Instituto de Química de São Carlos
Universidade de São Paulo

**Desenvolvimento de revestimentos poliméricos
para liberação controlada de ureia**

Mestrando: Ricardo Bortoletto Santos
Orientador: Prof. Dr. Wagner Luiz Polito
Co-orientador: Dr. Caue Ribeiro de Oliveira

São Carlos
2015

Ricardo Bortoletto Santos

Exemplar revisado

O exemplar original encontra-se em
acervo reservado na Biblioteca do IQSC-USP

**Desenvolvimento de revestimentos poliméricos
para liberação controlada de ureia**

Dissertação apresentada ao Instituto de
Química de São Carlos da Universidade de
São Paulo como parte dos requisitos para a
obtenção do título de Mestre em Química.

Área de concentração: Química Analítica

Orientador: Prof. Dr. Wagner Luiz Polito

São Carlos
2015

Dedico este trabalho:

Aos meus pais, Rita e Rogério, e à minha irmã, Laís Rita, por sempre estarem ao meu lado e me ajudarem nos momentos difíceis, e, principalmente, por me incentivarem a seguir em direção ao amanhã.

“Apenas lembre-se de ficar concentrado e o resto é diversão. ”

(Yami Yugi)

Agradecimentos

Agradeço, primeiramente, a Deus, pelas bênçãos, oportunidades e conquistas que me tem concedido e por ter me dado forças e iluminado meu caminho para que eu pudesse concluir mais uma etapa da minha vida.

Ao meu pai Rogério, por todo amor e dedicação que sempre teve comigo, meu eterno agradecimento pelos momentos nos quais estive ao meu lado, apoiando-me e me fazendo acreditar que nada é impossível.

À minha mãe Rita, por ser tão dedicada e amiga, por ser a pessoa que mais me apoia e acredita na minha capacidade. Meu agradecimento pelas horas em que ficou ao meu lado me ajudando nos estudos, não me deixando desistir e me mostrando que sou capaz de chegar aonde desejo. Sem dúvida, foi quem me deu o maior incentivo para valorizar o estudo.

À minha irmã, Laís Rita, pelo apoio e companheirismo, sempre ao meu lado. E aos meus companheiros Chiclé e Ximbica.

À Iara, pelo carinho, paciência e incentivo.

Ao Prof. Dr. Wagner Luiz Polito, pela confiança e ajuda, pelo ensinamento e incentivo durante toda a minha graduação e, principalmente, durante o meu mestrado.

Ao Dr. Caue Ribeiro de Oliveira, pela confiança e por me mostrar como organizar minhas ideias e transmiti-las com rigor acadêmico.

Aos funcionários, sem citar nomes, da Embrapa Instrumentação, pelo auxílio no desenvolvimento desse projeto.

Aos amigos que sempre estiveram presentes ao longo desses anos. Em particular, ao Bruno Michel, Eduardo Milan, Gabriel Machado, Gabriel Ferreira, Yuri Ferreira, Gabriela Ferraz, Bruna Gomes, Érica Kataoka e Pollyana Ferreira, por todos os momentos que passamos durante esses anos, meu especial agradecimento. Sem vocês essa trajetória não seria tão prazerosa e divertida.

Aos meus avós e avôs, tias e tios, por todo o carinho e suporte que têm me dado ao longo da vida.

A todos aqueles que, de alguma forma, estiveram e estão próximos de mim, fazendo esta vida valer cada vez mais a pena.

À interseção de Santa Rita, pelos amparos durante a jornada.

Ao CNPq por apoiar e ceder minha bolsa de pesquisa.

RESUMO

DESENVOLVIMENTO DE REVESTIMENTOS POLIMÉRICOS PARA LIBERAÇÃO CONTROLADA DE UREIA

Palavras-chave: Poliuretanas, Liberação Controlada de Fertilizantes, Óleo de Soja, Óleo de Mamona, Polímeros Alquílicos, Polióis.

