

ESTUDOS PRELIMINARES DO DESENVOLVIMENTO DE UM FERTILIZANTE DE LIBERAÇÃO LENTA DE NITROGÊNIO RECOBERTO A PARTIR DE FONTE BIODEGRADÁVEL DE POLÍMERO

Ana Paula Petrikoski; Roger Borges; Patrícia Teixeira Marques; Cristiane Regina Budziak Fukamachi

Acadêmicos do Curso de Bacharelado em Química Industrial e Licenciatura em Química, UTFPR, campus Pato Branco.
Acadêmicos do Curso de Bacharelado em Química Industrial e Licenciatura em Química, UTFPR, campus Pato Branco.
Doutoras em Química, Coordenação de Química, UTFPR, campus Pato Branco. Doutoradas em Química, Coordenação de Química, UTFPR, campus Pato Branco.

Resumo - Materiais intercalados têm sido amplamente estudados, mas alguns são facilmente lixiviáveis, o que não é recomendado quando se trabalha com fertilizantes de liberação lenta. Neste sentido, o presente trabalho teve como objetivo intercalar a ureia na caulinita, e estudar o revestimento deste composto com biofilme de amido, o que proporcionaria a liberação lenta do nitrogênio no solo. A intercalação se fez por meio de reação mecanoquímica. O revestimento do material foi feito por biofilmes de amido. Foram, então, realizados estudos de estabilidade térmica e ensaios de lixiviação e, por fim, análises de Kjeldahl e por Infravermelho com Transformada de Fourier para avaliar a eficiência da liberação de nitrogênio do biofilme de amido contendo caulinita intercalada com ureia. A ureia presente no composto apresentou resistência térmica até a temperatura de 170°C. As análises mostraram que mesmo até 72 horas de lixiviação ainda havia traços de nitrogênio no material. Com isso, pôde-se concluir que o biofilme contendo caulinita intercalada com ureia apresenta um grande potencial na liberação lenta de nitrogênio do solo.

Palavras-Chave: Caulinita. Ureia. Intercalação. Biofilme de amido. Fertilizante de liberação lenta.

Abstract- Intercalated materials have been widely studied, but some are easily leachable, what is not recommended when thinking about working with slow-release fertilizers. In this sense, this work had as objective obtain urea intercalated in kaolinite, and study the coating of this compound with starch biofilm, which would provide the slow release of nitrogen in the soil. The merge was done through mechanochemical reaction. The coating material was made by starch biofilms. Then, studies of thermal stability and leaching tests were performed and, finally, analysis of Kjeldahl and by Fourier Transform Infrared to evaluate the efficiency of nitrogen release from the biofilm of starch containing kaolinite intercalated with urea. The urea present in the compound showed thermal resistance up to 170°C. The analysis showed that even 72 hours of leaching, there were still traces of nitrogen in the material. Thus, it can be concluded that the biofilm containing kaolinite intercalated with urea presents a potential for slow release nitrogen in the soil.

KeyWord: Kaolinite. Urea. Intercalation. Starch biofilm. Slow-release fertilizer.

1. INTRODUÇÃO

A argila é um material proveniente da decomposição, durante milhões de anos, das

rochas feldspáticas, muito abundantes na crosta terrestre (ROSSI, 2010).

As argilas derivam em geral de rochas base do tipo

cristalina e eruptiva como os feldspatos, granitos e basaltos que em um processo longo e lento de decomposição por efeito de agentes geológicos como vento, chuvas, temperaturas frias e quentes e a erosão pelas partículas de areia que, carregadas pelo vento, causam a fragmentação da rocha maciça em grãos de vários tamanhos (ROSSI, 2010). Os minerais que compõem a fração argila dos solos como os brasileiros, são as caulinitas e os hidróxidos e oxi-hidróxidos de alumínio e de ferro (FUKAMACHI, 2007).

Este estudo é direcionado para um grupo em especial de argila: o caulim. É argila residual ou sedimentar branca, composta basicamente por minerais do grupo da caulinita (BRANCO, 2008).

