

PRODUÇÃO DE GRÂNULOS DE URÉIA, URÉIA-SULFATO DE AMÔNIO E URÉIA-CLORETO DE POTÁSSIO ENRIQUECIDOS COM ^{15}N

José A. Bendassolli

Centro de Energia Nuclear na Agricultura (CENA/USP) – Caixa Postal 96; 13400 – Piracicaba – SP

Recebido em 15/01/91; cópia revisada em 28/05/91

Using a pearling tower it was possible to produce granulated urea, and granulated mixtures of ammonium sulphate and urea, potassium chloride and urea, labelled in ^{15}N . Granulated urea with 1, 2, 3 and 4 mm of diameter was obtained using a system with a heating controller. A low concentration of biuret was observed in the granules produced ($< 0,5\%$). In the case of mixture of ammonium sulphate and urea it was possible to produce the compound double ^{15}N -labelled ($^{15}\text{NH}_4$, $^{15}\text{NH}_2$) with variable proportion of ammonium sulphate and urea.

1. INTRODUÇÃO

A uréia representa aproximadamente 71% da produção de fertilizantes nitrogenados no Brasil¹, sendo obtida industrialmente na forma granulada (com diâmetro médio de 2 mm), com teor de nitrogênio da ordem de 45-46%.

Visando maximizar a eficiência de utilização deste fertilizante, diversos fatores associados à tecnologia de produção (tamanho do grânulo, misturas com outros compostos, uréia do tipo "slow release", etc) e o manejo em diferentes culturas (dose, época, forma, etc) têm sido objeto de estudo pela indústria e pelo pesquisador agrícola, respectivamente.

Em termos de perdas por volatilização de amônia, a aplicação ao solo da mistura granulada uréia e cloreto de potássio tem-se mostrado eficiente². Verificou-se² diminuição no teor de perdas de 42% (para relação K/N = 0) para 3,5% (com relação K/N = 2) na mistura granulada. Quando a uréia e o cloreto de potássio (pó) foram aplicados separadamente, não houve diminuição das perdas, o que indica que o cloreto de potássio deve ser aplicado em contato íntimo com a uréia.

Para a mistura uréia e sulfato de amônio no mesmo grânulo, foi observada³ menor perda de amônia por volatilização em comparação com a uréia. Segundo os autores³, o sulfato de amônio, por apresentar reação acidificante no solo, neutraliza o efeito local de elevação do pH, provocado pela hidrólise da uréia.

Ainda relacionado com a tecnologia de produção e ligado a aspectos de qualidade do fertilizante é bem conhecido o fenômeno de segregação, principalmente nas misturas de grânulos, seja no transporte quanto na aplicação. Este fato salienta a preocupação dos profissionais ligados à área de produção de compostos enriquecidos no isótopo estável ^{15}N , que serão utilizados como fertilizantes na pesquisa agrícola. A uréia enriquecida no isótopo ^{15}N é produzida na forma de cristais⁴⁻⁵, e assim utilizada em pesquisa agrícola, enquanto que na prática, a aplicação é feita na forma granulada, devido a algumas características do fertilizante (velocidade de dissolução, absorção de umidade atmosférica, higroscopicidade, e outros). A utilização da uréia- ^{15}N (na forma de cristais), poderia levar a certo comportamento diferenciado da cinética de hidrólise, em relação à uréia comercial (granulada), devido a problemas de superfície de contato com o solo.

Face ao exposto e com o fim de possibilitar a utilização de produtos marcados com ^{15}N em estudos agrônômicos, o pre-

sente trabalho teve por objetivo o desenvolvimento de metodologia para produção de: a) uréia granulada enriquecida em ^{15}N , a partir de uréia em pó- $^{15}\text{N}^{4-5}$; b) mistura de uréia e sulfato de amônio no mesmo grânulo, podendo-se variar a proporção das fontes, bem como a forma nitrogenada enriquecida em ^{15}N ; c) mistura de uréia (^{15}N) e cloreto de potássio no mesmo grânulo, podendo-se variar a proporção das fontes.

2. MATERIAL E MÉTODO**2.1. Material****2.1.1. Instrumentos**

Forno elétrico (resistência), com orifício central de 12 mm de diâmetro. Ao forno foi acoplado um sistema controlador de temperatura modelo 40-25 C Tecnal, juntamente com um regulador de potência (dimer – 1500 W).