Uma das mais importantes aplicações de novos materiais na agricultura consiste no revestimento ou encapsulamento da ureia. Esse insumo mineral é útil devido ao seu elevado conteúdo de nitrogênio (entre 43 a 46% em massa). Porém, tem-se uma desvantagem devido às perdas por volatilização e por lixiviação, levando a um total que chega a 50%. Assim, este trabalho tem como finalidade desenvolver e avaliar novos sistemas de revestimentos poliméricos, a partir de poliuretanas (PU), para liberação controlada de ureia, além de propor uma nova abordagem de análise instrumental para ensaios acelerados de dissolução controlada de espécies revestidas. O trabalho foi dividido em três etapas: (i) preparação e caracterização dos materiais para revestimento, tendo por base polióis derivados do óleo de mamona e óleo de soja; (ii) desenvolvimento de uma célula de medida com controle de parâmetros físicos e geométricos, bem como um sistema de controle térmico e de agitação; (iii) execução dos ensaios de liberação em água para verificar a influência da porcentagem de PU na taxa de liberação, assim como a cinética difusional e o tempo de retenção. A partir da caracterização dos revestimentos notou-se que os materiais à base de mamona apresentam melhor adesão à ureia, permitindo obter melhores resultados na retenção do macronutriente. Os ensaios de liberação mostraram que o aumento da porcentagem de polímero, retarda a taxa de liberação da ureia, visto que ensaios utilizando 5% estendem a liberação por até 40 dias. Também, observou-se que existe uma faixa ótima de recobrimento, sendo que valores superiores a 7% (PU mamona), não interferem significativamente na liberação, o que se confirma a partir da modulação de Peppas, mostrando valores baixos para a cinética de liberação desses materiais. Por fim, a célula de medida elaborada para adequar e padronizar procedimentos envolvendo liberação controlada permitiu o máximo de controle de parâmetros físicos e geométricos nos ensaios, mostrando-se uma ferramenta adequada para ensaios de liberação, além de evitar possíveis erros na determinação da espécie abordada.

ABSTRACT

DEVELOPMENT OF COATINGS POLYMERS TO CONTROLLED RELEASE OF UREA

Keyword: Polyurethanes, Controlled Release of Fertilizers, Soybean Oil, Castor Oil, Alkyds Polymers, Polyols.

One of the most important applications of coating materials in agriculture consists on coating or encapsulation of urea. This mineral input is useful because of its high nitrogen content (between 43 to 46% in mass). However, it has a disadvantage due to losses by volatilization and lixiviation (about 17 to 50%), leading to a loss that reaches 50%. This study aims to develop and evaluate systems of polymeric coatings using polyurethane (PU) for controlled release urea. The experimental procedure was divided into three steps: (i) preparation and characterization of materials for coating based on derivatives of castor oil and soybean oil polyols; (ii) development of a measuring cell with control of physical and geometrical parameters as well as a system of thermal control and agitation; (iii) execution of release tests in water to check the influence of the percentage of PU in release rate as the diffusion kinetics and retention time. From the characterization of coatings is noted that the castor-oil based materials presented better adherence to urea allowing better results in retention of macronutrient. Releasing tests showed that increasing the percentage of polymer retards the release rate of urea whereas tests using 5% extended release for up to 40 days. Also, it is observed that there is an optimum range of coating with values higher than 7% (PU castor oil) does not influence the release as confirmed by Peppas modulation showing lower values for the kinetic of release these materials. Finally, the measuring cell designed to adapt and to standardize procedures involving controlled release allowed maximum control of physical and geometrical parameters in the tests being an adequate tool to release assays and avoid possible errors in determination of studied species.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Levantamento histórico em relação a área plantada, produção e produtividade agrícola no Brasil.	11
Figura 2. Detalhamento dos sistemas de nutrientes revestidos para (a) ureia, (b) cloreto de potássio e (c) fosfato monoamônico.....	13
Figura 3. Detalhamento dos sistemas de nutrientes revestidos.....	14
Figura 4. Detalhamento dos sistemas de nutrientes com múltiplas espécies revestidas	17
Figura 5. Decomposição de fertilizante revestido: modelo de liberação de espécies nutrientes.	17
Figura 6. Fotografia de grãos de ureia e sua fórmula estrutural planar.....	19
Figura 7. Aspectos de vegetação com deficiência em nitrogênio.....	22
Figura 8. Principais tipos de reações uretanas.	24
Figura 9. Representação da estrutura do óleo de soja com sua composição em ácidos graxos.	25
Figura 10. Estrutura do óleo de mamona e suas possíveis modificações químicas.....	26
Figura 11. Esquema de uma macromolécula idealizada empregando matéria-prima vegetal para síntese de polímeros empregados em revestimento de nutrientes	27
Figura 12. Fórmula estrutura do 4,4'-difetilmetano diisocianato (MDI)	31
Figura 13. Ureia revestida e suas respectivas porcentagens em massa de PU.....	40
Figura 14. Esquema de transformação química de matéria-prima vegetal para a formação de estruturas modificadas para síntese de polímeros empregados em revestimento de nutrientes.	41
Figura 15. Sistema de liberação de ureia em meio aquoso utilizando um béquer como meio protetor dos materiais estudados	44
Figura 16. Esquema da célula idealizada para medições de ensaios de liberação.....	46
Figura 17. Fotografia do equipamento empregado para ensaios de liberação com controle em parâmetros físicos e geométricos.....	47
Figura 18. Vista da área para ensaio de liberação e do fluxo de temperatura	47