A caulinita, extremamente abundante no Brasil, de fórmula mínima $[Si_4]Al_4O_{10}(OH)_8$ é um aluminossilicato dioctaedral, constituído de uma folha composta por octaedros de Al^{3+} ligados a grupos OH^- e outra por tetraedros de Si^{4+} ligados a íons O^{2-} . Estas folhas de octaedros com Al^{3+} e de tetraedros com Si^{4+} são ligadas entre si por ligações covalentes e formam lamelas. (FUKAMACHI, et al., 2007; GARDOLINSKI, et al., 2001; GARDOLINSKI, et al., 2003).

Processos de intercalação de moléculas orgânicas e inorgânicas nos espaçamentos interlamelares da caulinita são conhecidos há alguns anos, mas somente recentemente houve um novo interesse nesses tipos de compostos, principalmente pela possibilidade de utilização desses materiais na obtenção de nanocompósitos com potenciais aplicações industriais (GARDOLINSKI, et al., 2001).

O nitrogênio representa o elemento mineral exigido em maiores quantidades pelas plantas, sendo a sua disponibilidade frequentemente limitante ao crescimento das mesmas. (BREDEMEIER e MUNDSTOCK, 2000).

Dada sua importância e mobilidade no solo, o nitrogênio tem sido amplamente estudado, no sentido de maximizar a eficiência do seu uso. Para tanto, tem-se procurado diminuir as perdas de nitrogênio no solo, bem como melhorar a absorção e metabolização do mesmo pelas plantas (BREDEMEIER e MUNDSTOCK, 2000).

Atualmente, a ureia é a principal fonte de nitrogênio para a agricultura brasileira, sendo responsável por cerca de 54% do consumo no país (UREIA, 2010).

A temperatura, textura, teor de matéria orgânica, quantidade aplicada, população microbiana, umidade e temperatura do solo, são fatores que controlam a velocidade com que ocorre a hidrólise da ureia e suas reações seguintes no solo (MELLO, 1987; LONGO, 2005).

Normalmente, menos de 50% do nitrogênio aplicado sob a forma de fertilizante no solo é utilizado pelas culturas. As perdas no solo são devido aos inúmeros processos aos quais o nitrogênio está sujeito (BREDEMEIER e MUNDSTOCK, 2000).

Neste contexto, é extremamente importante para a agricultura a produção de fertilizantes de liberação lenta de nitrogênio.

A partir do uso desses fertilizantes evitam-se quedas de rentabilidade de produção, e possíveis contaminações do lençol freático, rios, lagos e mares com o nitrogênio que é lixiviado (FUKAMACHI, 2007).

Os fertilizantes de liberação lenta fornecem os nutrientes gradualmente às plantas, por um período determinado; requerem menor frequência de aplicação, diminuindo os gastos; evitam injúrias às sementes e raízes, decorrentes de aplicações excessivas, e são pouco suscetíveis a perdas, minimizando os riscos de poluição ambiental. Possibilitam, também, a distribuição mais homogênea dos nutrientes no substrato e favorecem a sincronização entre o fornecimento destes e a demanda fisiológica da planta (SCIVITTARO, 2004).

Os biopolímeros são materiais degradáveis, em que a degradação resulta primariamente da ação de microrganismos, tais como fungos, bactérias e algas de ocorrência natural (FRANCHETTI E MARCONATO, 2006).

O processo para obtenção de filmes a partir do amido é baseado na dispersão, solubilização e gelatinização do amido em um solvente, geralmente água, com formação de uma solução filmogênica (YAMASHITA et al., 2005).

O amido é um dos biopolímeros mais utilizados para compor materiais biodegradáveis pelo seu custo e disponibilidade e, além disso, é um material renovável (HENRIQUE et al., 2008). Atualmente, alguns biopolímeros são usados em aplicações específicas onde a biodegradabilidade é requerida, a exemplo da indústria farmacêutica, da agricultura e do setor alimentício (BASTIOLI, 2005).

Nesse contexto, o presente trabalho teve por objetivos desenvolver um material que possa ser utilizado como um fertilizante de liberação lenta de nitrogênio através da imobilização da caulinita intercalada com ureia em biofilmes de amido. Para tal, após o desenvolvimento, foram realizados estudos de estabilidade térmica e ensaios de lixiviação com posterior caracterização do material por análises de Infravermelho com Transformada de Fourier e de Kjeldahl para avaliar a eficiência da liberação de nitrogênio do biofilme de amido contendo caulinita intercalada com ureia.

