

Rio de Janeiro, RJ / Novembro, 2025

Uso da ressonância magnética nuclear em baixo campo para monitorar a absorção de umidade por fertilizantes

Etelvino Henrique Novotny⁽¹⁾, Rodrigo de Oliveira-Silva⁽²⁾, Bianca Braz Mattos⁽³⁾, Ioná Rech⁽⁴⁾, Petrik Galvosas⁽⁵⁾, Tito José Bonagamba⁽⁶⁾ e Michele Fabri de Resende⁽⁷⁾

⁽¹⁾ Pesquisador, Embrapa Solos, Rio de Janeiro, RJ. ⁽²⁾ Pesquisador, KU Leuven, Leuven, Bélgica. ⁽³⁾ Analista, Embrapa Solos, Rio de Janeiro, RJ. ⁽⁴⁾ Bolsista de Pós-Doutorado, Universidade de São Paulo, São Paulo, SP. ⁽⁵⁾ Pesquisador, Universidade Victoria Wellington, Wellington, Nova Zelândia. ⁽⁶⁾ Professor, Universidade de São Paulo, São Carlos, SP. ⁽⁷⁾ Bolsista de Pós-Doutorado (PronaSolos/Finep), Embrapa Solos, Rio de Janeiro, RJ.



Introdução

A ureia é o fertilizante nitrogenado mais utilizado no mundo, graças a seu baixo custo e alta solubilidade (International [...], 2018). No entanto, seu armazenamento, embalagem e manuseio adequados são importantes para seu uso eficiente, visto que é altamente higroscópica e possui uma umidade crítica de 75,2% (Werner, 1937).

Por sua característica higroscópica, frequentemente, os produtores observam um fenômeno chamado empedramento. Esse fenômeno, que é estudado desde a década de 1960 (Chen, 2019), altera as características físicas do fertilizante, dificultando seu manuseio e aplicação. Por conta disso, o empedramento está relacionado a perdas durante o armazenamento, envase e transporte (Ulusal; Avsar, 2020), bem como na sua aplicação no solo (Figura 1).

Esse comportamento indesejado pode piorar ainda mais se a ureia estiver presente como constituinte em fertilizantes mistos (Werner, 1937). Estudos realizados com ureia granulada permitiram a caracterização do empedramento, descrevendo-o como um processo que envolve a adsorção de água na superfície do grânulo até atingir a saturação, seguida pela cristalização e formação de pontes de cristais (Wahl, 2006; Kirsch, 2011), degradando a qualidade do fertilizante (Figura 2). Nesse contexto, a higroscopicidade do fertilizante é um parâmetro físico relevante a ser

considerado no desenvolvimento de novas formulações (Calabi-Floody, 2018). As perdas associadas a esse processo podem ser evitadas por meio: do aumento do tamanho das partículas; do revestimento dos grânulos com materiais antiaglomerantes, como minerais (normalmente caulim), enxofre, parafina, polímeros, formaldeído e fosfatos naturais; do uso de antiumectantes (dióxido de silício, zeólita); e/ou do controle das condições de armazenamento, como o tamanho das pilhas da sacaria, temperatura, tempo e umidade de armazenamento (Rutland, 1991).

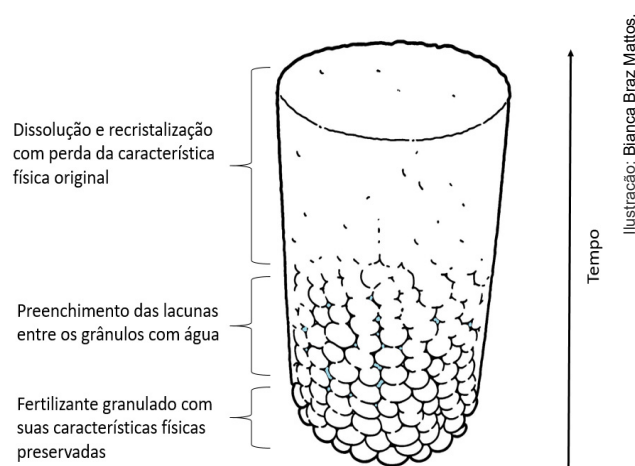


Figura 1. Representação gráfica do processo de empedramento com a perda da característica original do fertilizante granulado.

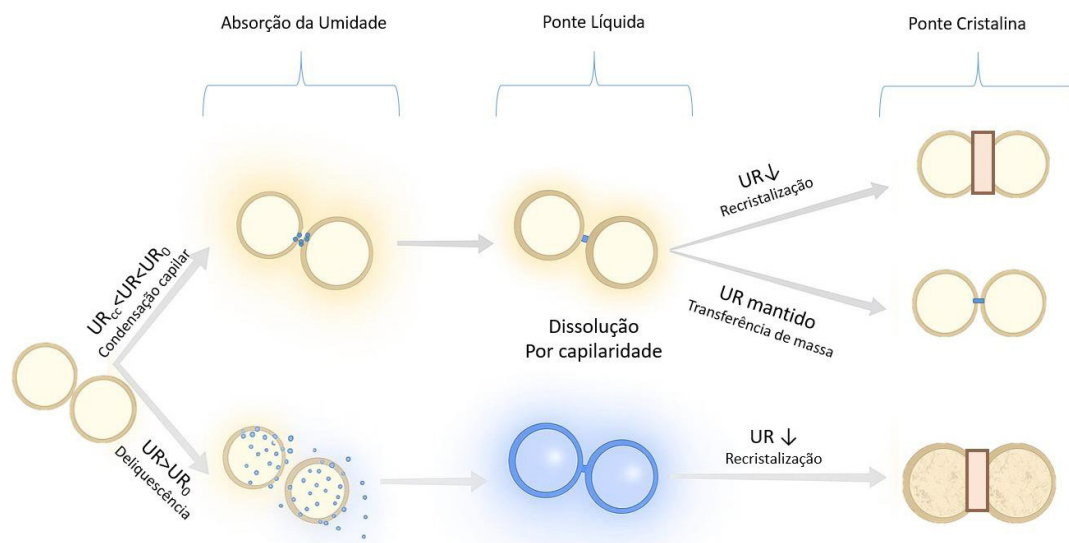


Figura 2. Representação gráfica dos três passos associados ao processo de empedramento (absorção da umidade; formação de pontes líquidas e recristalização).

