

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
CENTRO DE ENERGIA NUCLEAR NA AGRICULTURA

LETÍCIA SBRANA FRITSCHÉ

Ureia-¹⁵N: produção de grânulos e avaliação físico-química

Piracicaba

2019

LETÍCIA SBRANA FRITSCHÉ

Ureia-¹⁵N: produção de grânulos e avaliação físico-química

Versão revisada de acordo com a Resolução CoPGr 6018 de 2011

Dissertação apresentada ao Centro de Energia Nuclear na Agricultura da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências

Área de Concentração: Química na Agricultura e no Ambiente

Orientador: Prof. Dr. José Albertino Bendassolli

**Piracicaba
2019**

AUTORIZO A DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Técnica de Biblioteca - CENA/USP

Fritsche, Letícia Sbrana

Ureia-¹⁵N: produção de grânulos e avaliação físico-química / Letícia Sbrana Fritsche; orientador José Albertino Bendassolli. - - Versão revisada de acordo com a Resolução CoPGr 6018 de 2011. - - Piracicaba, 2019.

78 p. : il.

Dissertação (Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Ciências. Área de concentração: Química na Agricultura e no Ambiente) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura da Universidade de São Paulo, 2019.

1. Fertilizantes 2. Isótopos estáveis 3. Nitrogênio 15 4. Tecnologia de fertilizantes
5. Ureia granulada I. Título

CDU 661.152.2 : 621.039.85

Elaborada por:

Marília Ribeiro Garcia Henyei

CRB-8/3631

Resolução CFB Nº 184 de 29 de setembro de 2017

Aos meus pais, Antonio Luis Fritsche e
Rosineia das Graças Sbrana Fritsche,
pelo imensurável amor, educação, exemplo de vida
e por me ajudarem nos momentos mais difíceis.

DEDICO E OFEREÇO.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela minha vida e saúde durante toda essa fase e por sempre me dar forças para seguir em frente.

À minha família, por ser a base de tudo, me apoiando sempre em todos os momentos.

Ao meu orientador, Prof. Dr. José Albertino Bendassolli, pelos ensinamentos, confiança, orientação e amizade.

A todos os colegas de pós-graduação que conheci e convivi durante o Mestrado.

A amiga Amanda Vidal Soares, pela amizade verdadeira, grandiosa contribuição e por todos os momentos vividos.

A todos os estagiários do Laboratório de Isótopos Estáveis do CENA/USP, especialmente a Mayara, que participou e me ajudou diretamente na execução do meu trabalho.

À equipe de funcionários e docentes do Laboratório de Isótopos Estáveis do CENA/USP pela amizade e contribuição com ensinamentos científicos e de vida, em especial ao Clelber Vieira Prestes, que esteve sempre presente me orientando e contribuindo com ideias e conhecimentos, além de me auxiliar na execução do trabalho.

Ao Dr. Carlos Roberto Sant'Ana Filho, por todo ensinamento e colaboração no desenvolvimento do equipamento e no método de granulação.

Ao Centro de Energia Nuclear na Agricultura pela qualidade de ensino, infraestrutura e suporte para a realização deste trabalho.

À Embrapa Instrumentação por disponibilizar os equipamentos para as análises de TG e MEV, e ao colega Ricardo Bortoletto Santos, por realizá-las e por sempre ter sido muito atencioso e prestativo em ajudar.

Ao Me. Welinton Yoshio Hirai e à Profa. Dra. Sônia Maria de Stefano Piedade pelo auxílio nas análises estatísticas.

A todos os docentes do CENA/USP pela convivência e conhecimento compartilhado.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) Código de Financiamento 001 e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq (Processo n° 134242/2018-1) pela bolsa de estudo concedida.

A todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização desse trabalho.

MUITO OBRIGADA!

“Quem não sabe o que busca, não identifica o que acha.”

Immanuel Kant

“Se não puder voar, corra. Se não puder correr, ande. Se não puder andar, rasteje, mas continue em frente de qualquer jeito.”

Martin Luther King

RESUMO

FRITSCHÉ, L. S. **Ureia-¹⁵N: produção de grânulos e avaliação físico-química**. 2019. 78 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2019.

A $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, geralmente comercializada em forma de pérolas ou grânulos, é o fertilizante mais consumido mundialmente por apresentar diversas características que a torna um adubo atrativo e menos oneroso. Com relação aos fertilizantes nitrogenados, notadamente a ureia, torna-se de fundamental importância o uso de métodos adequados, objetivando o aumento da eficiência do uso do N (EUN) pelas culturas agrícolas. O emprego da técnica do traçador com o isótopo estável ^{15}N , constitui-se uma ferramenta para esta avaliação. A técnica isotópica com uso dos isótopos estáveis do N (^{14}N e ^{15}N), como traçador, consiste, basicamente, em fornecer ao organismo um composto no qual a razão isotópica ($^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$), no fertilizante considerado, é distinta da natural, e assim avaliar a distribuição do isótopo pesado (^{15}N) no sistema em estudo. Com isso, o objetivo do trabalho foi a produção de $\text{CO}(^{15}\text{NH}_2)_2$ granulada enriquecida no isótopo estável de ^{15}N em conformidade com os padrões industriais e as normas legais para viabilizar experimentos na avaliação da eficiência de aproveitamento do N desses insumos por cultivos agrícolas. Para a granulação foi utilizado um equipamento de aço inox com ajuste de rotação e inclinação, onde foi adicionada a ureia na forma micronizada juntamente com H_2O como ligante. Os parâmetros avaliados nessa etapa foram o grau de inclinação (40, 45, 50 e 55°) e a rotação (20, 25, 30 e 35 rpm) do granulador, a fim de conhecer a melhor condição experimental que resultasse em maior rendimento do processo. A massa total granulada utilizada em cada teste foi de 2 kg, mas testes com 1 kg também foram realizados para verificar a influência da massa no processo. Também foi avaliada a qualidade físico-química dos grânulos obtidos a partir de resultados de: concentração (%) de N e de biureto; absorção de umidade; dureza com ou sem adição de agente endurecedor (doses de sacarose de 3% e 5%); morfologia; termogravimetria; solubilidade e pH. Além disso, foi realizada a análise isotópica (% em átomos de ^{15}N) para verificar se durante o processo houve diluição isotópica. Todos os testes foram realizados em triplicatas. Com o sistema proposto para obtenção de grânulos de $\text{CO}(^{15}\text{NH}_2)_2$ foi possível chegar ao produto final de interesse. A melhor condição experimental para o equipamento foi 45° de inclinação e 30 rpm, obtendo um rendimento médio de 87,5% na granulação de 2 kg e 89,4% na de 1 kg, constatando que a redução da massa não afetou negativamente o rendimento da granulação. Os testes físico-químicos atestaram a qualidade do fertilizante granulado produzido, obtendo, por exemplo, 44% de N, 0,8% de biureto e dureza de 3,2 kgf. Tais resultados foram semelhantes aos valores do produto comercial e estavam dentro do estipulado pela legislação, além dos testes isotópicos que confirmaram que não houve diluição isotópica em nenhuma etapa do processo, assegurando o uso dessa fonte marcada em estudos que visam melhorar o aproveitamento do N pelas culturas. Outra vantagem é que, por se tratar de um produto granulado, existe a possibilidade de combinar esse fertilizante marcado com técnicas de recobrimento e incorporação de outros compostos em um único grânulo.

Palavras-chave: Ureia. Isótopos estáveis. Nitrogênio. Fertilizante marcado. Qualidade físico-química.

ABSTRACT

FRITSCHÉ, L. S. **Urea-¹⁵N: granulation and physical-chemical evaluation**. 2019. 78 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2019.

Prill or granulated urea is the most widely applied fertilizer in the world because it has several characteristics that make it an attractive and less expensive fertilizer. Regarding nitrogen fertilizers, mainly urea, it is of fundamental importance the use of adequate methods, aiming to increase nitrogen use efficiency (NUE) by crops. The use of the tracer technique as the stable ¹⁵N isotope is a tool for this evaluation. The isotopic technique using stable N isotopes (¹⁴N and ¹⁵N) as a tracer is to provide the organism with a different isotopic ratio and to evaluate the distribution of heavy isotope (¹⁵N) in the system under study. Thereby, the aim of this study was the granulation of urea enriched in stable isotope of ¹⁵N in accordance to the commercial product and the current legislation to enable experiments in the evaluation of the efficiency of N utilization of these products by crops. The urea-¹⁵N granules were obtained using a rotating plate of stainless steel with adjustment of inclination. In the procedure was added the micronized urea and H₂O as a binder. The parameters evaluated in granulation were the inclination (40, 45, 50 and 55 °) and the rotation (20, 25, 30 and 35 rpm) of the granulator in order to know the best experimental condition that increases the yield of the process. The total granulated mass used in each test was 2 kg, but tests with 1 kg were also performed to verify the influence of the mass in the process. The physical chemical quality of the granules was also evaluated from results of: concentration (%) of N and biuret; moisture absorption; hardness considering the doses of hardener additive (sucrose doses of 3% and 5%); morphology; thermogravimetry; solubility and pH. In addition, isotopic analysis (% in ¹⁵N atoms) was realized to verify if there was isotopic dilution during the process. All tests were performed in triplicates. With the proposed system was possible to obtain the final product of interest. The best experimental condition was 45° inclination and 30 rpm, obtaining yield of 87.5% in the 2 kg granulation and 89.4% in the 1 kg granulation, revealing that the mass reduction did not affect the granulation yield. The physical-chemical tests confirmed the quality of the granulated fertilizer produced, obtaining, for example, 44% of N, 0.8% of biuret and 3.2 kgf of crushing strength. These results were similar to the values of the commercial product and were in accordance with legislation. In addition, the isotopic tests confirmed that there was no isotopic dilution during the process, ensuring the use of this isotopic technique in studies that the aim is improving the use of N by crops. Another advantage is that with granular fertilizer is possible to coating its or incorporate other compounds into a single granule.

Keywords: Urea. Stable isotopes. Nitrogen. Labeled fertilizer. Physical-chemical quality.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema de uma torre de perolação de ureia	25
Figura 2 - Fluxograma do processo de granulação.....	26
Figura 3 - Mecanismos de formação de grânulos.....	27
Figura 4 - Estados de saturação dos grânulos.....	28
Figura 5 - Formação de núcleos pelo mecanismo de distribuição (a) e imersão (b)	29
Figura 6 - Resistência dos grânulos à quebra com o aumento da força.....	31
Figura 7 - Moinho e $\text{CO}^{(15)\text{NH}_2)_2}$ micronizada.....	41
Figura 8 - Granulador de aço inox com ajuste de rotação e inclinação.....	42
Figura 9 - Classificação dos grânulos de ureia utilizando peneiras padrão.....	43
Figura 10 - Amostras maceradas pesadas em cápsulas de estanho em balança de precisão (6 dígitos) e espectrômetro de massas ANCA-GSL 20-20 SerCon.....	44
Figura 11 - Teste de absorção de umidade	45
Figura 12 - Medidor de dureza de grânulos.....	46
Figura 13 - Padrões e amostras para análises de biureto	47
Figura 14 - Armazenamento de $\text{CO}^{(15)\text{NH}_2)_2}$ granulada em saco plástico vedado	52
Figura 15 - Rendimento (%) do processo de granulação em função da velocidade (20, 25, 30 e 35 rpm) e da inclinação (40, 45, 50 e 55°) do equipamento	53
Figura 16 - Recuperação (%) de ureia durante o processo de granulação em função da velocidade (20, 25, 30 e 35 rpm) e da inclinação (40, 45, 50 e 55°) do prato granulador.....	55
Figura 17 - Determinação da concentração (%) de N em amostras de ureia em IRMS (ANCA-GSL)	56
Figura 18 - Teste de Dunnett para comparar concentrações de N (%) nas amostras de ureia ..	57
Figura 19 - Determinação da absorção de água pelas diferentes amostras de ureia.....	59
Figura 20 - Consistência ou dureza (kgf) dos grânulos de ureia em função da adição de sacarose.....	61
Figura 21 - Teste de Dunnett para comparar a dureza dos grânulos de diferentes amostras de ureia	62
Figura 22 - Concentração (%) de biureto das amostras de ureia pelo método espectrofotométrico	63
Figura 23 - Imagens de MEV dos grânulos de $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ comercial (A), $\text{CO}^{(15)\text{NH}_2)_2}$ (B), $\text{CO}^{(15)\text{NH}_2)_2}$ 3% sacarose (C) e $\text{CO}^{(15)\text{NH}_2)_2}$ 5% sacarose (D)	64

Figura 24 - Curvas TG e DTG da $\text{CO}^{(15}\text{NH}_2)_2$ convencional (A) e da $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ comercial (B) 65

Figura 25 - Curvas TG e DTG da $\text{CO}^{(15}\text{NH}_2)_2$ com 3% sacarose (A) e da $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ com 5% de sacarose (B) 66

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	17
2. REVISÃO DA LITERATURA	21
2.1. A adubação antes e depois da síntese de amônia.....	21
2.2. Produção industrial de ureia	23
2.2.1. Obtenção de ureia perolada ou granulada.....	24
2.2.2. A granulação e os mecanismos de formação de grânulos	26
2.2.3. Parâmetros que influenciam o processo de granulação	31
2.3. Ureia como fonte nitrogenada para as plantas	32
2.4. Fertilizantes nitrogenados de eficiência aumentada	36
2.5. A técnica isotópica.....	37
3. MATERIAL E MÉTODOS.....	39
3.1. Materiais	39
3.1.1. Vidrarias e acessórios	39
3.1.2. Equipamentos	39
3.1.3. Reagentes.....	39
3.2. Métodos	40
3.2.1. Separação isotópica de N (^{14}N e ^{15}N) pelo método de cromatografia de troca iônica em sistema cascata e obtenção de $\text{CO}(^{15}\text{NH}_2)_2$ enriquecida em ^{15}N	40
3.2.2. Produção de grânulos de $\text{CO}(^{15}\text{NH}_2)_2$ enriquecidos em ^{15}N	40
3.2.3. Análises físico-químicas e isotópicas (% em átomos de ^{15}N) nos grânulos de $\text{CO}(^{15}\text{NH}_2)_2$	44
3.2.3.1. Determinação da concentração (%) de N e análise da abundância isotópica (% em átomos de ^{15}N).....	44
3.2.3.2. Avaliação da absorção de umidade	45
3.2.3.3. Consistência ou dureza dos grânulos.....	46
3.2.3.4. Análise da concentração (%) de biureto	47
3.2.3.5. Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	48
3.2.3.6. Termogravimetria (TG)	48
3.2.3.7. Teste de solubilidade	49
3.2.3.8. pH	49
3.3. Análise estatística	50

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	51
4.1. Separação isotópica de N (^{14}N e ^{15}N) pelo método de cromatografia de troca iônica em sistema cascata e obtenção de $\text{CO}(\text{}^{15}\text{NH}_2)_2$ enriquecida em ^{15}N	51
4.2. Produção de grânulos de $\text{CO}(\text{}^{15}\text{NH}_2)_2$ enriquecidos em ^{15}N	51
4.3. Análises físico-químicas e isotópicas nos grânulos de $\text{CO}(\text{}^{15}\text{NH}_2)_2$	56
4.3.1. Determinação da concentração (%) de N e análise da abundância isotópica (% em átomos de ^{15}N)	56
4.3.2. Avaliação da absorção de umidade	58
4.3.3. Consistência ou dureza dos grânulos	60
4.3.4. Análise da concentração (%) de biureto	63
4.3.5. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	64
4.3.6. Termogravimetria (TG).....	65
4.3.7. Solubilidade e pH.....	67
5. CONCLUSÃO	69
REFERÊNCIAS.....	70

1. INTRODUÇÃO

Atualmente, a indústria mundial de fertilizantes tem como desafio aprimorar os seus produtos objetivando aumentar a eficiência de utilização de nutrientes contidos nesses insumos. No que se refere aos fertilizantes nitrogenados, o aprimoramento objetiva minimizar possíveis impactos ambientais adversos, como perdas por lixiviação de nutrientes no solo, principalmente nitratos (NO_3^-), volatilização de amônia (NH_3) e compostos químicos que tenham participação ativa no aquecimento global, destacando o N_2O . Dessa forma, tem se buscado a melhoria dos fertilizantes já em uso pelos agricultores ou o desenvolvimento de novos tipos de adubos específicos com o propósito de atingir esse aprimoramento (TRENKEL, 2010).

Contudo, o aumento da eficiência do uso do N-fertilizante pelas culturas não é tarefa fácil de conseguir, uma vez que existe uma competição por nitrogênio entre plantas e a microbiota do solo, além de possíveis perdas de N do sistema solo-planta. Com isso, apenas uma percentagem do N, aplicado na forma de fertilizantes minerais, normalmente é aproveitado pelos vegetais, sendo que esse aproveitamento pode variar de acordo com a espécie da cultura agrícola, condições ambientais, tipo de solo, tipo de fertilizante nitrogenado e com o manejo do adubo (DUETE et al., 2009; MARIANO et al., 2019).

Os tipos de fertilizantes e seu manejo na agricultura estão na vanguarda de medidas que visam melhorar o equilíbrio global de N em curto e longo prazo. Com relação à melhoria dos fertilizantes, uma nova classe especial foi desenvolvida para atingir esse objetivo, os denominados “fertilizantes de eficiência aumentada” (TRENKEL, 2010). Entre esses tipos especiais de fertilizantes estão: os de liberação lenta, os de liberação controlada e os estabilizados (GUELFI, 2017), e são classificados dessa forma devido às tecnologias usadas nos processos de produção (TIMILSENA et al., 2014).

Em condições práticas, a eficiência de utilização de nutrientes (EUN) pode ser definida como o aproveitamento de nutrientes do solo por cultivos agrícolas, dentro de um determinado período de tempo, em comparação com a quantidade de nutrientes disponíveis ou em relação a uma quantidade aplicada. Melhorar a EUN na agricultura tem sido uma preocupação há décadas, sendo que novas tecnologias têm sido desenvolvidas, nos últimos anos, visando atingir esse objetivo (DOBERMANN, 2007).

A avaliação do aproveitamento pelas culturas do N aplicado como fertilizante, segundo Trivelin e Franco (2011), reveste-se de importância, uma vez que é reconhecida a necessidade de aumento da produtividade agrícola e a redução dos impactos ambientais. Neste contexto, as técnicas com o isótopo estável de nitrogênio (^{15}N) tem se mostrado muito eficiente, e prática,

em trabalhos que visam propor alternativas para incrementar a eficiência de uso de fertilizantes nitrogenados por culturas agrícolas.

A técnica com o isótopo ^{15}N , mediante o uso de fertilizantes marcados isotopicamente, é consagrada e confiável quando se pretende avaliar o real aproveitamento por culturas de nutrientes aplicados ao solo. Ela consiste na quantificação direta do aproveitamento por vegetais do nutriente aplicado (EUN), sem a necessidade de um tratamento controle. Para isso, fontes nitrogenadas marcadas com ^{15}N (por exemplo, ureia granulada) são adicionadas ao sistema, efetuando-se o balanço pelo princípio da diluição isotópica. A grande vantagem do uso da técnica de ^{15}N reside na possibilidade de se determinar a utilização do N pelos vegetais antes da obtenção dos dados de produção ou mesmo quando não há diferença nas produções entre os tratamentos (TRIVELIN; FRANCO, 2011). Essa técnica tem se mostrado muito útil em estudos que visam procurar alternativas para aumentar a EUN por culturas agrícolas, e assim contribuir para que a agricultura seja mais sustentável e duradoura. O método do traçador isotópico para N (^{15}N), para avaliar o ciclo de N no sistema solo-planta e seu efeito no desenvolvimento e produtividade da cana-de-açúcar no Brasil, teve início a partir de 1983, no Centro de Energia Nuclear na Agricultura, da Universidade de São Paulo (TRIVELIN, 2000).

Neste contexto o desenvolvimento de métodos para a produção de compostos marcados com isótopos estáveis tem sido estimulado por possibilitar a obtenção de informações refinadas sobre o ciclo de seus elementos constituintes. Entre os compostos nitrogenados utilizados como fertilizante, pode-se destacar a ureia ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$), em virtude da alta concentração de N (45 a 46%), menor preço por unidade de N, solubilidade elevada, menor efeito de corrosividade em equipamentos de aplicação, compatibilidade com grande número de fertilizantes e defensivos e alta taxa de absorção foliar, quando comparada com as formas iônicas (LARA CABEZAS; KORNDÖRFER; MOTTA, 1997; KISS; SIMIHAIAN, 2002). No Brasil, a ureia é o fertilizante mais utilizado dentre os nitrogenados, caracterizada como sólido granulado com N na forma amídica, seguido pelo nitrato de amônio e sulfato de amônio (IFA, 2016). Assim, a obtenção de grânulos de $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ enriquecidos em ^{15}N , nas mesmas condições disponíveis no mercado nacional (concentração de N, umidade, dureza, concentração de biureto, solubilidade e caracterização morfológica) e posterior incorporação ou revestimento com outros produtos são de grande potencial em pesquisas agrônômicas, uma vez que, após revisão bibliográfica específica, foi encontrado um trabalho envolvendo a produção de ureia - ^{15}N granulada (BENDASSOLLI, 1991).

No referido trabalho, Bendassolli (1991) desenvolveu um processo para obtenção de grânulos de ureia enriquecidos em ^{15}N empregando uma torre (vidro) de granulação acoplada a um forno elétrico. No procedimento a ureia era fundida e as gotas recebidas em óleo vegetal, sob agitação mecânica. Os resultados obtidos demonstraram a possibilidade de obtenção dos grânulos de ureia- ^{15}N , sem fracionamento isotópico, no entanto, foi possível obter cerca de 200 g dia⁻¹ do composto. Além disso, é importante destacar que o procedimento apresentava problemas específicos, tais como: deformação dos grânulos de ureia, elevado gasto energético e contaminação dos grânulos com óleo vegetal, mesmo após purificação com acetona.