PARTE EXPERIMENTAL

Intercalação de ureia em caulinita:

Foi utilizado o procedimento de intercalação mecanoquímica de ureia em caulinita, seguindo a metodologia descrita por GARDOLINSKI et al., 2001, na qual 20 % (m/m) de ureia foi macerada com caulinita por 7 horas em gral e pistilo de ágata.

Desenvolvimento dos filmes de amido:

Para a produção dos filmes de amido, foram preparados 50 mL de uma solução aquosa com 2,5% e 5% de amido. Esta solução foi mantida sob agitação entre 15-30 minutos a 500 rpm, com aquecimento em banho entre 70-80°C, até a observação da gelatinização.

Adição da caulinita intercalada com ureia no biofilme de amido:

A caulinita intercalada com ureia foi adicionada a solução formadora dos filmes a proporção de 20% (m/m) do peso do amido seco, com concentrações variadas deste, após prévio resfriamento do biofilme a aproximadamente 50°C. As soluções foram depositadas em placas de plexiglas e desidratadas em estufa com circulação e renovação de ar a aproximadamente 40°C por cerca de 20 horas.

Ensaio de lixiviação do biofilme contendo caulinita intercalada com ureia:

Os ensaios para lixiviação foram realizados em frascos contendo o biofilme com a caulinita intercalada com ureia e 50 mL de água destilada. Os frascos foram mantidos sob agitação de 200 rpm, em uma mesa agitadora por um período de 14, 24, 48 e 72 horas. No final de cada ensaio os biofilmes foram secos em estufa com circulação de ar a aproximadamente 40°C.

Ensaio de aquecimento do biofilme contendo caulinita intercalada com ureia:

Os ensaios de aquecimento do biofilme contendo a caulinita intercalada com ureia foram realizados em forno de aquecimento (mufla) com variação de temperatura de 100, 150, 170 e 200°C por 1 hora.

ANÁLISES

Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (IVTF) por Transmitância:

Os espectros por transmitância foram registrados em espectrofotômetro Varian 640 MIDIR utilizando-se pastilhas de Brometo de Potássio (KBr) obtidas por prensagem de misturas preparadas com aproximadamente 1 mg de amostra e 99 mg de KBr de grau espectroscópico (IVTF). Para cada espectro foram somadas 32 varreduras com resolução de 2 cm⁻¹, na região de 4000 a 400 cm⁻¹.

Análise por Kjeldahl:

As análises de Kjeldahl foram realizadas em triplicata seguindo a metodologia adaptada do Instituto Adolfo Lutz, 2008, utilizando-se aproximadamente 0,2 g de amostra por análise.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Adição da caulinita intercalada com ureia no biofilme de amido:

Notou-se que o biofilme de concentração 2,5% apresentava uma homogeneização mais efetiva, por

ter uma menor viscosidade do que o biofilme de concentração 5%. A Figura 1 mostra os biofilmes de amido contendo caulinita intercalada com ureia após a homogeneização e a Figura 2, os mesmos biofilmes após a secagem.

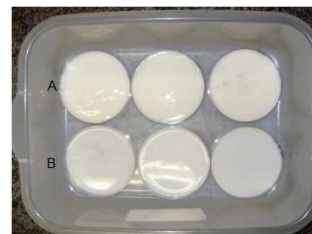


Figura 1 - Biofilmes contendo caulinita intercalada com ureia de concentração (A) 5% e (B) 2,5% após homogeneização.

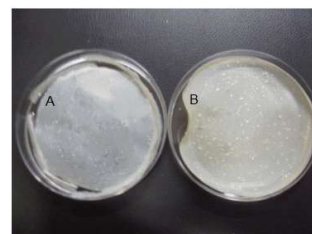


Figura 1 - Biofilmes contendo caulinita intercalada com ureia de concentração (A) 2,5% e (B) 5% após secagem.

Após a secagem, notou-se que o biofilmes com concentração 5% não apresentaram-se bem homogeneizados, ou seja a caulinita intercalada com ureia não se misturou completamente, isso é observado pela presença de pontos brancos. Embora alguns biofilmes de concentração 2,5% apresentassem pontos brancos, esses eram bem menores e menos frequentes.