RH: Umidade Relativa; RH0: Umidade Crítica do Fertilizante; RHcc: Umidade Crítica do Revestimento.

Fonte: adaptado de Chen et al. (2018).

Desde 1920, diversas metodologias têm sido desenvolvidas para aumentar a precisão da caracterização das etapas do empedramento. Apesar disso, as técnicas atualmente disponíveis são caras, demoradas ou imprecisas (Chen, 2018, 2019). Por exemplo, as abordagens tradicionais para estudar a partição de água adsorvida por aglutinação são a Análise Termogravimétrica e a Calorimetria Diferencial de Varredura (Listiohadi, 2005). A análise termogravimétrica consiste no monitoramento da variação da massa da amostra em função do tempo em um ambiente com temperatura e atmosfera controladas, utilizando uma balança de precisão. Por sua vez, a Calorimetria Diferencial de Varredura é uma técnica analítica que mede a diferença na liberação ou absorção de calor entre o analito e um material de referência quando expostos à variação de temperatura. Essa técnica permite identificar e quantificar eventos como fusão, cristalização e transições vítreas em materiais, sendo utilizada para o monitoramento das propriedades físicas de diversos materiais, entre eles, fertilizantes.

Por outro lado, em um estudo utilizando RMN em alto campo, foi possível descrever a composição, a distribuição e a mobilidade da água na superfície de grânulos de ureia ao longo do tempo durante seu empedramento (Vallatos, 2015). Esses dados sugerem que a RMN em alto campo é uma ferramenta promissora para o desenvolvimento e a compreensão de processos de empedramento, porém é uma técnica de altíssimo custo.

Dentro desse contexto, a relaxometria por RMN em baixo campo permite o estudo de líquidos em

meios porosos (Behroozmand, 2015) e na superfície de partículas (Dunn, 2002), com um baixo custo associado. Um exemplo proeminente de estudos de RMN em baixo campo é a petrofísica, onde é utilizada para caracterizar propriedades como porosidade, tamanho de poros, permeabilidade e molhabilidade (Dunn, 2002), bem como para estudar dispersões e processos de agregação (Takai-Yamashita, 2020). No entanto, seu uso em Ciência do Solo (menos de 100 publicações internacionais até julho de 2025, Web of Science) e estudos com fertilizantes (3 artigos publicados até julho de 2025, Web of Science) ainda é incipiente. Neste trabalho, as ferramentas de RMN em baixo campo serão exploradas para aplicações na tecnologia de fertilizantes, investigando a partição de água e sua interação com diferentes constituintes de fertilizantes, incluindo estudos cinéticos com duração de dias.

O tempo de relaxação spin-spin (T_2) é sensível ao meio físico em que o fluido se encontra, em especial à mobilidade desse fluido. Devido a essa característica, em sistemas complexos, tal como meios porosos, é possível a partição do fluido nos diferentes compartimentos presentes, por exemplo: confinado no espaço poroso, solvatando partículas ou na forma livre. Ademais, geralmente 1H de diferentes fluidos (por exemplo, 1H da água ou da ureia em solução) apresentam diferentes T_2 .

Para medir o T_2 utiliza-se a sequência clássica de pulsos de Carr-Purcell e Meiboom-Gill (CPMG) (Carr; Purcell, 1954; Meiboom; Gill, 1958). A CPMG

é amplamente utilizada (Ramos, 2009; Marreiros, 2021), incluindo áreas da agricultura (Vaz Junior, 2019; Colnago, 2021). Por se tratar de medidas rápidas (segundos a minutos), é possível repetir as medidas, na mesma amostra, continuamente em curtos intervalos de tempo, permitindo com isso monitorar os fenômenos em tempo real (cinética).

Assim, este trabalho tem como objetivo avaliar novas aplicações da relaxometria de RMN de ^1H em baixo campo no estudo da sorção de água em fertilizantes misturados com diferentes quantidades de zeólita, empregada como agente antiumectante.

Este trabalho atende ao Objetivo de Desenvolvimento Sustentável (ODS) 2 — Fome Zero e Agricultura Sustentável — estipulado pelas Nações Unidas (ONU), mais especificamente à meta 2.4, que pretende “até 2030, garantir sistemas sustentáveis de produção de alimentos e implementar práticas agrícolas resilientes, que aumentem a produtividade e a produção, que ajudem a manter os ecossistemas, que fortaleçam a capacidade de adaptação às mudanças climáticas, às condições meteorológicas extremas, secas, inundações e outros desastres, e que melhorem progressivamente a qualidade da terra e do solo”; e ODS 12 — Consumo e Produção Responsáveis —, mais especificamente à meta 12.2, que pretende, “até 2030, alcançar a gestão sustentável e o uso eficiente dos recursos naturais”.