Agitador magnético modelo 258 Fanem e chapa aquecedora, modelo 313-21 Quimis, foram utilizados como aparelhos auxiliares.

2.1.2. Solvente (óleo vegetal)

Utilizou-se acetona p.a. Merck como solvente e óleo de soja de uso doméstico, onde o material fundido foi recebido ao sair da torre de granulação.

2.1.3. Vidrarias

Foi utilizada vidraria convencional de laboratório, além de uma torre de granulação em vidro Pyrex, medindo 20 cm de comprimento e 1,0 cm de diâmetro interno.

2.2. Método.**2.2.1. Descrição do método de granulação**

Inicialmente foi montado o sistema de granulação (forno elétrico e sistema de controle de temperatura) como mostrado na figura 1. Na sequência o sistema foi ligado, sendo a temperatura no interior do forno elétrico mantida a $135^{\circ}\text{C} \pm 0,5^{\circ}\text{C}$, com a passagem de corrente de 0,5 A.

O passo seguinte consistiu em adicionar cerca de 3,0 gramas de uréia-¹⁵N em pó, no interior da torre de granulação (detalhada na Figura 2), sendo então a mesma colocada no interior do forno elétrico, como pode ser observado na Figura 2. Após aproximadamente 2 minutos, a uréia se liquefaz (fusão). O processo de granulação inicia-se com a saída de pequenas gotas de uréia que são recebidas no óleo vegetal, sob agitação, contido no interior de um becker, onde ocorre o resfriamento do grânulo, como é ilustrado na Figura 2. No decorrer do processo de granulação, dependendo da quantidade de uréia que se pretende granular, vai-se adicionando uréia ¹⁵N em pó no interior da torre.

Utilizando-se do mesmo procedimento empregado na produção de uréia granulada, foi possível produzir misturas de uréia e sulfato de amônio, e uréia e cloreto de potássio, no mesmo grânulo.

A mistura granulada de uréia e sulfato de amônio foi obtida na proporção de 80% de uréia e 20% de sulfato de amônio (em peso), correspondendo ao produto com relação N/S de 41/5. Em termos de enriquecimento pode-se obter o mesmo produto marcado isotopicamente em ¹⁵N na forma amídica (¹⁵NH₂) e ou amoniacal (¹⁵NH₄).

Finalmente, a mistura granulada de uréia e cloreto de potássio foi obtida com o mesmo procedimento anterior, produzindo um composto com 80% de uréia-¹⁵N e 20% de cloreto de potássio, correspondendo a um produto com relação N/K de 37/10.

Com a variação do diâmetro de saída da torre de granulação foi possível obter grânulos com diâmetros de 1, 2, 3 e 4 mm. Finalizada a etapa de granulação, o produto final granulado é retirado do óleo vegetal, iniciando-se o processo de extração do óleo absorvido aos grânulos. Nessa etapa os grânulos são lavados por decantação, sendo utilizadas 5 porções sucessivas de acetona p.a., na proporção de 20:1 (m:m). Toda acetona utilizada nesse processo é posteriormente recuperada por destilação, podendo ser reutilizada novamente.

Após a extração de todo óleo absorvido nos grânulos, os mesmos passam por uma etapa de secagem em chapa aquecedora, a 40°C.

2.2.2. Determinação do teor de nitrogênio, potássio, ferro, enxofre e biureto, nos produtos granulados.

A determinação de N total, nos diferentes produtos, foi realizada por digestão ácida e titulometria⁶. O teor de N amídico foi obtido com a utilização do método colorimétrico⁷. O teor de N amoniacal foi determinado com a utilização de óxido de magnésio e microdestilação por arraste de vapor.

A determinação de teores de potássio foi realizada no labo-

ratório de química analítica do CENA, utilizando-se a técnica de absorção atômica. A determinação de ferro, enxofre (absorção atômica) e biureto (colorimétrico) contidos nas amostras granuladas foram realizadas no laboratório de química agrícola da ULTRAFÉRTIL (São Paulo).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.

Os resultados de N-total, teor de N-uréia e de N-amônio contidos nos produtos finais, podem ser observados na tabela 1.

Com relação ao produto uréia granulada, nota-se a partir da tabela 1, que o teor de N-amídico permaneceu com o mesmo valor obtido na literatura⁴, nas amostras de uréia em pó (45,8%).