O Laboratório de Isótopos Estáveis do Centro de Energia Nuclear na Agricultura da Universidade de São Paulo (LIE-CENA/USP) possui domínio em tecnologias de separação isotópica de elementos leves (C, N, S e B) e produção de compostos enriquecidos em seus isótopos estáveis, destacando-se a produção de $(^{15}\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ enriquecido em ^{15}N (MAXIMO; BENDASSOLLI; TRIVELIN, 2000), e método de separação isotópica para obtenção de $(^{15}\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ com elevado enriquecimento em ^{15}N (90% em átomos de ^{15}N), por troca iônica, em sistema cascata (MAXIMO et al., 2013). A partir deste, foi possível produzir outros compostos nitrogenados, tais como: $^{15}\text{NH}_3$ aquosa e $^{15}\text{NH}_3$ anidra (BENDASSOLLI; TRIVELIN; IGNOTO, 2002); ureia- ^{15}N (BENDASSOLLI et al., 1988; SANT'ANA FILHO et al., 2012); mistura de ureia- ^{15}N /sulfato de amônio- ^{15}N e ureia- ^{15}N /KCl em pérolas (BENDASSOLLI, 1991); Glicina- ^{15}N (TAVARES et al., 2006); $(^{15}\text{NH}_4)_2^{34}\text{SO}_4$ (MAXIMO et al., 2005); Alanina- ^{15}N (OLIVEIRA, 2001); Glifosato- ^{15}N (TAVARES et al., 2010); H^{15}NO_3 (SANT'ANA FILHO et al., 2008), entre outros. Deve ser ressaltado que a tecnologia de enriquecimento e síntese de compostos químicos marcados no isótopo estável ^{15}N não é repassada pelos seus detentores, em razão de interesse de ordem econômica e, muitas vezes, estratégicas, o que torna extremamente importante o desenvolvimento de novas tecnologias para o enriquecimento e síntese de compostos nitrogenados marcados em ^{15}N no país, entre os quais se pode destacar ureia- ^{15}N granulada, forma física que a mesma é comercializada atualmente.

Considerando que a técnica isotópica com uso do isótopo estável ^{15}N é a única que possibilita a real estimativa de aproveitamento por culturas agrícolas de diferentes fertilizantes nitrogenados (EUN), alguns deles hoje rotulados como adubos de eficiência aumentada (HALL, 2005; YAMAMOTO et al., 2016; GUELFI, 2017); considerando a necessidade de desenvolver tecnologia de obtenção de fertilizantes a partir de fontes alternativas; considerando a necessidade de atender a demanda por compostos nitrogenados marcados com o traçador isotópico por pesquisadores no Brasil, bem como industrial, o presente estudo teve como

objetivo: produção e avaliação físico-química de ureia granulada enriquecida no isótopo estável de ^{15}N , em conformidade com os padrões industriais, para viabilizar experimentos na avaliação da eficiência de aproveitamento do N desses insumos por cultivos agrícolas.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. A adubação antes e depois da síntese de amônia

Desde os primórdios, o homem já sabia da importância do uso de adubos para aumentar a produção de alimentos. A prática da adubação teve início em 8000 anos a.C., na China, próximo à região do Rio Amarelo, onde era usado resíduos vegetais ou animais, esterco e húmus dos rios como adubo. Em 600 anos a.C., no Egito, o povo aproveitava as cheias do rio Nilo para obter grande quantidade de húmus e utilizá-lo como fertilizante. Bem mais tarde, no século XIX, foi descoberto o guano, um grandioso depósito de excrementos de aves que migravam para a região litorânea do Peru em certa época do ano, e o salitre do Chile, composto existente nos desertos chilenos proveniente da evaporação de lagos salgados, ambos ricos em nitrogênio. Entretanto, essas fontes eram finitas, e após as descobertas, a procura aumentou consideravelmente, principalmente por parte dos países europeus (CHAGAS, 2007; QUARTUCCI, 2007; GARCIA; CARDOSO; SANTOS, 2013).

Na Europa, ainda no mesmo século, as primeiras plantas industriais de produção de fertilizantes estavam sendo implementadas. A primeira delas foi inaugurada em 1843, na Inglaterra, com produção exclusiva de superfosfato simples. Em 1870, as denominadas “águas amoniacais” que eram obtidas na destilação do carvão mineral para produzir coque surgiram como mais uma fonte nitrogenada, entretanto o processo apresentava baixo rendimento. Porém, apesar de alguns avanços, a demanda por esses insumos crescia diariamente, enquanto a disponibilidade se encontrava cada vez mais limitada, além da enorme deficiência na produção de grãos no mundo todo. Foi então que, em 1898, William Crookes, em seu discurso de posse na presidência da Associação Britânica para o Avanço da Ciência reforçou tais problemas e evidenciou a enorme disponibilidade de N_2 atmosférico inerte, mostrando a necessidade de utilizá-lo de alguma forma. Logo, foi instaurada a “corrida do nitrogênio” nos laboratórios do mundo todo (CHAGAS, 2007).

A partir daí cientistas de todas as partes buscaram diversas maneiras de obter amônia, como por exemplo, através da rota da cianamida cálcica ou pela obtenção de óxidos de nitrogênio, mas todas apresentavam limitações, como baixo rendimento e custo elevado (SMIL, 1997). Somente em 1908, é que Fritz Haber, juntamente com seu colaborador Robert Le Rossignol conseguiram obter amônia em laboratório, e com as valiosas contribuições de Carl Bosch, o processo foi aperfeiçoado e ampliado para escala industrial. A grande descoberta ficou conhecida como a síntese de amônia Haber-Bosch e consiste na reação entre o nitrogênio

atmosférico (gás dinitrogênio – N₂) com o gás hidrogênio (H₂) de fonte renovável (fóssil) em presença de um catalisador de ferro, sob alta pressão e temperatura (ERISMAN et al., 2008). Devido a esse grande feito para a humanidade, Haber e Bosch receberam o Prêmio Nobel de Química, em 1918 e em 1931, respectivamente. A reação de síntese de amônia trata-se de um equilíbrio químico como mostra a equação química (1):



Poucos anos depois do surgimento do processo Haber-Bosch, a Alemanha já produzia amônia em larga escala, sendo a BASF a grande detentora desse seguimento. A primeira fábrica foi inaugurada em 1913, em Oppau, com uma produção anual estimada em 9000 toneladas. Até o final de 1915 a produção passou para 60 000 toneladas por ano, e em 1918, outra planta de produção foi construída, além de melhorias no processo industrial que baratearam o custo do produto final. Porém, a obtenção de amônia não se restringia a fins agrícolas, já que também havia o interesse em utilizá-la para a fabricação de bombas. Assim, graças à sua elevada produção, a Alemanha conseguiu permanecer na Primeira Guerra Mundial (SMIL, 1997; GARCIA; CARDOSO; SANTOS, 2013).

A contribuição do Brasil para tais avanços foi bastante pequena, uma vez que as primeiras fábricas de amônia e fertilizantes surgiram em nosso país apenas em meados do século XX, com baixas capacidades de produção. As primeiras fábricas foram implantadas pela Petrobras em Cubatão - SP e em Rio Grande - RS, com produção de amônia, ácido nítrico e nitrato de amônio (QUARTUCCI, 2007).

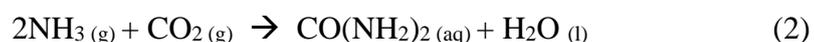
Com a valiosa descoberta de Haber-Bosch, a produção de fertilizantes nitrogenados como ureia, nitrato de amônio e sulfato de amônio foi impulsionada e começou a crescer cada vez mais, visto que o gás NH₃ é a base para a síntese de inúmeros fertilizantes nitrogenados. Com isso, a produtividade agrícola também cresceu, já que esta é totalmente dependente de adubos, assim como a população mundial, que atingiu mais de 7 bilhões de habitantes em 2012 (GARCIA; CARDOSO; SANTOS, 2013). Atualmente, a produção mundial de NH₃ está estimada em 150 milhões de toneladas métricas por ano, e a brasileira em torno de um milhão de toneladas métricas, representando apenas 0,6% da produção total (USGS, 2018).

2.2. Produção industrial de ureia

A molécula de ureia foi isolada da urina pela primeira vez por Rouelle, em 1773, e sintetizada por Friedrich Wöhler, em 1828, pelo aquecimento do cianato de amônio. Em 1933, a ureia começou a ser produzida pela Du Pont, em Belle, Virgínia Ocidental, sendo a única produtora americana até 1950. Entretanto, antes desse período, esse composto não era de grande importância para o comércio, mas a partir de alguns anos atrás o seu uso cresceu substancialmente, principalmente na área agrônômica, se tornando o fertilizante mais consumido mundialmente (BATCHELOR et al., 1998). No presente, a ureia é o fertilizante nitrogenado mais empregado no Brasil, tendo na sequência o nitrato de amônio e o sulfato de amônio (IFA, 2016).

A ureia ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$) é classificada como uma fonte mineral mononutriente simples, de acordo com a Lei nº 6894 de 16/12/1980. É produzida a partir dos gases amônia (NH_3) e dióxido de carbono (CO_2), que é um subproduto da síntese de NH_3 , com formação de um produto intermediário, o carbamato de amônio, através de uma reação rápida e completa. Este, por sua vez, se desidrata e forma a $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, em uma reação lenta e incompleta, sendo necessária uma etapa posterior para separá-la dos reagentes remanescentes. O carbamato não reagido é decomposto novamente em NH_3 e CO_2 , que retornam para a etapa de síntese. Ambas as reações consistem de equilíbrios químicos e são dependentes da temperatura, pressão e concentração dos reagentes (SHREVE; BRINK JUNIOR, 1977; ISLA; IRAZOQUI; GENOUD, 1993).

Os processos de produção podem se diferir em cada planta, principalmente com relação ao ciclo dos reagentes não convertidos, mas, de um modo geral, as pressões variam de 13 a 25 MPa, a temperatura pode exceder 200°C e a reação ocorre em meio líquido em um reator de aço inoxidável. A conversão do equilíbrio atinge valores de apenas 40 a 70%, em média, e os reagentes remanescentes são separados do efluente, obtendo a ureia, que pode ser usada *in natura*, ou pode ser concentrada, transferida para uma torre de granulação, envasada e vendida (SHREVE; BRINK JR., 1977; ISLA; IRAZOQUI; GENOUD, 1993; FRANCO; SARAIVA NETO, 2007). A $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ é comercializada, geralmente, na forma de pérolas ou grânulos, mas pode ser encontrada também na forma líquida. Devido à sua alta higroscopicidade, a dureza e a consistência dos grânulos e pérolas podem ser afetadas, sendo necessário o tratamento com aditivos que melhorem a resistência do produto, evitando, também, o seu empedramento (FRANCO; SARAIVA NETO, 2007). A reação de síntese (2) está apresentada abaixo:



No Brasil, a grande responsável pela produção de fertilizantes é a Petrobras, sendo precursora na fabricação de nitrato de amônio, de ureia perolada, e mais recentemente, de ureia granulada. Contudo, o Brasil ainda é extremamente dependente de importações para suprir a demanda de fertilizantes no país, as quais correspondem a 64% das necessidades nacionais de nitrogenados. O consumo destes segue a tendência crescente de 3 a 4% ao ano (FRANCO; SARAIVA NETO, 2007). Para tentar solucionar esse problema, estudos e tecnologias vêm sendo desenvolvidos com o intuito de melhorar os processos de produção, especialmente o da ureia, mas o grande impasse se encontra na restrita quantidade de gás natural e o seu alto preço (FACRE, 2007).

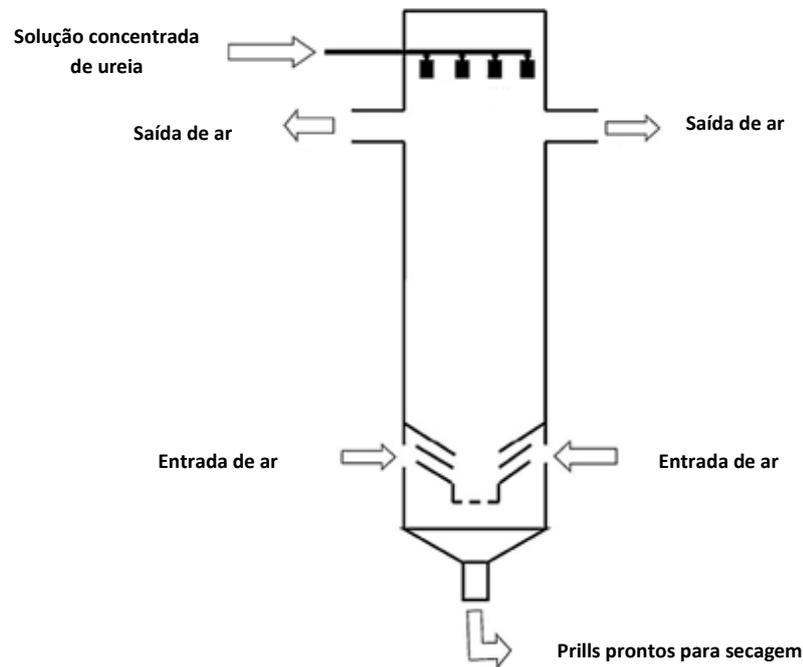
A produção mundial de ureia, em 2017, atingiu cerca de 170 milhões de toneladas (IFA, 2017), enquanto a brasileira, em 2016, foi de 1,3 milhão de toneladas (FAO, 2016).

2.2.1. Obtenção de ureia perolada ou granulada

A ureia, como mencionado anteriormente, é comercializada em forma de pérolas ou grânulos, obtidos através de processos denominados perolação e granulação, respectivamente, e são realizados após o término da sua síntese (SARTORE, 2014). Esses processos têm como objetivo principal aperfeiçoar as características físico-químicas da ureia, como diminuir a tendência de empedramento e de formação de poeira, além de reduzir a corrosividade. Com isso, são alcançadas melhorias em seu manuseio e em sua aplicação, o que acarreta em aumento no rendimento das colheitas. Além disso, as tecnologias de revestimento e incorporação de compostos ou micronutrientes na ureia só são possíveis de serem realizadas em grânulos, o que confirma que essa forma física da ureia é a que mais proporciona benefícios em diversos aspectos (SHREVE; BRINK JUNIOR, 1977).

A perolação (*prilling tower*) é o processo mais antigo e mais comum nas indústrias de fertilizantes. A primeira etapa consiste em concentrar a solução de ureia e direcioná-la para o topo de uma torre de perolação, da qual cae ^{chuveiro} a livre, gotículas líquidas de ureia contra uma corrente forçada de ar, que as resfria e as solidificam em formato de pérolas com diâmetro de 1 a 2 mm e que apresentam baixa resistência mecânica. O produto é recolhido na base da torre por uma correia transportadora, sendo armazenada em grandes galpões, podendo ser envazada e comercializada (FRANCO; SARAIVA NETO, 2007).

Figura 1 - Esquema de uma torre de perolação de ureia



Fonte: Adaptado de Saleh e Barghi (2016)

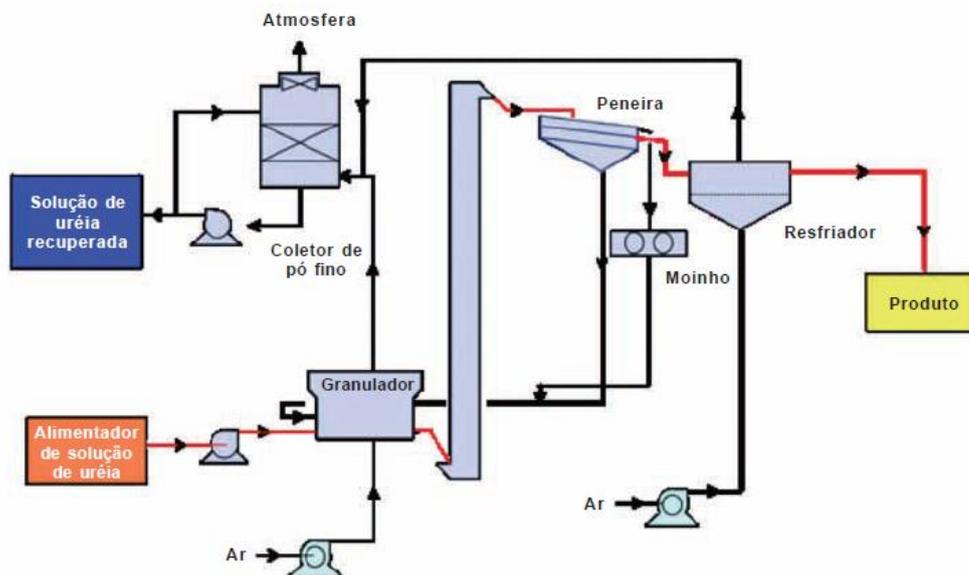
Com relação à granulação, o primeiro processo foi realizado pela BASF, em 1922, na Alemanha, com o intuito de obter o “Nitrophoska”, fertilizante composto de nitrogênio e fósforo. Mais tarde, países como o Canadá, os Estados Unidos e a Inglaterra entraram nesse seguimento (RODRIGUES, 2012).

O processo industrial de granulação de ureia mais comum consiste, basicamente, em obter grânulos sólidos a partir de partículas menores. Para isso, a solução de ureia concentrada é transferida para o granulador e é aspergida sobre microgrânulos do fertilizante em sistemas rotativos ou de leito fluidizado, aumentando-os de tamanho por aglomeração de camadas sucessivas, até atingir o tamanho desejado. Geralmente, a solução de ureia é misturada junto com um aditivo (resina contendo formaldeído, por exemplo) que melhora a qualidade do produto final. Após o término da granulação, o produto é resfriado com jatos de ar e encaminhado para a seção de triagem, onde os grânulos de tamanhos desejados (2 a 4 mm de diâmetro) são selecionados através de peneiras, podendo ser armazenados. Os grânulos sobredimensionados são triturados em um moinho e retornam para o processo de granulação juntamente com os grânulos subdimensionados (SHREVE; BRINK JUNIOR, 1977; FRANCO; SARAIVA NETO, 2007).

Diversas características da ureia granulada estão associadas ao processo de granulação, principalmente com relação ao diâmetro dos grânulos. Por estes serem maiores que as pérolas, a tendência em absorver umidade e ao empedramento são reduzidas, o que os tornam mais resistentes, facilitando a sua aplicação e melhorando o seu aproveitamento pelas culturas. Por isso, o processo de granulação é de extrema importância, e sua boa condução deve ser sempre prioridade, além de obter formas para otimizá-lo (FRANCO; SARAIVA NETO, 2007).

A Figura 2 mostra um esquema simplificado de uma seção de granulação.

Figura 2 - Fluxograma do processo de granulação



Fonte: Franco e Saraiva Neto (2007)

2.2.2. A granulação e os mecanismos de formação de grânulos

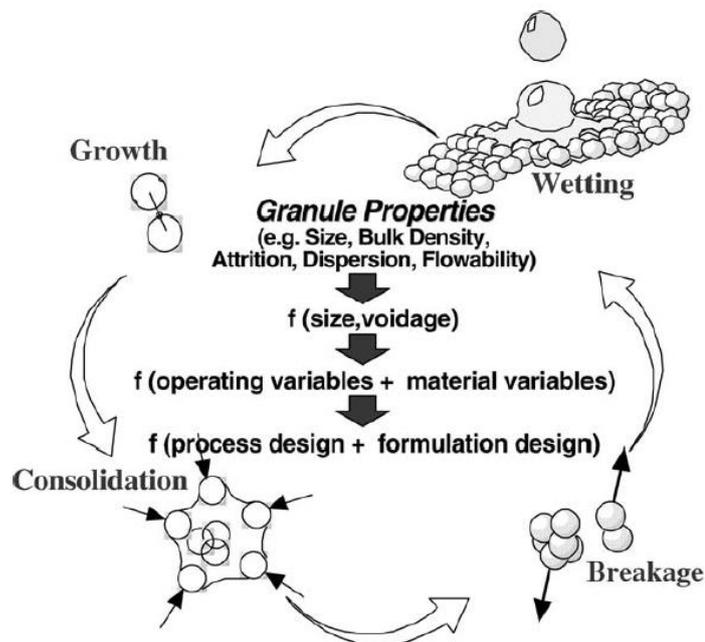
A granulação é um processo cada vez mais utilizado por diversos seguimentos industriais, como o farmacêutico, o de mineração e o de fertilizantes, e tem como objetivo melhorar a qualidade físico-química dos seus produtos. Para obter o granulado de interesse, alguns parâmetros devem ser levados em consideração no processo de granulação, ou seja, os atributos desejados do grânulo são controlados por uma combinação ideal desses parâmetros. Basicamente, existem duas técnicas de granulação genéricas: a granulação seca, que não utiliza nenhum tipo de líquido para ligar as partículas sólidas, e a granulação úmida, que emprega um líquido no processo. Esta última é a mais comum, e resume-se, basicamente,

em pulverizar um aglutinante líquido sobre as partículas de pó em um prato granulador sob agitação (IVESON et al., 2001; PARIKH, 2005).

Segundo Ennis (2005), a granulação úmida consiste em um processo onde ocorre a ampliação do tamanho de pequenas partículas por aglomeração ou compactação formando estruturas maiores, nas quais as partículas iniciais ainda podem ser reconhecidas. A grande vantagem da granulação úmida sobre a seca, é que naquela os grânulos formados são mais resistentes devido à adição do ligante que preenche os espaços vazios, mudando os mecanismos de ligação. Na via seca, a aglomeração pode ser prejudicada, uma vez que as únicas ligações existentes são entre os sólidos (Van der Waals e forças eletrostáticas), ou seja, são forças fracas e que se limitam ao início da granulação, podendo formar grânulos com características não desejáveis.

A granulação úmida compreende quatro grupos de mecanismos principais (Figura 3) responsáveis pela formação de um grânulo, que foram descritos por Snow et al. (1997): umidificação e nucleação, crescimento, consolidação e quebra.

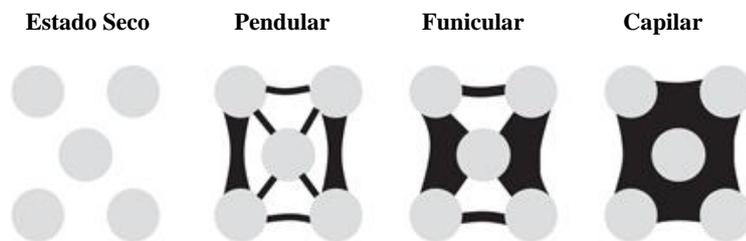
Figura 3 - Mecanismos de formação de grânulos



Fonte: Snow et al. (1997)

A nucleação é a primeira etapa na granulação úmida, e recebe esse nome por iniciar a formação de pequenos aglomerados (núcleos). A umidificação do pó é fundamental nessa fase, pois influencia na distribuição final do tamanho dos grânulos, na resistência ao atrito, na dureza e na porosidade. Inicialmente, as partículas que constituem o pó se unem por forças fracas, como as de Van der Waals e as eletrostáticas. Ao adicionar o ligante, as distâncias entre as partículas são reduzidas e os espaços vazios vão sendo preenchidos, resultando em grânulos mais rígidos e em diferentes estados de saturação e ligação: o pendular, o funicular e o capilar (Figura 4) (SNOW et al., 1997; BURGGRAEVE et al., 2013).