Preparo da amostra

Os fertilizantes à base de ureia foram produzidos por meio da mistura e homogeneização em gral de ágata (pó disperso), utilizando diferentes proporções de ureia comercial e zeólita natural (Clinoptilolita). A ureia comercial foi fornecida pela Petrobras. A clinoptilolita é considerada uma das zeólitas naturais mais abundantes (Ackley, 1992) e a utilizada é oriunda de Tasajeras, Cuba. Sua estrutura é composta por dois canais paralelos com diâmetros semelhantes (De Barros, 1997) e poros com diâmetro médio de 15 nm, área superficial específica de $36 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e CTC de $2,25 \text{ meq}_c \text{ g}^{-1}$ (Dosa et al., 2018). Antes de seu uso, as partículas ferromagnéticas foram removidas com barras magnéticas de agitação após a imersão da zeólita em água. A zeólita limpa foi seca a 120°C durante a noite sob vácuo. A ureia foi seca a 80°C sob vácuo até que o peso se tornasse constante. As misturas em pó dos fertilizantes foram preparadas com ureia e 1, 2, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 20 e 30% (m:m) de zeólita. Amostras puras de ureia e zeólita também foram incluídas.

Análise de fertilizantes por relaxometria de RMN de ^1H em baixo campo

Os experimentos de RMN foram realizados utilizando um espectrômetro Redstone/TEC MAG com um ímã permanente de 0,47 T (frequência de Larmor de 20 MHz para núcleos de ^1H). A sonda de RMN possuía uma bobina de 10 espiras, feita de fio de cobre esmaltado de 0,5 mm de diâmetro. A bobina tinha um diâmetro interno de 12 mm e uma altura de 14 mm, sintonizada na frequência de Larmor de ^1H (20 MHz) e ajustada para 50Ω . Todas as amostras foram secas em estufa a vácuo a 50°C até peso constante. Após a secagem, 1 g de cada amostra foi colocado em um tubo com 10 mm de diâmetro interno e 150 mm de comprimento. Antes de selar o tubo com uma rolha de borracha, 400 mg de algodão foram colocados na parte superior do tubo e embebidos em 2 mL de água, atuando como uma fonte de umidade do ar (Figura 3). Toda essa preparação levou menos de 10 minutos para ser feita. O tubo com a amostra assim preparado foi então imediatamente colocado na sonda de RMN e estabilizado a uma temperatura de $35,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$. A cinética de sorção de água foi monitorada a cada cinco minutos utilizando a sequência de pulsos CPMG por um tempo total de 83,33 h. A sequência de pulsos CPMG foi realizada com tempos de pulsos $\pi/2$ e π de 9 μs e 18 μs , respectivamente, e τ de 75 μs . O tempo de reciclagem do sistema antes de cada sequência de ecos CPMG foi de 5 s. Foram realizadas 16 repetições, cada uma com 16.000 ecos. Os ^1H nos fluidos (água e ureia em solução) foram quantificados em relação ao sinal de RMN de 1 g de água em um tubo com a mesma geometria das amostras estudadas.

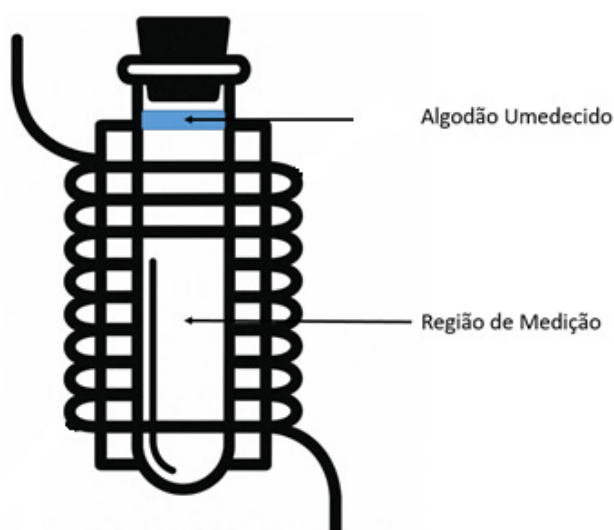


Figura 3. Representação gráfica do experimento para monitoramento da absorção de água por RMN.

Processamento de dados

Os experimentos CPMG determinam as distribuições de T_2 por meio da Transformada Inversa de Laplace (ILT) em uma dimensão (1D). No entanto, devido à aplicação repetida do experimento CPMG a cada 5 minutos, uma segunda dimensão, associada à cinética da absorção de água ao longo do tempo, também é investigada. Isso cria um conjunto de dados bi-dimensionais (2D) com tempos de relaxação de RMN T_2 correlacionados às constantes de tempo associadas à cinética de absorção da água. Assim, de forma inédita, utilizamos a ILT-2D para obter as constantes de tempo correlacionadas, empregando o algoritmo fornecido por Teal e Eccles (2015)¹ com os kernels apropriados k_1 , para o decaimento exponencial da CPMG (caracterizada por T_2), e k_2 , para o crescimento exponencial assintótico da cinética de absorção de água (caracterizada pela constante de tempo cinética τ_h). Isso pode ser expresso por uma integral de Laplace 2D (Equação 1):

$$M(t_e, t_h) = \iint S(T_2, \tau_h) \underbrace{e^{-\frac{t_e}{T_2}}}_{k_1(t_e, T_2)} \underbrace{(1 - e^{-\frac{t_h}{\tau_h}})}_{k_2(t_h, \tau_h)} dT_2 d\tau_h \quad (1)$$

em que:

t_e é o domínio do tempo durante o trem de ecos da CPMG;

t_h é o tempo de exposição à atmosfera saturada de água.

