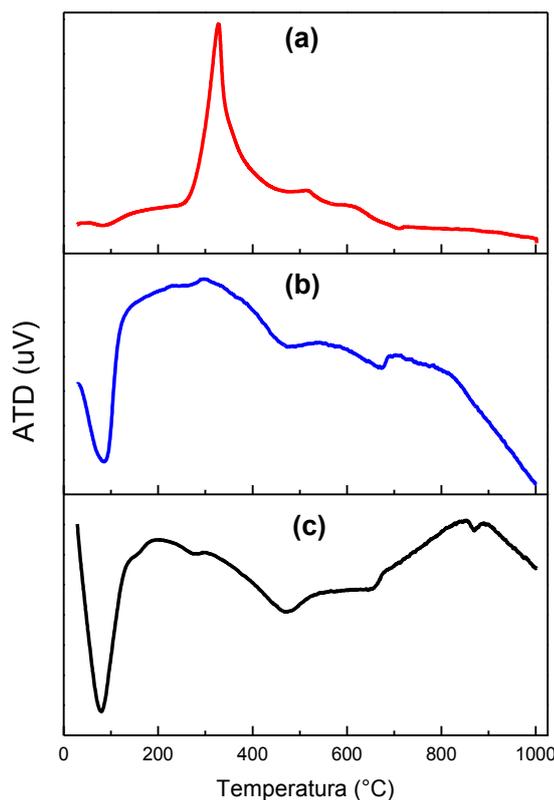


Figura 18 - ATD das bentonitas, (a) organofilizada, (b) sódica e (c) natural, obtidas sob atmosfera dinâmica ar, $\beta = 5,0^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

A análise termogravimétrica da bentonita-org (Figura 17 e 18(a)) apresenta curva útil para avaliar a quantidade e a decomposição dos compostos orgânicos intercalados como também as etapas de desidratação e decomposição da argila (Paiva *et al.*, 2008). As amostras modificadas com cloreto de esteril dimetil amônio (PRAEPAGEN WB) evidenciam que a decomposição térmica ocorre em quatro etapas: na variação de temperatura, entre 30 - 150°C, ocorre a perda decorrente das águas (evaporação, adsorvida e coordenada). O processo de decomposição do sal de amônio ocorre entre 200 - 420°C, nesta etapa ocorrem dois picos sobrepostos. A desidroxilação dos argilominerais organofilizados ocorrem entre 430 - 530°C, e a perda entre 550 - 630°C é à combustão do resíduo carbonoso da queima/decomposição anterior (Sora *et al.*, 2005). Observa-se que existe uma perda entre 620 - 680°C, referente à decomposição da calcita.

Os espectros no infravermelho para argila bentonita (natural e sódica) são mostrados na Figura 19. As principais bandas de absorção com suas correspondentes atribuições são mostradas na Tabela 6.

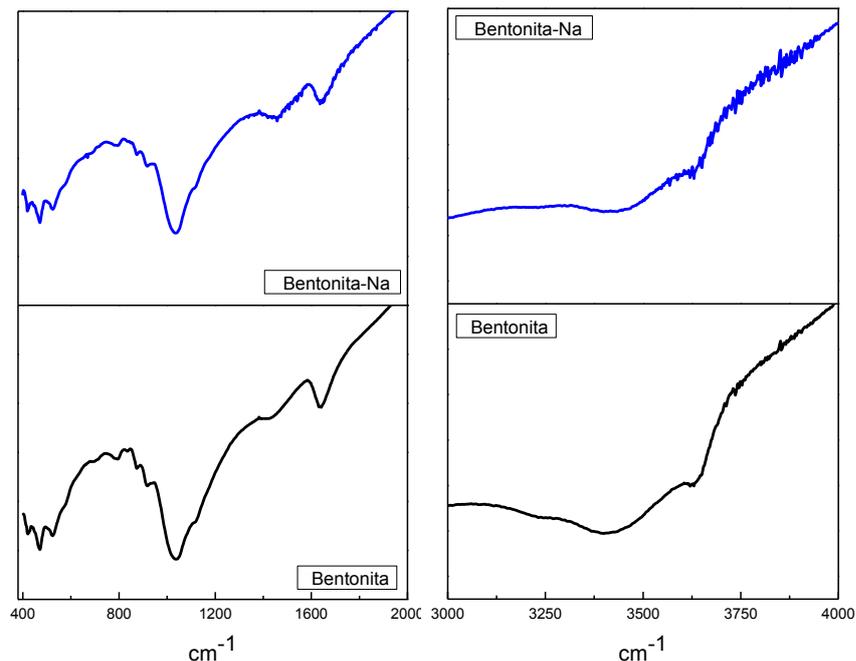


Figura 19 – Espectros de absorção no infravermelho para a bentonita natural e sódica

Tabela 6 – Bandas de absorção nos espectros de infravermelho da bentonita

Comprimento de onda (cm ⁻¹)	Ligação	Tipo de vibração
472	Si – O - Si	Flexão – baixa frequência
525	Si – O	Flexão – baixa frequência
693	Si – O - Al	Flexão
794	Fe ⁺³ – OH – Mg (camada octaédrica)	Flexão
916	Al – Al – OH (camada octaédrica)	Flexão
1040	Si – O	Estiramento
1118	Si - O	Flexão – alta frequência
1638	H – O – H (Água)	Flexão
3415	O – H (Água)	Estiramento simétrico
3627	O – H	Estiramento simétrico

Pode-se observar nos espectros para ambas as argilas avaliadas a presença de bandas de absorção em 3627 e 3416 cm⁻¹, o que pode ser atribuído ao estiramento assimétrico e simétrico de grupos hidroxila estruturais, respectivamente.

Segundo Caillère et al. (1982), essas bandas são específicas de esmectitas dioctaédricas. A Absorção característica do argilomineral esmectítico pode ser observada na região entre 1118 e 1040 cm^{-1} , característica da ligação Si-O, e entre 916 e 794 cm^{-1} , correspondendo às camadas octaédricas do aluminossilicato. Uma banda de alta intensidade foi observada a 472 cm^{-1} no espectro de IV das argilas, sendo atribuída à vibração de flexão Si-O-Si (Bertagnolli e Silva, 2012). As bandas de 3446 cm^{-1} e 1645 cm^{-1} correspondiam às frequências das hidroxilas (OH) da molécula de água, que pode ser da água adsorvida e/ou da água de hidratação presente na argila. Bandas de baixa intensidade em 1415, 875, 836 e 712 cm^{-1} podem estar relacionados com a calcita, segundo o banco de dados do instituto de química da universidade de Tartu, Estônia (Database of ATR-FT-IR Spectra of various materials – Institute of chemistry Universty of Tartu, Estonia). As amostras se mostraram semelhantes, não visualizando a presença de sódio na bentonita sódica, indicando que esse método não é apropriado para distingui-las.

- **Caracterizações das misturas prensadas**

A partir das análises de DRX foram avaliados a capacidade do fertilizante de penetrar entre as camadas e o espaçamento basal da matriz argilomineral após a adsorção. A Figura 20 são os difratogramas obtidos das misturas M1, M2, MO1 e MO2. O espaçamento interplanar basal (d_{001}) em uma argila esmectítica pode ser definido como a distância entre o plano de uma das folhas tetraédricas e o plano correspondente da próxima folha de silicato, também tetraédrica, sendo este um dos parâmetros para a classificação dos argilominerais.

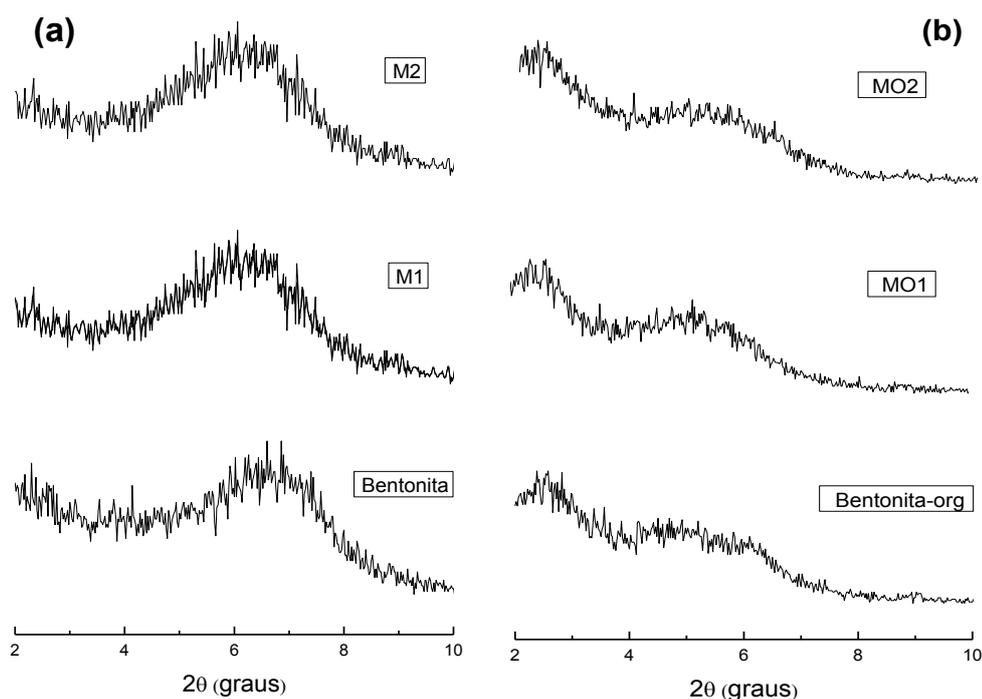


Figura 20 – DRX das misturas: (a) bentonita com ureia e (b) bentonita-org com ureia.

A bentonita natural apresentou uma distância interplanar basal de aproximadamente 13 Å na forma anidra, isto é, antes da interação mecanoquímica; e de aproximadamente 16 Å após a moagem. Esta expansão interplanar observada confirma a intercalação da ureia nos espaços intercamadas dos argilominerais (Pereira et al., 2012). As camadas na rede cristalina estão ligadas pelas fracas interações de Van der Waals, que permitem que a água, e diversos compostos orgânicos polares e sais penetrem por essas estruturas, expandindo-as (Santos, 1992). Para a argila organofilizada as distâncias interplanares não variaram, sugerindo a baixa afinidade da água com o sal quaternário de amônio presente na bentonita-org. A ureia é altamente solúvel em água, essa característica faz com que a hidrofobicidade da bentonita organofílica repulse e/ou expulse a ureia quando dissolvida na água (Chang, 2010).

Os espectros no infravermelho para as misturas prensada de ureia e bentonita são mostrados na Figura 21.