Figura 19. Fotografia mostrando sistema completo empregado nos ensaios de liberação da ureia – (1) banho termostático; (2) controle operacional (com potencial e corrente mantida constante no Motor DC dos agitadores); (3) célula de medida; (4) motor DC do agitador	48
Figura 20. FTIR do óleo de soja após modificação química	50
Figura 21. FTIR dos reagentes usados para formação da poliuretana.	50
Figura 22. Curva termogravimétrica (TG) e sua derivada (DTG) para os óleos de (a) mamona e (b) soja.	52
Figura 23. Curva termogravimétrica (TG) e sua derivada (DTG) para as poliuretanas de (a) mamona e (b) soja.	54
Figura 24 Processos envolvendo perda de massa do PU – (a) dissociação do poliuretano em isocianato e álcool; (b) formação de amina primária, gás carbônico e olefina; e (c) formação de amina secundária e gás carbônico.	56
Figura 25. Imagens de microscopia eletrônica de varredura da ureia pura.....	57
Figura 26. Imagens de MEV do filme PU de soja com aditivos.....	57
Figura 27. Imagens de MEV do filme PU de mamona.....	57
Figura 28. EDX do PU de soja	58
Figura 29. EDX do PU de mamona	59
Figura 30. MEV da secção contendo a interface entre a ureia e PU de soja	60
Figura 31. MEV da secção contendo a interface entre a ureia e PU de mamona.	61
Figura 32. Curva de calibração da célula de medida	64
Figura 33. Comparação entre as curvas de ensaios de liberação controlada utilizando a nova instrumentação proposta e sistema de liberação comumente citados em publicados (metodologia descrita no item 4.4)	65
Figura 34. Ensaio de liberação de ureia em água.....	67

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Principais bandas de FTIR para poliuretanas	51
Tabela 2. Porcentagem experimental e calculada dos revestimentos	62
Tabela 3. Análise elementar dos grânulos revestidos para determinação de N total	63
Tabela 4. Cálculo dos parâmetros cinéticos seguindo a modulação de Peppas	69

SUMÁRIO

1. Introdução	10
1.1. Considerações iniciais envolvendo revestimentos e liberação controlada ..	11
1.2. A ureia como nutriente mineral.....	18
1.2.1. Ureia como NNP.....	20
1.3. Aspectos morfológicos e estruturais de sistemas poliméricos.....	22
2. Revisão histórica sobre sistema PU	28
2.1. Uma abordagem recente quanto aos aspectos de P&D em tecnologia com ênfase na liberação controlada	36
3. Objetivo	38
4. Parte experimental	39
4.1. Preparação dos materiais.....	39
4.2. Caracterização	42
4.3. Ensaios de liberação em água	43
4.4. Descrição da instrumentação proposta para ensaio de liberação	45
5. Resultados e discussão.....	49
6. Conclusão	70
7. Referências Bibliográficas	71

1. INTRODUÇÃO

O crescimento da população mundial, estimada em atingir os 9 bilhões de indivíduos até 2050, segundo o Fundo de População das Nações Unidas - Brasil, tem consequência direta na demanda por alimentos, impondo, assim, o desafio de tornar a produção agrícola altamente produtiva e sustentável. Como resposta a esse desafio, a produção mundial de alimentos deverá crescer cerca de 60% e aumentar a oferta de alimentos, significando elevar a produção, a produtividade e as áreas de plantio (UNFPA, 2015).

Nos últimos anos, houve pouca expansão das áreas de plantio, entretanto esse fato não representou estagnação da produtividade e da produção agrícola do país, com apresentado na Figura 1 (CONAB, 2015). Esse aumento está relacionado aos avanços tecnológicos presentes na agricultura, principalmente, na área de manejo e melhoria na aplicação e rendimento de princípios ativos, como defensivos agrícolas e fertilizantes.

Para elevar o rendimento agrícola, destaca-se a necessidade do uso de defensivos agrícolas, bem como de fertilizantes (ou adubos químicos) que visam atender às deficiências de elementos vitais para o desenvolvimento das plantas (YAN et al., 2008). Na agricultura contemporânea, essa adubação focaliza ampliar a produtividade das culturas.

Figura 1. Levantamento histórico em relação à área plantada, produção e produtividade agrícola no Brasil.

Fonte: CONAB. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Brasília, 2015. Disponível em: <http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/14_11_13_09_19_35_boletim_graos_novembro_2014.pdf>. Acesso em: 02/01/2015.