Figura 4 - Estados de saturação dos grânulos



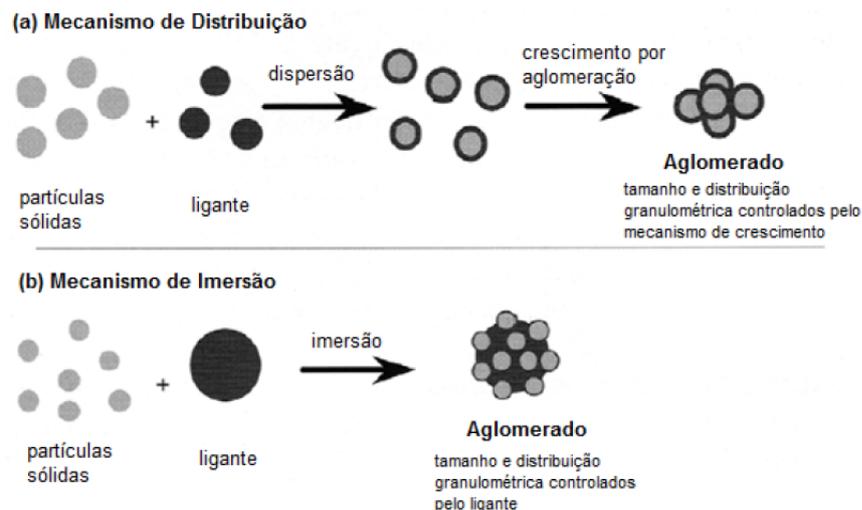
Fonte: Adaptado de Burggraeve et al. (2013)

Dessa forma, pode-se estabelecer uma relação de que quanto mais ligante é adicionado ao sistema, menor é a porosidade dos aglomerados e mais rápida é a taxa de formação dos mesmos. Contudo, quando a taxa de saturação se aproxima de 100% e é adicionado mais ligante, as partículas ficarão suspensas em uma fase líquida e ocorrerá a formação de uma pasta ou um aglomerado com excesso de fase líquida (SNOW et al., 1997; PARIKH; MOGAVERO, 2005).

Ainda na etapa de nucleação, fatores como o tamanho das partículas sólidas e líquidas dos materiais envolvidos no processo são importantes para compreender como os núcleos se mantêm unidos. Quando as partículas do ligante forem menores que as do pó, ele se dispersará pelo meio, cobrindo as partículas com uma fina camada por toda sua superfície, formando núcleos porosos. O mecanismo que prevalece nesse caso é o de distribuição (Figura 5a). Quando as gotas do ligante forem maiores que as partículas sólidas, estas se agruparão em torno daquelas, fazendo com que o líquido se localize no centro do aglomerado e os poros dos núcleos sejam saturados. Esse mecanismo recebe o nome de imersão (Figura 5b) (IVESON et al., 2001; ENNIS, 2005).

Com isso, ao comparar os dois mecanismos, é possível concluir que o de imersão é mais eficiente que o de distribuição, visto que, quando o ligante entra em contato com o pó, ele penetra nos poros capilares das partículas, saturando-os, obtendo núcleos mais rígidos, que é o esperado. Portanto, a distribuição do ligante é um parâmetro a ser considerado no processo (IVESON et al., 2001).

Figura 5 - Formação de núcleos pelo mecanismo de distribuição (a) e imersão (b)



Fonte: Rodrigues (2012)

Após a nucleação, a próxima etapa é o crescimento dos grânulos, que se processa através do mecanismo de coalescência, no qual as partículas aderem-se umas às outras devido às forças de colisão que deformam os grânulos, bem como pelo mecanismo de camadas, onde ocorre a adição de matéria-prima sobre os núcleos e grânulos previamente formados. Conforme o crescimento dos grânulos por coalescência ocorre, simultaneamente ocorre também a compactação através do mecanismo de consolidação, que reduz a porosidade interna dos mesmos (ADETAYO; LITSTER; DESAI, 1993; ENNIS, 2005).

A coalescência ocorre quando duas partículas colidem para formar um único grânulo. Para que a colisão seja efetiva, isto é, para que as partículas se unam e não se separem, a energia cinética da colisão deve ser dissipada para o meio e a energia de ligação entre elas deve ser grande o suficiente para evitar rupturas subsequentes, como por exemplo, as decorrentes da agitação do granulador. O ligante é parte crucial nessa fase, pois ele mantém as partículas unidas, evitando que ocorra a deformação total do aglomerado. Entretanto, algumas colisões podem gerar pequenas deformações nos grânulos, mas que são importantes para a coalescência,

uma vez que quanto maior for a deformabilidade, maior será a superfície de contato, as forças de ruptura serão dissipadas e o crescimento dos mesmos será favorecido. Esse estado, geralmente, é pouco comum em grânulos muito rígidos, já que apresentam certa resistência à deformação, limitando, com isso, a área de contato e a taxa de crescimento dos mesmos (IVESON; LITSTER, 1998; ENNIS, 2005).

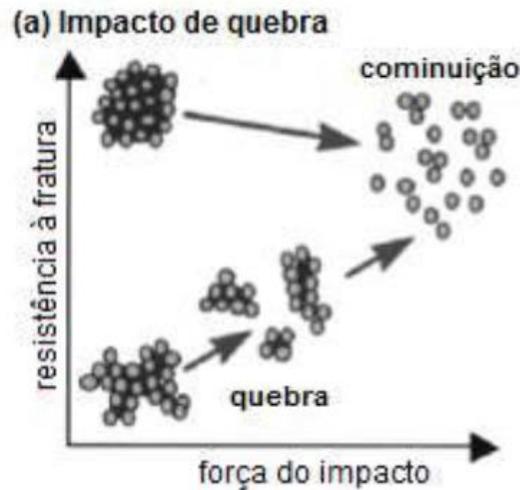
Ainda segundo Iveson e Litster (1998), há dois modelos gerais de crescimento de grânulos: o crescimento constante e o crescimento por indução. Sistemas de alta agitação, compostos por partículas mais grosseiras e por ligantes de baixa viscosidade, com alta taxa de deformabilidade, apresentam crescimento constante, ou seja, o diâmetro dos grânulos aumenta proporcionalmente com o tempo de granulação. Quando o sistema apresenta partículas muito finas, ligantes altamente viscosos e agitação mais lenta, a taxa de deformação será mais baixa, e a tendência é o crescimento por indução, que se caracteriza por um longo período com baixo ou nenhum crescimento e posterior crescimento rápido.

Além disso, na etapa de crescimento, durante a agitação, ocorre o processo de consolidação dos grânulos, através das colisões entre si e nas paredes do granulador. Esse processo é responsável por reduzir a porosidade dos grânulos, aumentando a densidade e a força dos mesmos, características desejáveis que evitam a quebra, o esfarelamento e a formação de poeira durante o manuseio e transporte. Fatores como a baixa viscosidade do ligante, o aumento da intensidade de agitação do granulador e partículas com diâmetros maiores influenciam positivamente a consolidação (SNOW et al., 1997; IVESON et al., 2001; ENNIS, 2005).

O último processo que pode ocorrer na granulação é o atrito e quebra dos grânulos úmidos ou secos, devido a impactos e desgastes no granulador, no secador ou durante o manuseio do produto final (SNOW et al., 1997). A quebra dos grânulos úmidos pode influenciar no tamanho final dos mesmos, seja para limitar o tamanho máximo da partícula ou para auxiliar na distribuição do ligante. Entretanto, a ruptura dos grânulos secos não é desejada, pois o intuito da granulação é evitar, ou ao menos reduzir, a formação de finos e a consequente perda de material (IVESON et al., 2001).

Os grânulos podem se romper por meio da abrasão, do esmagamento ou de rachaduras, sendo a natureza do material e falhas na estrutura as variáveis que determinam a sua dureza e o modo de quebra. Isso é comprovado pela Figura 6, onde grânulos mais compactos e duros possuem a capacidade de resistir a grandes impactos até se despedaçar, e grânulos mais moles quebram gradativamente com o aumento da força em que são submetidos.

Figura 6 - Resistência dos grânulos à quebra com o aumento da força



Fonte: Adaptado de Rodrigues (2012)

2.2.3. Parâmetros que influenciam o processo de granulação

Em qualquer processo de granulação, existem algumas variáveis que influenciam na prática e nas características do produto final, como a natureza do material a ser granulado, o tamanho inicial das partículas que o constitui, as propriedades do ligante, o tempo de granulação, a rotação e inclinação do granulador. Com isso, para obter melhores resultados no processo, o ideal é identificar essas variáveis e manipulá-las de modo que contribuam para otimizar o processo.

Com relação ao equipamento de granulação, é conhecido que a rotação e a inclinação do mesmo exercem influência no processo e nos grânulos finais, uma vez que o movimento do material dentro do granulador é dependente desses fatores. Quando a velocidade é baixa, o material tende a permanecer no fundo do prato, com pouco movimento. Entretanto, com o aumento da rotação, o material se desloca pelo equipamento, rolando sobre as demais partículas, aumentando as colisões e o contato entre elas, favorecendo a nucleação. O mesmo vale para a inclinação, que dependendo do grau, pode favorecer ou dificultar o rolamento das partículas dentro do granulador (SNOW et al., 1997).

O tamanho das partículas primárias da matéria-prima a ser granulada também influencia significativamente no processo. Segundo van der Dries et al. (2003), uma diminuição no tamanho das mesmas acarretará em uma diminuição na quebra, ou seja, ocorre a formação de grânulos mais duros. Mackaplow, Rosen e Michaels (2000) também concluíram que o tamanho

das partículas primárias exerce um forte efeito no crescimento, porosidade e tamanho dos grânulos, exemplificando que as partículas maiores produzem grânulos mais frágeis.

Diversos trabalhos comprovaram que a viscosidade do ligante deve ser considerada na granulação (SCHAEFER; MATHIESEN, 1996; KENINGLEY; KNIGHT; MARSON, 1997; HOORNAERT et al., 1998). De acordo com Hamed et al. (2005), os ligantes mais viscosos proporcionaram aumento no tamanho dos grânulos mesmo com baixa quantidade adicionada na etapa inicial de crescimento. Porém, viscosidades excessivas podem prejudicar o processo, pois ocasionam problemas com a dispersão e a mistura entre as partículas.

O tempo de granulação é também uma variável importante no processo, pois está diretamente relacionado com o acabamento do produto final, além de ser um dos responsáveis por reduzir a porosidade dos grânulos devido à taxa de consolidação. Tempos muito curtos de granulações geralmente não são suficientes para formar grânulos com as características desejadas (FU et al., 2004).

No entanto, apesar dessas variáveis exercerem grande influência na granulação, cada material se comportará de uma maneira, e poderá seguir ou não a teoria. Portanto, é importante levar em consideração a natureza do material a ser granulado e realizar um bom planejamento para obter melhores resultados.

2.3. Ureia como fonte nitrogenada para as plantas

O nitrogênio é o nutriente mais requerido pelas culturas, pois é constituinte essencial de aminoácidos, proteínas, ácidos nucleicos e de diversos outros componentes das plantas. A fonte natural desse elemento para a biosfera é a atmosfera, sendo que 78% da composição desta é nitrogênio. Entretanto, o N_2 atmosférico encontra-se inerte devido à tripla ligação entre os átomos de nitrogênio que constituem a molécula ($N\equiv N$), tornando-a estável. Assim, a maioria das plantas (exceto aquelas que fixam nitrogênio) é impossibilitada de aproveitá-lo, sendo necessária a conversão do N em formas assimiláveis por elas (FAQUIN, 2005; VIEIRA, 2017).

Deste modo, para suprir as necessidades nutricionais das plantas, o uso de adubos é uma prática indispensável na agricultura, contribuindo para aumentar a fertilidade e a produção. De acordo com a FAO, cerca de 50% do aumento da produtividade agrícola se deve aos fertilizantes, especialmente os nitrogenados, já que o N é o nutriente limitante ao crescimento das plantas. Aqui no Brasil, por exemplo, apesar da produção total de milho apresentar números significativos, ainda assim é baixa quando comparada a outros países como China e Estados Unidos, e isso se deve, principalmente, à limitação de N para as plantas (YAMADA, 1997;

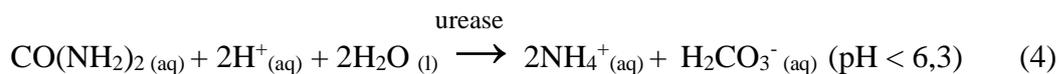
USDA, 2018). Segundo Reetz (2017), mais de 48% da população mundial atual depende do uso de fertilizantes nitrogenados para sobreviver, e esse número tenderá a aumentar ainda mais futuramente, o que comprova que o uso adequado destes é imprescindível.

A partir do surgimento da síntese de amônia através do processo Haber-Bosch, em 1908, a produção de fertilizantes nitrogenados cresceu substancialmente, uma vez que a amônia é a base para a fabricação destes (CHAGAS, 2007). Atualmente, a ureia é o fertilizante nitrogenado mais consumido mundialmente (corresponde a 79% do uso total de fertilizantes). Aqui no Brasil também representa o maior consumo, seguido de nitrato de amônio e de sulfato de amônio. Esse grande consumo está diretamente relacionado com diversas características que a ureia apresenta, como elevado teor de N (46%) na forma amídica, conseqüentemente, menor custo com transporte e estocagem e menor preço por tonelada de N; alta solubilidade em água; facilidade de manipulação; baixa corrosividade. Outro ponto favorável à ureia é que, geralmente, a sua produção é na mesma unidade de obtenção de amônia, fator que barateia ainda mais o produto final (BYRNES; FRENEY, 1995; IFDC, 2005; FACRE, 2007; IFA, 2016).

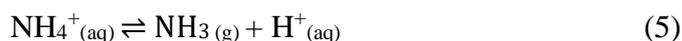
Apesar dessas vantagens, a ureia pode apresentar algumas restrições, como a alta tendência em absorver umidade (higroscopicidade), disposição às perdas de N por volatilização de amônia decorrente de sua aplicação em superfície e da ação da enzima urease, perdas de N por lixiviação de nitrato, e a toxidez das plantas causada pelo biureto (BYRNES; FRENEY, 1995; RAIJ, 2011).

A volatilização de amônia, uma das principais formas de perdas de N-ureia, está inteiramente relacionada a fatores ambientais e de manejo do solo, além da presença da urease, que é produzida por microrganismos e vegetais, e está presente em quase todos os solos (HARGROVE, 1988; MOREIRA; SIQUEIRA, 2006). O processo tem início com a quebra da molécula de $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ em meio aquoso poucos dias após ser aplicada (2 a 3 dias), liberando o íon N-NH_4^+ , conforme as equações (3) e (4) (KOELLIKER; KISSEL, 1988):





Durante a reação de hidrólise, o pH do solo passa a ser maior que 7, principalmente próximo aos grânulos, devido ao consumo de H^+ do solo, favorecendo a formação de NH_3 conforme o equilíbrio químico (5) (KOELLIKER; KISSEL, 1988):



Por isso, mesmo em solos alcalinos, a ureia pode estar sujeita às perdas de N-NH_3 por volatilização, diferentemente de outros fertilizantes nitrogenados que mantêm o N na forma iônica estável (NH_4^+), como por exemplo, o NH_4NO_3 (CANTARELLA et al., 2001).

A reação de hidrólise da ureia é dependente de dois fatores principais: a quantidade de moléculas ativas da enzima urease, e fatores que afetam a atividade dessas enzimas, como a concentração de ureia, o pH, o poder tampão, a temperatura, a umidade, a capacidade de troca de cátions (CTC), trocas gasosas, presença de cobertura vegetal e o teor de matéria orgânica do solo (HARGROVE, 1988; KISSEL; CABRERA, 1988). A redução da temperatura afeta negativamente a atividade da urease, podendo até cessá-la (SOR; PELISSIER; LATHAM, 1971; BALOTA et al., 2013). Solos com maior CTC e mais ricos em matéria orgânica apresentam maior capacidade tamponante, resistindo às mudanças bruscas de pH, inclusive durante a hidrólise da ureia, evitando as perdas de N-NH_3 já mencionadas. Outro benefício da CTC é reter os íons NH_4^+ , reduzindo, assim, a quantidade de N amoniacal em solução, que poderia ser perdido a qualquer momento (HARGROVE, 1988; RONQUIM, 2010). O teor de umidade também é um fator importante, uma vez que solos muito secos podem atrasar ou inibir a hidrólise da ureia. Entretanto, o aumento do teor de água do solo promove aumento da difusão da ureia, acarretando em maior contato com a urease no solo e em maiores taxas de hidrólise. Em casos em que o solo está seco e a umidade do ar é alta, a hidrólise será influenciada por esta, já que a ureia é altamente higroscópica e irá absorver água do ar. Até mesmo o orvalho pode fornecer água suficiente para a hidrólise da ureia (SAVANT; JAMES; MCCLELLAN, 1987; SOMMER; SCHJOERRING; DENMEAD, 2004; CANTARELLA, 2007). Segundo Barreto e Westerman (1989), a presença de cobertura vegetal é outro aspecto que aumenta a taxa de hidrólise da ureia, acarretando em maiores perdas por volatilização de amônia.

Outro problema relacionado à aplicação da ureia ao solo ou foliar, é a fitotoxidez do biureto às plantas. Quando a ureia é aquecida perto ou acima da sua temperatura de fusão (132°C), diversos compostos são formados, incluindo o biureto, sendo necessário mantê-lo na menor concentração possível para evitar a sua toxidez. Os métodos de síntese de ureia atuais são capazes de obter o fertilizante com baixas concentrações de biureto que, segundo a legislação brasileira, não deve ser maior que 2,0% para aplicação via solo, e 0,3% para aplicação foliar (ISLA; IRAZOQUI; GENOUD, 1993; BRASIL, 2016). A equação química (6) representa a formação do biureto:



A forma como a ureia é aplicada ao solo, especialmente a aplicação superficial, e a quantidade de fertilizante são fatores que também contribuem para aumentar ou reduzir as perdas de N por volatilização de NH_3 , que podem chegar a 50%. Lara Cabezas et al. (2000) e Sangoi et al. (2003) concluíram em seus trabalhos que as perdas de N- NH_3 por volatilização foram maiores quando a ureia foi aplicada superficialmente do que quando incorporada (neste último caso as perdas mantiveram em menos de 6%). Já Tasca et al. (2011) afirmaram que a volatilização de NH_3 aumentou com o acréscimo da dose de N-ureia aplicada.

Dessa forma, medidas vêm sendo tomadas a fim de reduzir ou cessar essas elevadas perdas, melhorando, assim, a eficiência de uso do nitrogênio (EUN) (DOBERMANN, 2007). Uma delas é a incorporação da ureia no solo por meios mecânicos, pela água da chuva ou pela irrigação, o que permite um contato maior entre o fertilizante e o solo, promovendo uma maior adsorção de N- NH_4^+ e num decréscimo na formação de N- NH_3 , que poderia ser volatilizada (HARGROVE, 1988; CANTARELLA, 2007). Essa medida depende de algumas características do solo, como a densidade, a textura, a CTC e o conteúdo de matéria orgânica, mas cerca de 5 a 10 cm de profundidade já são suficientes para reduzir as perdas (HARGROVE, 1988). Entretanto, essa prática pode se tornar inviável em sistemas com palha, uma vez que esta tende a dificultar o processo de incorporação (OTTO et al., 2017).

Outra medida que vem sendo empregada para minimizar esse problema e os possíveis impactos ambientais decorrentes da aplicação de adubos nitrogenados, proporcionando melhorias na EUN pelas culturas, é o emprego de “fertilizantes de eficiência aumentada”. Logo, o grande desafio da indústria mundial de fertilizantes é aprimorar seus produtos ou desenvolver outros novos, objetivando aumentar a eficiência de utilização de nutrientes contidos nesses insumos (TRENKEL, 2010).

2.4. Fertilizantes nitrogenados de eficiência aumentada

O termo “fertilizante de eficiência aumentada” foi adotado pela Associação Americana de Agentes para o Controle de Nutrientes de Plantas (AAPFCO), e definido como “fertilizantes com características que minimizam o potencial de perdas de nutrientes para o meio ambiente, em comparação com produtos ‘solúveis de referência’” (STEWART, 2007). Essa classe pode ser dividida em três categorias, com base nas tecnologias utilizadas em suas fabricações: fertilizantes de liberação lenta, fertilizantes de liberação controlada e fertilizantes estabilizados. Os preços destes são maiores se comparado com os fertilizantes convencionais, sendo os de liberação controlada os de maiores valores por tonelada, e os estabilizados os de menor custo (TRENKEL, 2010; GUELF, 2017). No que se refere aos fertilizantes nitrogenados, especialmente a ureia, a qual apresenta altas perdas de N, diversas tecnologias vêm sendo estudadas e aplicadas, como por exemplo: a combinação de ureia com H_3PO_4 , HNO_3 ou H_2SO_4 ; a produção de adutos de ureia; ureia em combinação com aldeídos; ureia revestida com polímeros ou enxofre etc. (MIKKELSEN; BOCK, 1988; TRENKEL, 2010).

Os fertilizantes nitrogenados de liberação lenta ou quimicamente modificados são aqueles que liberam o N mais lentamente, e essa liberação é dependente de fatores como o tamanho da partícula, a umidade, o pH e a temperatura, ou seja, é imprevisível o momento da liberação (TIMILSENA et al., 2014). Nesse grupo encontram-se compostos provenientes da condensação da ureia com aldeídos, como por exemplo, ureia formaldeído (UF), ureia metileno (UM) e isobutiraldeído diureia (IBDU) (GUELF, 2017).

Os fertilizantes nitrogenados de liberação controlada são revestidos ou encapsulados com enxofre elementar ou polímeros orgânicos (termoplástico ou resina), formando, assim, uma espécie de barreira que evita o contato do interior do grânulo com o meio, promovendo uma liberação controlada do nutriente (TIMILSENA et al., 2014). A liberação do N não é afetada pelas características do solo como no caso dos fertilizantes de liberação lenta, mas sim pelo revestimento, que possibilita prever quando ocorrerá a liberação (TRENKEL, 2010).