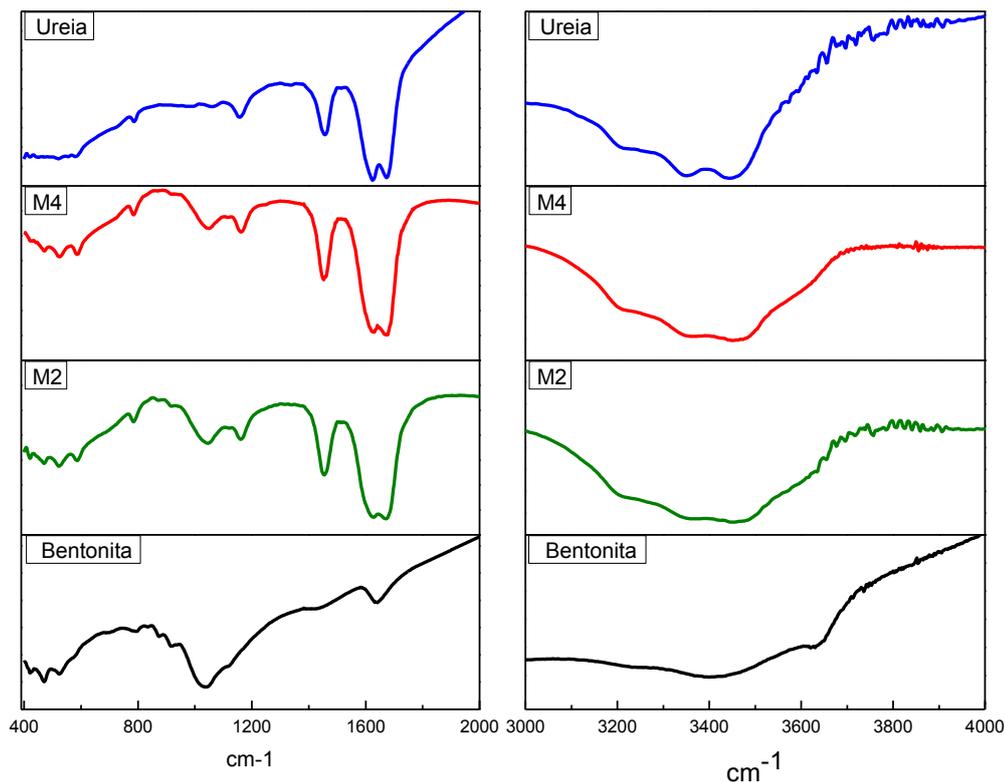


Figura 21 – Espectros de absorção no infravermelho para a bentonita natural e sódica

Analisando os espectros de absorção no infravermelho da ureia observa-se a presença de banda de absorção em 1677 cm^{-1} , que pode ser atribuído ao estiramento da carbonila (C=O). As duas bandas com maiores intensidades são características da ligação N-H, em 3455 cm^{-1} ocorre o estiramento dessa ligação e em 1625 cm^{-1} ocorre uma deformação vibracional. A banda em 1453 cm^{-1} é referente ao estiramento da ligação C-N. Os espectros das misturas M1 e M2 apresentam bandas semelhantes, aparecem bandas encontradas na ureia e na bentonita, porém com intensidade diferentes devido às composições distintas.

○ **Caracterizações do material para revestimento (encapsulamento)**

A Figura 22 análises termogravimétricas dos revestimentos de cera carnaúba e cera de carnaúba e bentonita usadas nas amostras UCB40 e UCBNa40. As perdas de massa para cera de carnaúba, CB40 (com 60% de cera de carnaúba com 40% de bentonita) e CBNa40 (60% de cera de carnaúba com 40% de bentonita-Na) foram de 100,00%, 68,93% e 83,18%, respectivamente, até a temperatura máxima de 700°C . O T_{onset} é a interseção da linha de base a partir do ponto inicial do pico e da tangente no gradiente máximo entre o ponto inicial do pico e o ponto máximo do

pico da 1ª derivada (DTG). Este é o parâmetro mais utilizado para estimar a estabilidade térmica de um material e é considerado o ponto onde a degradação térmica se inicia, exemplificado no gráfico para a cera de carnaúba. A cera de carnaúba mostrou estabilidade térmica de 270,27°C, já os revestimentos CB40 e CBNa40 apresentaram 234,28°C e 256,28°C, respectivamente.

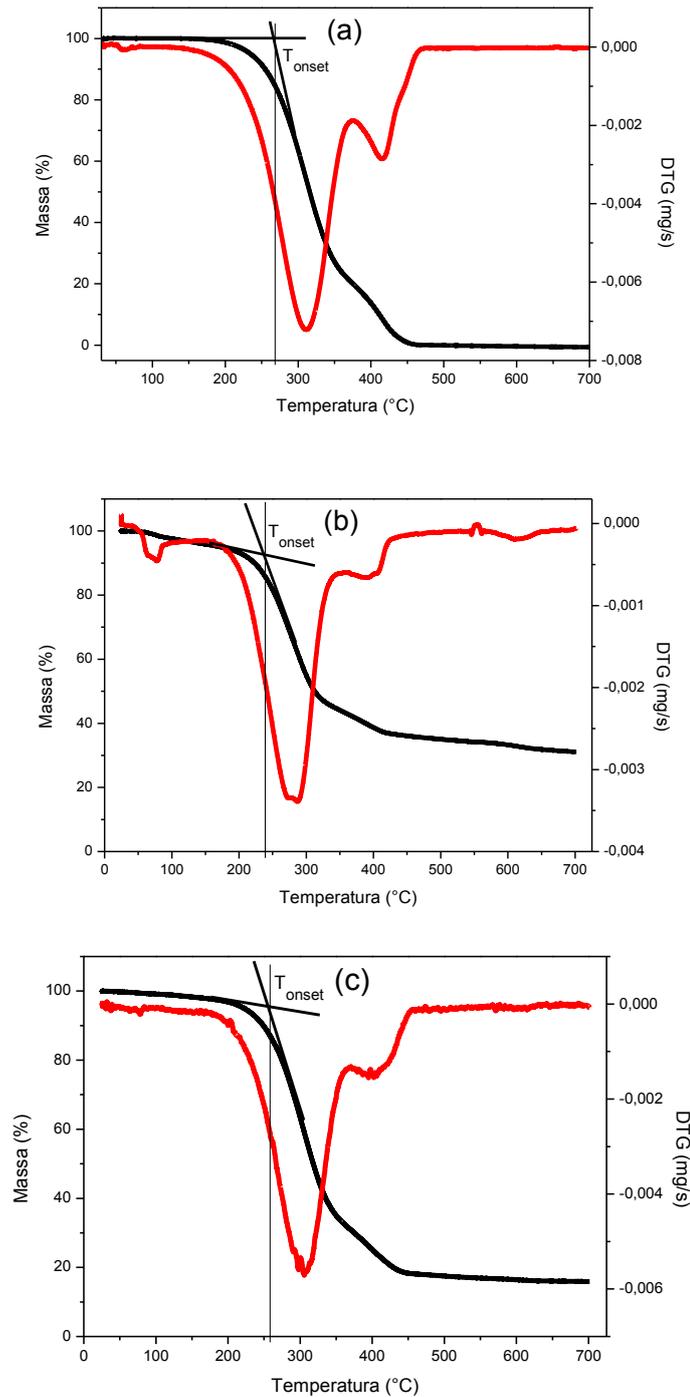


Figura 22 – TG e DTG: (a) da cera de carnaúba e dos revestimentos (b)CB40 e (c)CBNa40.

Dessa forma, pode-se constatar que a inclusão de bentonitas no revestimento lipídico da cera de carnaúba proporcionou menor estabilidade térmica do que na cera de carnaúba isolada, reafirmando sua menor capacidade de proteção ao núcleo e armazenamento em temperaturas mais elevadas. Além disso, foi possível observar uma diferença entre as curvas TG dos sistemas CB40 e CBNa40 observando um início de degradação numa temperatura menor, sugerindo que quanto menor o nível de inclusão da bentonita no sistema, menor a estabilidade térmica do revestimento.

A Figura 23, traz os resultados dos DSC para a cera de carnaúba e os revestimentos CB50 (50% de cera de carnaúba e 50% de bentonita) e CBNa50(50% de cera de carnaúba e 50% de bentonita sódica).

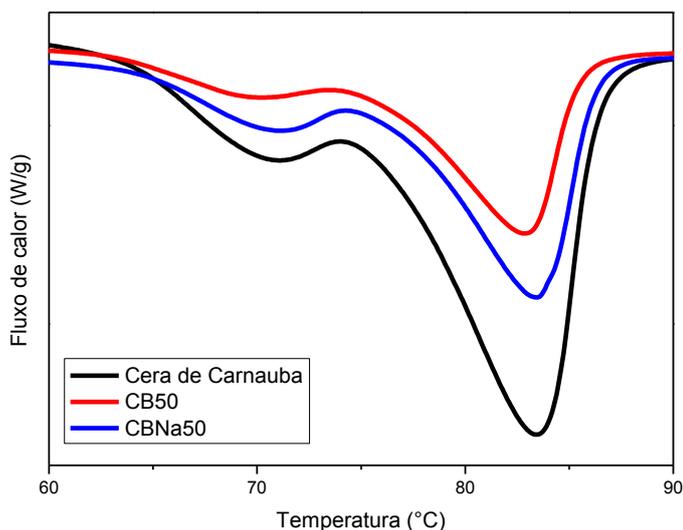


Figura 23 – DSC para os revestimentos: cera de carnaúba, CB50 e CBNa50

A cera de carnaúba apresentou ponto de fusão em 83 °C, similar aos encontrados por Milanovic et al. (2010) e Lacerda et al. (2011), em que o ponto de fusão para a cera de carnaúba encontrada ficou entre 83 e 84°C. Esses resultados revelam que não há mudanças nos valores do ponto de fusão para os revestimentos contendo bentonita e bentonita sódica, ou seja, a adição destes materiais a cera de carnaúba não interferiram na sua propriedade física. Observa-se apenas redução do fluxo de calor quando da presença das bentonitas na cera de carnaúba (Feitosa, 2015).

- **Estudo cinético da liberação de ureia em meio aquoso**

Com os dados cinéticos, envolvendo as dissoluções das amostras da ureia misturada: a bentonita natural (M1, M2 e M4), a bentonita sódica (MNa1, MNa2 e MNa4) e a bentonita organofilizada (MO1, MO2 e MO4) (Tabela 7), construiu gráfico da porcentagem de ureia liberada com relação ao tempo (Figura 24). Na elaboração do gráfico, o eixo x (tempo) usa a escala no formato logarítmico de base 2 (Log_2), pois, nesse formato a exposição dos dados são visualizados de maneira clara, demonstrando como ocorre o comportamento de liberação das amostras em tempo longo.