Paralelamente, visando ao aumento da produção das culturas, houve, também, grandes avanços associados ao manejo correto dos nutrientes minerais para as plantas, assim como o desenvolvimento de materiais, como revestimento de nutrientes, que apresentaram papel imprescindível na agricultura.

1.1. Considerações iniciais envolvendo revestimentos e liberação controlada

Do ponto de vista agroambiental e de sustentabilidade, deve-se sempre ter em mente que os setores ligados ao agronegócio têm a preocupação

constante com a economia, destacando o apelo econômico no uso de fertilizantes revestidos, no lugar de fertilizantes não revestidos.

Um insumo sem proteção alguma (não revestido) sofre liberação não controlada que depende das condições ambientais. Ao se aplicar uma camada que funciona como barreira (revestindo o nutriente), controla-se a liberação do fertilizante, podendo-se ajustar a condição de liberação (lenta e controlada) de acordo com as necessidades do cultivo.

Dessa maneira, revestir um insumo para uso na agricultura não é simplesmente aplicar um polímero ou biopolímero sobre uma superfície. Numa visão utilitária, um revestimento de nutrientes relaciona-se com sua função de controlar a liberação, de modo que o nutriente seja disposto no solo mais lentamente, de maneira mais uniforme e, acima de tudo, que seu aproveitamento pela planta ocorra de modo a se considerar e respeitar aspectos nutricionais e de fisiologia do reino vegetal.

Isso implica em favorecer a disponibilidade de nutrientes para o meio, evitando perdas, como a lixiviação de nitrato, deriva, e/ou evaporação, bem como desfavorecer fenômenos indesejáveis como a salinidade, podendo atingir até 50% de todo o fertilizante aplicado (AL-ZAHRANI, 1999). Muitas vezes, um sistema químico polimérico cumpre essa função protetiva associado a um material empregado como aditivo funcional, que potencializa tais efeitos desejáveis (MEERA et al., 2014).

De um modo geral, pode-se citar, como exemplo, o revestimento da superfície da ureia, bem como de outros fertilizantes, que pode ser feito por vários produtos, especialmente sistemas uretânicos com polióis naturais derivados de óleos vegetais (puros ou modificados), como é o enfoque desse trabalho. Os polímeros empregados como materiais de revestimento de

fertilizantes são diversificados e, em sua cura (estabilização após uso), ocorre uma auto-organização estrutural sobre os grânulos com formação de filmes, protegendo a superfície, que, sem essa membrana (usualmente semipermeável e com controle de permeabilidade), estaria sujeita a fenômenos de hidrólise e/ou hidratação das espécies químicas iônicas ou moleculares (SANGOI et al., 2003).

Freqüentemente, os efeitos protetivos decorrentes da membrana induzem maior resistência à solubilização (ou hidrólise, como no caso da ureia), como ilustrado na Figura 2, levando a um processo de dissolução controlada de nutrientes.

Figura 2. Detalhamento dos sistemas de nutrientes revestidos para (a) ureia, (b) cloreto de potássio e (c) fosfato monoamônico - MAP.

Fonte: Autoria de Wagner Luiz Polito.

Sempre que se desenvolvem insumos agrícolas revestidos, há situações que requerem o estudo de materiais funcionalmente ativos, que são aplicados como aditivos. Esses agem no controle da formação do filme e/ou desempenham um papel relevante do ponto de vista reológico (antiescorimento, antiaglomerante ou espessante), evitando perdas de processamento (aplicação do polímero). Inclusive, no caso das resinas, podem-se empregar, como aditivos, as argilas delaminadas, ou mesmo o enxofre ventilado, que, além dos efeitos de formação do filme, tem ação nutricional relevante (NAIFF, 2007). Também podem ser empregados sais inorgânicos como sulfatos e carbonatos de metais alcalinos terrosos e, nesses casos, há a ocorrência de fortes efeitos de cargas induzidas superficialmente (cátions e ânions empregados nas camadas de revestimento), que podem ter papel preponderante tanto no fenômeno de formação do filme como no processo controlado de liberação do fertilizante. A Figura 3 apresenta uma visão geral desses aspectos tecnológicos.

Figura 3. Detalhamento dos sistemas de nutrientes revestidos.

Fonte: Autoria de Wagner Luiz Polito.

Tanto no caso da ureia, quanto do KCl e MAP, o número de camadas (ou de capas), aplicadas sobre os grânulos, pode variar de tal modo que a porcentagem em sólidos fique entre 2,0 a 10%, por exemplo. É evidente que o teor da capa implica em uma diminuição dos teores de fertilizantes, de modo que a garantia estabelecida dependa das características do filme, sendo altamente desejável que a liberação de nutrientes se estenda por períodos predeterminados de tempo pelo projeto químico do sistema.