Avaliação dos fertilizantes por RMN

Após 10 h de exposição à atmosfera saturada de água, as distribuições de T_2 obtidas por ILT-1D para a ureia pura ou zeólita pura foram bimodais (Figura 4). A zeólita apresentou os menores valores de T_2 . A distribuição mais intensa foi associada às moléculas de água dentro dos poros da zeólita ($W_{Z(i)}$), com um T_2 (média geométrica da distribuição) de $\sim 385 \mu s$. Devido a esse T_2 muito curto, o ajuste desse componente, a partir dos dados experimentais usando τ de $75 \mu s$

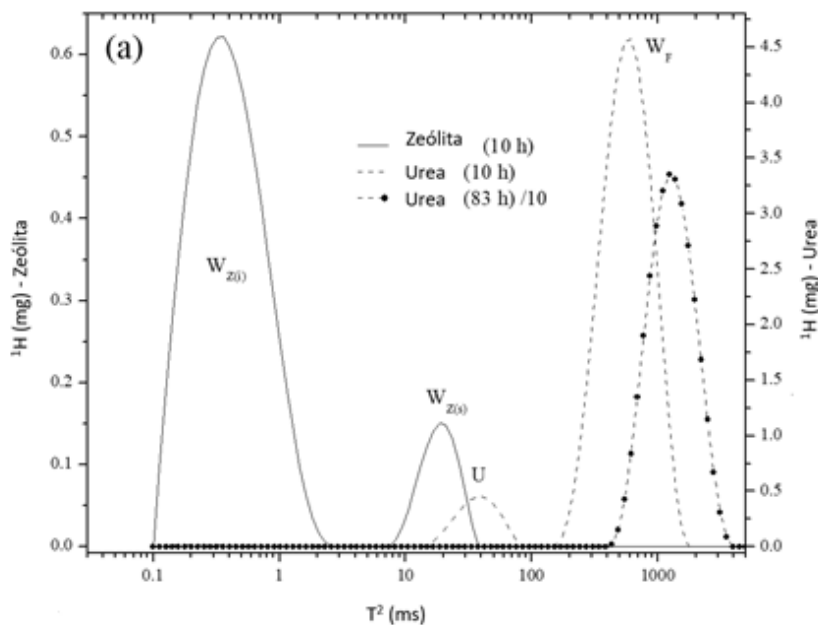


Figura 4. Distribuições de T_2 observadas para 1 g de zeólita após 10 horas de exposição à atmosfera saturada com água e para 1 g de ureia após 10 e 83 horas de exposição. No caso de 83 horas de exposição, a intensidade do sinal foi dividida por um fator de dez para se ajustar à escala das outras distribuições.

$W_{Z(i)}$: água no interior dos poros da zeólita (cerca de 19,6 mg de água); $W_{Z(s)}$: água adsorvida na superfície da zeólita (cerca de 2,4 mg de água); W_F : quantidade de água deliquescente; e U : quantidade de ureia móvel, ou seja, 1H sob regime de troca lenta com a solução deliquescente. A quantidade estequiométrica de 1H para cada amostra e seus componentes foram calibrados em relação ao sinal de uma quantidade conhecida de água em um tubo com a mesma geometria das amostras estudadas.

¹ Disponível em: <https://github.com/paultnz/flint>.

na sequência de pulsos CPMG, não é confiável e foi deliberadamente excluído na análise por ILT-2D, definindo limites inferiores mais longos. O segundo máximo em $T_2 \sim 20$ ms foi atribuído às moléculas de água adsorvidas na superfície da zeólita ($W_{Z(s)}$) (Figura 4).

Os ^1H da ureia, por sua vez, apresentaram os maiores valores de T_2 , sendo a distribuição menos intensa, com $T_2 \sim 30$ ms, associada aos ^1H da ureia móvel (U), ou seja, ureia dissolvida na água originada por deliquescência e em troca lenta com o solvente (Horch; Does, 2007). A distribuição mais intensa, com $T_2 \sim 520$ ms, foi atribuída aos ^1H da própria água deliquescente, aqui denominada água livre (W_F), ou seja, as gotas de água condensadas que formam o menisco de água entre as partículas, que começam a dissolver a ureia (Vallatos, 2015), etapa inicial do processo de empedramento. É importante mencionar que a intensidade da distribuição atribuída aos ^1H da ureia, após 14 horas, começa a diminuir (dados não mostrados). Ao final do experimento (83,33 horas), a ureia havia se dissolvido completamente na água absorvida (deliquescência completa), apresentando apenas uma distribuição monomodal devido à W_F , com um T_2 aumentado (até 1,3 s). O desaparecimento do sinal de ureia pode ser devido à rápida troca química entre ^1H da água e ureia no pH alto da solução concentrada de ureia, uma vez que a taxa de troca química entre os ^1H da água e da ureia aumenta com a concentração de ureia e é dependente do pH (Horch; Does, 2007).

Os dados dos componentes puros na Figura 4 auxiliam na identificação de pelo menos três domínios

nas Figuras 5 e 6. Os picos obtidos são correlações entre a relaxação T_2 e a cinética de absorção de umidade obtidas após o processamento do conjunto de dados com ILT-2D. A amostra apresentada é uma mistura de ureia:zeólita com 80:20 m/m. O T_2 mais curto é atribuído à água adsorvida na superfície da zeólita ($W_{Z(s)}$) com $T_2 \sim 15$ ms; o segundo ($T_2 \sim 55$ ms) aos ^1H da ureia dissolvida (U); e o mais longo ($T_2 \sim 1$ s) à água livre (W_F). Um pico de correlação extra é observado em $T_2 \sim 200$ ms, atribuível à água de solvatação (W_S). Seu T_2 intermediário pode ser devido à rápida troca entre $W_{Z(s)}$ e W_F . Não há pico na Figura 5 que corresponda à população de água no interior dos poros da zeólita ($W_{Z(i)}$), provavelmente devido ao fato de que a água residual da ureia já começa a ser absorvida pela zeólita durante a preparação da amostra, preenchendo os canais da zeólita, portanto seu pico de correlação fica na origem do gráfico.

Durante o tempo de exposição, a água primeiro se associa às zeólitas, com uma constante de tempo cinética de cerca de 30 min. Somente após a saturação das zeólitas, a água começa a dissolver a ureia; assim, seus ^1H (U) tornam-se detectáveis. Esse processo está ligado a uma constante de tempo de cerca de 1 h. Após outras 4 h, a umidade começa a dissolver a ureia, surgindo como um pico de água de solvatação (W_S) e, por fim, começa a condensar como água livre (W_F), com duas constantes de tempo, uma de cerca de cinco horas e outra como um processo mais lento, com uma constante de tempo cinética de cerca de 80 h.