Tabela 7 – Valores das quantidades de ureia liberada (%), em meio aquoso, das misturas prensadas.

Tempo (h)	M1	M2	M4	MNa1	MNa2	MNa4	MO1	MO2	MO4
0,5	19,17	26,45	45,08	30,11	31,35	47,28	21,11	22,15	23,28
1	26,67	36,61	58,64	64,05	70,41	77,08	35,77	27,00	36,71
2	36,67	50,32	78,33	79,27	82,54	90,85	56,44	37,41	70,71
3	52,50	63,55	89,21	85,21	92,54	100,00	70,44	54,03	86,43
6	74,67	81,13	97,87	100,00	100,00	-	90,44	85,48	100,00
8	91,22	96,87	100,00	-	-	-	100,00	100,00	100,00
24	100,00	100,00	100,00	-	-	-	100,00	100,00	100,00

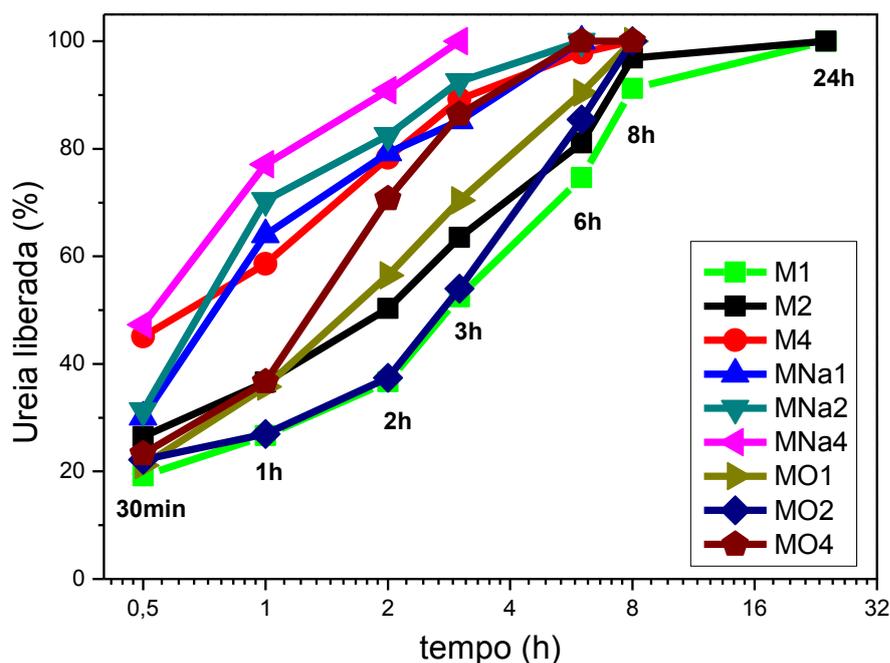


Figura 24 - Quantidade de ureia liberada, em meio aquoso, para as misturas prensadas de ureia e bentonita (natural, sódica e organofílica)

Para a ureia comercial prensada, observou-se que a sua dissolução total ocorreu em aproximadamente 10min. Essa rápida dissolução pode ser explicada pela saturação da solução (água) em torno do grânulo de ureia e a sua alta solubilidade em água (119,3 g /100 ml de água a 25°C) (Chang, 2010).

Os resultados da liberação das misturas prensadas de ureia com bentonita sódica demonstraram baixa capacidade em reter a ureia liberando-a totalmente no tempo de 6h nas amostras MNa1 e Mna2 e no tempo de 3h para a amostra MNa4. A capacidade da bentonita sódica atingir até 40 Å de distância interplanar na presença de água causou erosão, bem mais rápido que as demais amostras, liberando de forma acelerada toda a ureia presente. Devido esse fenômeno toda a ureia (externa e interna) ficou exposta ao meio aquoso facilitando sua liberação e assim, aumentando a troca dinâmica de água livre (Mahdavi,.2014).

As misturas prensadas de ureia com bentonita organofilizada liberaram totalmente a ureia no tempo de 8h para as amostras MO1 e MO2 e de 6h para a amostra M04. Para este fato, sugere-se que a baixa afinidade da água com o sal quaternário de amônio (PRAEPAGEN WB) aumentou a difusão monolítica da ureia presente. Isso provavelmente ocorreu devido a alta solubilidade da ureia em água.

Na medida que solubiliza-se a ureia dissolvida era “expulsa”, causando, assim, liberação mais acelerada.

Fazendo uma análise defrontando os resultados entre todas as amostras de ureia misturadas e prensadas observamos que as misturas M1 (50% de ureia com 50% de bentonita) e M2 (66% de ureia com 33% de bentonita) apresentaram cinética de liberação mais lenta que as demais, alcançando sua total dissolução em 24h. Quando as concentrações de ureia foram averiguadas por cada tempo, a amostra M1 exibiu a menor liberação.

Podemos assim, relacionar a quantidade de bentonita e o tipo de modificação química com o tempo de dissolução. Ou seja, quanto maior a quantidade de bentonita, no nosso estudo 50%, menor é a taxa de liberação em meio aquoso. Porém, levando em conta, a norma estabelecida pelo CEN, essas misturas não podem ser classificadas como FLC, pois o comitê europeu de normatização determina que apenas 15% de fertilizante seja liberado em 24h.

Os processos de dissolução nas misturas prensadas com bentonita podem ser explicados pelos fenômenos: difusão monolítica e erosão. Esses mecanismos podem ser descritos pelas seguintes etapas: inicialmente, a água é absorvida na superfície do grânulo, e age sobre a ureia superficial dissolvendo-a, tanto a que está livre como a interligada à superfície do argilomineral, através de ligações secundárias (Van Der Waals), ocorrendo a difusão monolítica. Subsequentemente, a água penetra no espaçamento entre as camadas dos argilominerais, neste ponto ocorre o colapso da estrutura, devido ao inchamento da argila, ocorrendo à erosão. Para as amostras de ureia misturadas e prensadas com bentonita natural, observa-se um maior tempo na liberação, para este fenômeno sugere-se que a bentonita reteve quantidades de ureia nas intercamadas da esmectita, sendo provavelmente a difusão monolítica desta ureia retardadas na região interna das camadas dos argilominerais a causa do melhor desempenho em alongar a liberação total.

Para as dissoluções de ureia encapsuladas com cera de carnaúba os tempos de liberação foram mais longos que as dissoluções das amostras misturadas e prensadas. Com os dados obtidos na dissolução dos materiais encapsulados com cera de carnaúba e bentonita sódica (Tabela 8) obteve-se o gráfico (Figura 25).

Tabela 8 – Valores das quantidades de ureia liberada, nas amostras de ureia revestidas com cera de carnaúba e bentonita sódica

Tempo	UC	UCBNa10	UCBNa40	UCBNa50	UCBNa60
30min	0,00	0,23	0,66	0,51	0,37
1h	1,00	0,77	1,01	0,83	0,60
2h	1,34	0,82	1,60	0,90	0,96
3h	1,62	0,88	2,61	1,08	1,33
6h	1,84	0,91	4,51	1,15	2,13
8h	2,00	1,85	5,17	1,15	2,54
24h	2,86	3,65	7,21	1,69	7,95
3 dias	14,92	6,13	22,27	6,19	48,36
7 dias	73,65	18,60	43,34	12,04	74,63
15 dias	100,00	26,28	73,06	32,00	94,36
28 dias	100,00	55,46	92,37	74,89	100,00

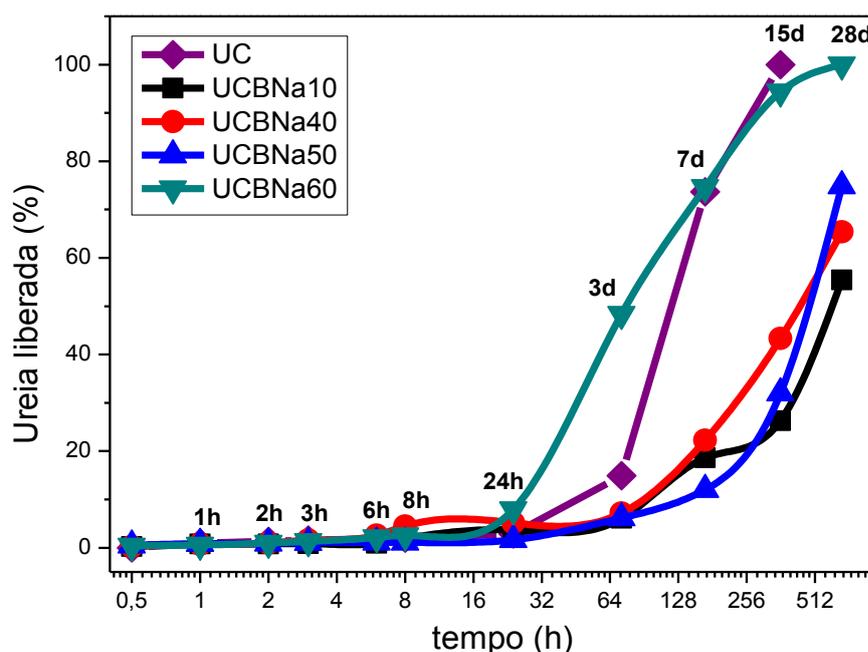


Figura 25 – Quantidade de ureia liberada, em meio aquoso, para as amostras revestidas com cera de carnaúba e bentonita sódica

Seguindo do princípio de que a liberação da ureia para o meio seja um processo difusional pela entrada de água no grânulo, são propostos alguns prognósticos de como a presença da cera de carnaúba (material hidrofóbico) e da bentonita (material com propriedade de retenção de água) podem interferir no processo de dissolução da ureia (Figura 25). O comportamento da ureia revestida com cera de carnaúba (UC) apresentou permeabilidade elevada, se comparada com

as demais amostras aditivadas com bentonita sódica. Este problema provavelmente ocorre devido a defeitos estruturais, causados pela presença de impurezas ou até no processo de confecção.

A cera de carnaúba presente na superfície pode repelir a água que tenta penetrar no grânulo, impedindo que ela chegue até o núcleo, onde se encontra a ureia, retardando a sua solubilização. Já a bentonita pode atuar competindo pela água que entra no grânulo, impedindo, mesmo que em curto período de tempo, que a ureia se solubilize rapidamente.