Adicionalmente, deve-se ressaltar que o uso de biomateriais (oriundos da biomassa vegetal), como materiais de revestimento, introduz um fator de biodegradabilidade que favorece a decomposição do filme de revestimento pelos micro-organismos do solo. Visando essa propriedade de degradabilidade, empregam-se substâncias derivadas da biomassa vegetal que são constituídas por polissacarídeos, óleos vegetais modificados e substâncias minerais, que devem ser consideradas como formadores de filmes em mistura com polímeros semissintéticos, facilitando a decomposição da membrana por meio de processos biológicos no solo (WIDNER; GRANQUIST, 2007).

Na reposição de nitrogênio (N), a ureia é um fertilizante que atende aos mais diversos requisitos, apresentando fácil assimilação e fácil solubilização. É, também, bastante efetivo para a produção de grãos (CANTARELLA; RAIJ, 1986). Assim, justificam-se muito os recentes desenvolvimentos de materiais que, ao serem aplicados sobre a superfície dos grânulos dos fertilizantes, controlam a liberação de uma forma química assimilável (*Slow-release Controlled Fertilizer*). Atualmente, são intensivas as atividades de P&D focando o tema “materiais de revestimento” (*coatings*), abrangendo a seleção e escolha

de membranas de materiais para fertilizantes (DU; ZHOU, 2002; LIAO et al., 2001; SUN et al., 2005).

Nesse contexto, uma das principais características desejáveis numa membrana revestindo um nutriente é que ela permita a liberação lenta e controlada do insumo no solo, além de que essa liberação ocorra após sua função de proteção ser exercida satisfatoriamente. Essa membrana, também, deve formar um composto com espessura apropriada e reprodutível, devendo ter a dureza que, efetivamente, proteja o substrato (fertilizante), com boa resistência à abrasão mecânica, resistência à permeação de umidade, entre outras (TOMASZEWSKA; JAROSIEWICZ, 2002). Espera-se, ainda, que a membrana seja decomposta naturalmente, liberando pequenas quantidades de nutrientes, por meio da ação decompositora discreta dos micro-organismos do solo. Com relação a essas características adicionais, deve ocorrer uma dependência entre a concentração da membrana (na base seca), de tal modo que essa concentração seja pequena e atenda às características de “ambientalmente amigável” ao lado do bom controle de liberação lenta (NI et al., 2011). Para tanto, podem ser empregados (ainda) aditivos de decomposição.

Os formadores naturais de filmes (como breu, zeína, óleos secativos, amidos modificados, entre outros), ao serem empregados, funcionam visando os benefícios para o solo e para as plantas, sendo uma excelente escolha por atender ao requisito de barreira de proteção e por conter conteúdos adequados de enxofre, além de ser fonte de energia para as diversas formas de micro-organismos vivos do solo (VIEGAS et al., 2004). Na verdade, são os micro-organismos do solo que rompem as ligações químicas dos fertilizantes e alimentam as plantas, disponibilizando e aproveitando melhor as formas

químicas liberadas no solo derivadas da ureia, KCl e MAP. Tudo isso ocorre de forma organizada e natural, que se reflete na biodegradabilidade e liberação de nutrientes, como apresentado nas Figuras 4 e 5.

Figura 4. Detalhamento dos sistemas de nutrientes com múltiplas espécies revestidas.

Fonte: TRENKEL, M.E. Slow-and Controlled-Release and Stabilized Fertilizers. An Option for Enhancing Nutrients use Efficiency in Agriculture. IFA. Paris, France, 2010. 159p.

Figura 5. Decomposição de fertilizante revestido: modelo de liberação de espécies nutrientes.

Fonte: TRENKEL, M.E. Slow-and Controlled-Release and Stabilized Fertilizers. An Option for Enhancing Nutrients use Efficiency in Agriculture. IFA. Paris, France, 2010. 159p.

E, para atender a essas recomendações, muitas vezes, são feitas associações entre materiais inorgânicos e orgânicos, com boas propriedades morfológicas (microestruturais) ao lado de boas propriedades de

funcionalidade/reatividade na formação da membrana, facilitando a formação e a reprodutibilidade sobre os grânulos de fertilizantes.