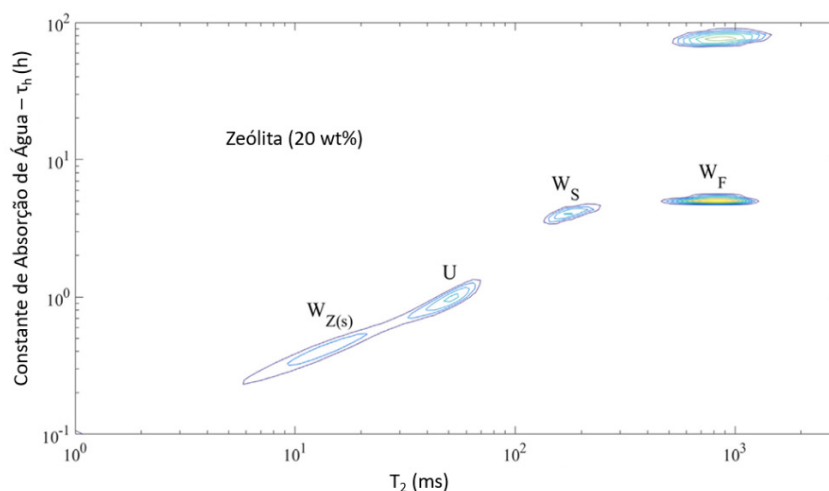


Figura 5. Distribuições de T_2 em tempo real e constantes de tempo da absorção de água e sinal ^1H da ureia dissolvida em fertilizante com 20% de zeólita (massa:massa) após ILT-2D.

$W_{Z(s)}$: água adsorvida na superfície da zeólita; U: ureia em solução; W_S : água de solvatação e W_F : água livre.

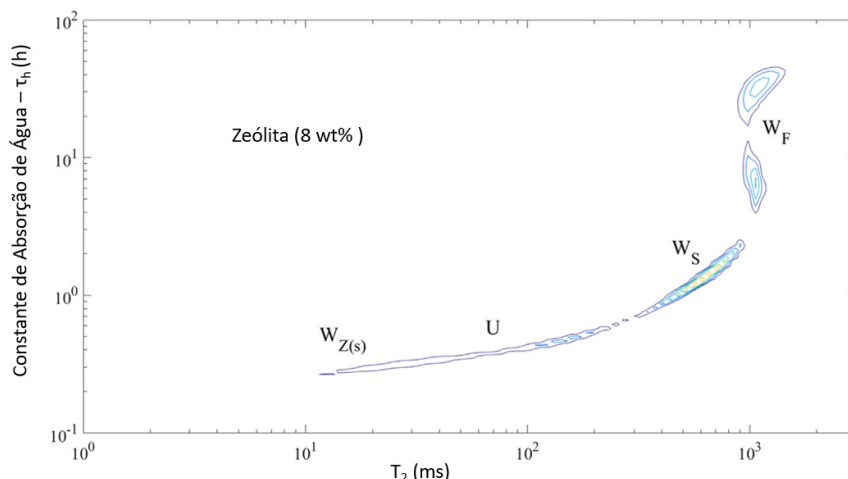


Figura 6. Distribuições T_2 em tempo real e constantes de tempo da absorção de água e do sinal ^1H da ureia dissolvida para fertilizante com 8% em peso de zeólita após ILT-2D.

$W_{Z(s)}$: água adsorvida na superfície da zeólita; U: ureia em solução; W_S : água de solvatação e W_F : água livre.

Com menor teor de zeólita, o padrão da Figura 5 é mantido; no entanto, as constantes de tempo cinéticas foram, em geral, encurtadas (Figura 6). Para que ocorra o empedramento e a deterioração do fertilizante, é necessária primeiramente a solubilização da ureia, que depende da formação de populações de W_S e W_F , com etapas posteriores de secagem e recristalização. Como mostrado nas Figuras 3 e 4, a relaxometria por RMN em baixo campo é muito adequada para estudar e compreender os processos de absorção de água, em especial sua partição entre os componentes da mistura e a cinética desse processo. Isso fornece informações cruciais para estudos do processo de empedramento, assim como para fins tecnológicos na produção, embalagem e armazenamento de fertilizantes, a fim de minimizar esse problema.

Entretanto, o último pico de correlação referente ao que seria uma segunda correlação para a W_F , parece ser um artefato experimental, já que o algodão secou durante o experimento, reduzindo a taxa de absorção de água após 60 h do experimento. Nesse momento, a água no algodão foi recolocada (seta na Figura 7) e a absorção de água pelo fertilizante foi retomada. Apesar desse artefato experimental, sua detecção confirma a alta sensibilidade e confiabilidade do método proposto.

Este método pode ser estendido a vários estudos cinéticos envolvendo, por exemplo, processos de umedecimento/secagem em rochas e solos, bem como a cinética de processos químicos, por exemplo, reações água/cimento; cura de colas e polímeros, bem como sua degradação; e experimentos com variação de temperatura. Dependendo da cinética do processo

estudado, o kernel da transformada de Laplace (Equação 1) deve ser adequadamente formulado.