Os fertilizantes nitrogenados estabilizados contêm aditivos que fazem o N permanecer por mais tempo no solo para que possa ser aproveitado pela cultura, sendo os mais comuns os inibidores de urease e de nitrificação (TIMILSENA et al., 2014). Com relação aos primeiros, mais de 14 000 compostos foram testados (KISS; SIMIHAIAN, 2002), como por exemplo, ácido bórico (BENINI et al., 2004), sulfato de cobre (VOLK, 1961), hidroquinona (DOUGLAS; BREMNER, 1971) e metais como Ag, Zn, Cd, Cu, Hg, Co (SHAW, 1954; TABATABAI, 1977), sendo que as substâncias que mais apresentaram resultados promissores foram as

análogas à ureia, principalmente o NBPT (tiofosfato de N-(n-butil) triamida), que é comercializado desde os anos 1990 nos Estados Unidos. Como o próprio nome já diz, esses compostos inibem a atividade da enzima urease, reduzindo as taxas de reação de hidrólise da ureia. Os inibidores de nitrificação são caros e menos usuais, principalmente aqui no Brasil. Além disso, poucas substâncias testadas se enquadraram nas características esperadas desses aditivos, sendo os mais conhecidos o DCD (dicianodiamida), DMPP (3,4-dimetilpirazole-fosfato) e o tiosulfato de amônio (TRENKEL, 2010).

Essa classe de fertilizantes tem se mostrado bastante promissora, apresentando diversos resultados positivos com relação à redução das perdas de N-NH₃, ao aumento da EUN e, conseqüentemente, ao aumento da produtividade.

2.5. A técnica isotópica

O grande desafio da agricultura mundial atualmente é aumentar a produtividade para atender a demanda de alimentos, aproveitando ao máximo os nutrientes contidos nos fertilizantes, evitando, assim, possíveis impactos ambientais decorrentes da aplicação destes, e reduzindo custos para o agricultor. Muitos avanços já foram alcançados graças a estudos e ao desenvolvimento de tecnologias envolvendo práticas de manejo, fertilizantes de eficiência aumentada e um maior entendimento sobre o ciclo do nitrogênio, mas muito ainda há de ser pesquisado e compreendido para atingir o objetivo que move a agricultura mundial.

O emprego de isótopos estáveis na agricultura é a técnica mais segura e precisa para estimar a eficiência do uso do nutriente proveniente do fertilizante aplicado, distinguindo-o das demais fontes nutricionais, através de uma quantificação direta, e sem a necessidade de um tratamento controle (ANDREUCCI, 2007). Desde o século XX já se tem conhecimento sobre os isótopos estáveis, mas o seu uso em pesquisas tornou-se mais comum apenas nos últimos 50 anos (TRIVELIN, 2004).

Os isótopos estáveis são elementos químicos que possuem o mesmo número de prótons e diferente número de massa, que não emitem radiação e que são encontrados na natureza em proporções quase constantes, sendo expressas por abundância ou concentração isotópica (% em átomos do isótopo estável). Para o nitrogênio, por exemplo, há ocorrência de dois isótopos estáveis na natureza, o ¹⁴N e o ¹⁵N, com abundâncias de 99,634% e 0,366% em átomos de ¹⁴N e ¹⁵N, respectivamente (WEAST, 1998).

A técnica que emprega o isótopo estável ^{15}N como traçador consiste em adicionar ao sistema em estudo um composto nitrogenado (ureia granulada, por exemplo) com razão isotópica ($^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$) diferente da natural, isto é, um fertilizante marcado ou enriquecido que possibilita avaliar sua distribuição por todo o sistema, por meio do princípio da diluição isotópica (BENDASSOLLI; TRIVELIN; IGNOTO, 2002). Por isso, é imprescindível considerar e estimar as diluições que podem ocorrer no sistema solo-planta-atmosfera durante o ciclo do N, como por exemplo, nos processos de fixação, nitrificação e imobilização, para que o enriquecimento em ^{15}N do fertilizante seja apropriado para aquele meio (TRIVELIN, 2001).

Inúmeros trabalhos utilizando o traçador do isótopo ^{15}N já foram realizados, e possibilitaram grandiosas compreensões para a área agronômica de um modo geral (FREDDY et al., 2016; MILAGRES et al., 2016; BOSCHIERO; MARIANO; TRIVELIN, 2018; SCHONINGER et al., 2018). Apesar disso, o refinamento da técnica envolvendo melhorias na precisão e na exatidão, é bastante importante. Logo, a granulação da ureia enriquecida no isótopo de ^{15}N se inclui nesse aspecto, uma vez que esta é comercializada, quase que em sua totalidade, na forma de grânulos. Assim, será disponibilizado um produto exclusivo para pesquisa, mas com todas as características do fertilizante comercial, inclusive a sua forma física. Além disso, deve ser considerado que tecnologias de revestimento e incorporação de nutrientes só são possíveis de serem realizadas em grânulos, o que reforça ainda mais a importância da obtenção da ureia- ^{15}N granulada, uma vez que, com ela, há a possibilidade, por exemplo, de fazer uso da técnica isotópica e de revestimento no mesmo grânulo de ureia.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. Materiais

3.1.1. Vidrarias e acessórios

Foram utilizados diversas vidrarias e acessórios de laboratório como: provetas de 100 e 500 mL; béqueres de 50, 100 e 250 mL; micropipeta de 10 mL; bureta digital; pipeta de Pasteur; balões volumétricos de 50, 100, 500 e 1000 mL; almofariz e pistilo; kitassato de 500 mL; frascos de plástico de 1000 mL; frascos de vidro âmbar de 1000 mL; frascos de vidro snap- cap de 100 mL; bastão de vidro; placas de petri; espátula e pinça de inox; filtros de membranas em ésteres de celulose (nitrato 75% e acetato 80%, 0,45 µm e 47 mm, branca e lisa); dessecador (30 cm de diâmetro e 20 cm de altura); refratários de vidro; peneiras de inox (ABNT n° 4, 5, 6 e 10); caixas plásticas (polipropileno); sacos plásticos (30cm x 40 cm); pinceis de diversos tamanhos; cápsulas de estanho; saco confeccionado em tecido (TNT); cubeta de vidro.

3.1.2. Equipamentos

Os equipamentos utilizados no desenvolvimento do trabalho foram: espectrômetro de massas modelo Hydra 20-20 SerCon com analisador automático ANCA-GSL; agitador magnético com aquecimento; balança analítica; banho-maria; termômetro de mercúrio; pHmetro; granulador (MA-362); compressor; moinho com rotor vertical e martelos fixos (MA-090/CF); estufa de secagem Biothec; durômetro (298 DGP – ethiktechnology); espectrofotômetro FEMTO-600S; bomba de vácuo (MA-058); higrômetro Biothec; microscópio eletrônico de varredura JEOL modelo JSM 6510; equipamento TGA-Q500.

3.1.3. Reagentes

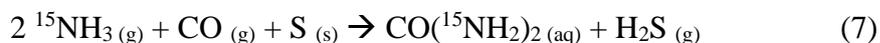
Foram utilizados os seguintes reagentes na execução do trabalho: ácido sulfúrico (H_2SO_4); sulfato de cobre pentahidratado ($\text{Cu}_2\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$); tartarato de sódio e potássio ($\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$); hidróxido de sódio (NaOH); biureto ($\text{NH}_2\text{CONHCONH}_2$); ureia ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$); nitrato de sódio (NaNO_3); indicador vermelho de metila; enxofre (S); metanol (CH_3OH); monóxido de carbono (CO); $^{15}\text{NH}_3$; sacarose; água deionizada.

3.2. Métodos

3.2.1. Separação isotópica de N (^{14}N e ^{15}N) pelo método de cromatografia de troca iônica em sistema cascata e obtenção de $\text{CO}(^{15}\text{NH}_2)_2$ enriquecida em ^{15}N

Os isótopos de nitrogênio (^{14}N e ^{15}N) e o $^{15}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ enriquecido em ^{15}N foram obtidos no Laboratório de Isótopos Estáveis do CENA/USP utilizando o método de cromatografia de troca iônica em sistema cascata (MAXIMO et al., 2013). A $^{15}\text{NH}_3$ anidra enriquecida em ^{15}N utilizada na síntese de $\text{CO}(^{15}\text{NH}_2)_2$ foi obtida a partir do $(^{15}\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ marcado, pela metodologia adaptada de Bendassolli et al. (2002).

O processo de síntese da $\text{CO}(^{15}\text{NH}_2)_2$ desenvolvido por Bendassolli et al. (1988) envolveu a reação entre $^{15}\text{NH}_3$, CO, S e CH_3OH (solvente), sob baixa pressão e temperatura, e simultânea produção de H_2S . Para a reação utilizou-se um reator de aço inoxidável (1 e 2 L), revestido internamente com politetrafluoretileno (PTFE). A reação é representada pela equação (7):



Os gases provenientes da reação foram expurgados com auxílio de N_2 (gás de arraste), passando por uma solução de 1 mol L^{-1} de H_2SO_4 para reter amônia, e por uma solução de H_2O_2 30% (m/v) e de NaOH 2 mol L^{-1} para reter o H_2S . O CH_3OH foi retido em uma armadilha criogênica de N_2 líquido que foi acoplado diretamente ao reator, e para a remoção do S foi necessário proceder a filtragem a vácuo. Após os processos de purificação, a solução contendo apenas $\text{CO}(^{15}\text{NH}_2)_2$ foi seca em chapa aquecedora a 50°C , obtendo o produto na forma cristalina.

3.2.2. Produção de grânulos de $\text{CO}(^{15}\text{NH}_2)_2$ enriquecidos em ^{15}N

O processo de obtenção dos grânulos de $\text{CO}(^{15}\text{NH}_2)_2$ enriquecidos em ^{15}N foi realizado no Laboratório de Isótopos Estáveis do CENA/USP. Os ensaios foram conduzidos com o objetivo de estabelecer as melhores condições experimentais que resultariam em maior rendimento do processo, isto é, maior conversão de $\text{CO}(^{15}\text{NH}_2)_2$ em pó para a forma granulada. Para tal, foram avaliadas a influência da inclinação (40 , 45 , 50 e 55°) e da rotação (20 , 25 , 30 e

35 rpm) do granulador, a quantidade de massa de $\text{CO}^{(15)\text{NH}_2)_2}$ a ser granulada (1 kg e 2 kg) e a concentração de sacarose como agente endurecedor (0%, 3% e 5%).

A primeira etapa consistiu em reduzir a granulometria da $\text{CO}^{(15)\text{NH}_2)_2}$ com o intuito de promover o contato das partículas de pó com o fluido ligante. Para isso, a massa de $\text{CO}^{(15)\text{NH}_2)_2}$ na forma cristalina foi homogeneizada manualmente e levada à estufa a 50°C por um período de 24 horas, com o objetivo de eliminar qualquer umidade que ainda estivesse presente no composto e pudesse comprometer a moagem. Passado o tempo, a $\text{CO}^{(15)\text{NH}_2)_2}$ foi admitida em um moinho com rotor vertical e martelos fixos com auxílio de um funil dosador (Figura 7). As micropartículas de $\text{CO}^{(15)\text{NH}_2)_2}$ obtidas passaram por uma peneira (30 mesh), acoplada ao moinho, e foram recolhidas em um recipiente feito de material poroso (tecido). Este atuou como filtro de ar, sendo os poros do recipiente grandes o bastante para deixar o ar passar, mas pequenos o suficiente para reter as partículas de $\text{CO}^{(15)\text{NH}_2)_2}$.

Figura 7 - Moinho e $\text{CO}^{(15)\text{NH}_2)_2}$ micronizada



Fonte: Autoria própria

Após a micronização, foi realizada a granulação da $\text{CO}^{(15)\text{NH}_2)_2}$ através do método de agitação e aglomeração por crescimento. O equipamento utilizado no processo foi um prato de aço inox rotativo e inclinável com 60 cm de diâmetro, 15 cm de profundidade e capacidade de carga de até 5 kg, além de conter uma haste homogeneizadora, que auxilia no rolamento e formação dos grânulos (Figura 8). A massa inicial utilizada em todos os testes de granulação foi 2 kg, sendo esta reduzida pela metade (1 kg) e granulada nas melhores condições experimentais, com o objetivo de observar se o rendimento do processo seria afetado com a variação da massa de ureia.

O processo de granulação se iniciou com apenas 20% da massa total a ser granulada (400 g quando a máxima era 2 kg ou 200 g quando era 1 kg), pois o restante da ureia em pó foi adicionado no decorrer do processo, conforme havia necessidade de aumentar o tamanho dos grânulos ou reduzir a umidade do meio. A massa inicial de $\text{CO}^{(15)\text{NH}_2)_2}$ micronizada foi adicionada ao granulador e misturada com o fluido ligante pulverizado (H_2O deionizada) com o auxílio de uma pistola pulverizadora. A quantidade de ligante utilizada foi medida através de uma proveta graduada ao término de cada granulação pela diferença entre a quantidade inicial (fixada em 500 mL) e a quantidade remanescente, com o propósito de conhecer a proporção ideal que deve ser aplicada no processo. A pulverização do ligante foi realizada durante diversos momentos da granulação, principalmente na etapa inicial e no momento em que mais massa de $\text{CO}^{(15)\text{NH}_2)_2}$ era adicionada no granulador.

Figura 8 - Granulador de aço inox com ajuste de rotação e inclinação



Fonte: Autoria própria

Conforme o decorrer do tempo, os grânulos formados com diâmetro desejado de 2,00 a 4,00 mm eram retirados do granulador e selecionados através de peneiras padrão (ABNT n° 4, 5, 6 e 10), sendo os subdimensionados reencaminhados à granulação, e os sobredimensionados destruídos e reutilizados no processo (Figura 9).

Figura 9 - Classificação dos grânulos de ureia utilizando peneiras padrão



Fonte: Autoria própria

Ao término da etapa de granulação, os grânulos formados foram secos em bandejas plásticas a temperatura ambiente (25°C) por um período de 24 horas, a fim de remover a água aos poucos, sem expor o material à secagem forçada, que poderia prejudicar o acabamento dos grânulos. Posteriormente, os mesmos foram transferidos para recipientes retangulares de vidro e levados à estufa a 50°C por mais 24 horas. A cada dia a temperatura foi elevada em 10°C , atingindo a máxima de 90°C . A secagem foi realizada lentamente, homogeneizando o composto diversas vezes, a fim de garantir uma adequada remoção de água.

Após findar esse processo, os grânulos passaram novamente pelas peneiras padrão, uma vez que, em decorrência dos procedimentos anteriores, alguns grânulos puderam ter se quebrado, gerando partículas desuniformes e com diâmetros inferiores ao desejado. No final, os grânulos de $\text{CO}(\text{}^{15}\text{NH}_2)_2$ enriquecidos devem ser armazenados em recipiente vedado, a fim de evitar o contato com o ambiente externo e absorver umidade novamente.

Ao término dos testes objetivando obter as melhores condições de rendimento do processo (converter ureia pó em ureia granulada) foram granuladas misturas contendo ureia e sacarose, sendo esta comumente empregada na indústria como um aditivo endurecedor de grânulos. A massa total de $\text{CO}(\text{}^{15}\text{NH}_2)_2$ em pó em cada teste foi 1 kg, e a proporção de sacarose utilizada foi de acordo com o padrão industrial, que corresponde a 3% e 5% em massa, ou seja, 30 g e 50 g, respectivamente. A mistura foi preparada solubilizando a ureia juntamente com a sacarose, seguida de secagem em chapa aquecedora. Posteriormente, foi realizada a moagem, granulação e secagem dos grânulos como descrito anteriormente.

Todos os testes foram conduzidos em triplicata e com ureia técnica industrial com abundância isotópica natural (0,366% em átomos de ^{15}N), devido ao alto valor agregado do isótopo ^{15}N . As amostras de $\text{CO}(^{15}\text{NH}_2)_2$ (convencional, com 3% e 5% (m/m) de sacarose) enriquecidas em 1,6% em átomos de ^{15}N foram granuladas apenas na melhor condição experimental.

3.2.3. Análises físico-químicas e isotópicas (% em átomos de ^{15}N) nos grânulos de $\text{CO}(^{15}\text{NH}_2)_2$

As análises físico-químicas e isotópicas foram realizadas em amostras granuladas, sendo: $\text{CO}(^{15}\text{NH}_2)_2$ convencional; $\text{CO}(^{15}\text{NH}_2)_2$ com adição de 3% (m/m) de sacarose; $\text{CO}(^{15}\text{NH}_2)_2$ com adição de 5% de sacarose (m/m); e $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ comercial (parâmetro comparativo).

3.2.3.1. Determinação da concentração (%) de N e análise da abundância isotópica (% em átomos de ^{15}N)

A determinação da concentração (%) de N e a análise isotópica (% em átomos de ^{15}N) nos grânulos dos fertilizantes foram realizadas em espectrômetro de massas de razão isotópica modelo Hydra 20-20 SerCon, com analisador automático ANCA-GSL (BARRIE; PROSSER, 1996). No procedimento analítico, foram selecionados, ao acaso, alguns grânulos de cada amostra e macerados com almofariz e pistilo para reduzir a granulometria e tornar a amostra mais homogênea. Após, foram pesadas em cápsulas de estanho de 0,3 a 0,4 mg de cada fertilizante e levadas para a análise no espectrômetro (Figura 10).

Figura 10 - Amostras maceradas pesadas em cápsulas de estanho em balança de precisão (6 dígitos) e espectrômetro de massas ANCA-GSL 20-20 SerCon



Fonte: Autoria própria

3.2.3.2. Avaliação da absorção de umidade

A avaliação da absorção de umidade (higroscopicidade) das amostras de ureia granulada foi realizada em laboratório pelo método proposto por Alcarde et al. (1992) e adaptado por Faria et al. (2014).

Os ambientes com diferentes umidades relativas foram obtidos em um dessecador de vidro com 30 cm de diâmetro e 20 cm de altura, onde foram adicionadas, individualmente, soluções de H_2SO_4 de diferentes concentrações (7,6; 6,1; 4,6 e 3,2 mol L^{-1}), que correspondem a 38, 55, 76 e 86% de umidade, respectivamente (FARIA et al., 2014). Cada solução foi adicionada ao dessecador 24 horas antes de iniciar a avaliação dos fertilizantes, com o intuito de estabilizar a umidade do ambiente, a qual foi monitorada por um higrômetro fixado no dessecador (Figura 11).

Foram pesados cerca de 10 gramas de cada fertilizante (com três repetições) em placas de Petri de massas conhecidas, e levadas à estufa a 50°C por 24 horas para remoção da água e estabilização da massa. Após, os recipientes com as amostras foram pesados novamente para determinar a massa seca e, logo em seguida, transferidos para o dessecador que continha em sua base a solução de H_2SO_4 7,6 mol L^{-1} . As placas contendo os fertilizantes foram pesadas depois de 3, 6, 12, 24 e 48 horas contadas após o tempo zero. Repetiu-se o mesmo procedimento com as demais soluções de H_2SO_4 . A temperatura do ambiente foi mantida a 20°C .

Figura 11 - Teste de absorção de umidade



Fonte: Autoria própria

Para calcular a porcentagem (%) de água absorvida (U) usou-se a seguinte expressão (8):

$$U (\%) = [(M_u - M_s) / M_s] \times 100 \quad (8)$$

Onde: M_u = massa (g) da amostra úmida após exposição; M_s = massa (g) da amostra seca.

3.2.3.3. Consistência ou dureza dos grânulos

O teste de resistência mecânica foi realizado nos grânulos de ureia de acordo com a metodologia proposta pelo “Manual para Determinação das Propriedades Físicas de Fertilizante” do Centro Internacional de Desenvolvimento de Fertilizantes (IFDC, 1986). O equipamento (Figura 12) utilizado para as medidas foi um durômetro (modelo 298 DGP – ethiktechnology) que registra a carga que o grânulo suporta até se romper. O procedimento consistiu em medir a dureza de 25 grânulos do fertilizante produzido, os quais foram colocados individualmente na superfície plana do equipamento e uma pressão foi exercida sobre eles através de uma haste que está conectada ao medidor. O resultado das medidas foi expresso em kgf.

Figura 12 - Medidor de dureza de grânulos



Fonte: Autoria própria

3.2.3.4. Análise da concentração (%) de biureto

A determinação da concentração de biureto ($\text{NH}_2\text{CONHCONH}_2$) nas amostras de ureia foi realizada fazendo uso do método espectrofotométrico do tartarato de sódio e potássio proposto pelo “Manual de Métodos Analíticos Oficiais para Fertilizantes e Corretivos” do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento – MAPA – (BRASIL, 2017), com algumas adaptações. O processo tem como princípio a extração, a quente, do biureto contido na amostra, em meio alcalino, na presença de tartarato de sódio e potássio, formando um complexo cúprico violeta com o cobre, cuja absorbância pode ser medida.

A solução padrão de biureto para a construção da curva de calibração foi preparada com a dissolução de 0,5 g de biureto em 500 mL de água livre de CO_2 . Em seguida, foram transferidos 2, 5, 10, 25 e 50 mL dessa solução para béqueres contendo cerca de 50 mL de água deionizada juntamente com 1 gota de indicador vermelho de metila, sendo estas neutralizadas com ácido sulfúrico $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ e transferidas para balões volumétricos de 100 mL, onde foram adicionados, sob agitação, 20 mL de solução alcalina de tartarato e 20 mL de solução de sulfato de cobre, que foram levados a banho-maria ($30 \pm 5^\circ\text{C}$) por 15 minutos. Essas soluções continham, respectivamente, 20, 50, 100, 250 e 500 mg L^{-1} de biureto, além de uma prova em branco, que continha todos os reagentes, exceto o biureto.

O preparo das amostras a serem analisadas consistiu da pesagem de 1,25 g do fertilizante que foi solubilizado em 40 mL de água deionizada a 50°C , permanecendo sob agitação por 30 minutos. Após, cada solução foi transferida em balões volumétricos de 50 mL e o volume foi completado (Figura 13). Em seguida, procedeu como no preparo da curva de calibração, desde a neutralização até a etapa do banho-maria. O cálculo da massa de ureia pesada foi feito considerando que a solução de 50 mL deveria conter cerca de 250 mg L^{-1} de biureto e que a ureia comercial possuía teor de aproximadamente 1% (m/m) de biureto.