Para o produto uréia e sulfato de amônio obteve-se como resultado final amostras contendo 19,8% e 79,0% de sulfato de amônio e uréia respectivamente, sendo a diferença (para completar 100%) de 1,2% correspondente a impurezas contidas na amostra de uréia em pó, impurezas estas mencionadas na literatura⁴. A partir do teor de sulfato de amônio nesse produto, pode-se determinar que a porcentagem de enxofre foi de 4,8.

Com relação ao produto contendo no mesmo grânulo uréia e cloreto de potássio, observa-se resultado praticamente idêntico ao obtido na mistura de uréia e sulfato de amônio, sendo as impurezas também relacionadas com a uréia em pó. Nesse produto a porcentagem de potássio foi determinada, obtendo-se o valor de 10,4% em peso.

Com referência ao biureto (impureza tóxica), obteve-se um valor médio 0,5% em peso para as 3 amostras analisadas. Esta concentração de biureto está abaixo da máxima permitida por legislação em compostos contendo uréia, que é de 1%, sendo tal valor insuficiente para causar danos às plantas⁸. Deste modo, o teor de biureto contido nas amostras granuladas obtidas com a metodologia apresentada no presente trabalho, não deve interferir na sua utilização em estudos agrônômicos. O teor de ferro nas amostras foi em média de 23 ppm.

4. CONCLUSÕES

Com o processo descrito foi possível produzir grânulos de: uréia e misturas de uréia e sulfato de amônio, e uréia e cloreto de potássio, com diâmetros de 1, 2, 3 e 4 mm.

Não ocorreram perdas na transformação do produto em pó à forma granulada.

Não ocorreu aumento significativo no teor de biureto no processo de granulação. O teor de biureto (0,5% em peso) no produto final, não impede a utilização da uréia em ensaios agrônômicos.

Tabela 1 – Teor de nitrogênio nas amostras granuladas ^a

Amostra granulada	[N] total (%)	[N] amídico (%)	[N] amoniacal (%)	sulfato de amônio (%)	Uréia (%)	cloreto de potássio (%)
Uréia	45,8	45,8	–	–	98,2	–
Uréia e sulfato de amônio	41,0	36,8	4,2	19,8	79,0	–
Uréia e cloreto de potássio	36,9	36,9	–	–	79,1	19,8

^a Dados expressos em % de nitrogênio, com referência aos produtos p.a. MERCK, contendo 46,66% de N-uréia e 21,2% de N-amônio (padrão).

Figura 1 – Sistema de controle de temperatura do processo de produção de uréia granulada.

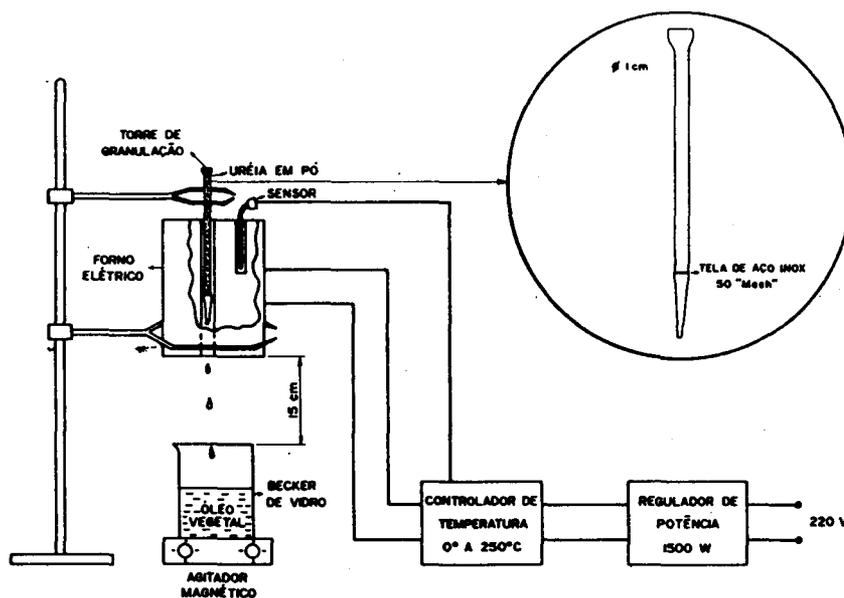
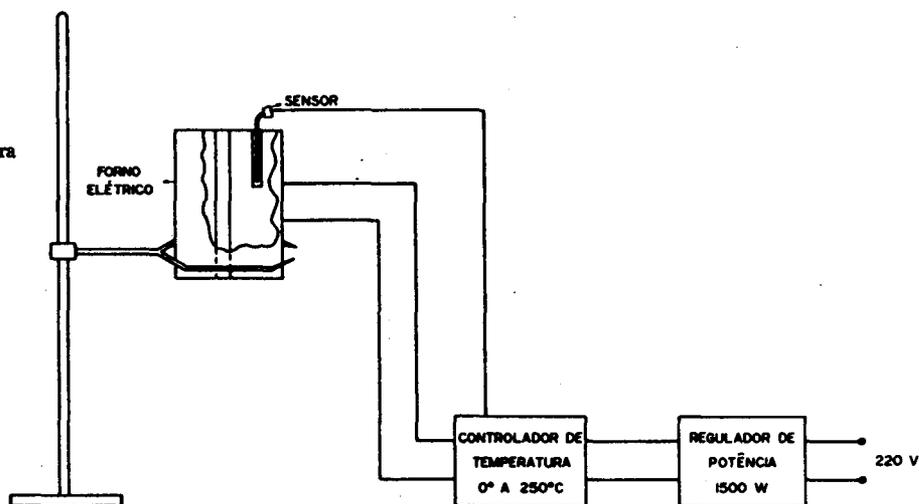