Ensaio de lixiviação do biofilme contendo caulinita intercalada com ureia:

Nos ensaios de lixiviação, observou-se que quanto mais tempo os biofilmes permaneciam em contato com a água, está apresentava uma cor mais esbranquiçada, o que pode indicar a possibilidade de a caulinita intercalada com ureia, que possui uma cor branca, estar se desprendendo do biofilme para a solução. Notou-se também que quanto maior o tempo de lixiviação, mais quebradiços apresentavam-se os biofilmes.

Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (IVTF) por Transmitância para as amostras lixiviadas:

Após os ensaios de lixiviação, as amostras foram caracterizadas por IVTF. A Figura 3 mostra os espectros obtidos para as amostras: biofilme puro de amido; biofilme contendo caulinita com ureia intercalada sem ser lixiviado; amido puro; ureia pura; caulinita intercalada com ureia; caulinita pura e biofilmes contendo caulinita intercalada com ureia de concentração 2,5% lixiviado por 14, 24, 48 e 72 horas.

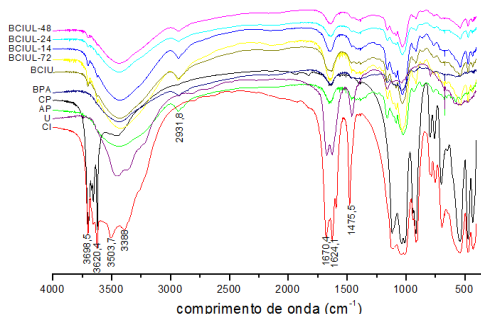


Figura 1 - Espectro de Infravermelho das amostras: biofilme puro de amido (BPA), biofilme contendo caulinita intercalada com ureia sem ser lixiviado (BCIU); amido puro (AP); ureia pura (U); caulinita intercalada com ureia (CIU); caulinita pura (CP); biofilme contendo caulinita intercalada com ureia de concentração 2,5% lixiviado por 14 (BCIU L-14), 24 (BCIU L-24), 48 (BCIU L-48) e 72 horas (BCIU L-72).

Para o biofilme com caulinita intercalada com ureia, observa-se um deslocamento da banda de 1624 cm⁻¹ para 1635 cm⁻¹. Esta banda no amido puro é observada em 1645 cm⁻¹ e se refere à água presente na estrutura (MARQUES et al., 2006).

Pode-se observar que na região próxima de 3400 cm⁻¹ há uma banda larga de absorção correspondente ao estiramento das ligações O-H referente às amostras contendo amido (MARENGO et al., 2010).

As amostras de caulinita pura, caulinita intercalada com ureia, biofilme contendo caulinita intercalada com ureia e lixiviados por 14, 24, 48 e 72 horas apresentam bandas semelhantes em 3620 cm⁻¹ e 3698 cm⁻¹ que são bandas características do estiramento O-H externo da caulinita e estiramento O-H interno da caulinita (FUKAMACHI, 2007). Isso mostra que a caulinita fica imobilizada no biofilme até após 72 horas de lixiviação.

Na caulinita intercalada com ureia aparecem bandas de estiramento N-H e O-H em 3504 e 3388 cm⁻¹, e bandas de estiramento C=O em 1670 e 1624 cm⁻¹. (SILVERSTEIN et al., 1979).

As bandas observadas em 1670 cm⁻¹ e 1624 cm⁻¹ referem-se à carbonila da ureia (FUKAMACHI, 2007). Estas bandas são observadas com maior intensidade nas amostras da ureia pura, caulinita intercalada com ureia e com menor intensidade nos biofilmes contendo caulinita intercalada com ureia lixiviados por 14, 24 e 48 horas que, como já mencionado, é uma banda característica de estiramento C=O de grupos da carbonila da ureia. Esta banda não é nítida no biofilme contendo caulinita intercalada com ureia lixiviado por 72 horas.

Com isso pode-se dizer que para os tempos de 14 a 48 horas os espectros se mostraram muito semelhantes ao biofilme com caulinita intercalada com ureia sem ser lixiviado. Já para o material lixiviado por 72 horas o espectro se assemelha ao espectro do amido puro, mas ainda se observa as bandas em 3698 cm⁻¹ e 3620 cm⁻¹ referentes à hidroxila externa e interna da caulinita. Portanto, após os ensaios de lixiviação dos biofilmes observa-

se que em até 48 horas a ureia ainda permanece no biofilme.