Todas as amostras revestidas com cera de carnaúba e as adicionadas bentonita sódica liberam em 24h menos de 15% de ureia no meio, seguindo assim uma das regras do Comitê Europeu de Normalização (CEN), porém, na medida em que o tempo transcorre apenas as amostras revestidas – UCBNa10, UCBNa40 e UCBNa50 – conseguem liberar valores menores que 75% de ureia no meio durante 28 dias, estando, estas amostras de acordo com a outra norma do CEN.

É muito importante destacar que este experimento de liberação proposto é muito “agressivo”, uma vez que há a imersão completa dos materiais em água, simulando um solo com 100% de umidade. Sabe-se que, em geral, uma aplicação agrícola convencional, esses materiais seriam expostos a baixos teores de água, podendo assim esperar um melhor efeito de retenção da ureia associados às bentonitas.

- **Estudo cinético da lixiviação de ureia em coluna de solo**

Os resultados coletados na lixiviação da ureia, das amostras de ureia misturadas e prensadas com bentonita (natural, sódica e organofilizada) são apresentados nas Tabelas 9 e 10, e nas Figuras 26 e 27. A Figura 26 traz os dados da soma das liberações de ureia durante as irrigações (valores cumulativos), já a Figura 27, os resultados da liberação da ureia em cada irrigação.

Tabela 9 – Valores cumulativos da lixiviação de ureia (%) nas misturas prensadas.

Nº de Irrigação	Ureia	M1	M2	M4	MNa1	MNa2	MNa4	MO1	MO2	MO4
1	36,05	2,56	3,36	3,28	8,21	8,35	10,58	2,56	6,71	6,69
2	72,97	26,10	30,53	43,91	50,86	47,29	56,12	26,10	43,26	56,38
3	90,25	55,65	56,43	68,32	81,27	79,84	84,20	55,66	70,71	79,34
4	100	78,14	78,30	86,39	94,12	97,12	97,65	80,24	87,82	92,00
5	-	91,97	92,37	95,29	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
6	-	100,00	100,00	100,00	-	-	-	-	-	-

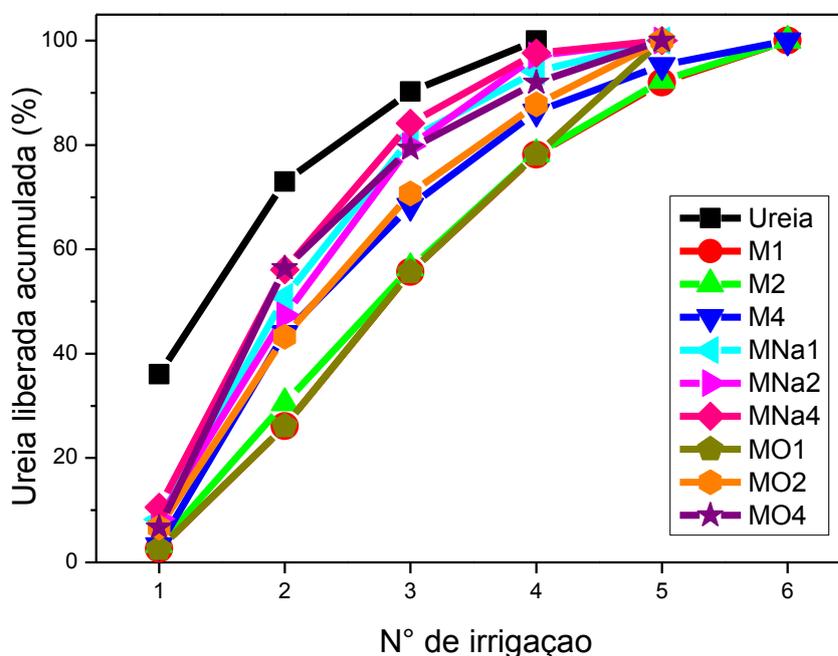


Figura 26 – Quantidade de ureia lixiviada acumulada para as amostras misturadas e prensadas

Na Figura 26 observa-se que a partir da 4ª irrigação toda a ureia comercial lixiviou, porém, as amostras misturadas e prensadas de ureia com bentonita apresentavam-se com: 21,86% (M1), 21,70% (M2), 13,61% (M4), 5,88% (MNa1), 2,88% (MNa2), 2,35% (MNa4), 21,76% (MO1), 12,18% (MO2) e 8,00% (MO4) de ureia disponível nesta irrigação. A total lixiviação da ureia misturada e prensada com bentonita ocorreu na 6ª irrigação, tendo o tempo prolongado por mais duas irrigações com relação a ureia comercial. Já as amostras de ureia misturadas e prensadas com bentonita sódica apresentaram curvas de lixiviação de ureia muito

próxima a da ureia comercial. Estes dados para esta mistura era esperado, pois nos testes em meio aquoso houve também acelerada dissolução, sinalizado, assim, que o comportamento difusional da ureia misturada com bentonita sódica tenderia a uma lixiviação rápida. Para as amostras de ureia misturadas e prensadas com bentonita organofílica as diferenças dos valores de sua lixiviação com as misturas de ureia com bentonita natural só pode ser notada, principalmente, na 5ª irrigação, onde a mistura de ureia com bentonita organofílica lixiviou por completo. Provavelmente a ureia adsorvida entre as intercamadas do argilomineral presente na nas misturas (M1 e M2) prolongou a incubação deste por mais uma irrigação.

Tabela 10 - Quantidade lixiviada de ureia (%), por irrigação, das misturas prensadas.

Nºde Irrigação	Ureia	M1	M2	M4	MNa1	MNa2	MNa4	MO1	MO2	MO4
1	36,05	2,56	3,36	3,28	8,21	8,35	10,58	2,56	6,71	6,69
2	36,91	23,24	27,17	40,63	42,65	38,94	45,54	23,54	36,55	49,69
3	17,27	29,55	25,90	24,41	30,41	32,55	28,08	29,56	27,45	22,96
4	9,74	22,49	21,87	18,07	12,85	17,28	13,45	22,48	17,11	12,66
5	-	13,83	14,07	8,90	5,87	2,87	2,35	21,86	12,18	8,00
6	-	8,03	7,63	4,71	-	-	-	-	-	-

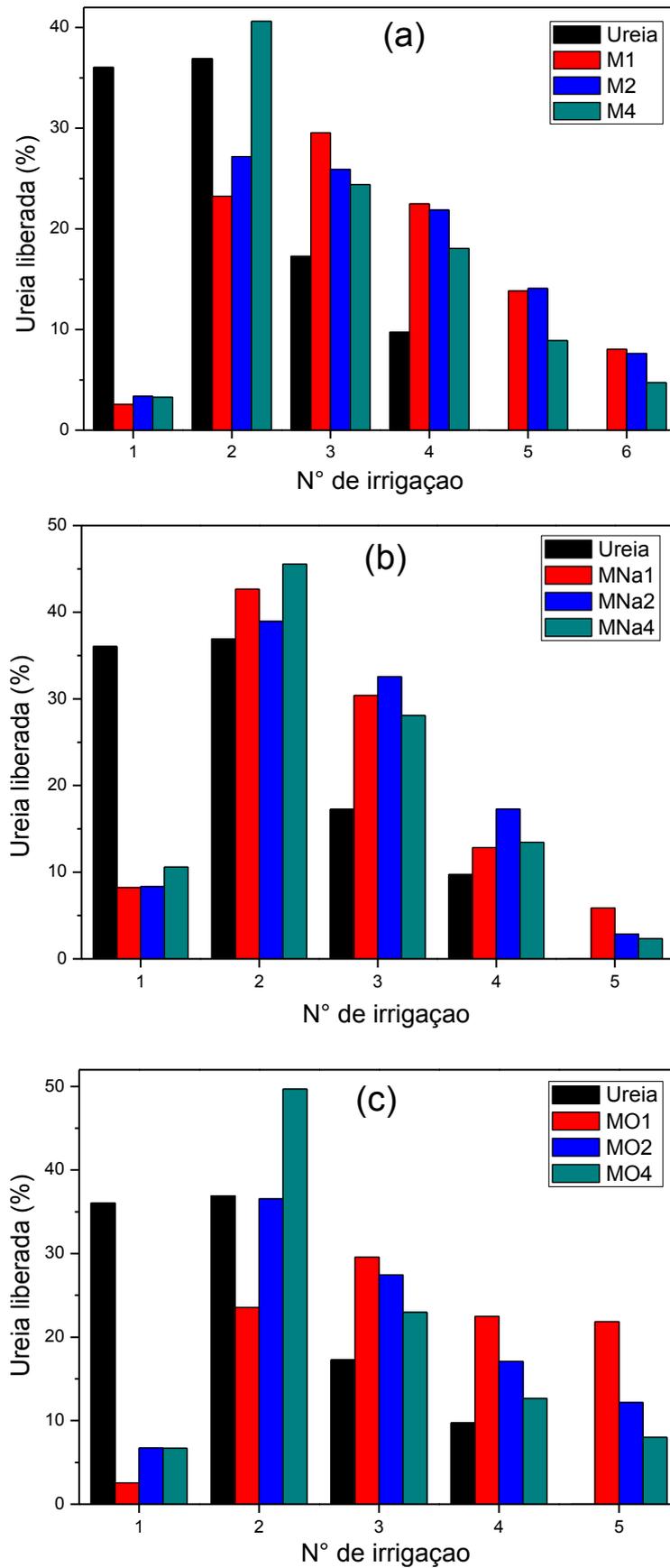


Figura 27 - Quantidade de ureia lixiviada por irrigação para as misturas de ureia e bentonita – (a) natural, (b) sódica, (c) organofílica

A Figura 27 nos traz a liberação de ureia por cada irrigação, simulando assim, a quantidade de ureia disponível a processos de hidrólise e conseqüentemente à planta naquele momento. Neste tipo de gráfico, como vimos na fundamentação teórica, deve-se notar que a disponibilidade ideal de ureia deve formar uma banda larga (quantidade liberada de ureia (%) vs irrigações), onde a liberação inicial é lenta, atingindo um ápice (pico máximo) e logo em seguida um decaimento, isto deve ocorrer para obedecer a carência dos nutrientes das plantas durante o seu crescimento (Yamamoto et al., 2016; Yadav, et al., 2017). Entre as amostras misturadas e prensadas, as que representaram comportamentos mais próximos de uma banda com disponibilidade de fertilizante em um período maior de irrigações foram às amostras M1 e M2.

As Figuras 28 e 29 e as Tabelas 11 e 12 nos trazem informações sobre os valores cumulativos da liberação durante as irrigações e a liberação por irrigação, para as amostras de ureia revestidas com cera de carnaúba e bentonita.