Figura 2 – Sistema completo de granulação de uréia.

A acetona utilizada como líquido de extração do óleo vegetal absorvido nos grânulos, apresentou-se eficiente.

Pode-se através deste processo obter grânulos de uréia e sulfato de amônio, e uréia e cloreto de potássio em várias proporções, tanto com relação ao teor de N-amídico e N-amoniaco, quanto à proporção de ^{15}N nos dois produtos.

A produção de uréia, e misturas de uréia e sulfato de amônio, uréia e cloreto de potássio em grânulos, foi de 3,0 gramas em aproximadamente 5 minutos, sendo possível uma produção diária de cerca de 200 gramas.

Não ocorreu fracionamento isotópico de ^{15}N , no processo proposto.

AGRADECIMENTOS

O autor agradece à seção de Química Analítica e à seção de Isótopos Estáveis e Hidrologia do Centro de Energia Nuclear na Agricultura (CENA/USP) pela realização das análises químicas e suporte financeiro, respectivamente.

Agradecimento também ao laboratório de Química Agrícola da Ultrafertil (São Paulo) pelas análises realizadas. Agradecimentos ao Técnico especializado Bento Moçambique de Moraes Neto pelo apoio técnico prestado.

REFERÊNCIAS

1. Felipe Jr., G.; Socolowski, J.C.; Fanti, O.D.J.; Considerações sobre as tecnologias e evolução da indústria de fertilizantes nitrogenados. In: *Simpósio sobre Fertilizantes na Agricultura Brasileira*, Brasília, 1084. Anais...Brasília, EMBRAPA – Dep (1984), 21, 71.
2. Fenn, L.B.; Hossner, L.R.; Ammonia volatilization from ammonium or ammonium-forming nitrogen fertilizers. In: Stewart, B.A.; ed. *Advances in Soil Science*. Vol. 9. New York, Springer-verlag (1985), 123, 169.
3. Lara C., W.A.R.; Trivelin, P.C.O.; Boaretto, A.E.; *Rev. Bras. Ci. Solo*, Campinas, (no prelo).
4. Bendassolli, J.A.; Síntese de uréia enriquecida em ^{15}N . Piracicaba (1988), (Mestrado-ESALQ/USP).
5. Bendassolli, J.A.; Trivelin, P.C.O.; Mortatti, J.; Victoria, R.L.; *Energia Nuclear e Agricultura*, Piracicaba (1988), 9, 94.
6. Bremmer, J.M.; Total nitrogen. In: Black, C.A. et alii, ed. *Methods of soil analysis*. Madson, American Society of Agronomy (1965) Pte. 2.1149, 1178.
7. Mulvaney, R.L.; Bremmer, J.M.; *Communication in Soil Science and Plant Analysis*, New York. (1979), 10, 1163.
8. Mello, F.A.F.; Considerações finais. *Uréia fertilizantes*. Campinas *Fund. Cargill* (1987) 169, 170.

Publicação financiada pela FAPESP