1.2. A ureia como nutriente mineral

Na agricultura, há uma crescente busca por materiais que constituem revestimento para que, ao serem aplicados sobre a superfície de sólidos (adubos ou substâncias empregadas para o controle de pragas e/ou doenças alvo), controlem a liberação de um nutriente ou de um princípio ativo. Com isso, reduzem-se as quantidades aplicadas no solo e/ou plantas, com grande impacto na redução de custos e de efeitos indesejáveis de deriva e/ou excessos na aplicação, tornando a prática agrícola mais sustentável econômica e ambientalmente (BORTOLETTO-SANTOS; RIBEIRO, 2014).

Uma das mais importantes aplicações de materiais de revestimento na agricultura consiste no revestimento ou encapsulamento da ureia, cuja estrutura química é demonstrada na Figura 6. Devido ao elevado conteúdo de nitrogênio (entre 43 a 46% em massa), a ureia leva muita vantagem na adubação nitrogenada, especialmente na logística e na distribuição do nutriente (NI; LIU; LÜ, 2009). Porém, há uma desvantagem relativa às perdas por volatilização (na forma de NH_3) e por lixiviação, relatada como sendo entre 17 a 50% da massa inicial (CHEN et al., 2008; BREMNER, 1995).

Figura 6. Fotografia de grãos de ureia e sua fórmula estrutural planar.

Fonte: Autoria própria.

Ao ser aplicada no solo, a ureia se hidrolisa em íons amônio (NH_4^+) por enzimas ureases, sendo esse processo dependente da quantidade de enzimas ativas, bem como de fatores ligados à atividade, como temperatura, umidade, pH do solo e concentração de ureia (WANG; XING; HAN, 2004). Em seguida, ocorre o processo de nitrificação, no qual o NH_4^+ é oxidado a NO_3^- , como é demonstrado nas reações 1-4. Também, é importante ressaltar que a utilização de fertilizantes nitrogenados, como a ureia, implica em mudanças de pH do solo, de modo que essas condições, assim como temperatura do solo, por exemplo, entre outras, podem levar à conversão de NH_4^+ em NH_3 , a qual é perdida para a atmosfera, deixando de ser absorvida pelas plantas (KRAJEWSKA, 2009). Tanto é que, intensivamente, buscam-se maiores eficiências por meio de produtos acidificantes, inibidores de urease e adição de formaldeído (na verdade, polimerização por meio da ureia-formaldeído) (ESTIU; MERZ, 2007).

Outras vantagens, frente a outros fertilizantes nitrogenados, devem-se ao baixo custo, menor custo no transporte e na aplicação, sua elevada solubilidade, baixas propriedades de corrosão e facilidade de mistura com outros nutrientes (MELGAR; CAMOZZI; FIGUEROA, 1999).

Assim, são enormes as vantagens do desenvolvimento nessa área, em que o processo de liberação controlada emprega materiais de revestimento especiais com grande eficácia, chegando até 50% de redução com economia de processo.

1.2.1. Ureia como NNP

Os compostos Nitrogenados Não Proteicos (NNP) não são proteínas, ou seja, não são aminoácidos reunidos por vínculos peptídicos, além do que existem, tanto nos animais, quanto nas plantas.

Dentre esses compostos, a ureia é um dos NNP mais utilizados, devido ao seu custo, disponibilidade e emprego, além de apresentar as seguintes características específicas, como: deficiência em todos os minerais, não possuir valor energético próprio, e ser extremamente solúvel. Dessa forma, a ureia é um composto orgânico sólido, solúvel em água e álcool, de cor branca e cristais prismáticos, sendo quimicamente classificada como uma diamida (SAGGAR et al., 2013).

Segundo Lopes (2000), a quantidade de nitrogênio, em forma disponível no solo é muito pequena, e de acordo com Malavolta, 1980, a maior parte do nitrogênio orgânico no solo, aparentemente, parece estar ligado à lignina (que é um derivado de carboidrato) como um complexo ligno proteico (LOPES; GUILHERME, 2000). E ainda, nos solos brasileiros, o nitrogênio, na sua maior parte, encontra-se em forma orgânica e uma fração mineral (como nitratos e sais de amônio), corresponde apenas a uma pequena parte (MALAVOLTA, 1980).

Nesse contexto, Raij (1981), afirmou que o nitrogênio inorgânico do solo existente em cada instante é resultado da decomposição da matéria orgânica, ou seja, quando a planta é deficiente em nitrogênio ocorrem alterações na distribuição de fotoassimilados entre as raízes e a parte aérea, tendo como consequência o aumento na relação raízes/parte aérea, que é o efeito mais frequente (RUFTY; MACKOWN; VOLK, 1990).