Os biofilmes de concentração 5% contendo caulinita intercalada com ureia apresentaram resistência à lixiviação similar aos biofilmes de concentração 2,5% contendo caulinita intercalada com ureia, ou seja, após os ensaios de lixiviação, observa-se que até 48 horas de imersão em água, a ureia ainda permanece no biofilme.

Ensaio de aquecimento do biofilme contendo caulinita intercalada com ureia:

Na medida em que a temperatura de aquecimento foi aumentando, os biofilmes apresentavam-se com características diferentes das originais, tornando-se muito quebradiços e escurecidos. Isso ocorreu pelas altas temperaturas em que os biofilmes foram sendo submetidos. Sendo que a partir de 170°C o escurecimento, e, portanto a decomposição dos biofilmes já se tornava mais evidente. A Figura 4 mostra os biofilmes após tratamento térmico por uma hora em diferentes temperaturas.

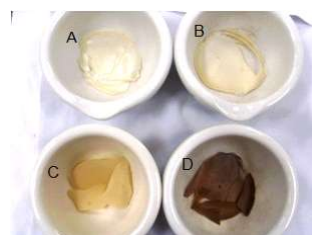


Figura 1 - Biofilmes de concentração 2,5% após ensaios de aquecimentos em (A) 100°C; em (B) 150°C; em (C) 170°C e em (D) 200°C.

Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (IVTF) por Transmitância para as amostras aquecidas:

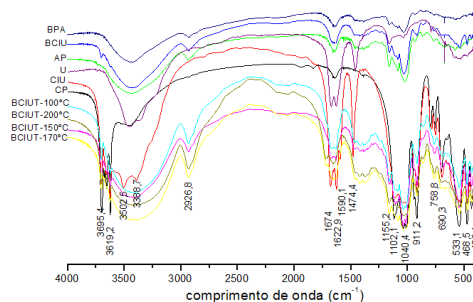


Figura 1 - Espectro de Infravermelho das amostras biofilme puro de amido (BPA); biofilme contendo caulinita com ureia intercalada sem ser aquecido (BCIU); amido puro (AP); ureia pura (U); caulinita intercalada com ureia (CIU); caulinita pura (CP); biofilme contendo caulinita intercalada com ureia de concentração 2,5% aquecido por uma hora a 100°C (BCIUT-100°C), 150°C (BCIUT-150°C), 170°C (BCIUT-170°C) e 200°C (BCIUT-200°C).

Após o tratamento térmico os biofilmes foram caracterizados por Infravermelho com Transformada de Fourier (IVTF) por Transmitância. A Figura 5 mostra uma relação de espectros de infravermelho obtidos para as amostras: biofilme puro de amido; biofilme contendo caulinita com ureia intercalada sem ser aquecido; amido puro; ureia pura; caulinita intercalada com ureia; caulinita pura e biofilme de

concentração 2,5% aquecido por uma hora a 100°C, 150°C, 170°C e 200°C.

Pode-se observar que na região de 3400 cm⁻¹ há uma banda larga referente às amostras contendo amido. As amostras de caulinita pura, caulinita intercalada com ureia, biofilme contendo caulinita intercalada com ureia aquecidos a 100°C, 150°C, 170°C e 200°C apresentam bandas semelhantes em 3619 cm⁻¹ e 3695 cm⁻¹ que são bandas características do estiramento O-H externo da caulinita e estiramento O-H interno da caulinita (FUKAMACHI, 2007).

Na caulinita intercalada com ureia aparecem bandas de estiramento N-H e O-H em 3500 e 3389 cm⁻¹, e bandas de estiramento C=O em 1674, 1623 e 1590 cm⁻¹. (SILVERSTEIN et al., 1979). As bandas observadas em 1674 cm⁻¹ e 1623 cm⁻¹ referem-se à carbonila da ureia, invertem sua relação de intensidade na caulinita intercalada com ureia em relação à ureia pura e aos biofilmes após os ensaios de aquecimento (FUKAMACHI, 2007). Estas bandas são observadas nas amostras da ureia pura, caulinita intercalada com ureia, biofilmes contendo caulinita intercalada com ureia aquecidos a 100°C, 150°C e 170°C, porém não aparecem na amostra de biofilme contendo caulinita intercalada com ureia aquecido a 200°C.