Figura 13 - Padrões e amostras para análises de biureto



Fonte: Autoria própria

A próxima etapa consistiu das determinações das absorvâncias das soluções padrões e do branco, e estabelecida a curva de calibração, seguida das absorvâncias das amostras de ureia. As leituras foram realizadas em espectrofotômetro FEMTO 600S a 555 nm. A partir da curva de calibração foi determinada a concentração (mg L^{-1}) de biureto nas amostras, e para o cálculo de porcentagem em massa de biureto, foi aplicada a equação (9):

$$\% \text{ Biureto } \left(\frac{m}{m} \right) = \frac{c.V}{M.10} \quad (9)$$

Onde:

C é a concentração de biureto em mg L^{-1} determinado pela curva de calibração.

V é o volume (em litros) da solução de cada amostra de ureia.

M é a massa (em gramas) pesada de cada amostra de ureia.

3.2.3.5. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A caracterização morfológica dos grânulos de ureia e da sua microestrutura foi realizada na Embrapa Instrumentação na cidade de São Carlos – SP. A análise foi realizada a partir de imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) obtidas por um microscópio JEOL (modelo JSM 6510). As amostras fraturadas foram dispersas sobre uma fita de carbono em um porta amostra, e revestidas com ouro em uma câmara de ionização (BALTEC Med. 020).

3.2.3.6. Termogravimetria (TG)

A termogravimetria (TG) é uma técnica termoanalítica que descreve a variação da massa de uma dada amostra em função da temperatura, e foi utilizada para caracterizar os grânulos de ureia obtidos e compará-los com o produto comercial.

A análise foi realizada na Embrapa Instrumentação na cidade de São Carlos – SP em um equipamento TGA-Q500 (TA Instruments, USA). A faixa de aquecimento para obtenção das curvas foi de 30 a 800°C, em uma razão de aquecimento de 10°C min^{-1} , sob atmosfera de nitrogênio e ar.

3.2.3.7. Teste de solubilidade

O teste de solubilidade das amostras de grânulos de ureia foi realizado de acordo com a metodologia proposta pelo “Manual de Métodos Analíticos Oficiais para Fertilizantes e Corretivos”, do MAPA (BRASIL, 2017). O método consistiu em diluir uma determinada massa da amostra em água de acordo com a relação soluto + solvente especificada para o fertilizante em análise e, ao final, quantificar o resíduo insolúvel para obter a razão de solubilidade do produto em água a 20°C.

Em teoria, a solubilidade da ureia em água, a 20°C, é 1000 g L⁻¹ (PERRY; CHILTON, 1980; FRIZZONE; BOTREL, 1994; VITTI; BOARETTO; PENTEADO, 1994). Dessa forma, foi pesada 100 g de cada amostra e adicionada em 100 mL de água deionizada, sob agitação, verificando se havia a formação de precipitado. Quando positivo, aguardou 30 minutos, mantendo a temperatura da água e procedendo a homogeneização da amostra a cada 5 minutos. Quando negativo, foi adicionada à solução acréscimos de 5% da massa original pesada, com homogeneização, até observar a formação de precipitado. A massa total adicionada foi anotada.

Após essa etapa, as soluções foram filtradas a vácuo com filtros de membranas em ésteres de celulose previamente pesados. Em seguida, a membrana com o resíduo foi seca até peso constante e pesada em balança de precisão.

A solubilidade (g L⁻¹) foi calculada de acordo com a equação (10):

$$\text{Solubilidade} = \frac{G_t - (G_2 - G_1)}{V} \quad (10)$$

Onde:

G_t = massa total da amostra, em gramas.

G₁ = massa da membrana, em gramas.

G₂ = massa da membrana mais resíduo insolúvel após secagem, em gramas.

V = volume de água a 20 ± 1 °C usado para a solubilização da amostra, em L.

3.2.3.8. pH

A determinação do pH dos fertilizantes seguiu o método oficial do MAPA (BRASIL, 2017). Para isso, foram preparadas soluções das amostras de acordo com a maior relação soluto + solvente dos fertilizantes (100g em 100 mL de água), e deixadas em repouso por 30 minutos.

Nesse período, o pHmetro foi calibrado com soluções-tampão de pH 7,0 e 4,0 próprias do equipamento. Após, foram determinados, em triplicata, o pH das amostras.

3.3. Análise estatística

A análise estatística foi realizada com o auxílio do software R (R Core Team 2018). Os dados de rendimento da granulação foram analisados por meio de regressão utilizando um modelo cúbico, sendo que os parâmetros deste foram submetidos ao teste T; os de concentração de nitrogênio e de dureza foram submetidos à análise de variância (ANOVA), e quando o efeito era significativo entre os níveis do fator para cada análise pelo teste F a um nível de 5% de significância, as médias dos níveis foram comparadas pelo teste de Dunnett também ao nível de 5% de significância. Para os dados de absorção de umidade foi utilizado o teste de Tukey, considerando o tempo e a porcentagem de umidade separadamente. Os demais resultados foram apresentados na forma de média e de análise gráfica (gráfico de caixa e de barras).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Separação isotópica de N (^{14}N e ^{15}N) pelo método de cromatografia de troca iônica em sistema cascata e obtenção de $\text{CO}(^{15}\text{NH}_2)_2$ enriquecida em ^{15}N

A separação dos isótopos estáveis do nitrogênio (^{14}N e ^{15}N) foi realizada pelo método descrito no item 3.2.1, obtendo o $^{15}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ com um enriquecimento máximo de 90% em átomos de ^{15}N (MAXIMO et al., 2013).

A produção de $^{15}\text{NH}_3$ a partir do $^{15}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ enriquecido em ^{15}N pelo método desenvolvido por Bendassolli et al. (2002), apresentou rendimento médio de $86 \pm 2\%$, e o enriquecimento isotópico da $^{15}\text{NH}_3$ foi em função da abundância isotópica de ^{15}N do $^{15}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, uma vez que não ocorre fracionamento isotópico no método proposto, principalmente com emprego de moléculas enriquecidas em ^{15}N .

A síntese de $\text{CO}(^{15}\text{NH}_2)_2$ seguiu o método descrito em 3.2.1. Empregando as condições utilizadas por Bendassolli et al. (1988), foi possível obter 15,1 g de ureia, representando rendimento de 78,6% e pureza de 98,2%. Com essa massa de ureia enriquecida a 90% em átomos de ^{15}N , pode-se obter, por diluição isotópica, cerca de 290 g de ureia enriquecida a 5% em átomos de ^{15}N , para uso em pesquisas de campo ou casa de vegetação, utilizando a técnica do traçador isotópico. Nestas condições, em quatro bateladas é possível produzir cerca de 1160 g de ureia enriquecida a 5% em átomos de ^{15}N para posterior obtenção de ureia granulada com este mesmo enriquecimento.

4.2. Produção de grânulos de $\text{CO}(^{15}\text{NH}_2)_2$ enriquecidos em ^{15}N

A partir do sistema proposto para obtenção de grânulos de $\text{CO}(^{15}\text{NH}_2)_2$ utilizando o prato granulador e H_2O como ligante, foi possível chegar ao produto final de interesse (Figura 14). Os testes foram realizados em triplicata, utilizando 2 kg de $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ em cada granulação, com abundância isotópica natural (0,366 % em átomos de ^{15}N) devido ao elevado valor do isótopo.

Figura 14 - Armazenamento de $\text{CO}^{(15}\text{NH}_2)_2$ granulada em saco plástico vedado

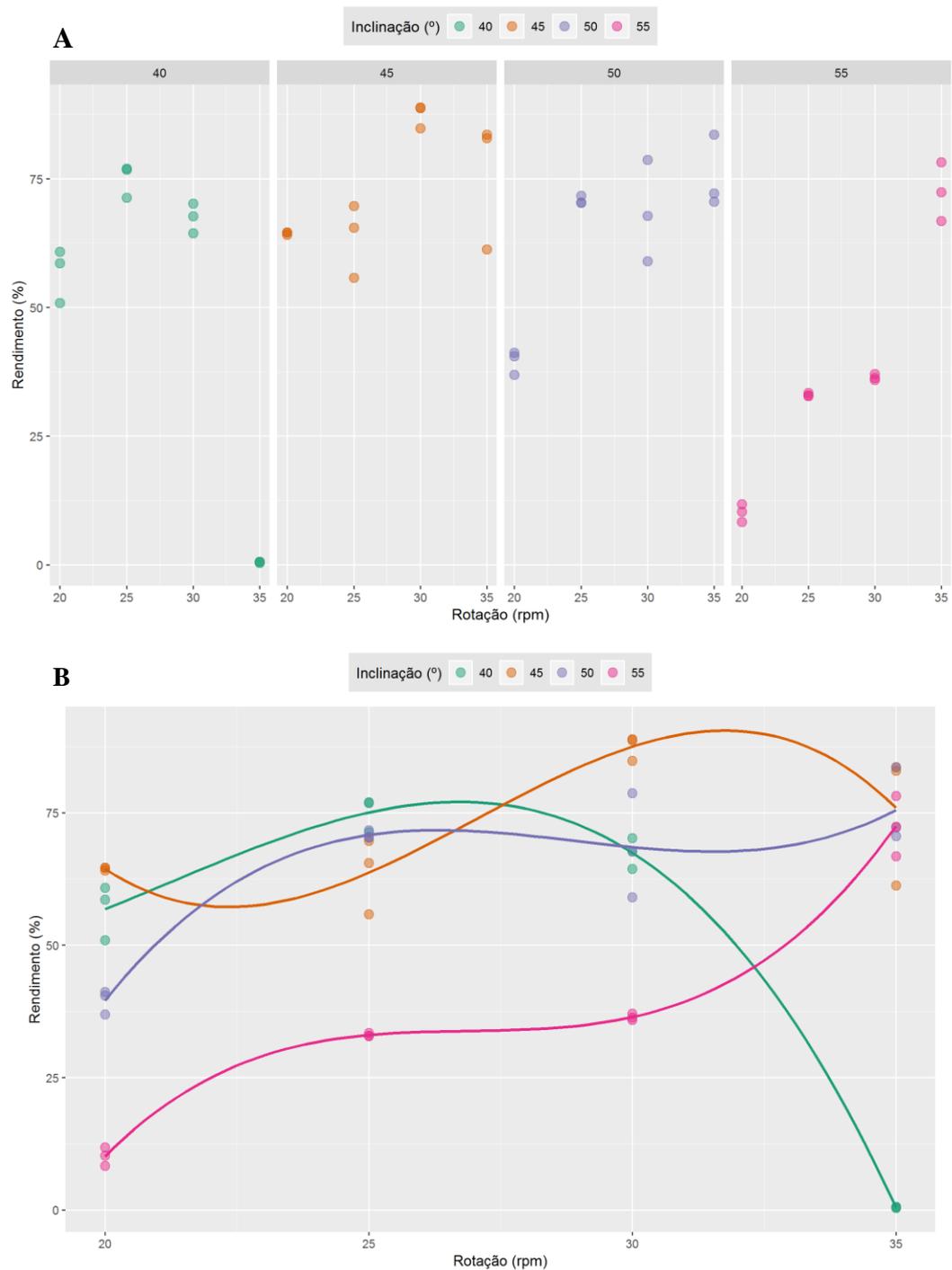


Fonte: Autoria própria

A etapa de micronização e de granulação da $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, demandaram, aproximadamente, 3 horas de trabalho, além das 24 horas de secagem do composto que antecederam a moagem. A secagem do material em estufa a 50°C foi imprescindível, assegurando que a umidade não interferisse na etapa de micronização. As perdas de material durante o processo de micronização foram baixas, e ocorreram devido à elevada velocidade (5000 rpm) de moagem, fazendo com que algumas partículas de ureia fossem pulverizadas ao ar com o choque nas paredes do equipamento, além da manipulação do fertilizante em pó que, inevitavelmente, acarreta em formação de aerodispersóides.

De acordo com o procedimento descrito no item 3.2.2, o rendimento do processo de granulação foi determinado, e os resultados obtidos foram promissores, comprovando que o método proposto é adequado para a produção de grânulos. Os principais parâmetros determinantes nessa avaliação foram a inclinação ($40, 45, 50$ e 55°) e a rotação (20, 25, 30 e 35 rpm) do granulador, e os resultados estão apresentados na Figura 15.

Figura 15 - Rendimento (%) do processo de granulação em função da velocidade (20, 25, 30 e 35 rpm) e da inclinação (40, 45, 50 e 55°) do equipamento



A partir da análise dos resultados, é possível observar que os dois parâmetros avaliados são significativos na obtenção de grânulos pelo método proposto. Com base no gráfico da Figura 15A, pode-se observar que os melhores resultados de rendimento foram obtidos com as

inclinações de 45 e 50° e as rotações de 30 e 35 rpm. Contudo, nota-se que o maior rendimento obtido (88,9%) foi observado quando o equipamento estava inclinado a 45° e rodando a 30 rpm, sendo, portanto, a melhor condição experimental. Ainda assim, há possibilidade de futuramente realizar novos estudos com o objetivo de encontrar a melhor rotação (entre 30 e 35 rpm) utilizando a inclinação de 45°, pois de acordo com a Figura 15B é possível observar uma tendência crescente entre esse intervalo de rotações.

No entanto, apesar da inclinação de 45° ser a ideal, ela deve estar combinada com 30 rpm, uma vez que, com 25 rpm, por exemplo, o rendimento foi o menor para esse nível de inclinação. Esses resultados diferem dos obtidos por Irshad (2009), onde não houve diferença significativa para a inclinação do prato nos rendimentos do processo de granulação de ureia. O principal motivo dessa diferença pode estar relacionado com maior controle do sistema operacional durante os experimentos.

O menor rendimento foi obtido pela combinação da inclinação de 40° e a rotação de 35 rpm. Uma explicação para tal resposta pode estar relacionada com a alta rotatividade do prato que provocou mais impactos dos grânulos com a parede do granulador, resultando em quebras dos mesmos e formação de poeira. Além disso, nesse ângulo o prato fica praticamente na posição vertical, ocasionando mais perdas, principalmente pelo derramamento do material.

Entretanto, de acordo com os resultados, o emprego de baixa velocidade (20 rpm) também não foi favorável para a formação dos grânulos. Isso se deve ao fato de que a baixa rotação não permite o contato necessário entre os núcleos e a ureia micronizada que é adicionada no decorrer do processo, impossibilitando a formação de grânulos com diâmetro desejado. Em todos os casos que foram empregados 20 rpm, a formação dos primeiros grânulos foi muito mais lenta quando comparada às demais rotações, principalmente a de 30 rpm, que logo após alguns minutos já havia uma quantidade significativa de grânulos.

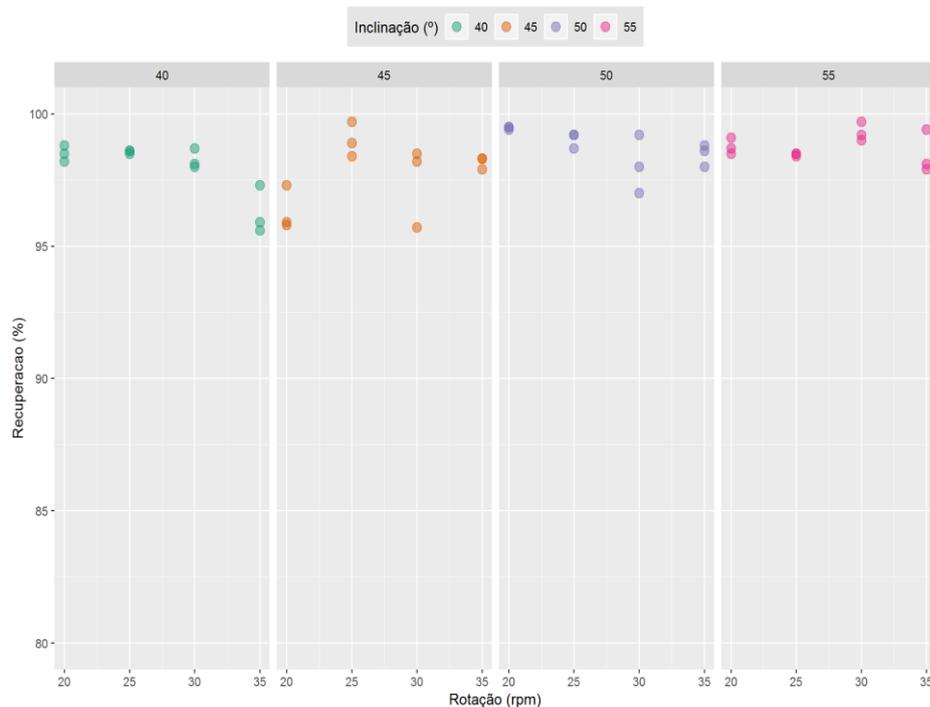
Quanto à inclinação de 55° e rotação de 20 rpm, nota-se que o rendimento das três repetições foi baixo, cerca de 10%. Uma possível explicação para tal resultado é que, além da rotação ser baixa e influenciar negativamente como mencionado anteriormente, esse grau de inclinação é muito pequeno, fazendo com que o prato fique praticamente na posição horizontal. Com isso, as partículas micronizadas de ureia e os núcleos iniciais são impossibilitados de rolar adequadamente sobre o prato, dificultando o contato entre eles e, conseqüentemente, a formação de grânulos com diâmetro desejado.

Com relação à granulação com a utilização de 1 kg de ureia na melhor condição experimental previamente determinada (45° e 30 rpm), os resultados foram também excelentes. O valor médio (três repetições) para o rendimento foi de $89,4 \pm 4,7\%$, aproximando do resultado

obtido na granulação de 2 kg ($87,5 \pm 2,3\%$). Com isso, nota-se que a redução da massa não afetou negativamente o rendimento da granulação, entretanto, é importante realizar outros testes para observar se esse comportamento se mantém caso a massa inicial de ureia micronizada seja ainda mais reduzida. A viabilidade de obtenção de ureia granulada enriquecida em ^{15}N em quantidades mais reduzidas (< 2 kg) é importante, visto que podem existir projetos com emprego de massas menores do fertilizante granulado.

Embora tenha sido comprovado que o ângulo de inclinação e a rotação do granulador são significativos no processo, os mesmos não influenciam a recuperação do material (Figura 16).

Figura 16 - Recuperação (%) de ureia durante o processo de granulação em função da velocidade (20, 25, 30 e 35 rpm) e da inclinação (40, 45, 50 e 55°) do prato granulador



De acordo com os dados obtidos, observou-se que não houve variação significativa para a recuperação, sendo obtido o valor médio de 98,3%. Tais perdas podem estar relacionadas ao emprego de ureia micronizada, que por se tratar de partículas extremamente pequenas e com características coesivas, resultou em problemas no manuseio do produto, além de não permitir uma boa fluidez no prato de granulação, ocasionando essas perdas. No entanto, os resultados da recuperação foram considerados excelentes, salientando a eficácia do método de granulação empregado.

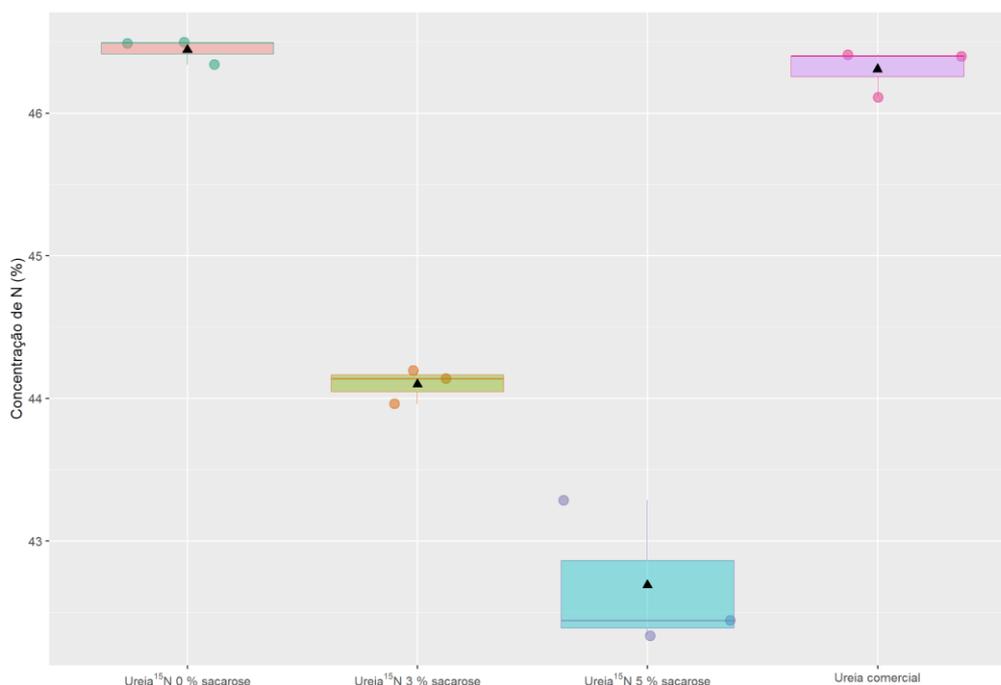
Por fim, com relação à quantidade de fluido ligante (H_2O deionizada) utilizada em cada granulação, obtiveram-se os seguintes resultados médios: 140 mL e 220 mL para granulações referentes a 1 kg e 2 kg de ureia, respectivamente. Essas medidas podem variar em cada granulação, mas servem como um parâmetro para nortear a execução do método, já que segundo testes a quantidade de ligante fixou-se nesse valor.

4.3. Análises físico-químicas e isotópicas nos grânulos de $\text{CO}(^{15}\text{NH}_2)_2$

4.3.1. Determinação da concentração (%) de N e análise da abundância isotópica (% em átomos de ^{15}N)

A determinação da concentração de N (%) e da abundância isotópica (% em átomos de ^{15}N), nos grânulos de ureia, foi realizada de acordo com o método descrito no item 3.2.3.1. Na etapa foi possível avaliar a influência da adição de sacarose (3 e 5%, m/m) na concentração de N (%) do fertilizante. Esse mesmo parâmetro foi determinado também nas amostras de $\text{CO}(^{15}\text{NH}_2)_2$ convencional e $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ comercial (Figura 17).