Como a amplitude do sinal (área sob as distribuições de T_2 do ILT-1D de cada uma das CPMG obtidas com intervalos de 5 min) é proporcional ao teor de água, foi possível acompanhar não apenas a dinâmica completa da sorção de água pelo fertilizante, mas também particionar essa água em cada domínio, por exemplo, a água sorvida pela zeólita (menor T_2) da água deliquescente da ureia ($T_2 > 100$ ms). Essas diferenças estão relacionadas

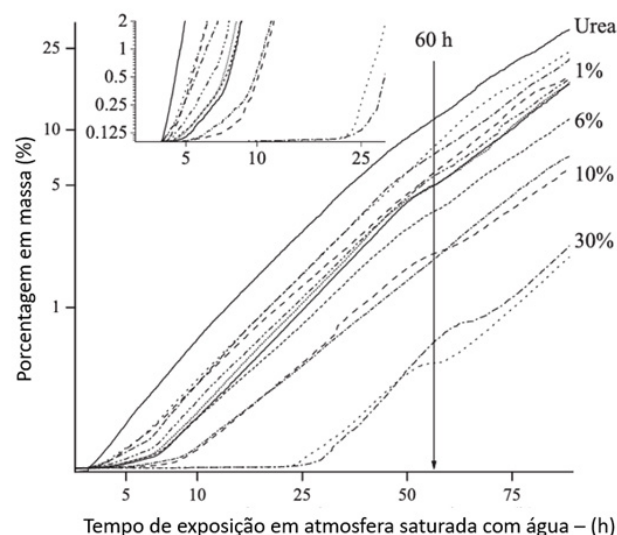


Figura 7. Cinética de absorção de água pela ureia (apenas a umidade da ureia é calculada a partir do ILT-1D como o teor de água, % em peso, na ureia, ou seja, $T_2 > 100$ ms) nos fertilizantes à base de ureia em ambiente com alta umidade relativa. As porcentagens próximas às curvas são o teor de zeólita de algumas amostras. O detalhe é a região inicial ampliada.

ao ambiente físico da água. Pela restrição de movimento da água adsorvida na zeólita ($W_{Z(s)}$), seu T_2 é curto, enquanto o da água que solvata a ureia higroscópica, pela propensão a condensar e formar uma fase líquida contínua, seu T_2 é maior.

Considerando apenas a água absorvida pela ureia, ou seja, a quantidade de água que dissolve a ureia durante o tempo de exposição em atmosfera de alta umidade (Figura 7), fica claro que a taxa de absorção de água pela ureia é semelhante, com curvas quase paralelas (na escala logarítmica), independentemente do teor de zeólita. No entanto, o início da absorção de água pela ureia é postergado até que a zeólita esteja saturada. Isso se manifesta por uma característica de absorção multiexponencial com grande constante cinética inicial (região ampliada da Figura 7). Esse atraso indica que a ureia só começa a se dissolver significativamente após a zeólita estar saturada com água. Também sugere que a zeólita, com sua alta afinidade pela água, protege a ureia da dissolução até que a capacidade máxima de adsorção de água pela zeólita seja atingida.

A Figura 6 indica que a absorção de água pela ureia não atingiu sua saturação (equilíbrio), conforme modelado pelo kernel κ_2 na Equação 1. Isso significa que a ILT pode subestimar componentes que caracterizam processos ainda mais lentos. No entanto, o método proposto é bastante robusto. Matrizes truncadas com dados simulados foram criadas, em particular para o processo com duas etapas, como o observado, ou seja, uma pausa, devido à secagem do algodão, e sua retomada após seu reumedecimento (ver Figura 7). Mesmo com truncagem extrema da matriz (constante de tempo cinético igual ao tempo total de observação), a ILT-2D foi capaz de recuperar as constantes de tempo corretas em ambas as dimensões, apenas com o alargamento do último pico de correlação (dados não mostrados). As ILT-2D dos dados experimentais retomaram picos estreitos para a água livre (ver Figuras 3 e 4), o que indica que o truncamento dos dados não causa problemas para a inversão nos casos em estudo.

De acordo com Rutland e Polo (1951), para preservar as características físicas dos fertilizantes nitrogenados contendo ureia, a umidade do fertilizante deve ser a menor possível e nunca exceder 0,3% em peso. Com base nisso, os tempos de exposição necessários para que a ureia atinja 0,3% em peso de umidade em cada formulação de fertilizante foram estimados a partir do início tardio da absorção de água pela ureia na Figura 7 por meio da projeção do eixo x (o eixo do tempo), quando cada curva atingiu o valor mais próximo de 0,3% em peso de umidade da ureia. O resultado é mostrado na Figura 8 em escala logarítmica.

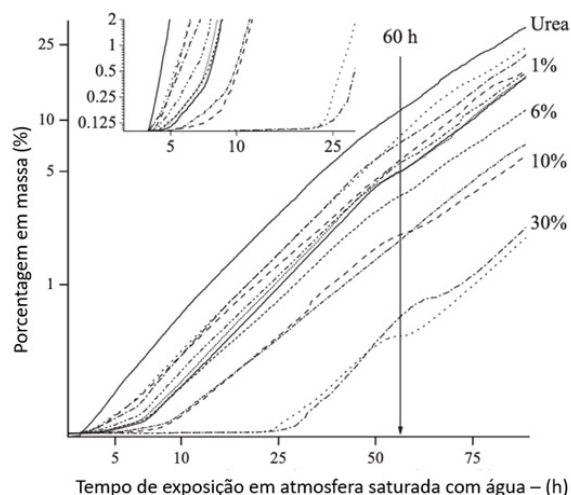


Figura 8. Atraso exponencial no tempo para a ureia atingir o teor crítico de água (0,3% – umidade crítica para aglutinação) devido à presença de antiumectante em ambiente de alta umidade relativa.

$t_{U(0,3\%)} = y_0 + Ae^{B \cdot Zeo}$, em que: $t_{U(0,3\%)}$ é o tempo em horas para a ureia atingir 0,3% em teor de água, quando exposta a uma atmosfera saturada de água, Zeo é o teor de zeólita em % (m:m), e os parâmetros ajustados são: $y_0 = -1,2 \pm 0,3$; $A = 4,3 \pm 0,2$; $B = 0,110 \pm 0,002$.