Portanto, após o tratamento térmico dos biofilmes observa-se que até 170°C a ureia ainda permanece no biofilme. Observa-se o surgimento de uma banda em 1715 cm⁻¹ na temperatura de 170°C que permanece ainda até 200°C, esta banda não é característica para o biofilme com caulinita intercalada com ureia. Sugere-se que com a degradação térmica do biopolímero intercalado, ocorra a formação de grupos C=O devido aos primeiros estágios de degradação do amido que começam em torno de 200°C dependendo das características do mesmo, como descrito na literatura (SHAFIZADEH, 1982).

Os biofilmes de concentração 5% contendo caulinita intercalada com ureia apresentaram resistência térmica similar aos biofilmes de concentração 2,5% contendo caulinita intercalada com ureia, ou seja, após o tratamento térmico observa-se que até 170°C a ureia ainda permanece no biofilme.

Análises por Kjeldahl para as amostras lixiviadas:

Os biofilmes que foram submetidos à lixiviação foram, então, analisados por Kjeldahl, para a avaliação da liberação de nitrogênio das amostras. As médias dos resultados obtidos das triplicatas para determinação de nitrogênio total por Kjeldahl encontram-se listados na Tabela 1.

Os biofilmes puros de amido (BPA) não apresentaram percentual de nitrogênio em sua composição, isso indica que todo o nitrogênio presente é proveniente da adição da ureia nos biofilmes contendo caulinita intercalada com ureia.

Tabela 1 - Resultados obtidos a partir das análises de Kjeldahl.

Amostra	% de Nitrogênio
2,5% BPA	0,0
2,5% BCIU	1,275
2,5% BCIU L-12	0,1667
2,5% BCIU L-24	0,04755
2,5% BCIU L-48	0,1297
2,5% BCIU L-72	0,01957
5% BPA	0,0
5% BCIU	0,9999
5% BCIU L-12	0,04178
5% BCIU L-24	0,09404
5% BCIU L-48	0,04839
5% BCIU L-72	0,01182

As abreviações utilizadas na Tabela 1: Biofilme puro de amido (BPA); Biofilme contendo caulinita intercalada com ureia (BCIU); Biofilme contendo caulinita intercalada com ureia lixiviado por 12 horas (BCIU L-12); Biofilme contendo caulinita intercalada com ureia lixiviado por 24 horas (BCIU L-24); Biofilme contendo caulinita intercalada com ureia lixiviado por 48 horas (BCIU L-48); Biofilme contendo caulinita intercalada com ureia lixiviado por 72 horas (BCIU L-72).

Se comparar as concentrações trabalhadas (2,5 e 5%) verifica-se que os biofilmes de concentração 2,5% de amido apresentaram um resultado mais satisfatório, pois os percentuais de nitrogênio nos biofilmes sem lixiviar foram maiores nesta concentração. Pode-se explicar esse fato, pois nos biofilmes com concentração 5% a homogeneização da caulinita intercalada com ureia era menos eficiente devido à maior viscosidade deste, como já discutido anteriormente. Como a massa pesada da amostra para análise de Kjeldahl foi pequena pode ter ocorrido que essa porção utilizada não continha a melhor representação percentual do biofilme, ou seja, a caulinita intercalada com ureia adicionada ao biofilme pode ter se concentrado mais em determinadas partes do mesmo e menos em outras.

Como os biofilmes de concentração 2,5% de amido apresentam a melhor homogeneização devido a sua menor viscosidade, isso implica num revestimento da caulinita intercalada com ureia mais eficiente, portanto um percentual de nitrogênio na amostra maior. Isso se verifica também para os biofilmes lixiviados, pois estes em geral apresentaram um percentual ligeiramente maior do que os biofilmes de concentração 5% de amido. Uma explicação para isso é que a homogeneização é fundamental para garantir a liberação lenta do nitrogênio, desse modo, estando os biofilmes de concentração 2,5% de amido melhor homogeneizados, estes apresentam maior eficiência na liberação lenta do nitrogênio.