Tabela 11 - Valores cumulativos da lixiviação da ureia revestida com cera de carnaúba e bentonita (%)

Nº de Irrigações	UC	UCB10	UCB40	UCB50	UCB60
1	0,10	0,48	0,00	0,18	1,58
2	0,15	1,36	0,74	0,84	16,57
3	0,17	1,83	1,20	1,12	53,53
4	0,26	2,59	1,58	1,75	79,13
5	0,52	3,03	4,88	11,15	93,14
6	0,83	4,61	43,71	43,30	98,69
7	1,52	6,66	62,61	62,67	100,00
8	2,90	10,79	69,83	78,69	-
9	5,93	33,18	77,78	90,12	-
10	11,51	70,92	86,28	98,25	-

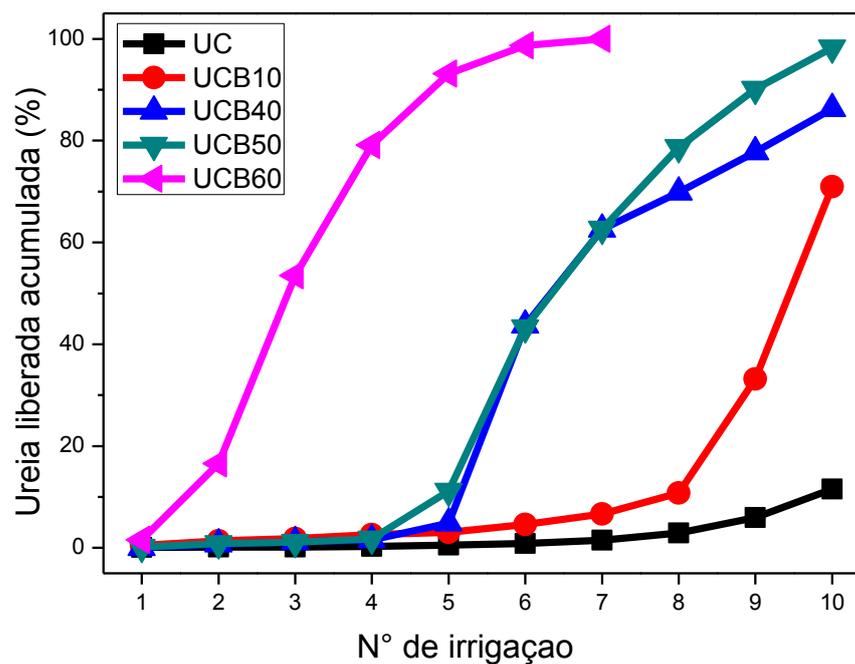


Figura 28 - Quantidade lixiviada acumulada de ureia revestida com cera de carnaúba e bentonita.

Tabela 12 - Quantidade lixiviada por irrigação da ureia revestida com cera de carnaúba e bentonita (%)

Nºde Irrigações	UC	UCB10	UCB40	UCB50	UCB60
1	0,10	0,48	0,00	0,18	1,58
2	0,05	0,88	0,74	0,66	14,99
3	0,02	0,47	0,46	0,28	36,96
4	0,09	0,76	0,38	0,63	25,60
5	0,26	0,44	3,30	9,4	14,01
6	0,31	1,58	38,83	32,15	5,55
7	0,69	2,05	18,90	19,37	1,31
8	1,38	4,13	7,22	16,02	-
9	3,03	22,39	7,95	11,43	-
10	5,58	37,74	8,50	8,13	-

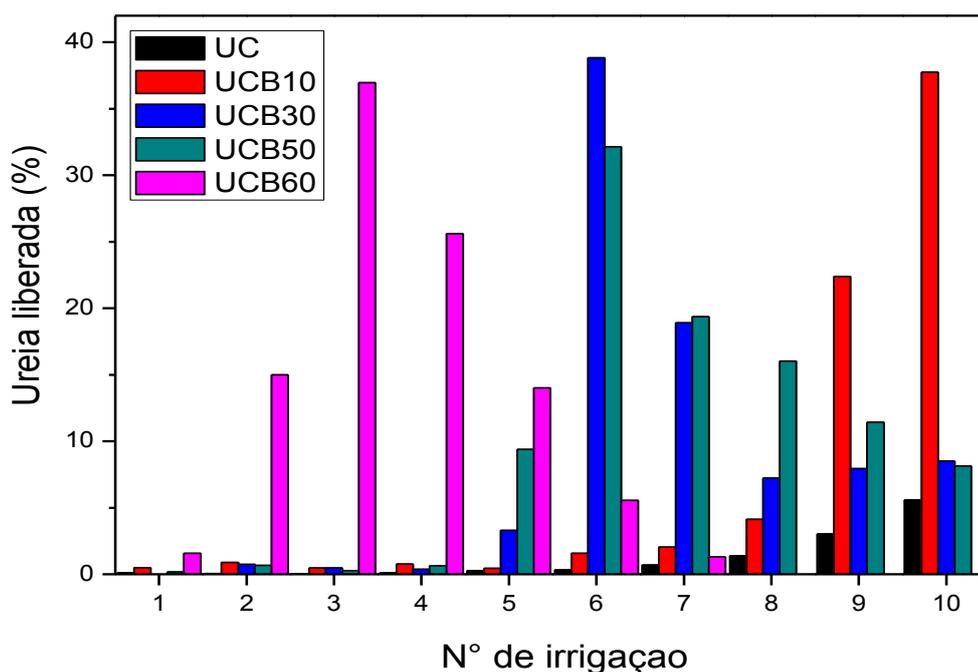


Figura 29 - Quantidade lixiviada por irrigação de ureia revestida com cera de carnaúba e bentonita.

A liberação de ureia revestida com cera de carnaúba e bentonita natural (Figuras 28 e 29) seguiram o seguinte mecanismo: nas primeiras irrigações não houve expressiva liberação de ureia no solo, com exceção da amostra UCB60. Este fato é interessante, porque em uma aplicação real em campo, estas amostras poderiam ser inseridas no solo durante o plantio junto com as sementes, evitando à etapa da fertilização posterior a germinação da planta. A partir da 5ª irrigação observa-se que algumas amostras (UC, UCB40, UCB50) iniciam a liberação da ureia, onde provavelmente começa a fluir pelo revestimento a ureia dissolvida se difundindo, para finalmente, haver um estágio de declínio de liberação da ureia. A exceção, UCB60, experimenta o indesejável “efeito de explosão” (ruptura do revestimento) liberando logo na fase inicial uma quantidade elevada de ureia, alcançando, assim, apenas 6 irrigações. A presença da bentonita em determinadas proporções pode possibilitar maior entrada de água no grânulo por ter potencial de inchamento, aumentando a solubilização da ureia.

As Figuras 30 e 31 e as Tabelas 13 e 14 nos trazem informações sobre as liberações de ureia cumulativa durante as irrigações e a liberação por irrigação dos FLCs revestidos com cera de carnaúba e revestimentos com bentonita sódica.

Tabela 13 - Valores cumulativos da lixiviação de ureia revestida com cera de carnaúba e bentonita sódica (%)

Nºde Irrigações	UCBNa10	UCBNa40	UCBNa50	UCBNa60
1	0,66	0,06	0,05	0,21
2	0,95	0,79	0,55	11,99
3	1,02	1,13	0,92	42,51
4	1,30	1,63	2,80	67,55
5	1,77	3,19	5,20	82,74
6	2,08	44,04	12,98	88,16
7	2,96	45,04	25,84	90,22
8	6,06	46,12	36,73	91,59
9	13,72	47,39	48,67	93,02
10	36,44	50,53	61,73	95,01

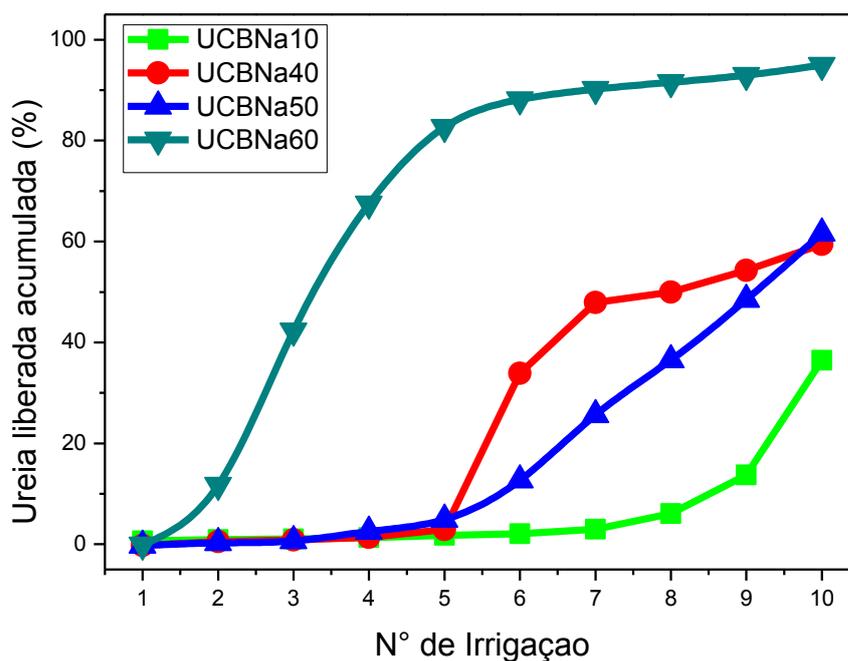


Figura 30 – Quantidade lixiviada acumulada de ureia revestida com cera de carnaúba e bentonita sódica.