Os atrasos observados na Figura 7 são exponencialmente proporcionais ao teor de zeólita até 20% (m:m) de zeólita (Figura 8). A adição de mais zeólita (30% em peso) não demonstrou nenhuma melhora adicional na proteção da ureia e benefício para a mistura de fertilizantes. Com essa relação, é possível estimar, com alta precisão ($R^2 = 0,9997$), a quantidade de zeólita necessária nas misturas, para determinado tempo de exposição do fertilizante a condições de alta umidade.

Considerações finais

Por meio deste estudo é possível concluir que a relaxometria por RMN em baixo campo de 1H permite determinar com precisão, acurácia e inequivocamente, não apenas a cinética de absorção de água por amostras complexas, mas também a partição dessa água entre os componentes de uma mistura. A cinética de sorção de água pode ser extraída individualmente para cada componente da mistura, gerando informações que permitem o desenvolvimento de fertilizantes com características físicas e químicas mais adequadas, bem como o controle da qualidade desses fertilizantes durante o armazenamento.

Na dinâmica de absorção de água dos fertilizantes testados, a saturação do antiumectante ocorre primeiro, seguida pela solvatação da ureia, o que é a primeira e crucial etapa do processo de empedramento e deterioração dos fertilizantes. Até onde sabemos, essa observação direta da cinética de

absorção de água por diferentes componentes do fertilizante não foi relatada na literatura. Esse é um conhecimento crucial para prevenir o efeito de empedramento, uma vez que esse processo consiste na recristalização da ureia previamente solvatada durante a exposição em ambientes de alta umidade relativa, assim como para avaliar, com grande acurácia, as tecnologias desenvolvidas para evitar ou retardar esse indesejado fenômeno. Trata-se de uma ferramenta de total importância na otimização de estudos visando o desenvolvimento de formulações e embalagens de fertilizantes.

Nas condições do estudo, a mistura de até 20% de zeólita com a ureia apresentou melhora adicional na proteção da ureia e benefício para a mistura de fertilizantes.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro ao Mapa (TED 396/2020), à Finep (processo: 01.22.0081.00), ao CNPq (processos: 442377/2023-1, 307694/2023-2 e 490022/2009-0), à Faperj pela bolsa Cientista do Nosso Estado (processo: E-26/200.470/2023) e à Research Foundation Flanders (FWO) pelo Grant PorMedNMR (nº G0D5419N).

Referências

- ACKLEY, M. W.; GIESE, R. F.; YANG, R. T. Clinoptilolite: Untapped potential for kinetics gas separations. **Zeolites**, v. 12, n. 7, p. 780–788, 1992. DOI: [https://doi.org/10.1016/0144-2449\(92\)90050-Y](https://doi.org/10.1016/0144-2449(92)90050-Y).
- BEHROOZMAND, A. A.; KEATING, K.; AUKEN E. A Review of the principles and applications of the NMR technique for Near-Surface Characterization. **Surveys in Geophys**, v. 36, p. 27-85, 2015.
- CALABI-FLOODY, M.; MEDINA, J.; RUMPEL, C.; CONDRON, L. M.; HERNANDEZ, M.; DUMONT, M.; MORA, M. DE LA L. Smart fertilisers as a strategy for sustainable Agriculture. In: SPARKS, D. L. (ed.). **Advances in Agronomy**. [London]: Elsevier, 2018. v. 147, p. 119–157. DOI: <https://doi.org/10.1016/bs.agron.2017.10.003>.
- CARR, H. Y.; PURCELL, E. M. Effects of diffusion on free precession in Nuclear Magnetic Resonance experiments. **Physical Review Journals Archive**, v. 94, p. 630–638, 1954. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRev.94.630>.
- CHEN, M.; WU, S.; XU, S.; YU, B.; SHILBAYEH, M.; LIU, Y.; ZHU, X.; WANG, J.; GONG, J. Caking of crystals: characterisation, mechanisms and prevention. **Powder Technology**, v. 337, p. 51–67, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2017.04.052>.
- CHEN, M.; ZHANG, D.; DONG, W.; LUO, Z.; KANG, C.; LI, H.; WANG, G.; GONG, J. Amorphous and humidity caking: a review. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 27, n. 6, p. 1429–1438, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2019.02.004>.
- COLNAGO, L. A.; WIESMAN, Z.; PAGES, G.; MUSSE, M.; MONARETTO, T.; WINDT, C. W.; RONDEAU-MOURO, C. Low field, time domain NMR in the agriculture and agrifood sectors: An overview of applications in plants, foods and biofuels. **Journal of Magnetic Resonance**, v. 323, 106899, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmr.2020.106899>.
- DE BARROS, M. A. S. D.; MACHADO, N. R. C. F.; ALVES, F. V.; SOUSA-AGUIAR, E. F. Ion exchange mechanism of Cr⁺³ on naturally occurring clinoptilolite. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 14, n. 3, 1997. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0104-66321997000300006>.
- DOSA, M.; PIUMETTI, M.; BENSALD, S.; RUSSO, N.; BAGLIERI, O.; MIGLIETTA, F.; FINO, D. Properties of the clinoptilolite: characterization and adsorption tests with methylene blue. **Journal of Advanced Catalysis Science and Technology**, v. 5, p. 1-10, 2018. DOI: <https://dx.doi.org/10.15379/2408-9834.2018.05.01.01>.
- DUNN, K. -J.; BERGMAN, D. J.; LATORRACA, G. A. **Nuclear Magnetic Resonance: petrophysical and logging applications**. [New York]: Elsevier, 2002. v. 32, 293 p. (Handbook of Geophysical Exploration: Seismic Exploration).
- HORCH, R. A.; DOES, M. D. Aqueous urea as a model system for bi-exponential relaxation, **MAGMA - Magnetic Resonance Materials in Physics, Biology and Medicine**, v. 20, p. 51–56, 2007. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10334-006-0064-9>.
- INTERNATIONAL FERTILISER ASSOCIATION. **Fertilizer Outlook 2018 – 2022 Production & International Trade and Agriculture Services International Fertilizer Association (IFA) – IFA Annual Conference**. Berlin: 2018. Disponível em: <https://api.ifastat.org>. Acesso em: 10 ago. 2020.
- KIRSCH, R. M.; WILLIAMS, R. A.; BRÖCKEL, U.; HAMMOND, R. B.; JIA, X. Direct observation of the dynamics of bridge formation between urea prills. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 50, n. 20, p. 11728–11733, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1021/ie2010498>.
- LISTIOHADI, Y. D.; HOURIGAN, J. A.; SLEIGH, R. W.; STEELE, R. J. An exploration of the caking of lactose in whey and skim milk powders. **Australian Journal of Dairy Technology**, v. 60, n. 3, p. 207-213, 2005.