Esses comentários reforçam o fato de que há uma preocupação com o consumo de fertilizantes, no Brasil e no mundo todo, principalmente, considerando a sempre crescente demanda por maiores quantidades de alimentos e nutrientes, que resultam em maior consumo de nitrogênio, potássio e fósforo (MALAVOLTA, 2006). Considera-se, também, que a demanda crescente de nitrogênio na produção de grãos como soja, feijão e milho, deve-se ao fato de que, em solos argilosos de grande fertilidade, o nitrogênio não se acumula em uma forma de rápida assimilação, sendo mais do que necessária a adubação de reposição.

A deficiência de N em plantas acaba por resultar em uma vegetação mais pobre, com folhas senescentes (amareladas), como apresentado na Figura 7, morte de ramos de produção e floração reduzida (CASTRO, 2007).

Entretanto, quando em excesso há um acúmulo de vegetação e poucos frutos, acarretando em má qualidade de bebidas, por exemplo (LEAL; PRADO, 2008; GRESPAN; DIAS; NOVAIS, 1998). Dessa maneira, é importante ressaltar que o controle da taxa de liberação dos nutrientes é de extrema importância, visto que o uso eficiente tanto pelo excesso quanto pela escassez ocasiona a minimização de perdas e maximização da produtividade (BORGES, 2009; DEON, 2007).

Figura 7. Aspectos de vegetação com deficiência de nitrogênio.

Fonte: Autoria de Wagner Luiz Polito.

1.3. Aspectos morfológicos e estruturais de sistemas poliméricos

Na área da Química aplicada na agricultura, não se discute mais a importância dos fertilizantes químicos, pois as práticas agrícolas modernas, com o uso de adubação de reposição, são fundamentais para o rendimento das culturas. Também se tornam importantes por oferecerem segurança na sustentabilidade agrícola ao atender as necessidades de uma demanda crescente no suprimento de alimentos para uma população cada vez maior (YAN et al., 2008).

Apesar disso, o que se observou nas últimas duas décadas, foi uma enorme preocupação ambiental com relatos sobre impactos negativos de

poluição resultante da baixa eficiência no uso de adubos químicos (excessos de dose e pouco aproveitamento pelas plantas) (ZHU, 2000).

Nesse contexto, destacou-se a melhoria no desempenho da fertilização a partir da liberação lenta e controlada proveniente da possibilidade de projetar, quimicamente, um sistema revestido como uma barreira ativa de proteção superficial que seja a mais adequada para determinado cultivo (BRÖCKEL; HAHN, 2004). Vários materiais já foram avaliados, nas últimas décadas, tendo em vista a necessidade de se alcançar taxas de liberação controladas de nutrientes, além de reduzir as quantidades aplicadas no solo e nas plantas, com grande impacto na minimização de custos e de efeitos indesejáveis de deriva e excessos na aplicação. Porém, o desenvolvimento de materiais de revestimento ainda é um tema em aberto, visto que muitos desses materiais não apresentam bom sincronismo com as reais necessidades das culturas agrícolas a que se destinam.

Assim, alternativas na química verde estão em foco, ou seja, produtos e processos em que se reduz ou se exclui o uso de substâncias que são agressivas à saúde humana e animal (substâncias tóxicas) e que poluem o ambiente, optando por matérias-primas de fontes renováveis.

A preparação de filmes ou membranas a partir de materiais biodegradáveis vem despertando o interesse do meio científico. Dessa maneira, o preparo de polímeros naturais a partir de matéria-prima da biomassa, vista a necessidade de substituir polímeros sintéticos como os derivados do petróleo (OLIVEIRA et al., 2006). Há poucos anos, as indústrias mais tradicionais tinham por base tecnológica insumos da petroquímica (*commodity chemistry*) na manufatura de polímeros. Uma alternativa visando

esses materiais é o emprego de óleos vegetais como matéria-prima para substituir os derivados de petróleo.

Do ponto de vista da tecnologia de liberação controlada de nutrientes, a família das uretanas apresenta elevado potencial na indústria de polímeros, especialmente na agroindústria. Nesses materiais, a ligação “uretana” forma-se repetidas vezes e esses polímeros não são derivados da simples polimerização de uma molécula uretana monomérica e, sim, de um processo de policondensação uretana, quimicamente derivada da reação de um isocianato com um grupo hidroxila, com possibilidades de formulação de sistemas mono e bicomponente, formando sistemas uretanos extremamente versáteis (VILAR, 2004). De acordo com os correagentes, formam-se famílias (tipos) de poliuretanas, como detalhadas na Figura 8.

Figura 8. Principais tipos de ligações uretanas.

Fonte: Autoria de Wagner Luiz Polito.