Tabela 14 - Quantidade lixiviada, por irrigação, de ureia revestida com cera de carnaúba e bentonita sódica (%)

Nºde Irrigações	UCBNa10	UCBNa40	UCBNa50	UCBNa60
1	0,66	0,06	0,05	0,21
2	0,29	0,73	0,5	11,78
3	0,07	0,34	0,37	30,52
4	0,28	0,50	1,88	25,04
5	0,47	1,02	2,4	15,19
6	0,31	40,85	7,78	5,42
7	0,88	1,00	12,86	2,06
8	3,10	1,08	10,89	1,37
9	7,66	1,27	11,94	1,43
10	22,72	3,14	13,06	1,99

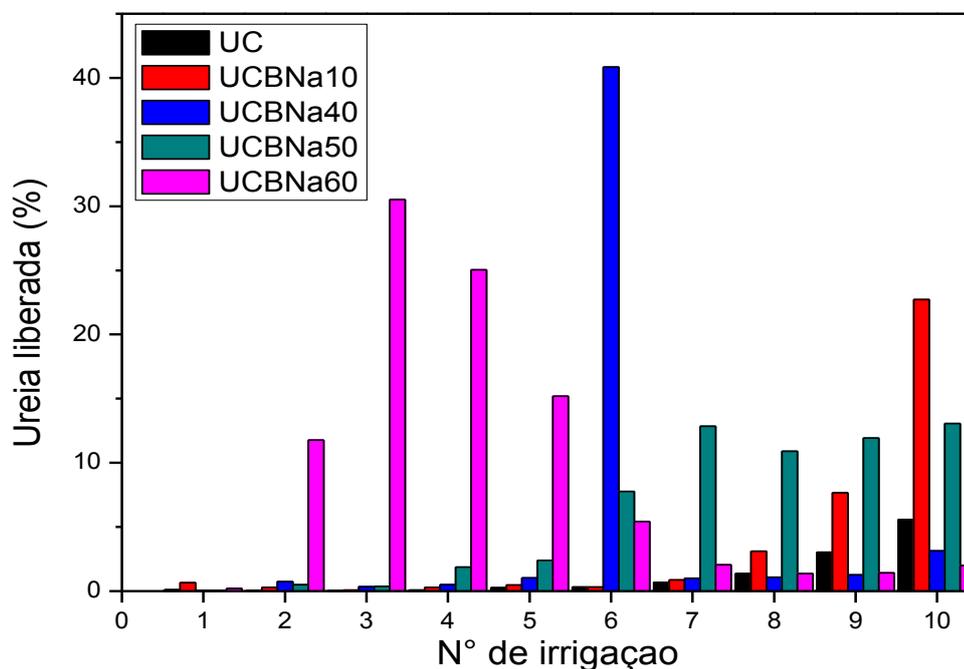


Figura 31 - Quantidade lixiviada por irrigação de ureia revestida com cera de carnaúba e bentonita sódica.

A liberação de ureia revestida com cera de carnaúba e bentonita sódica seguiram o seguinte mecanismo: nas primeiras irrigações não houve expressiva liberação de ureia no solo, com exceção da amostra UCBNa60 (Figuras 30 e 31).

Este fato é semelhante ao ocorrido nas análises com a bentonita natural, sendo assim, a modificação sódica surtiu efeito na quantidade de ureia disponibilizada ter sido menor que os revestimentos contendo bentonita natural. Semelhantes comportamentos difusionais podem ser observados entre os revestimentos de cera de carnaúba com bentonita sódica e de cera de carnaúba com bentonita natural. Onde, na 5ª irrigação também se observa que algumas amostras (UCBNa40 e UCBNa50) iniciaram a liberação da ureia, assim como ocorreu nos fertilizantes revestidos com cera de carnaúba e bentonita natural. Houve também uma única exceção, a amostra UCBNa60, que experimentou o “efeito de explosão” liberando logo na fase inicial uma quantidade elevada de ureia, alcançando, com isso, 6ª irrigação. A presença da bentonita sódica possibilita maior retenção de água no grânulo, este efeito pode explicar o por quê deste fertilizante ser mais resistente à liberação da ureia que os fertilizantes revestidos com cera de carnaúba e bentonita natural.

Vale ressaltar que, por questões de viabilidade, este experimento foi conduzido em triplicata para cada tratamento. Este número de replicatas não permitiu a obtenção de resultados com significância estatística, porém é possível verificar a tendência na diminuição da lixiviação da ureia, se comparada a ureia comercial, tanto para os fertilizantes que foram misturados e prensados com bentonita (natural, sódica e organofílica) como também para os fertilizantes encapsulados com cera de carnaúba e bentonita (natural e sódica).

A lixiviação da ureia neste tipo de solo arenoso tende a ser significativamente mais rápida (vista a menor retenção final de compostos nitrogenados em geral), indicando que não há retenção de ureia e seus subprodutos. Essa hipótese é razoável, considerando que de fato esse processo já é conhecido na literatura sobre solos. Vale salientar que a depender do tipo de solo e do modelo de aplicação do fertilizante, esses podem influenciar decisivamente no comportamento de liberação, limitando ou até mesmo suprimindo os efeitos dos sistemas de liberação controlada.

5 CONCLUSÃO

Nesta tese pesquisou-se o comportamento difusional da ureia, quando misturada e prensada com bentonita natural, sódica e organofílica, como também a ureia encapsulada com cera de carnaúba sem e com adição de diferentes proporções de bentonita (natural e sódica).

No teste de dissolução aquosa, verificou-se que a bentonita (natural, sódica e organofilizada) misturada e prensada com ureia atuou como barreira física, liberando lentamente, modificando significativamente seu comportamento difusional, em comparação com a ureia comercial. Porém, vale ressaltar que os tempos de dissolução para essas amostras não atenderam ao proposto pela norma elaborada pelo CEN. Já a ureia revestida com cera de carnaúba e bentonita sódica apresentou um comportamento de liberação mais lenta, quando comparado com as amostras misturadas e prensadas. Todas as amostras revestidas, com exceção da composição UCBNa60, atenderam o proposto pela norma elaborada pelo CEN.

Os resultados dos teores de ureia obtidos no ensaio de lixiviação em coluna de solo demonstraram que o revestimento de cera de carnaúba e bentonita (natural e sódica) possuem características de proteção (barreira), tendo assim, efeito sobre a difusão da ureia no solo.

De acordo com os resultados da lixiviação em coluna de solo ficou evidenciado que as amostras revestidas com cera de carnaúba e bentonita (natural e sódica), se utilizada em conjunto, podem elevar sua capacidade de fornecimento de nutriente por uma faixa de tempo maior, possibilitando combinações que atendam a culturas agrícolas específicas.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Empregar variadas formas de encapsulamento utilizando equipamentos como drageadoras com spray, coluna de leito fluidizado, com o intuito de produzir fertilizantes de liberação controlada com revestimentos de variadas espessuras.
- Estudar a lixiviação destes fertilizantes de liberação controlada em diferentes solos.
- Repetir o estudo utilizando outros fertilizantes, como o cloreto de potássio, MAP (fosfato monoamônio), DAP (fosfato diamônio), entre outros.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AZEEM, B.; KUSHAARI, K.; MAN, Z. B.; BASIT, A.; THANH, T. H. Review on materials & methods to produce controlled release coated urea fertilizer. **Journal of Controlled Release**, v. 181, p. 11–21, 2014.
- BARBA, A.; BELTRÁN, V.; FELIU, C.; GARCÍA, J.; GINÉS, F.; SÁNCHEZ, E.; SANZ, V. **Matérias primas para la fabricación de soportes de baldosas cerámicas**, Castellón : Instituto de Tecnología Cerámica – AICE, 1997.
- BARBOSA, R.; SOUZA, D. D. Avaliação da estabilidade térmica de sais quaternários de amônio para uso em argilas organofílicas nacionais - Parte I. **Cerâmica**, v. 56, p. 376–380, 2010.
- BARBOSA, R.; MORAIS, D. D. S.; E. M. ARAÚJO; MÉLO, T. J. A. Caracterizações de argilas bentoníticas e síntese de argilas organofílicas para uso em nanocompósitos poliméricos - Parte II. **Cerâmica**, v.58, p.363-367, 2012.
- BASAK, B. B.; PAL, S.; DATTA, S. C. Use of modified clays for retention and supply of water and nutrients. **Current Science**, v. 102, n. 9, p. 1272, 2012.
- BERGAYA, F.; LAGALY, G. Chapter 1 General Introduction: Clays, Clay Minerals, and Clay Science. **Developments in Clay Science**, v. 1, n. C, p. 1–18, 2006.
- BERTAGNOLLI C.; SILVA, M. G. C. Characterization of Brazilian Bentonite Organoclays as Sorbents of Petroleum-derived Fuels. **Materials Research**, v.15, nº2, p. 253-259, 2012.
- BLOUIN, G.M. **Method of making sulfur-coated fertilizer pallet having a controlled dissolution rate**. Google Patents, 1967.
- BORTOLETTO-SANTOS, R.; RIBEIRO, C. Estudo da liberação controlada do herbicida ametrina em compósitos à base de PVA – carvão ativado. **Química Nova**, v. 37, n. 7, p. 1118-1121, 2014.
- BORTOLIN, A.; AOUADA, F. A.; MATTOSO, L. H. C.; RIBEIRO, C. Nanocomposite PAAm/methyl cellulose/montmorillonite hydrogel: Evidence of synergistic effects for the slow release of fertilizers. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 61, n. 31, p. 7431–7439, 2013.
- BRIGATTI, M. F.; GALAN, E.; THENG, B. K. G. Chapter 2 Structures and Mineralogy of Clay Minerals. **Developments in Clay Science**, v. 1, n. C, p. 19–86, 2006.

BRITO, B. M. A.; CARTAXO, J. M.; NASCIMENTO, N. F. C. ; FERREIRA, H. C.; NEVES, G. A. ; MENEZES, R. R. Avaliação de argilas bentoníticas policatiônicas do estado da Paraíba com aditivos para aplicação em perfuração de poços de petróleo e tintas à base de água. **Cerâmica**, v.62, p.45-54, 2016.

CAILLÉRE, S.; HÉNIN, S.; RAUTUREAU, M. **Minéralogie des Argiles. 1: structure et propriétés physico-chimiques**, Masson, Paris, pp. 70-80, 1982.

CAMARGO, P. B. DE; TRIVELIN, P. C. O. **Dinâmica do nitrogênio dos fertilizantes: uréia ('ANTPOT.15 N') e aquamônia ('ANTPOT.15 N') incorporados ao solo na cultura de cana-de-açúcar**. Universidade de São Paulo, 1990.

CAO, W.; TIBBITTS, T. W. Study of various $\text{NH}_4^+/\text{NO}_3^-$ mixtures for enhancing growth of potatoes. **Journal of plant nutrition**, v. 16, n. 9, p. 1691–704, 1993.

CARNEIRO, B. S.; ANGÉLICA, R. S.; SCHELLER, T.; CASTRO, E. A. S. DE; NEVES, R. DE F. Caracterização mineralógica e geoquímica e estudo das transformações de fase do caulim duro da região do Rio Capim, Pará. **Cerâmica**, v. 49, p. 237–244, 2003.

CHANG, R. **Química**, Editora McGraw Hill, 10ª edição, Porto Alegre-RS, 2010.

CHEN, L.; XIE, Z.; ZHUANG, X.; CHEN, X.; JING, X. Controlled release of urea encapsulated by starch-g-poly(l-lactide). **Carbohydrate Polymers**, v. 72, n. 2, p. 342–348, 2008.

CHRISTIE, W. W. **Waxes: Structure, Composition, Occurrence and Analysis**. Dundee: Scottish Crop Research Institute, 2003.