No geral os resultados apresentados para a presença de nitrogênio nas amostras foram semelhantes aos determinados por análise elementar, exceto no caso da lixiviação por 72 horas, que segundo dados observados no IVTF não apresentavam nitrogênio. A partir das análises de Kjeldahl percebeu-se que após esse tempo de lixiviação ainda havia uma pequena quantidade de nitrogênio nas amostras. Pode ter ocorrido de a amostra de biofilme utilizada na análise de IVTF apresentar características diferentes das amostras submetidas à análise de Kjeldahl, pois como a quantidade de amostra utilizada para a análise de IVTF é muito pequena, esta porção pode não ter

sido a melhor representação do biofilme. Além disso, a análise de Kjeldahl é mais sensível que a análise de Infravermelho.

Outro fator que pode ter influenciado nos resultados foi que a estufa utilizada para secagem dos biofilmes apresentava problemas na programação da temperatura e na circulação de ar. Com isso, os biofilmes podem apresentar características diferentes devido às diferenças a que foram submetidos durante a secagem, já que para as primeiras amostras produzidas, a circulação de ar da estufa ainda funcionava e, por isso, os biofilmes secavam mais rapidamente. Para as últimas amostras produzidas, a circulação de ar apresentava problemas e a temperatura de secagem teve de ser elevada, para evitar que os biofilmes demorassem muito a secar e conseqüentemente apresentasse surgimento de fungos.

O sistema de lixiviação empregado nas amostras pode ser classificado como drástico, ou seja, as amostras permaneceram imersas na água sob agitação, o que não é uma simulação perfeita das condições reais do solo no meio ambiente. Se o método de lixiviação fosse mais próximo das condições reais do solo, e do tempo, como uma chuva, isso acarretaria em uma liberação ainda mais lenta do nitrogênio.

A Tabela 1 mostra que a caulinita intercalada com a ureia permaneceu nos biofilmes após homogeneização e secagem dos mesmos. Também é possível verificar que para todos os ensaios de lixiviação mesmo para o tempo de 72 horas de lixiviação, o biofilme ainda apresenta ureia em sua composição, porém em quantidades proporcionalmente menores que para os biofilmes sem lixiviar e para os biofilmes lixiviados por menos tempo. Isso mostra que o biofilme contendo a caulinita intercalada com ureia pode ser considerado um bom fertilizante de liberação lenta no solo.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

É possível concluir que o biofilme de amido contendo a caulinita intercalada com ureia possui potencial de aplicação como um fertilizante de liberação lenta no solo, pois a partir das análises pode-se verificar que para o tratamento térmico até 170°C o nitrogênio presente na amostra permanece, e também para os ensaios de lixiviação até 72 horas ainda há traços de nitrogênio na amostra, porém o método de incorporação da caulinita intercalada com ureia no biofilme deve ser melhorado.

Conclui-se também que os biofilmes de concentração 2,5% de amido contendo caulinita intercalada com ureia apresentam a maior eficiência de liberação lenta de nitrogênio, mas ainda é necessário realizar mais testes de lixiviação, reproduzindo as condições reais do solo.

Neste sentido, é de fundamental relevância considerar o caráter ecológico dessa fonte de nitrogênio produzida, pois um dos grandes problemas ambientais causados pela agricultura é a contaminação de rios e mananciais pela lixiviação de compostos nitrogenados. Desse modo o fertilizante proposto além de ter em sua composição estruturas biodegradáveis e naturais do solo brasileiro, ainda mantém a fonte de nitrogênio por mais tempo.