Figura 17 - Determinação da concentração (%) de N em amostras de ureia em IRMS (ANCA-GSL)

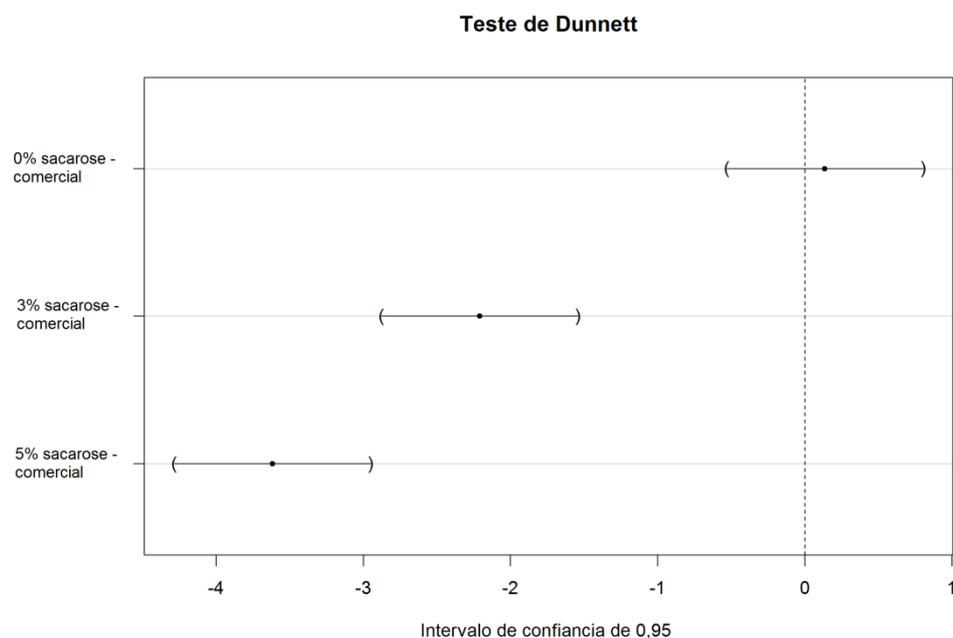


De acordo com os resultados, é possível verificar que as concentrações de N das amostras de ureia enriquecida em ^{15}N (exceto a amostra com 5% de sacarose) estão de acordo com o estabelecido pela legislação constante na Instrução Normativa nº 46 (BRASIL, 2016), definindo que a concentração de N na ureia deve ser de 45%, com tolerância de dois pontos percentuais, isto é, o fertilizante deve conter, no mínimo, 43% de N. A amostra comercial serviu como um parâmetro comparativo para os demais produtos, objetivando sintetizar grânulos de ureia- ^{15}N nas mesmas condições do produto comercial e dentro do estabelecido em legislação específica para fertilizantes. Os resultados da Figura 17 indicam que a adição de 5% (m/m) de sacarose à ureia granulada não atende a legislação com relação à concentração de N no fertilizante. Todavia, fertilizantes que apresentam teores abaixo do valor mínimo ainda podem ser comercializados, desde que apresentem esta informação no rótulo.

Com relação ao método utilizado na determinação da concentração de N (%) nas amostras, nota-se uma excelente precisão, podendo ser empregado nesta avaliação proposta.

Para essa análise foi realizado também o teste de Dunnett, como mostrado na Figura 18.

Figura 18 - Teste de Dunnett para comparar concentrações de N (%) nas amostras de ureia



De acordo com o teste de Dunnett, ao nível de 95% de confiança, observa-se que o único tratamento que não apresentou diferença significativa quando comparado com o controle, foi a $\text{CO}(^{15}\text{NH}_2)_2$ convencional, isto é, sem adição de sacarose. As concentrações de N de ambos foram muito semelhantes (cerca de 46%), fazendo com que, estatisticamente, não houvesse diferença. Porém, a adição de sacarose foi uma medida encontrada para aumentar a dureza dos grânulos de ureia e, segundo os resultados, apesar da amostra contendo 3% de sacarose se diferir estatisticamente do produto comercial, a concentração de nitrogênio no produto está dentro dos valores permitidos pela legislação. Com isso, se torna apropriada, quando se avalia este parâmetro, para aplicação nas culturas.

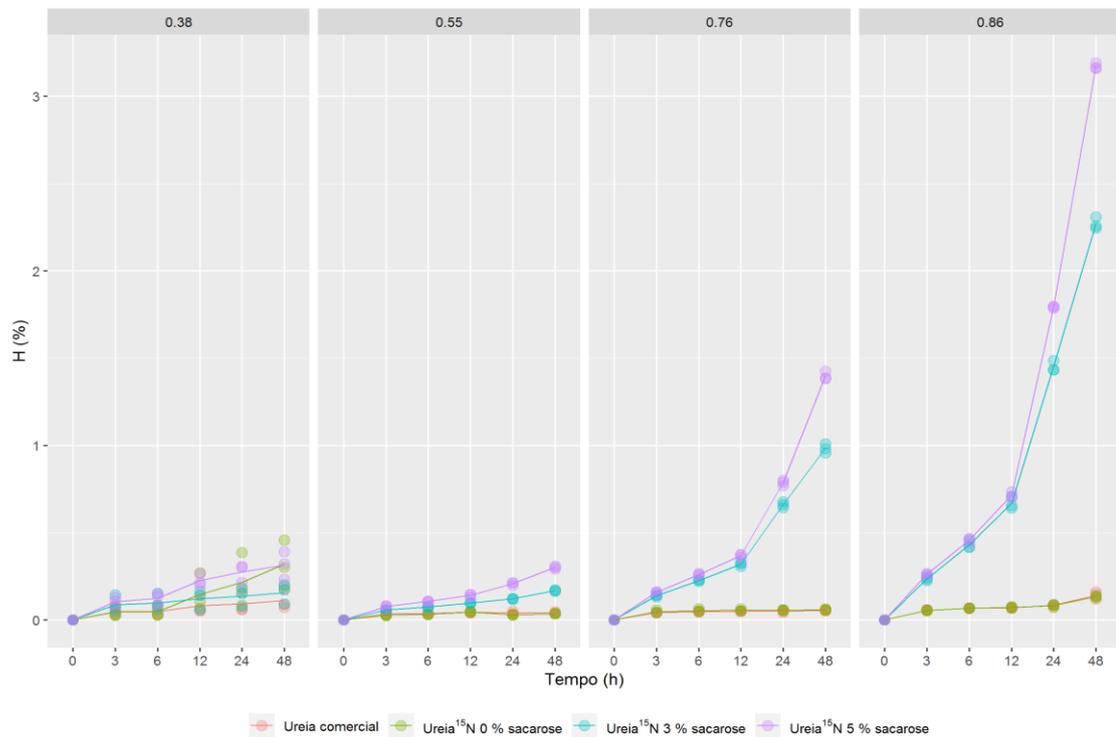
Com relação à análise isotópica, os resultados comprovaram que não houve diluição isotópica em nenhuma amostra, inclusive nas que continham sacarose, permanecendo a mesma abundância isotópica do início do processo (1,6% em átomos de ^{15}N). Sendo assim, a ureia- ^{15}N granulada obtida pelo método proposto é adequada para ser aplicada em estudos que utilizam o isótopo estável ^{15}N como traçador, visto que não ocorre diluição isotópica em nenhuma etapa do procedimento.

A possibilidade de disponibilizar um fertilizante nitrogenado granulado enriquecido no isótopo ^{15}N , não disponível, atualmente, em nenhum país, é de fundamental importância para o desenvolvimento e inovação tecnológica nas áreas de fertilizantes e de produção agrícola.

4.3.2. Avaliação da absorção de umidade

A análise da absorção de umidade seguiu o método descrito no item 3.2.3.2. Os resultados indicam variação no percentual de água absorvida entre os fertilizantes avaliados ao longo do tempo de exposição nos diferentes ambientes, como pode ser observado na Figura 19.

Figura 19 - Determinação da absorção de água pelas diferentes amostras de ureia



De acordo com os dados, observou-se que a absorção de umidade variou em função da presença ou não de sacarose, da umidade relativa do ambiente e do tempo de exposição. Nota-se que as amostras absorveram mais água quando expostas aos ambientes com maiores teores de umidade (76% e 86%), o que já era esperado, pois a ureia é um fertilizante que apresenta alta higroscopicidade e umidade crítica de 75,2% (ALCARDE; GUIDOLIN; LOPES, 1998) e, portanto, acima dessa umidade o fertilizante apresenta maior propensão a absorver água. Além disso, as amostras com sacarose absorveram mais umidade do que as demais, levando a inferir que a presença do aditivo na composição do fertilizante influenciou neste parâmetro. Após iniciar a exposição aos ambientes úmidos, já era esperado que houvesse um considerável aumento na absorção de água, porém, essa tendência foi mais expressiva após 12 horas de exposição.

O aumento mais significativo do percentual de água absorvida foi da amostra com 5% de sacarose nas condições com 86% de umidade a um período de 48 horas de exposição. Esse fertilizante, portanto, poderá apresentar problemas em sua manipulação, durante a aplicação e no armazenamento, além de reduzir o teor de nutriente contido em cada grânulo (ALCARDE; GUIDOLIN; LOPES, 1998).

Em contrapartida, a amostra que menos absorveu água foi a $\text{CO}(\text{}^{15}\text{NH}_2)_2$ convencional, não apresentando variações significativas nem mesmo no ambiente mais úmido e com o maior tempo de exposição, obtendo o mesmo comportamento do produto comercial (Figura 19). É possível observar também que alguns resultados para essa amostra no ambiente de 38% de umidade estão fora da tendência esperada, podendo ser explicado por algum erro de pesagem ou alguma contaminação desse fertilizante durante a execução do experimento. Segundo Alcarde et al. (1992), a absorção de água abaixo da umidade crítica pode ser explicada por impurezas no fertilizante que acarretam na redução desse parâmetro.

De modo geral, a amostra sem adição de sacarose apresentou menor higroscopicidade, enquanto que as com 3% e 5% (m/m) do aditivo teve um elevado aumento na absorção de água.

4.3.3. Consistência ou dureza dos grânulos

A consistência ou dureza dos grânulos de ureia também foi avaliada no trabalho, e seguiu o método descrito no item 3.2.3.3.

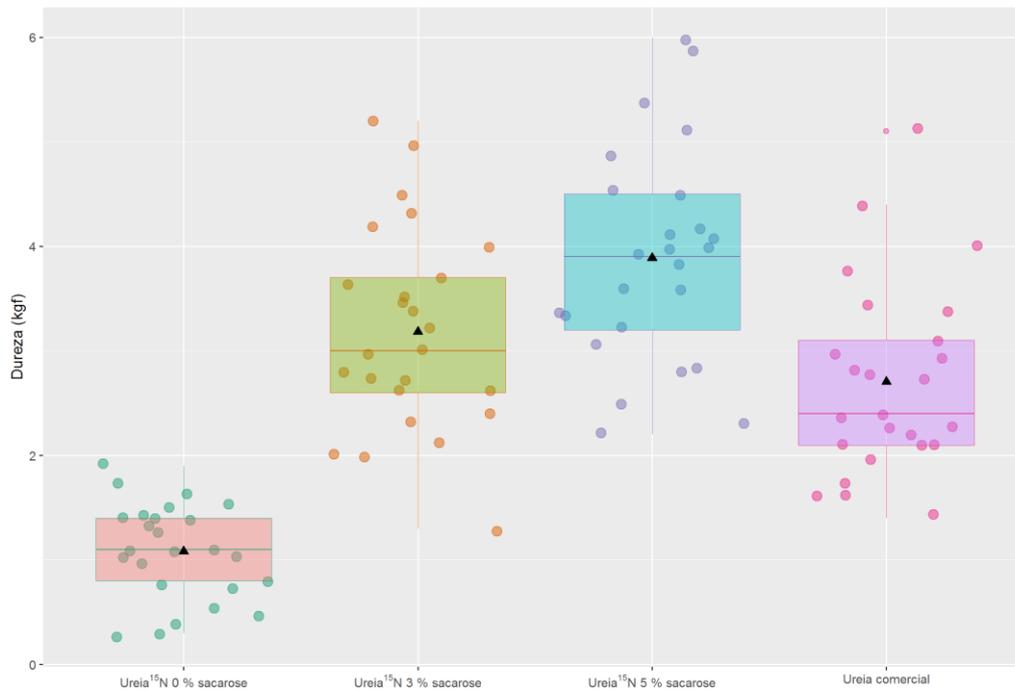
Os valores obtidos para a dureza dos grânulos de $\text{CO}(\text{}^{15}\text{NH}_2)_2$ enriquecidos em ^{15}N foram significativamente menores quando comparados com a dureza da $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ comercial (Figura 20) e, conseqüentemente, do valor desejável, que deve ser no mínimo 2,5 kgf para ureia granulada e 1,0 kgf para ureia prill (IFDC, 1986).

A explicação para tal diferença pode estar relacionada com o processo de síntese e de granulação da ureia empregado neste trabalho, pois ambos se diferem do método usual da indústria. A granulação industrial, por exemplo, ocorre através da adição de uma solução de ureia concentrada sobre microgrânulos do fertilizante. No processo de granulação empregado no presente trabalho, os grânulos são formados através da adição de água, podendo este ter sido o ponto crucial para a redução da dureza dos mesmos, o que não é considerado ideal, visto que o produto obtido estará suscetível a desgastes e quebras devido à sua elevada fragilidade, gerando grânulos desuniformes tanto para a aplicação nas culturas, quanto para etapas posteriores de revestimento.

Contudo, de acordo com a legislação (BRASIL, 2016), produtos conhecidos como agentes endurecedores podem ser incluídos nas formulações de diversos adubos que possuem a tendência de se quebrarem mais facilmente, melhorando assim a resistência dos mesmos.

A partir disso, foi empregado neste trabalho um agente endurecedor a base de sacarose que resultou em melhorias significativas na dureza dos grânulos de $\text{CO}(\text{}^{15}\text{N}\text{H}_2)_2$ enriquecidos em ^{15}N (Figura 20).

Figura 20 - Consistência ou dureza (kgf) dos grânulos de ureia em função da adição de sacarose

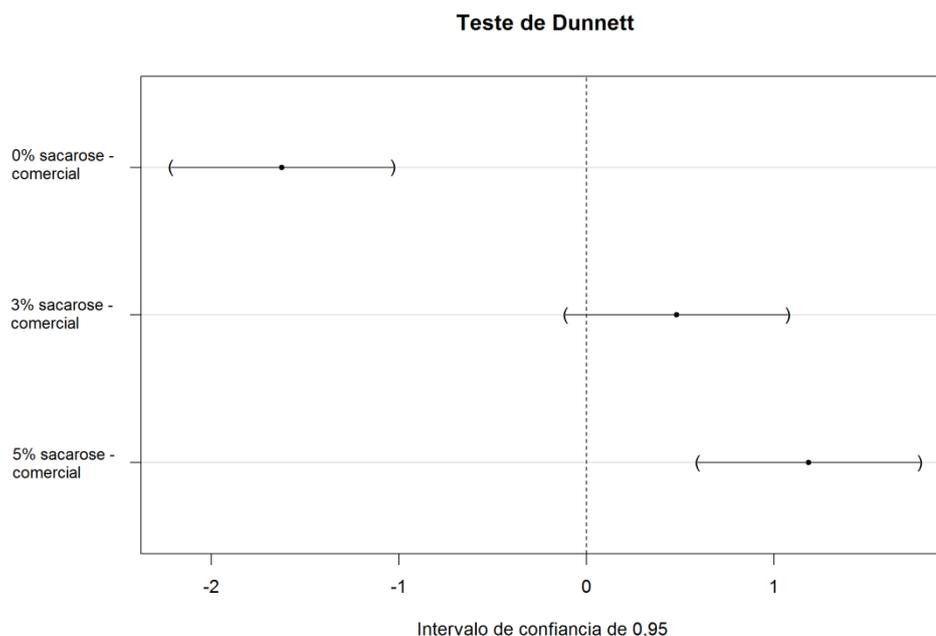


A explicação para esse significativo aumento pode estar relacionada com a cristalização da sacarose após a etapa de secagem, que devido ao caráter rígido dos cristais, promove tal mudança na resistência dos grânulos. Quando a sacarose foi adicionada à solução de ureia ocorreu a formação de pontes líquidas entre as partículas dos solutos e do solvente (água). Durante a secagem, o agente endurecedor (sacarose) cristalizou, criando pontes sólidas (ligações fortes) entre as suas partículas e as de ureia, mantendo-as durante e após a formação dos grânulos (BERNARDES, 2006; PARIKH, 2005). Por esse motivo, quanto mais lenta e homogênea for a secagem, maior será a formação de cristais e, por conseguinte, maior a dureza dos grânulos.

O uso de sacarose é comum em diversos seguimentos, tendo sido empregada em inúmeros trabalhos e patentes, os quais apresentaram fundamentações teóricas para o uso da mesma. Há trabalhos que utilizaram sacarose para a redução da formação de poeira, na prevenção da segregação de fertilizantes mistos, como agente endurecedor de superfície, entre outros (NAU, 1967; MILLER; HARTEL, 2015; STEFANUTO; AMARAL, 2017).

Com o objetivo de verificar com maior certeza se a sacarose é um fator significativo na dureza dos grânulos de ureia, foi realizado o teste de Dunnett, que comparou os três tratamentos (0, 3 e 5%, m/m de sacarose) com o controle, ou seja, o fertilizante comercial (Figura 21).

Figura 21 - Teste de Dunnett para comparar a dureza dos grânulos de diferentes amostras de ureia



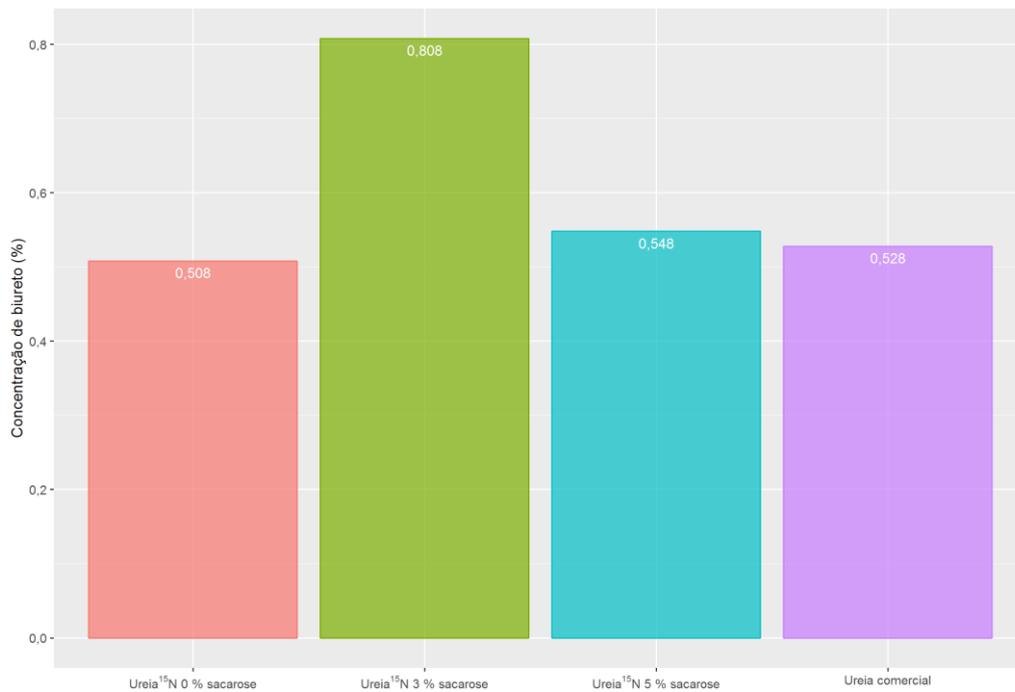
De acordo com o teste de Dunnett, é possível observar que ao nível de 95% de confiança, apenas a dureza média da $\text{CO}(\text{}^{15}\text{NH}_2)_2$ com adição de 3% de sacarose é estatisticamente igual à dureza do produto comercial. Com relação às demais amostras, nota-se que há diferença significativa quando comparadas com a ureia comercial, sendo que a $\text{CO}(\text{}^{15}\text{NH}_2)_2$ convencional apresentou dureza inferior do recomendado e a $\text{CO}(\text{}^{15}\text{NH}_2)_2$ com adição de 5% de sacarose apresentou dureza média de 3,9 kgf. Assim, esta última amostra, apesar de possuir dureza média acima do valor mínimo, é considerada diferente do produto comercial.

Dessa forma, o resultado mais satisfatório foi para a adição de 3% de sacarose na ureia, dado que essa concentração foi suficiente para promover um significativo aumento na dureza dos grânulos, se assemelhando à dureza da ureia comercial e, conseqüentemente, do valor estipulado pela legislação. Estudos futuros podem avaliar se doses menores de sacarose também favorecem tal aumento, bem como a incorporação de outros aditivos endurecedores de maior pureza.

4.3.4. Análise da concentração (%) de biureto

O biureto, composto formado durante a produção da ureia devido ao aquecimento a altas temperaturas, foi determinado pelo método descrito no item 3.2.3.4. Os resultados das análises colorimétricas mostraram que as amostras de $\text{CO}(\text{}^{15}\text{NH}_2)_2$ sintetizadas no LIE-CENA/USP possuem concentração (%) de biureto abaixo do determinado pela legislação, isto é, no máximo 2,0% para aplicação via solo e 0,3% para aplicação foliar (Instrução Normativa nº 39 – 08/08/2018 – BRASIL, 2018). No caso, por se tratar de ureia granulada, considera-se apenas a aplicação via solo. Na Figura 22 estão os resultados encontrados pela análise.

Figura 22 - Concentração (%) de biureto das amostras de ureia pelo método espectrofotométrico



Os resultados mostraram que apesar do processo de síntese da $\text{CO}(\text{}^{15}\text{NH}_2)_2$ e do endurecimento dos grânulos de $\text{CO}(\text{}^{15}\text{NH}_2)_2$ envolverem aquecimento das amostras, ambos não interferem na formação do biureto, assegurando a qualidade do material em conformidade com a legislação.