CHU, H. Y.; HOSEN, Y.; YAGI, K. Nitrogen oxide emissions and soil microbial activities in a Japanese andisol as affected by N-fertilizer management. **Soil Science and Plant Nutrition**. v.50, p.287–292, 2004.

CIVARDI, E. A.; NUNES, A.; NETO, D. S.; RAGAGNIN, V. A.; GODOY, E. R.; BROD, E. Ureia De Liberação Lenta Aplicada Superficialmente E Ureia Comum Incorporada Ao Solo No Rendimento Do Milho. **Agropec. Trop**, v. 41, n. 1, p. 52–59, 2011.

COELHO, A. C. V.; SANTOS, P. D. S.; SANTOS, H. D. S. Argilas Especiais: Argilas Quimicamente Modificadas – Uma Revisão. **Química Nova**, v. 30, n. 5, p. 1282–1294, 2007.

DETRICK, J.H. **Process for producing improved sulfur-coated urea slow release fertilizers**, Google Patents, 1997.

DÍAZ-ROJAS, M.; AGUILAR-CHÁVEZ, Á.; CÁRDENAS-AQUINO, M. DEL R.; RUÍZ-VALDIVIEZO, V. M.; HERNÁNDEZ-VALDEZ, E.; LUNA-GUIDO, M.; OLALDE-PORTUGAL, V.; DENDOOVEN, L. Effects of wastewater sludge, urea and charcoal on greenhouse gas emissions in pots planted with wheat. **Applied Soil Ecology**, v. 73, p. 19–25, 2014.

DOBERMANN, A. Nitrogen use efficiency - State of the art. **IFA International Workshop on Enhanced-Efficiency Fertilizers**, Frankfurt, Germany, p.28-30, 2005.

ERREBHI, M.; ROSEN, C. J.; GUPTA, S. C.; BIRONG, D. E. Potato Yield Response and Nitrate Leaching as Influenced by Nitrogen Management. **Agronomy Journal**, v. 90, p. 10–15, 1998.

FEITOSA, J. P. M. Avaliação do uso de diferentes tipos de cera de carnaúba como aditivo para misturas morna. **Tese** (doutorado em química)- Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, p. 107, 2015.

FERREIRA, H. S.; CAMPOS, L. F. A.; MENEZES, R. R.; CARTAXO, J. M. Influência das variáveis de processo na obtenção de argilas organofílicas. **Cerâmica**, v.59. p.277-284, 2013.

FU, J.; WANG, X.; XU, L.; MENG, J.; WENG, Y.; LI, G.; HE, H.; TANG, X. Preparation and in vitro-in vivo evaluation of double layer coated and matrix sustained release pellet formulations of diclofenac potassium. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 406, n. 1–2, p. 84–90, 2011.

FUJITA, T.; MAEDA, S.; SHIBATA, M.; TAKAHASI, C. Research and development of coated fertilizer. **Soil Science and Plant Nutrition**, pp 78-100, 1989.

GAGNON, B.; ZIADI, N.; GRANT, C. Urea fertilizer forms affect grain corn yield and nitrogen use efficiency. **Canadian Journal of Soil Science**, v. 92, n. 3, p. 341–351, 2012.

GILLMAN, G. P. Charged clays: An environmental solution. **Applied Clay Science**, v. 53, n. 3, p. 361–365, 2011.

GOLBASHY, M.; SABAH, H.; ALLAHDADI, I.; NAZOKDAST, H.; HOSSEINI, M. Synthesis of highly intercalated urea-clay nanocomposite via domestic montmorillonite as eco-friendly slow-release fertilizer. **Archives of Agronomy and Soil Science**, v. 63, n. 1, p. 84–95, 2 jan. 2017.

GRYNPAS, R. S. O.; ROSEN, D.; SUTTON, L. E. The adsorption of urea on clays. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 22, n. 2–3, p. 357–362, 1984.

GUO, L.; NING, T.; NIE, L.; LI, Z.; LAL, R. Interaction of deep placed controlled-release urea and water retention agent on nitrogen and water use and maize yield. **European Journal of Agronomy**, v. 75, p. 118–129, 2016.

HAMID, N. N. A.; MOHAMAD, N.; HING, L. Y.; DIMIN, M. F.; AZAM, M. A.; HASSAN, M. H. C.; AHMAD, M. K. S. M.; SHAABAN, A. The Effect of Chitosan Content to Physical and Degradation Properties of Biodegradable Urea Fertilizer. **Journal of Scientific & Innovative Research**, v. 2, n. 5, p. 893–902, 2013.

HE, Y.; WU, Z.; TU, L.; HAN, Y.; ZHANG, G.; LI, C. Encapsulation and characterization of slow-release microbial fertilizer from the composites of bentonite and alginate. **Applied Clay Science**, v. 109–110, p. 68–75, 2015.

HUANG, M.; YU, J.; MA, X. High mechanical performance MMT-urea and formamide-plasticized thermoplastic cornstarch biodegradable nanocomposites. **Carbohydrate Polymers**, v. 63, n. 3, p. 393–399, 2006.

JAMNONGKAN, T.; KAEWPIROM, S. Controlled-release fertilizer based on chitosan hydrogel: phosphorus release kinetics. **Science Journal Ubon Ratchathani**, v. 1, n. 1, p. 43–50, 2010.

KORSMEYER, R. W.; GUMY, R.; DOELKER, E.; BURI, P.; PEPPAS, N. A. Mechanisms of solute release from porous hydrophilic polymers. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 15, p. 25–35, 1983.

KOSHINO, M. **The Environmental Protection Framework Concerning Fertilizer Use in Japan**. Publisher: National Institute of Agro-Environmental Sciences, Department of Farm Chemicals, Tsukuba, Japan, 1993.

LACERDA, S. P.; CERIZE, N. N. P.; RÉ, M. I. Preparation and characterization of carnauba wax nanostructured lipid carriers containing benzophenone-3, **International Journal of Cosmetic Science**, v.33, p.312-321, 2011.

LANG, H.-J. The importance of clay mineralogical investigations for the engineer. **Applied Clay Science**, v. 4, n. 2, p. 97–103, 1989.

LEHMANN, J.; SCHROTH, G. **Trees, crops and soil fertility: concepts and research methods**. Wallingford: CABI, 2002.

LEVINE, J. M.; LEON, R.; STEIGMANN, F. A rapid method for the determination of urea in blood and urine. **Clinical Chemistry**, v. 7, n. 5, p. 488–493, 1961.

LI, L.; SUN, Y.; CAO, B.; SONG, H.; XIAO, Q.; YI, W. Preparation and performance of polyurethane/mesoporous silica composites for coated urea. **Materials and Design**, v. 99, p. 21–25, 2016.

LIU, L.; KOST, J.; FISHMAN MARSHALL, L.; HICKS KEVIN, B. A Review: Controlled Release Systems for Agricultural and Food Applications. **New Delivery Systems for Controlled Drug Release from Naturally Occurring Materials**, v. 992, p. 265–281, 2008.

LIU, Y.H. Urea particle coating for controlled release by using DCPDmodified sulfur, **Powder Technology**, v.183, n.1, p.88–93, 2008.

LOPES, A. S. **Manual Internacional de Fertilidade do Solo**. 2. ed. Piracicaba: POTAFOS, 1998.

LOPES, C. M.; LOBO, J. M. S.; COSTA, P. Modified release of drug delivery systems: hydrophilic polymers. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, v. 41, n. 2, p. 143-154, 2005

MAGALHA, T. A.; MATOS, W. O.; GOUVEIA, S. T.; LOPES, G. S. Characterization of Carnauba Wax Inorganic Content. 2013.

MAHDAVI, F.; ABDUL, R.; KHANIF, Y. Intercalation of urea into kaolinite for preparation of controlled release fertilizer. **Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly**, v. 20, n. 2, p. 207–213, 2014.

MAKÓ, É.; KRISTÓF, J.; HORVÁTH, E.; VÁGVÖLGYI, V. Kaolinite-urea complexes obtained by mechanochemical and aqueous suspension techniques-A comparative study. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 330, n. 2, p. 367–373, 2009.

MATHEWS, A. S.; NARINE, S. Poly [N -Isopropyl acrylamide]-co-Polyurethane Copolymers for Controlled Release of Urea. **Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry**, v. 48, p. 3236–3243, 2010.

MENEZES, R. R.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. S.; FERREIRA, H. C.; MARTINS, A. B.; FERREIRA, H. C. Análise da Influência do Tratamento de Purificação no Comportamento de Inchamento de Argilas Organofílicas em Meios não Aquosos. **Cerâmica**, v. 58, p.77 - 85, 2008.

MENEZES, R. R.; SOUTO, P. M.; SANTANA, L. N. L.; NEVES, G. A.; KIMINAMI, H. G. A.; FERREIRA, H. C. Argilas bentoníticas de Cubati, Paraíba, Brasil: caracterização física-mineralógica. **Cerâmica**, v.55, p.163-169, 2009.

MILANOVIC, J.; MANOJLOVIC, V.; LEVIC, S.; RAJIC, N.; NEDOVIC, V.; BUGARSKI, B. Microencapsulation of flavors in carnaúba wax. **Sensors**, v.10, p. 901-912, 2010.

NATALI SORA, I.; PELOSATO, R.; ZAMPORI, L.; BOTTA, D.; DOTELLI, G.; VITELLI, M. Matrix optimisation for hazardous organic waste sorption. **Applied Clay Science**, v. 28, n. 1–4 SPEC. ISS., p. 43–54, 2005.

NI, B.; LIU, M.; LÜ, S.; XIE, L.; WANG, Y. Environmentally friendly slow-release nitrogen fertilizer. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 59, n. 18, p. 10169–10175, 2011.

OLIVEIRA, J. A. DE; STAFANATO, J. B.; GOULART, R. D. S.; ZONTA, E.; LIMA, E.; MAZUR, N.; PEREIRA, C. G.; SOUZA, H. N. DE; COSTA, F. G. M. Volatilization of Ammonia from Urea Compacted with Sulfur and Bentonite, in a Controlled Environment. **Revista Brasileira De Ciencia Do Solo**, v. 38, n. 5, p. 1558–1564, 2014.

OLIVEIRA, C. I. R.; ROCHA, M. C. G.; SILVA, A. L. N.; BERTOLINO, L. C. Characterization of bentonite clays from Cubati, Paraíba (Northeast of Brazil). **Cerâmica**, v.62 p. 272-277, 2016.

PAIVA, L. B. DE; MORALES, A. R.; DÍAZ, F. R. V. Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização. **Cerâmica**, v. 54, n. 330, p. 213–226, 2008.