REFERÊNCIAS

- BATISTA, Juliana A.; TANADA-PALMU, Patrícia S.; GROSSO, Carlos R. F. Efeito da adição de ácidos graxos em filmes a base de pectina. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*. Campinas, v. 25, p. 781-788, dez. 2005.
- BASTIOLI, C. *Handbook of Biodegradable Polymers*. 1. ed. Shawbury: Rapra Technology Limited, 2005.
- BRANCO, Pércio M. CPRM SERVIÇO GEOLÓGICO DO BRASIL: OS MINERAIS ARGILOSOS. Disponível em: <<http://www.cprm.gov.br/publique/cgi/cgilua.exe/sys/start.htm?infoid=1255&sid=12>>. Acesso em: 21 de abril 2010.
- BREDEMEIER, Christian; MUNDSTOCK, Claudio M. Regulação da absorção e assimilação do nitrogênio nas plantas. *Ciência Rural*, Santa Maria, v. 30, n. 2, p. 365-372, 2000.
- FRANCHETTI, Sandra M. M. ; MARCONATO, José C. Polímeros biodegradáveis uma solução parcial para diminuir a quantidade dos resíduos plásticos. *Química Nova*, São Paulo, v. 29, p. 811-816, 2006.
- FUKAMACHI, Cristiane R.B., Fertilizantes de liberação de nitrogênio por nitratação de turfa e xisto e por intercalação de ureia em argilominerais do grupo do caulim. 2007. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal do Paraná, Paraná, 2010.
- FUKAMACHI, Cristiane R.B. ; WYPYCH, Fernando; MANGRICH, Antonio S. Use of Fe³⁺ ion probe to study the stability of urea-intercalated kaolinite by electron paramagnetic resonance. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 1, p. 1-6, 2007.
- GARDOLINSKI, José E.; FILHO, Harley P. M.; WYPYCH, Fernando. Comportamento térmico da caulinita hidratada. *Química Nova*, v. 26, n. 1, 30-35, 2003.
- GARDOLINSKI, José E.; WYPYCH, Fernando; CANTÃO, Maurício P. Esfoliação e hidratação da caulinita após intercalação com ureia. *Química Nova*, v. 24, n. 6, 761-767, 2001.
- HENRIQUE, Celina M.; CEREDA, Marney P.; SARMENTO, Silene B. S. Características físicas de filmes biodegradáveis produzidos a partir de amidos modificados de mandioca. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*., Campinas, v. 28, p. 231-240, mar. 2008.
- INSTITUTO ADOLFO LUTZ. Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz. Métodos químicos e físicos para análise de alimentos, v. 1, 4. ed., 1ª Edição Digital. São Paulo: IMESP, 2008.
- LONGO, Regina M.; MELO, Wanderley J. Atividade da urease em latossolos sob influência da cobertura vegetal e da época de amostragem. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v.29, n.4, 2005.
- MARENGO, Vitor A.; MELO, Cristina P.B. ; YAMASHITA, Fábio ; GROSSMANN, Maria V. E. ; Dall'Antônia, Luiz H. ; MALI, Suzana. Análise de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (IVTF) de filmes biodegradáveis extrusados a base de amido de mandioca, goma xantana e nanoargilas. In: VI Semana de Biotecnologia, 2010, Londrina. Anais da VI Semana de Biotecnologia. Londrina-PR : Universidade Estadual de Londrina., v. 1. p. 1-1, 2010.
- MARQUES, P. T.; LIMA, A.; BIANCO, G.; LAURINDO, J.B.; BORASALI, R.; MEINS, J. F. L.; SOLDI, V. Thermal properties and stability of cassava starch films cross-linked with tetraethylene glycol diacrylate. *Polymer Degradation and Stability*,

v. 91, n. 4, p. 726-732, 2006.

MELLO, Francisco de A. F. Ureia Fertilizante. Campinas: Fundação Cargill, 1987.

ROSSI, Maria A. P. AS ARGILAS. Disponível em: <http://www.portorossi.art.br/as_argilas.htm>. Acesso em: 30 de out. 2010.

SCIVITTARO, Walkyria B.; OLIVEIRA, Roberto P. de; RADMANN, Elizete B. Doses de fertilizante de liberação lenta na formação do porta-enxerto 'trifoliata'. Revista Brasileira de Fruticultura, Jaboticabal - SP, v. 26, n. 3, p. 520-523, Dez. 2004.

SHAFIZADEH, F., Introduction of pyrolysis of biomass. J. Anal.Appl. Pyrolysis, v.3, p. 283-305, 1982.

SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER G. C.; MORRILL, T. C. Identificação espectroscópica de Compostos Orgânicos. Ed. Guanabara Koogan S.A. 1979.

UREIA, Produtos e Serviços, Fertilizantes: Ureia e Amônia. Disponível em: <http://www2.petrobras.com.br/produtos_servicos/port/Produtos/Materia-Prima_Fertilizantes/ureia.asp>. Acesso em: 21 de abril de 2010.

YAMASHITA, Fábio.; NAKAGAWA, Akihiro; VEIGA, Guilherme F.; MALI, Suzana; GROSSMANN, Maria V. E. Filmes biodegradáveis para aplicação em frutas e hortaliças minimamente processadas. Brazilian Journal of Food Technology., Campinas, v. 8, n. 4, p. 335-343, out. 2005.