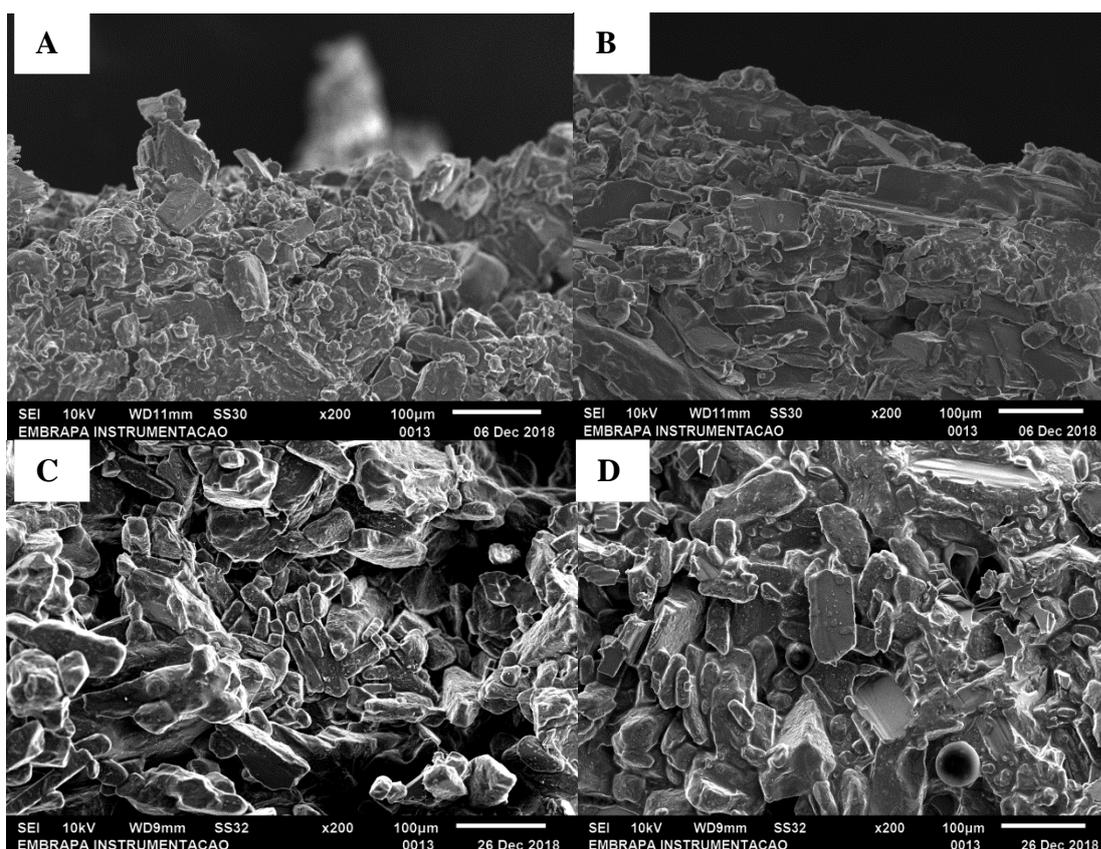
Apesar da amostra com 3% de sacarose apresentar teor de biureto dentro do recomendado, o resultado obtido (0,808%) foi acima das demais amostras. Uma possível explicação para essa diferença pode estar relacionada com alguma alteração na etapa de secagem desse lote de fertilizante, como por exemplo, a variação de temperatura na estufa. Outra possibilidade seria

um acréscimo do biureto no processo de obtenção do fertilizante de acordo com procedimento descrito em 3.2.1. Contudo, é importante ressaltar que mesmo com essa pequena alteração, a amostra ainda se encontra dentro do exigido pela Instrução Normativa vigente (Instrução Normativa nº 39 – 08/08/2018 – BRASIL, 2018).

4.3.5. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A caracterização morfológica dos grânulos de $\text{CO}(^{15}\text{NH}_2)_2$ com e sem aditivo, além do produto comercial, foi realizada de acordo com o item 3.2.3.5, e as imagens são apresentadas na Figura 23.

Figura 23 - Imagens de MEV dos grânulos de $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ comercial (A), $\text{CO}(^{15}\text{NH}_2)_2$ (B), $\text{CO}(^{15}\text{NH}_2)_2$ 3% sacarose (C) e $\text{CO}(^{15}\text{NH}_2)_2$ 5% sacarose (D)



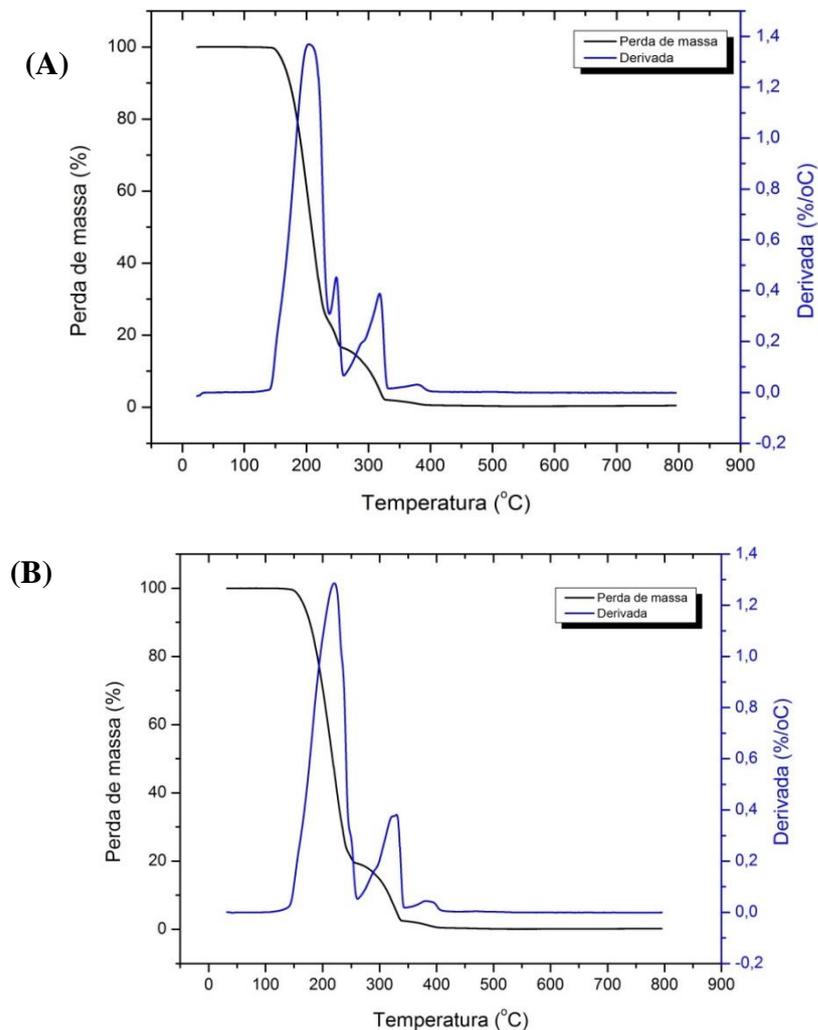
A partir das imagens de MEV observa-se que a ureia apresenta uma superfície rugosa e porosa, mesmo nas amostras que possuem sacarose incorporada aos grânulos. Nota-se, também, que a $\text{CO}(^{15}\text{NH}_2)_2$ enriquecida em ^{15}N (Figura 23B, 23C e 23D) possui cristais mais densos quando comparada com a ureia comercial (Figura 23A).

Ainda de acordo com as imagens, verifica-se que a distribuição de sacarose na ureia é bastante homogênea, o que é considerado ideal para o material, pois garante a qualidade do método de obtenção do fertilizante com o aditivo incorporado. Entretanto, como a quantidade de sacarose incorporada é baixa, a estrutura da ureia é predominante nas imagens.

4.3.6. Termogravimetria (TG)

A análise termogravimétrica (TG) foi realizada com o objetivo de determinar o comportamento de degradação térmica da $\text{CO}({}^{15}\text{NH}_2)_2$ e do aditivo de sacarose presente em algumas amostras. As curvas TG e suas derivadas (DTG) para a $\text{CO}({}^{15}\text{NH}_2)_2$ convencional (A) e para a $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ comercial (B) são apresentadas na Figura 24.

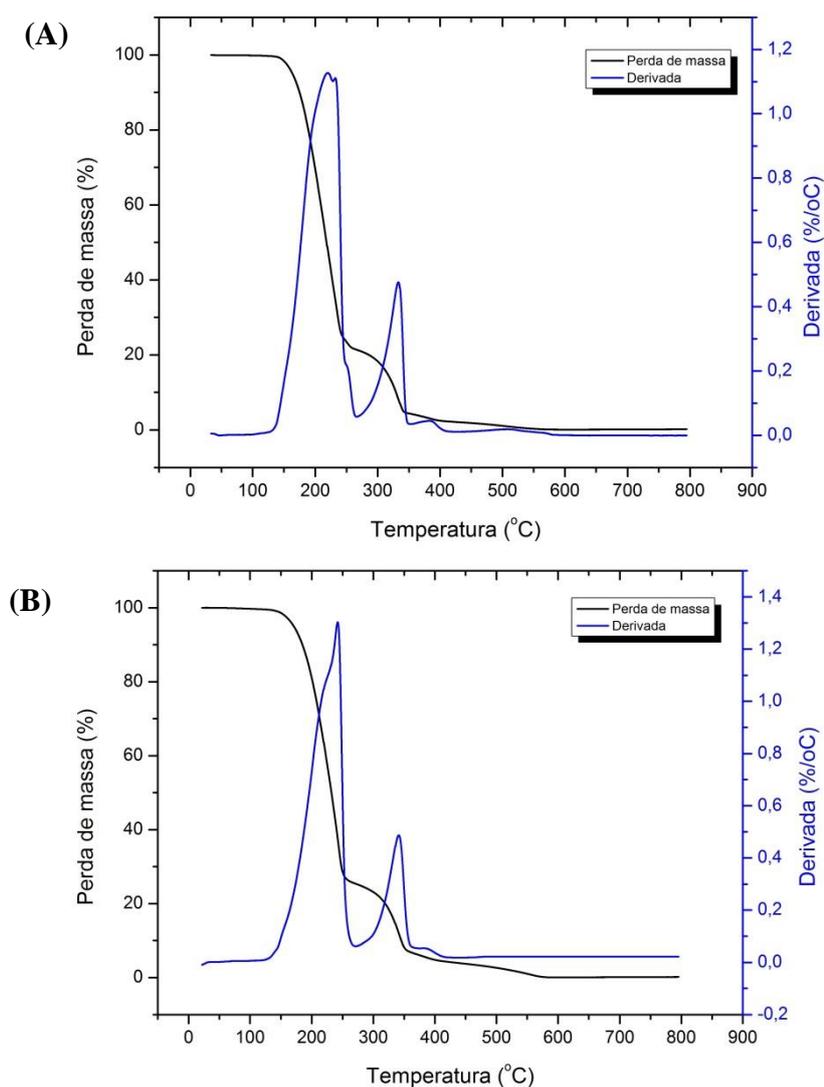
Figura 24 - Curvas TG e DTG da $\text{CO}({}^{15}\text{NH}_2)_2$ convencional (A) e da $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ comercial (B)



Ao comparar as curvas TG e DTG da ureia comercial e da $\text{CO}(\text{}^{15}\text{NH}_2)_2$ convencional, observa-se o mesmo comportamento térmico para ambas. De modo geral, o processo apresenta quatro fases mais significativas de perda de massa, que estão relacionadas à degradação da ureia. Segundo Chen e Isa (1998), a decomposição da ureia é um processo complexo, mas que se inicia antes do ponto de fusão ($132,5^\circ\text{C}$) e finaliza com a completa oxidação da amostra, próximo a 380°C . No caso das amostras analisadas, o principal processo de perda ocorreu entre 130 a 230°C , equivalendo a 70% das perdas totais, enquanto que nas temperaturas acima de 350°C ocorreu a eliminação de grupos hidroxila estruturais.

Já as amostras de $\text{CO}(\text{}^{15}\text{NH}_2)_2$ com adição de sacarose apresentaram as seguintes curvas TG (Figura 25):

Figura 25 - Curvas TG e DTG da $\text{CO}(\text{}^{15}\text{NH}_2)_2$ com 3% sacarose (A) e da $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ com 5% de sacarose (B)



Ao comparar as curvas da Figura 24 com as da Figura 25 nota-se grande semelhança entre elas. Apesar das amostras da Figura 25 apresentarem adição de sacarose em sua formulação, a quantidade da mesma é muito baixa (3% e 5% m/m) em relação à massa total de ureia. Por esse motivo, o comportamento térmico da ureia foi predominante na análise, ocultando a degradação térmica da sacarose. Assim, a adição de açúcar não modifica as características do fertilizante, bem como o seu comportamento com o aumento da temperatura.

Por fim, a partir dessa análise também é possível verificar que as amostras obtidas pelo método de granulação desenvolvido nesse trabalho apresentam o mesmo comportamento térmico do produto comercial, comprovando, mais uma vez, que a $\text{CO}(\text{}^{15}\text{NH}_2)_2$ enriquecida em ^{15}N possui as mesmas características desejáveis da ureia industrial e, conseqüentemente, das determinadas pela legislação.

4.3.7. Solubilidade e pH

A determinação da solubilidade e do pH das amostras de $\text{CO}(\text{}^{15}\text{NH}_2)_2$ granuladas foram realizadas com o intuito de complementar a caracterização das mesmas.

A solubilidade das amostras foi determinada pelo método descrito no item 3.2.3.7, e os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 - Solubilidade das amostras de ureia granulada

Amostra	Solubilidade (g L⁻¹)
(1) Ureia- ¹⁵ N + 0% sacarose	998,8 ± 0,4
(2) Ureia- ¹⁵ N + 3% sacarose	992,3 ± 0,7
(3) Ureia- ¹⁵ N + 5% sacarose	993,5 ± 0,5
(4) Ureia comercial	999,5 ± 0,4

Ao analisar os resultados obtidos nota-se que tanto a $\text{CO}(\text{}^{15}\text{NH}_2)_2$ convencional quanto a $\text{CO}(\text{}^{15}\text{NH}_2)_2$ com sacarose apresentaram solubilidades próximas da teórica, ou seja, 1000 g L⁻¹ a 20°C (PERRY; CHILTON, 1980), bem como do valor obtido para o produto comercial (amostra 4). As amostras 2 e 3, por possuírem sacarose em sua composição, tiveram um decréscimo no grau de solubilidade, que pode estar relacionada com impurezas presentes naquela. Contudo, ainda assim, o fertilizante é bastante solúvel, visto que a sacarose também

apresenta elevada solubilidade em água e sua concentração nos grânulos de ureia é relativamente baixa.

Com isso, fica constatado que todos os fertilizantes granulados neste trabalho possuem elevada solubilidade e, conseqüentemente, alta disponibilidade de seus nutrientes às plantas, podendo ser aplicados normalmente.

Por fim, foram realizadas medições de pH nas amostras de acordo com o item 3.2.3.8, complementando a caracterização físico-química dos fertilizantes produzidos. As respectivas leituras estão apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2 - Leituras de pH dos grânulos de ureia

Amostra	pH
Ureia- ¹⁵ N + 0% sacarose	7,6
Ureia- ¹⁵ N + 3% sacarose	7,2
Ureia- ¹⁵ N + 5% sacarose	7,2
Ureia comercial	8,1

Os dados da Tabela 2 indicam uma solução ligeiramente básica para as quatro amostras avaliadas, pois a ureia é uma base fraca. Observando os valores encontrados é notável uma razoável concordância entre eles, principalmente quando comparamos as amostras granuladas pelo método desenvolvido e a amostra de ureia comercial, confirmando as semelhanças entre o fertilizante enriquecido em ¹⁵N, seja ele com ou sem adição de sacarose, com o produto comercial.

5. CONCLUSÃO

O método empregado para a produção de grânulos de $\text{CO}({}^{15}\text{NH}_2)_2$ enriquecidos em ${}^{15}\text{N}$ foi satisfatório, obtendo 87,5% de rendimento para a granulação de 2 kg de material, e 89,4% quando a massa foi reduzida pela metade (1 kg). A melhor condição experimental estabelecida para o prato granulador de ureia foi com inclinação de 45° e rotação de 30 rpm. O volume de fluido ligante (água deionizada) foi fixado em 140 mL e 220 mL para granulações de 1 kg e 2 kg, respectivamente.

A caracterização e a avaliação físico-química dos grânulos de $\text{CO}({}^{15}\text{NH}_2)_2$ comprovaram a qualidade do fertilizante granulado, assegurando os teores mínimos exigidos pela legislação, além de compará-los com o produto comercial, que serviu como parâmetro. A adição de 3% (m/m) de sacarose à ureia, por exemplo, foi um fator determinante para tornar os grânulos mais resistentes à quebra, mantendo a concentração de N e de biureto, a morfologia, a solubilidade e outras especificidades do adubo de acordo com a Instrução Normativa para fertilizantes.

Durante todas as etapas da realização do trabalho o enriquecimento isotópico permaneceu o mesmo (1,6 % em átomos de ${}^{15}\text{N}$), comprovando que não houve diluição isotópica e assegurando a precisão dos resultados com o uso desse fertilizante marcado.

Com isso, foi produzido um fertilizante granulado enriquecido em ${}^{15}\text{N}$, inédito no mercado internacional, semelhante ao produto comercial e dentro das especificações da legislação, contribuindo para futuros estudos que venham utilizar ureia granulada marcada no isótopo ${}^{15}\text{N}$, gerando economia tanto por evitar a importação do isótopo quanto por reduzir perdas do adubo quando comparado ao produto em pó, além de fornecer resultados bem mais precisos. Outro ponto positivo é a possibilidade de incorporar ou revestir esse fertilizante com compostos ou nutrientes, obtendo, assim, os fertilizantes de eficiência aumentada.

REFERÊNCIAS

ADETAYO, A. A.; LITSTER, J. D.; DESAI, M. The effect of process parameters on drum granulation of fertilizers with broad size distributions. **Chemical Engineering Science**, Oxford, v. 48, p. 3951-3961, 1993.

ALCARDE, J. C.; MALAVOLTA, E.; BORGES, A. L.; MUNIZ, A. S.; VELOSO, C. A.; FABRÍCIO, A. C.; VIEGAS, I. J. M. Avaliação da higroscopicidade de fertilizantes e corretivos. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v. 49, n. 1, p. 137-144, 1992.

ALCARDE, J. C.; GUIDOLIN, J. A.; LOPES, A. S. **Os adubos e a eficiência das adubações**. 3. ed. São Paulo: ANDA, 1998. 43 p. (Boletim Técnico, 3).

ANDREUCCI, M. A. **Perdas nitrogenadas e recuperação aparente de nitrogênio em fontes de adubação de capim elefante**. 2007. 102 p. Dissertação (Mestrado em Agronomia) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2007.

BALOTA, E. L.; NOGUEIRA, M. A.; MENDES, I. C.; HUNGRIA, M.; FAGOTTI, D. S. L.; MELO, G. M. P.; SOUZA, R. C.; MELO, W. J. de. Enzimas e seu papel na qualidade do solo. **Tópicos em Ciência do Solo**, Viçosa, v. 8, p. 221-278, 2013.

BARRETO, H. J.; WESTERMAN, R. L. Soil urease activity in winter wheat residue management systems. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 53, p. 1455-1458, 1989.

BARRIE, A.; PROSSER, S. J. Automated analysis of light-element stable isotopes by isotope ratio mass spectrometry. In: BOUTTON, T. W.; YAMASAKI, S. (Ed.). **Mass spectrometry of soils**. New York: Marcel Dekker, 1996. p. 1-46.

BATCHELOR, J. D.; CARPENTER, E. E.; HOLDER, G. N.; EAGLE, C. T. Recreation of Wöhler's synthesis of urea: an undergraduate organic laboratory exercise. **The Chemical Educator**, New York, v. 3, n. 6, p. 1-7, 1998.

BENDASSOLLI, J. A.; TRIVELIN, P. C. O.; MORTATTI, J.; VICTORIA, R. L. Síntese de fertilizantes nitrogenados enriquecidos em ¹⁵N. Parte II. Síntese de ureia enriquecida em ¹⁵N. **Energia Nuclear e Agricultura**, Piracicaba, v. 9, n. 2, p. 94-116, 1988.

BENDASSOLLI, J. A. Produção de grânulos de ureia, ureia-sulfato de amônio e ureia-cloreto de potássio enriquecidos com ¹⁵N. **Química Nova**, São Paulo, v. 14, n. 3, p. 154-156, 1991.

BENDASSOLLI, J. A.; TRIVELIN, P. C. O.; IGNOTO, R. de F. Produção de amônia anidra e aquamônia enriquecida em ¹⁵N a partir de (¹⁵NH₄)₂SO₄. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v. 59, n. 3, p. 595-603, 2002.

BENINI, S.; RYPNIEWSKI, W. R.; WILSON, K. S.; MANGANI, S.; CIURLI, S. Molecular details of urease inhibition by boric acid: insights into the catalytic mechanism. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, DC, v. 126, n. 12, p. 3714-3715, 2004.

BERNARDES, L. J. L. A granulação de materiais. **Cerâmica Industrial**, São Paulo, v. 11, n. 3, p. 17-22, 2006.

BOSCHIERO, B. N.; MARIANO, E.; TRIVELIN, P. C. O. “Preferential” ammonium uptake by sugarcane does not increase the ^{15}N recovery of fertilizer sources. **Plant and Soil**, The Hague, v. 429, p. 253-269, 2018.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento – MAPA. Instrução Normativa nº 46 de 22 de novembro de 2016. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 07 dez. 2016. Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br/assuntos/insumos-agropecuarios/insumos-agricolas/fertilizantes/legislacao/in-46-de-22-11-2016-fert-minerais-dou-7-12-16.pdf>>. Acesso em: 28 jun. 2018.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento – MAPA. Instrução Normativa nº 39 de 08 de agosto de 2018. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 10 ago. 2018. Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br/assuntos/insumos-agropecuarios/insumos-agricolas/fertilizantes/legislacao/in-39-2018-fert-minerais-versao-publicada-dou-10-8-18.pdf>>. Acesso em: 28 ago. 2018.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Manual de métodos analíticos oficiais para fertilizantes e corretivos**. Brasília, DF, 2017. 230 p.

BURGGRAEVE, A.; MONTEYNE, T.; VERVAET, C.; REMON, J. P.; DE BEER, T. Process analytical tools for monitoring, understanding, and control of pharmaceutical fluidized bed granulation: A review. **European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics**, Stuttgart, v. 83, p. 2-15, 2013.

BYRNES, B. H.; FRENEY, J. R. Recent developments on the use of urease inhibitors in the tropics. **Fertilizer Research**, Dordrecht, v. 42, p. 251-259, 1995.