PAIVA, L. B. DE; MORALES, A. R.; GUIMARÃES, T. R. Propriedades mecânicas de nanocompósitos de polipropileno e montmorilonita organofílica. **Polímeros Ciência e Tecnologia**, v. 16, n. 2, p. 136, 2006.

PAPANGKORN, J.; ISARAPHAN, C.; PHINHONGTHONG, S.; OPAPRAKASIT, M.; OPAPRAKASIT, P. Controlled-Release Material for Urea Fertilizer from Polylactic Acid. **Advanced Materials Research**, v. 55–57, p. 897–900, 2008.

PARK, M.; KIM, C. Y.; LEE, D. H.; CHOI, C. L.; CHOI, J.; LEE, S. R.; CHOY, J. H. Intercalation of magnesium-urea complex into swelling clay. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 65, n. 2–3, p. 409–412, 2004.

PEPPAS, N. A.; SAHLIN, J. J. A simple equation for the description of solute release. III. Coupling of diffusion and relaxation. **International Journal of Pharmaceutics**, v.57, n.2, p.169-172, 1989.

PEREIRA, E. I.; CRUZ, C. C. T. DA; SOLOMON, A.; LE, A.; CAVIGELLI, M. A.; RIBEIRO, C. Novel slow-release nanocomposite nitrogen fertilizers: The impact of polymers on nanocomposite properties and function. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 54, n. 14, p. 3717–3725, 2015.

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. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 60, n. 21, p. 5267–5272, 2012.

PEREIRA, I. D. S.; LISBOA, V. N. F.; SILVA, I. A.; FIGUEIRÊDO, J. M. R.; NEVES, G. A.; MENEZES, R. R. Bentonite clays from Sossego, Paraíba, Brazil: physical and mineralogical characterization. **Materials Science Forum**, v.788-789, p. 50-54, 2014.

POLAKOVIČ, M. et al. Lidocaine loaded biodegradable nanospheres: II. Modelling of drug release. **Journal of Controlled Release**, v. 60, n. 2–3, p. 169-177, 1999.

PRASAD, M. S.; REID, K. J.; MURRAY, H. H. Kaolin : processing , properties and applications. **Applied Clay Science**, v. 6, p. 87–119, 1991.

QIU, X. 1-naphthylacetic-acid-functionalized polyacrylate-coated urea with dual controlled-release properties. **Journal Applied Polymer Science**, v.129, p.559–567, 2012.

RINDT, D.; BLOUIN, G.; GETSINGER, J. Sulfur coating on nitrogen fertilizer to reduce dissolution rate. **Journal Agric. Food Chemical**, v.16, n.5, p.773–778, 1968.

RUTKAI, G.; MAKÓ, É.; KRISTÓF, T. Simulation and experimental study of intercalation of urea in kaolinite. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 334, n. 1, p. 65–69, 2009.

SANGOI, L.; ERNANI, P. R.; LECH, V. A.; RAMPAZZO, C. Lixiviação de nitrogênio afetada pela forma de aplicação da uréia e manejo dos restos culturais de aveia em dois solos com texturas contrastantes. **Ciência Rural**, v. 33, n. 1, p. 65–70, 2003.

SANTOS, A. P. S. **Estudo sócio-econômico dos principais produtos do extrativismo vegetal do Piauí: Carnaúba**. Teresina: CEPRO, 1979.

SANTOS, P. S. **Ciência e Tecnologia das Argilas**. 2ª ed. São Paulo: Edgar Blücher, vol.1, 1992.

SCHOONHEYDT, R. A.; JOHNSTON, C. T. Chapter 3 Surface and Interface Chemistry of Clay Minerals. **Developments in Clay Science**, v. 1, n. 5, p. 87–113, 2006.

SEMPEHO, S. I.; KIM, H. T.; MUBOFU, E.; POGREBNOI, A.; SHAO, G.; HILONGA, A. Encapsulated urea-Kaolinite Nanocomposite for controlled release fertilizer formulations. **Journal of Chemistry**, v. 2015, 2015.

SHAVIV, A. Advances in controlled-release fertilizers. **Advances in Agronomy**, v. 71, p. 1–49, 2001.

SHOJI, S.; GANDEZA, A. T. **Controlled Release Fertilizers with Polyolefin Resin Coating**, Kanno Printing, Sendai, Japan, 1992.

SHOJI, S.; KANNO, H. Use of polyolefin-coated fertilizers for increasing fertilizer efficiency and reducing and nitrous oxide emissions. **Fertilizer research**, v.39, p.147-152, 1994.

SHOJI, S.; DELEGADO, J.; MOSIER, A.R.; MINURA, Y. Controlled release fertilizers and nitrification inhibitors to increase nitrogen-use efficiency and to conserve air and water quality. **Journal Communicatios in Soil Science and Plant Analysis**, v.32, p.1051–1071, 2001.

SIEPMANN, J.; PEPPAS, N. A. Higuchi equation : Derivation , applications , use and misuse. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 418, n. 1, p. 6–12, 2011.

SILVA, V. J.M.; MATOS, T. S.; LIMA, E. S.A.; POLIDORO, J. C.; VISCONTE, L. L.Y.; NASCIMENTO, R. S. V. Nanocompósitos para liberação controlada de fertilizantes nitrogenados. **10º Congresso Brasileiro de Polímeros** – Foz do Iguaçu, PR – Outubro/2009.

SILVA, I. A.; COSTA, J. M. R.; FERREIRA, H. S.; MENEZES, R. R.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C. Organofilização de argilas bentoníticas com tensoativos não-iônicos visando seu uso em fluidos de perfuração base óleo. **Cerâmica**, v. 58, p. 317-327, 2012.

SIQUEIRA, T.; NASCIMENTO SANTOS, J.; AMICO, S.; MALFATTI, C. F. **Evaluation of the influence of surface treatment on mechanical properties of gas diffusion layer for PEMFC**, 2013.

SORA, I. N., ZAMPORI, L., PELOSATO, R., BOTTA, D. DOTELLI, G.; VITELLI, M. Matrix optimization for hazardous organic waste sorption. **Applied Clay Science**, v.28, p. 43-54, 2005.

STUCKI, J. W. Properties and Behavior of Iron in Clay Minerals. **Handbook of Clay Science**, v. 1, n. 1988, p. 423–475, 2006.

TAIZ, L.; ZEIGER, E. Plant Physiology. **Annals of Botany**, v. 132, p. 682, 2006.

TAMJIDI, F.; SHAHEDI, M.; VARSHOSAZ, J.; NASIRPOUR, A. Nanostructured lipid carriers (NLC): A potential delivery system for bioactive food molecules. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v.19, p.29-43, 2013.

TAN, B. K.; CHING, Y. C.; GAN, S. N.; ROZALI, S. Biodegradable Mulches Based on Poly(vinyl Alcohol), Kenaf Fiber, and Urea. **BioResources**, v. 10, n. 3, p. 5532–5543, 20 jul. 2015.

TANG, J.; HONG, J.; LIU, Y.; WANG, B.; HUA, Q.; LIU, L.; YING, D. Urea Controlled-Release Fertilizer Based on Gelatin Microspheres. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 26, n. 5, p. 1930–1939, 2017.

TEIXEIRA-NETO, É.; TEIXEIRA-NETO, Â. A. Chemical modification of clays: scientific and technological challenges for obtaining new value-added products. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 809–817, 2009.

TISDALE, S. L.; NELSON, W. L.; BEATON, J. D. **Soil Fertility and Fertilizers**. 4 ed. New York, Macmillan Publishing Company, p.755, 1985.

TRENKEL, M. E. Controlled-Release and Stabilized Fertilizers in Agriculture. **Libro Fertilizantes**, v. 1, p. 1–151, 1997.

TRENKEL, M. E. **Slow- and Controlled-Release and Stabilized Fertilizers: An Option for Enhancing Nutrient Use Efficiency in Agriculture**. Paris, France: International Fertilizer Industry Association (IFA), 2010.

UREÑA-AMATE, M. D.; BOUTARBOUCH, N. D.; SOCIAS-VICIANA, M. DEL M.; GONZÁLEZ-PRADAS, E. Controlled release of nitrate from hydrotalcite modified formulations. **Applied Clay Science**, v. 52, n. 4, p. 368–373, 2011.

VASHISHTHA, M.; DONGARA, P.; SINGH, D. Improvement in properties of urea by phospho- gypsum coating. **Internation Journal Chemical Tech Research**, v.2, n.1, p.36–44, 2010.

VITOUSEK, P. M. *et al.* Nutrient imbalances in agricultural development. **Science**, v. 324, p. 1519–1520, 2009.

WANYIKA, H. Controlled release of agrochemicals intercalated into montmorillonite interlayer space. **The Scientific World Journal**, v. 2014, p. 1–9, 2014.

WIBULWAS, R. Batch and fixed bed sorption of methylene blue on precursor and QACs modified montmorillonite. **Separation and Purification Technology**, v.39, p. 3-12, 2004.

XIAOYU, N.; YUEJIN, W.; ZHENGYAN, W.; LIN, W.; GUANNAN, Q.; LIXIANG, Y. A novel slow-release urea fertiliser: Physical and chemical analysis of its structure and study of its release mechanism. **Biosystems Engineering**, v. 115, n. 3, p. 274–282, jul. 2013.

YADAV, M.R.; KUMAR, R.; PARIHAR, C.M.; YADAV, R.K.; JAT, S.L.; RAM, H.; MEENA, R.K.; SINGH, M.; VERMA A. P.; KUMAR, U.; GHOSH, A.; JAT, M.L. Strategies for improving nitrogen use efficiency: A review. **Agricultural Reviews**, V.38, N°(1), p. 29-40, 2017.

YAMAMOTO, C. F.; PEREIRA, E. I.; MATTOSO, L. H. C.; MATSUNAKA, T.; RIBEIRO, C. Slow release fertilizers based on urea/urea-formaldehyde polymer nanocomposites. **Chemical Engineering Journal**, v. 287, p. 390–397, 2016.

YING, Z. R.; LIU, H. S.; YAN, R.; YANG, T. Y.; DANG, Z. M. Preparation and Fertilizer-Permeation Performance of Urea-Formaldehyde Resins Modified by Montmorillonite. **Advanced Materials Research**, v. 361–363, p. 1441–1444, out. 2011.

YUAN, G. An organoclay formula for the slow release of soluble compounds. **Applied Clay Science**, v. 100, p. 84–87, 2014.

ZHANG, M. Effect of coated controlled-release fertilizer on yield increase and environmental significance. (**Chinese**) **Ecology and Environment**, v.10, p.23-25, 2007.