MARREIROS, J.; OLIVEIRA-SILVA, R. de; IACOMI, P.; LLEWELLYN, P. L.; AMELOOT, R.; SAKELLARIOU, D. Benchtop In Situ Measurement of Full Adsorption Isotherms by NMR. **Journal of American Chemical Society**, v. 143, n. 22, p. 1-29, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1021/jacs.1c03716>.

MEIBOOM, S.; GILL, D. Modified Spin-Echo Method for Measuring Nuclear Relaxation Times, **Review of Scientific Instruments**, v. 29, n. 8, p. 688–691, 1958. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1716296>.

RAMOS, P. F. de O.; TOLEDO, I. B. de; NOGUEIRA, C. M.; NOVOTNY, E. H.; VIEIRA, A. J. M.; AZEREDO, R. B. de V.; Low field ¹H NMR relaxometry and multivariate data analysis in crude oil viscosity prediction, **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 99, n. 2, p. 121-126, 2009. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemolab.2009.08.001>.

RUTLAND, D. W.; POLO, J. **Properties of fertilisers: fertiliser dealer handbook**. [Alabama]: International Fertiliser Development Centre, 1951.

RUTLAND, D. W. Fertiliser caking: mechanisms, influential factors, and methods of prevention. **Fertiliser Research**, v. 30, p. 99-114, 1991. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF01048832>.

TAKAI-YAMASHITA, C.; SATO, E.; FUJI, M. NMR as a Tool to Characterize the Aggregation Structure of Silica Nanoparticles in a Liquid, **KONA Powder and Particle Journal**, v. 37, p. 233–243, 2020. DOI: <https://doi.org/10.14356/kona.2020012>.

TEAL, P. D.; ECCLES, C. Adaptive truncation of matrix decompositions and efficient estimation of NMR relaxation distributions. **Inverse Problems**, v. 31, n. 4, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1088/0266-5611/31/4/045010>.

ULUSAL, A.; AVSAR, C.. Understanding caking phenomena in industrial fertilizers: a review. **Chemical and Biochemical Engineering Quarterly**, v. 34, n. 4, p. 209-222, 2020. DOI: 10.15255/CABEQ.2020.1866.

VALLATOS, A.; KIRSCH, R. M.; WILLIAMS, R. A.; HAMMOND, R. B.; JIA, X.; BRÖCKEL, U.; BRITTON, M. M. Probing composition and molecular mobility in thin spherical films using nuclear magnetic resonance measurements of diffusion. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 54, n. 26, p. 6825–6830, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b01700>.

VAZ JUNIOR, S.; NOVOTNY, E. H.; COLNAGO, L. A. Magnetic resonance spectroscopy techniques to improve agricultural systems. In: VAZ JUNIOR (ed.). **Sustainable Agrochemistry: a compendium of technologies**. [New York]: Springer, [2019]. Disponível em: <https://www.springerprofessional.de/en/magnetic-resonance-spectroscopy-techniques-to-improve-agriculture/16756610>. Acesso em: 15 jul. 2021.

WAHL, M.; KIRSCH, R.; BRÖCKEL, U.; TRAPP, S.; BOTTLINGER, M. Caking of urea prills. **Chemical Engineering Technology**, v. 29, n. 6, p. 674-678, 2006. DOI: <https://doi.org/10.1002/ceat.200600067>.

WERNER, E. A. Urea as a Hygroscopic Substance. **Nature**, v. 139, n. 512, 1937. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/139512a0>. Acesso em: 5 out. 2021.

Embrapa Solos

Rua Jardim Botânico, 1024
Jardim Botânico
22460-000 Rio de Janeiro, RJ
www.embrapa.br/solos
www.embrapa.br/fale-conosco/sac

Comitê Local de Publicações

Presidente: Cláudia Pozzi Jantalia

Secretário-executivo: Marcos Antônio Nakayama

Membros: Bernadete da Conceição Carvalho Gomes Pedreira, David Vilas Boas de Campos, Evaldo de Paiva Lima, Helga Restum Hissa, José Francisco Lumbleras, Joyce Maria Guimarães Monteiro, Lucia Raquel Queiroz Pereira da Luz, Maurício Rizzato Coelho e Wenceslau Gerales Teixeira

Comunicado Técnico 88

ISSN 1517-5685 / e-ISSN 2966-2486
Novembro, 2025

Edição executiva: Marcos Antônio Nakayama

Revisão de texto: Marcos Antônio Nakayama

Normalização bibliográfica: Enyomara Lourenço Silva (CRB – 4/1569)

Projeto gráfico: Leandro Sousa Fazio

Diagramação: Alexandre Abrantes Cotta de Mello

Publicação digital: PDF



Ministério da
Agricultura e Pecuária

Todos os direitos reservados à Embrapa.