CANTARELLA, H.; CORRÊA, L. de A.; PRIMAVESI, A. C.; PRIMAVESI, O.; FREITAS, A. R. de; SILVA, A. G. da. Ammonia losses by volatilization from coarso pasture fertilized with two nitrogen sources. In: INTERNATIONAL GRASSLAND CONGRESS, 19., 2001, São Pedro-SP. **Proceedings...** Piracicaba: FEALQ, 2001. p. 190-192.

CANTARELLA, H. Nitrogênio. In: NOVAIS, R. F.; ALVAREZ V., V. H.; BARROS, N. F.; FONTES, R. L.; CANTARUTTI, R. B.; NEVES, J. C. L. (Ed.). **Fertilidade do solo**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2007. p. 375-470.

CHAGAS, A. P. A síntese da amônia: alguns aspectos históricos. **Química Nova**. São Paulo, v. 30, n. 1, p. 240-247, 2007.

DOBERMANN, A. Nutrient use efficiency – measurement and management. In: INTERNATIONAL FERTILIZER INDUSTRY ASSOCIATION. **Fertilizer best management practices**. Paris, 2007. p. 1-28.

DOUGLAS, L. A.; BREMNER, J. M. A rapid method of evaluating different compounds as inhibitors of urease activity in soils. **Soil Biology and Biochemistry**, Oxford, v. 3, p. 309-315, 1971.

DUETE, R. R. C.; MURAOKA, T.; SILVA, E. C.; AMBROSANO, E. J.; TRIVELIN, P. C. O. Acúmulo de nitrogênio (^{15}N) pelos grãos de milho em função da fonte nitrogenada em Latossolo Vermelho. **Bragantia**. Campinas, v. 68, n. 2, p. 463-472, 2009.

ENNIS, B. J. Theory of granulation: an engineering perspective. In: PARIKH, D. M. (Ed.). **Handbook of pharmaceutical granulation technology**. 2. ed. Boca Raton: Taylor & Francis, 2005. p. 7-78.

ERISMAN, J. W.; SUTTON, M. A.; GALLOWAY, J.; KLIMONT, Z.; WINIWARTER, W. How a century of ammonia synthesis changed the world. **Nature Geoscience**, London, v. 1, p. 636-639, 2008.

FACRE, W. R. Três formas de fertilizantes nitrogenados e o futuro: ureia. **Informações Agronômicas**, Piracicaba, n. 120, p. 5-6, dez. 2007.

FAQUIN, V. **Nutrição mineral de plantas**. Lavras: UFLA, 2005.

FARIA, L. A.; NASCIMENTO, C. A. C.; VENTURA, B. P.; FLORIM, G. P.; LUZ, P. H. C.; VITTI, G. C. Hygroscopicity and ammonia volatilization losses from nitrogen sources in coated urea. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 38, p. 942-948, 2014.

FAO. **Fertilizers by product**. Rome, 2016. Disponível em: <<http://www.fao.org/faostat/en/#data/RFB>>. Acesso em: 10 dez. 2018.

FRANCO, J. A. M.; SARAIVA NETO, A. Produção de fertilizantes nitrogenados e suprimento de matéria-prima. In: YAMADA, T.; ABDALLA, S. R. S.; VITTI, G. C. (Ed.). **Nitrogênio e enxofre na agricultura brasileira**. Piracicaba: IPNI, 2007. p. 73-107.

FREDDY, S. C. E.; EDSON, C. S.; TAKASHI, M.; VIN IACUTE CIUS, I. F.; TRIVELIN, P. C. O.; MARCONI, B. T.; KARUPPAN, S. Utilization of nitrogen (^{15}N) from urea and green manures by rice as affected by nitrogen fertilizer rate. **African Journal of Agricultural Research**, Lagos, v. 11, p. 1171-1180, 2016.

FRIZZONE, J. A.; BOTREL, T. A. Aplicação de fertilizantes via água de irrigação. In: VITTI, G. C.; BOARETTO, A. E. (Ed.). **Fertilizantes fluidos**. Piracicaba: Potafos, 1994. p. 227-260.

FU, J. S.; CHEONG, Y. S.; REYNOLDS, G. K.; ADAMS, M. J.; SALMAN, A. D.; HOUNSLOW, M. J. An experimental study of the variability in the properties and quality of wet granules. **Powder Technology**, Lausanne, v. 140, p. 209-216, 2004.

GARCIA, G.; CARDOSO, A. A.; SANTOS, O. A. M. Da escassez ao estresse do planeta: um século de mudanças no ciclo do nitrogênio. **Química Nova**. São Paulo, v. 36, n. 9, p. 1468-1476, 2013.

GUELFY, D. Fertilizantes nitrogenados estabilizados, de liberação lenta ou controlada. **Informações Agronômicas**, Piracicaba, n. 157, p. 1-14, mar. 2017.

HALL, W. Benefits of enhanced-efficiency fertilizers for the environment. In: INTERNATIONAL WORKSHOP ON ENHANCED-EFFICIENCY FERTILIZERS, IFA - 2005, Frankfurt, Germany. **Abstracts...** Frankfurt: IFA, 2005. Disponível em: <https://www.fertilizer.org/ItemDetail?iProductCode=7967Pdf&Category=AGRI>.

HAMED, E.; MOE, D.; KHANKARI, R.; HONTZ, J. Binders and Solvents. In: PARIKH, D. M. (Ed.). **Handbook of pharmaceutical granulation technology**. Boca Raton: Taylor & Francis, 2005. p. 109-128.

HARGROVE, W. L. Soil, environmental, and management factors influencing ammonia volatilization under field conditions. In: BOCK, B. R.; KISSEL, D. E. (Ed.). **Ammonia volatilization from urea fertilizers**. Islamabad: National Fertilizer Development Center, 1988. p. 17-36.

HOORNAERT, F.; WAUTERS, P. A. L.; MEESTERS, G. M. H.; PRATSINIS, S. E.; SCARLETT, B. Agglomeration behaviour of powders in a Lödige mixer granulator. **Powder Technology**, Lausanne, v. 96, p. 116-128, 1998.

INTERNATIONAL FERTILIZER INDUSTRY ASSOCIATION – IFA. **IFASTAT Databases**. Fertilizer consumption. Paris, France, 2016. Disponível em: <<https://www.ifastat.org/databases/plant-nutrition>>. Acesso em: 10 dez. 2018.

INTERNATIONAL FERTILIZER INDUSTRY ASSOCIATION – IFA. **IFASTAT Supply Reports**. World urea production. Paris, France, 2017. Disponível em: <<https://www.ifastat.org/supply/Nitrogen%20Products/Urea>>. Acesso em: 10 dez. 2018.

INTERNATIONAL FERTILIZER DEVELOPMENT CENTER - IFDC. **Manual for determining physical properties of fertilizer**. Alabama, 1986. 91 p.

INTERNATIONAL FERTILIZER DEVELOPMENT CENTER - IFDC. **Fertilizer dealer handbook: products, storage, and handling**. Alabama, 2005. 51 p.

IRSHAD, U., SHARIF, M. N.; KHAN, R. U.; RIZVI, Z. H. Granulation of Urea in a Pan Granulator. **Journal of Quality and Technology Management**, Faisalabad, v. 5, p. 56-66, 2009.

ISLA, M. A.; IRAZOQUI, H. A.; GENOUD, C. M. Simulation of urea synthesis reactor. Part 1. Thermodynamic framework. **Industrial & Engineering Chemistry Research**. Washington, DC, v. 32, n. 11, p. 2662-2670, 1993.

IVESON, S. M.; LITSTER, J. D. Growth regime map for liquid-bound granules. **AIChE Journal**, New York, v. 44, n. 7, p. 1510-1518, 1998.

IVESON, S. M.; LITSTER, J. D.; HAPGOOD, K.; ENNIS, B. J. Nucleation, growth and breakage phenomena in agitated wet granulation processes: a review. **Powder Technology**, Lausanne, v. 117, p. 3-39, 2001.

KENINGLEY, S. T.; KNIGHT, P. C.; MARSON, A. D. An investigation into the effects of binder viscosity on agglomeration behaviour. **Powder Technology**, Lausanne, v. 91, p. 95-103, 1997.

KISS, S.; SIMIHAIAN, M. Inorganic compounds tested for evaluation of their inhibiting effect on soil urease activity, urea hydrolysis, ammonia volatilization, and nitrous oxide emission. In: _____. (Ed.). **Improving efficiency of urea fertilizer by inhibition of soil urease activity**. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2002. cap. 1, p. 5-42.

KISSEL, D. E.; CABRERA, M. L. Factors affecting urea hydrolysis. In: BOCK, B. R.; KISSEL, D. E. (Ed.). **Ammonia volatilization from urea fertilizers**. Islamabad: National Fertilizer Development Center, 1988. p. 53-66.

KOELLIKER, J. K.; KISSEL, D. E. Chemical equilibria affecting ammonia volatilization. In: BOCK, B. R.; KISSEL, D. E. (Ed.). **Ammonia volatilization from urea fertilizers**. Islamabad: National Fertilizer Development Center, 1988. p. 37-52.

LARA CABEZAS, W. A. R.; KORNDÖRFER, G. H.; MOTTA, S. A. Volatilização de N-NH₃ na cultura de milho: I. Efeito da irrigação e substituição parcial da ureia por sulfato de amônio. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**. Viçosa, v. 21, p. 481-487, 1997.

LARA CABEZAS, W. A. R.; TRIVELIN, P. C. O.; KORNDÖRFER, G. H.; PEREIRA, S. Balanço da adubação nitrogenada sólida e fluida de cobertura na cultura de milho, em sistema plantio direto no triângulo mineiro (MG). **Revista Brasileira de Ciência do Solo**. Viçosa, v. 24, n. 2, p. 363-376, 2000.

MACKAPLOW, M. B.; ROSEN, L. A.; MICHAELS, J. N. Effect of primary particle size on granule growth and endpoint determination in high-shear wet granulation. **Powder Technology**, Lausanne, v. 108, p. 32-45, 2000.

MARIANO, E.; SANT'ANA FILHO, C. R.; SANTOS, R. B.; BENDASSOLLI, J. A.; TRIVELIN, P. C. O. Ammonia losses following surface application of enhanced-efficiency nitrogen fertilizers and urea. **Atmospheric Environment**, v. 203, p. 242-251, 2019.

MAXIMO, E.; BENDASSOLLI, J. A.; TRIVELIN, P. C. O. Enrichment of ¹⁵N by coupling three systems of ion-exchange chromatography columns. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON ISOTOPE, 3., 2000, Vancouver. **Isotope production and applications in the 21st century**. Singapore: World Scientific Printers, 2000. p. 137-139.

MAXIMO, E.; BENDASSOLLI, J. A.; TRIVELIN, P. C. O.; ROSSETE, A. L. R. M.; OLIVEIRA, C. R. de; PRESTES, C. V. Produção de sulfato de amônio duplamente marcado com os isótopos estáveis ¹⁵N e ³⁴S. **Química Nova**, São Paulo, v. 28, n. 2, p. 211-216, 2005.

MAXIMO, E.; SANT'ANA FILHO, C. R.; TRIVELIN, P. C. O.; BENDASSOLLI, J. A. Isotope Separation of Nitrogen by Ion Exchange Chromatography in a Cascade System. **Solvent Extraction and Ion Exchange**, London, v. 31, p. 743-762, 2013.

MIKKELSEN, R. L.; BOCK, B. R. Ammonia volatilization from urea phosphate fertilizers. In: BOCK, B. R.; KISSEL, D. E., eds. **Ammonia volatilization from urea fertilizers**. Islamabad: National Fertilizer Development Center, 1988, p. 175-189.

MILAGRES, J. J. M.; SANT'ANA FILHO, C. R.; SCHONINGER, E. L.; TRIVELIN, P. C. O.; BENDASSOLLI, J. A. Soil N losses by denitrification evaluated using the ¹⁵N tracer method. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 47, p. 1709-1719, 2016.

MILLER, E.; HARTEL, R. W. Sucrose crystallization in caramel. **Journal of Food Engineering**, London, v. 153, p. 28-38, 2015.

MOREIRA, F. M. S.; SIQUEIRA, J. O. **Microbiologia e bioquímica do solo**. 2. ed. Lavras: UFLA, 2006.

NAU, H. H. **Method for preventing the segregation of mixed fertilizer**. US Pat. 380680, 21 nov. 1967. 3 p.

OLIVEIRA, C. R. **Síntese de alanina e glicina com elevado enriquecimento no isótopo ^{15}N** . 2001. 75 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2001.

OTTO, R.; ZAVASCHI, E.; SOUZA NETTO, G. J. M.; MACHADO, B. A.; MIRA, A. B. Ammonia volatilization from nitrogen fertilizers applied to sugarcane straw. **Revista Ciência Agronômica**, Fortaleza, v. 48, n. 3, p. 413-418, 2017.

PARIKH, D. M. (Ed.). **Handbook of pharmaceutical granulation technology**. Boca Raton: Taylor & Francis, 2005. p. 1-6.

PARIKH, D. M.; MOGAVERO, M. Batch fluid bed granulation. In: PARIKH, D. M. (Ed.). **Handbook of pharmaceutical granulation technology**. Flórida, Taylor & Francis, 2005. p. 247-309.

PERRY, R. H.; CHILTON, C. H. **Manual de engenharia química**. 5. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1980.

QUARTUCCI, J. P. **Análise da competitividade do cluster da indústria de fertilizantes da região metropolitana de Salvador**. 2007. 89 p. Dissertação (Mestrado Profissional em Administração) – Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2007.

R CORE TEAM. **R: A Language and Environment for Statistical Computing**. Vienna, Austria: R Foundation for Statistical Computing, 2018. Disponível em: <<https://www.R-project.org/>>. Acesso em: 15 mar. 2019.

RAIJ, B. **Fertilidade do solo e manejo de nutrientes**. Piracicaba: IPNI Brasil, 2011.

REETZ, H. F. **Fertilizantes e seu uso eficiente**. Tradução de Alfredo Scheid Lopes. 1. ed. São Paulo: ANDA, 2017. 178 p.

RODRIGUES, R. F. **Influência das condições de processo na granulação de super simples em tambor rotativo**. 2012. 193 p. Tese (Doutorado em Pesquisa e Desenvolvimento de Processos Químicos) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2012.

RONQUIM, C. C. **Conceitos de fertilidade do solo e manejo adequado para as regiões tropicais**. Campinas: Embrapa Monitoramento por Satélite, 2010. 26 p. (Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento, 8).

SALEH, S. N.; BARGHI, S. Reduction of fine particle emission from a prilling tower using GFD simulation. **Chemical Engineering Research and Design**, Elmsford, v. 109, p. 171-179, 2016.

SANGOI, L.; ERNANI, P. R.; LECH, V. A.; RAMPAZZO, C. Volatilization of N-NH₃ influenced by urea application forms, residue management and soil type in lab conditions. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 33, n. 4, p. 687-692, 2003.

SANT'ANA FILHO, C. R.; BENDASSOLLI, J. A.; ROSSETE, A. L. R. M.; PIEDADE, S. M. S.; PRESTES, C. V. Production of ¹⁵N-enriched nitric acid (H¹⁵NO₃). **Brazilian Journal of Chemical Engineering**. São Paulo, v. 25, n. 4, p. 743-749, 2008.

SANT'ANA FILHO, C. R.; ROSSETE, A. L. R. M.; TAVARES, C. R. O.; PRESTES, C. V.; BENDASSOLLI, J. A. Synthesis of ¹⁵N-enriched urea (CO(¹⁵NH₂)₂) from ¹⁵NH₃, CO, and S in a discontinuous process. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, São Paulo, v. 29, n. 4, p. 795-806, 2012.

SARTORE, P. E. **Otimização energética de uma planta de produção de amônia (UFN V)**. 2014. 90 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014.

SAVANT, N. K.; JAMES, A. F.; MCCLEAN, G. H. Effect of amounts and sequence of additions of urea and water on hydrolysis of surface-applied granular urea in unsaturated soils. **Fertilizer Research**, Dordrecht, v. 11, p. 231-243, 1987.

SCHONINGER, E. L.; VILLALBA, H. A. G.; BENDASSOLLI, J. A.; TRIVELIN, P. C. O. Corn grain yield and ¹⁵N-fertilizer recovery as a function of urea sidedress timing. **Anais da Academia Brasileira de Ciências (online)**, Rio de Janeiro, v. 90, n. 4, p. 3299-3312, 2018.

SHAW, W. H. R. The inhibition of urease by various metal ions. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, DC, v. 76, p. 2160-2163, 1954.

SCHAEFER, T.; MATHIESEN, C. Melt pelletization in a high shear mixer. VIII. Effects of binder viscosity. **International Journal of Pharmaceutics**, Amsterdam, v. 139, p. 125-138, 1996.

SHREVE, R. N.; BRINK JR., J. A. **Indústrias de processos químicos**. 4. ed. Rio de Janeiro, RJ: Guanabara Koogan, 1977.

SMIL, V. Global population and the nitrogen cycle. **Scientific American**, New York, v. 277, n. 1, p. 76-81, 1997.

SNOW, R. H.; ALLEN, T.; ENNIS, B. J.; LITSTER, J. D. Size reduction and size enlargement. In: PERRY, R. H.; GREEN, D. W. **Perry's chemical engineer's handbook**. Nova York: McGraw-Hill, 1997. Sec. 20, p. 1-89.

SOMMER, S. G.; SCHJOERRING, J. K.; DENMEAD, O. T. Ammonia emission from mineral fertilizers and fertilized crops. **Advances in Agronomy**, New York, v. 82, p. 557-622, 2004.

SOR, K. M.; PELISSIER, J. A.; LATHAM, J. R. R. **Urease inhibited urea-containing compositions**. US Pat. 601536, 23 fev. 1971. 7 p.

STEFANUTO, O.; AMARAL, H. **Processo para fabricação de fertilizantes orgânicos ou organo-minerais na forma granular e fertilizantes obtidos por tal processo**. BR Pat. 156610, 14 mar. 2017. 15 p.

STEWART, W. M. Enhanced efficiency fertilizers. **Plant Nutrition Today**, Norcross, n. 6, spring 2007. Disponível em: [https://www.ipni.net/publication/pnt-na.nsf/0/37386F5128B7B8E785257CD60075D45A/\\$FILE/PNT-2007-Spring-06.pdf](https://www.ipni.net/publication/pnt-na.nsf/0/37386F5128B7B8E785257CD60075D45A/$FILE/PNT-2007-Spring-06.pdf).

TABATABAI, M. A. Effects of trace elements on urease activity in soils. **Soil Biology and Biochemistry**, Oxford, v. 9, p. 9-13, 1977.

TASCA, F. A.; ERNANI, P. R.; ROGERI, D. A.; GATIBONI, L. C.; CASSOL, P. C. Volatilização de amônia do solo após a aplicação de ureia convencional ou com inibidor de urease. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 35, p. 493-502, 2011.

TAVARES, C. R. O.; BENDASSOLLI, J. A.; COELHO, F.; SANT'ANA FILHO, C. R.; PRESTES, C. V. ¹⁵N-labeled glycine synthesis. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, Rio de Janeiro, v. 78, n. 3, p. 441-449, 2006.

TAVARES, C. R. O.; BENDASSOLLI, J. A.; RIBEIRO, D. N.; ROSSETE, A. L. R. M.; PRESTES, C. V.; TAVARES, G. A. ¹⁵N-labeled glyphosate synthesis and its practical effectiveness. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v. 67, n. 1, p. 96-101, 2010.

TIMILSENA, Y. P.; ADHIKARI, R.; CASEY, P.; MUSTER, T.; GILL, H.; ADHIKARI, B. Enhanced efficiency fertilizers: a review of formulation and nutrient release patterns. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, London, v. 95, p. 1131- 1142, 2014.

TRENKEL, M. E. **Slow and controlled-release and stabilized fertilizer: an option for enhancing nutrient use efficiency in agriculture**. Paris, France: International Fertilizer Industry Association, 2010. 160 p.

TRIVELIN, P. C. O. **Utilização do nitrogênio pela cana-de-açúcar: três casos estudados com o uso do traçador ¹⁵N**. 2000. 143 p. Tese (Livre - Docência) – Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2000.

TRIVELIN, P. C. O. **Planejamento de experimentos com uso de materiais marcados com ¹⁵N**. Piracicaba: CENA/USP, 2001. (Apostila - Curso de Pós-Graduação em Energia Nuclear na Agricultura).

TRIVELIN, P. C. O. Isótopos que não emitem radiações: para que servem? **Visão da Agroindústria**, Sertãozinho, v. 12, p. 25-26, 2004.

TRIVELIN, P. C. O.; FRANCO, H. C. J. Adubação nitrogenada e a sustentabilidade de agrossistemas. **Tópicos em Ciência do Solo**, Viçosa, v. 7, p. 193-220, 2011.

USDA. **World agricultural production**. Brazil Cotton: Higher Area and Increased Yield Prospects Boosts Output for 2018/19. Washington, DC, 2018. 31 p. Disponível em: <<https://apps.fas.usda.gov/psdonline/circulars/production.pdf>> Acesso em 25 out. 2018.

USGS. **Nitrogen Statistics and Information**. Nitrogen (fixed)-ammonia. Reston, VA, 2018. Disponível em: <<https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/nitrogen/mcs-2018-nitro.pdf>>. Acesso em: 30 mar. 2018.

VAN DEN DRIES, K.; VEGT, O. M. de; GIRARD, V.; VROMANS, H. Granule breakage phenomena in a high shear mixer; influence of process and formulation variables and consequences on granule homogeneity. **Powder Technology**, Lausanne, v. 133, p. 228-236, 2003.

VIEIRA, R. F. **Ciclo do nitrogênio em sistemas agrícolas**. Jaguariúna: Embrapa Meio Ambiente, 2017. 164 p.

VITTI, G. C.; BOARETTO, A. E.; PENTEADO, S. R. Fertilizantes e fertirrigação. In: VITTI, G. C.; BOARETTO, A. E (Ed.). **Fertilizantes fluidos**. Piracicaba: Potafos, 1994. p. 262-281.

VOLK, G. M. Gaseous loss of ammonia from surface-applied nitrogenous fertilizers. **Agricultural and Food Chemistry**, Gainesville, v. 9, n. 4, p. 280-283, 1961.

WEAST, R.C. **CRC handbook of chemistry and physics**. 78. ed. Boca Raton: CRC Press, 1998. section B-235.

YAMADA, T. O nitrogênio e o potássio na adubação da cultura do milho. **Informações Agronômicas**, Piracicaba, n. 78, p. 14, jun. 1997.

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