A ligação uretana se forma quando um grupo isocianato (de um poli-isocianato) ou de um pré-polímero reage com poliál (diol ou triol), como mostrado na reação 5:

A Figura 9 exemplifica a estrutura e as fórmulas dos principais ácidos graxos do óleo de soja, que é um dos óleos vegetais mais comumente empregado, embora seja necessário introduzir sítios OH em sua cadeia para permitir a reação com grupamentos isocianato levando, posteriormente, à formação da ligação uretana. O óleo de mamona, um dos principais óleos vegetais empregados, é apresentado na Figura 10, bem como suas possíveis modificações químicas.

Figura 9. Representação da estrutura do óleo de soja com sua composição em ácidos graxos.

Fonte: Autoria de Wagner Luiz Polito.

Em sistemas poliméricos para uso em liberação controlada de fertilizantes, a resina ligante é a essência do produto, tratando-se do componente que estabelece as propriedades químicas, físicas, mecânicas, de

escoamento e as características de desempenho. Também, dirige a aplicabilidade e todas as possíveis utilizações práticas do polímero. Nesses sistemas, os materiais plásticos têm processos de cura (estabilização) com mecanismo análogo à ação secativa das matérias graxas não saturadas. Isso, de certo modo, explica a importância de triglicérides na tecnologia de polímeros, principalmente dos polímeros de condensação – como as poliuretanas (PU).

Figura 10. Estrutura do óleo de mamona e suas possíveis modificações químicas.

ÓLEO DE MAMONA = 928,5 g Mol ⁻¹		NATUREZA DA REAÇÃO	REAGENTES	TIPO DE PRODUTOS
<p>LIGAÇÃO ÉSTER</p>		1. HIDRÓLISE	ÁCIDOS, ENZIMAS, CATALISADOR DE TWICHELL	ÁCIDOS GRAXOS GLICERINAL
		2. ESTERIFICAÇÃO	ÁLCOOIS MONOIDROXILADOS	MONO E DI ÉSTERES
		3. ALCOÓLISE	GLICEROL, GLICOIS, PENTAERITRITOL	DIGLICÉRIDES, MONOGLICÉRIDES, SABÕES SOLÚVEIS E SABÕES NÃO SOLÚVEIS
		4. SAPONIFICAÇÃO	ÁLICALIS, ÁLICALIS MAIS SAIS METÁLICOS	ÁLCOOIS
		5. REDUÇÃO	SÓDIO METÁLICO(REDUTOR)	SAIS DE AMINAS E AMIDAS
		6. AMIDAÇÃO	ALQUIL AMINAS, ALCANOLAMINAS, etc	ÁLCOOIS
		7. HALOGENAÇÃO	SOCl ₂	ÁCIDOS GRAXOS HALOGENADOS
<p>LIGAÇÃO OLEFINA</p>		8. OXIDAÇÃO, CALOR, POLIMERIZAÇÃO	OXIGÊNIO, AGENTES DE ENTRECruzAMENTO	ÓLEOS POLIMERIZADOS
		9. HIDROGENAÇÃO	HIDROGÊNIO (À PRESSÃO MODERADA)	HIDRÓXI-ESTEARATOS
		10. EPOXIDAÇÃO	PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO	OLEO EPOXIDADO
		11. HALOGENAÇÃO	Br ₂ , Cl ₂ e I ₂	OLEO HALOGENADO
		12. REAÇÕES DE ADIÇÃO	ENXOFRE, ÁCIDO MALEICO	OLEO MODIFICADO POLIMERIZADO
<p>FUNÇÃO HIDROXILA</p>		13. SUFONAÇÃO	H ₂ SO ₄	ÓLEO SULFONADO
		14. DESIDRATAÇÃO, HIDRÓLISE, DESTILAÇÃO	CATALISADOR (MAIS CALOR)	ÓLEO DE MAMONA DESIDRATADO, ÁCIDO OCTADECANOÍCO
		15. FUSÃO ALCALINA	NaOH	HIDROXI- ESTEARATO ÁCIDO SEBÁCICO
		16. PIRÓLISE ALTA	TEMPERATURA A SECO	ÁLCOOL CAPRÍLICO
		17. HALOGENAÇÃO	PCl ₄ , POCl ₃	ÓLEO DE MAMONA HALOGENADO
		18. ALCOXILAÇÃO	ETILENO E/OU ÓXIDO DE PROPILENO	ÓLEO DE MAMONA ALCOXILADO
		19. ESTERIFICAÇÃO	ACÉTICA, FOSFÓRICA, MALÊICA, FTÁLICA, ANIDRIDOS	ARIL E ALQUIL ÉSTERES ÉSTERS FOSFÓRICOS
		20. SULFATAÇÃO	H ₂ SO ₄	ÓLEO DE MAMONA SULFATADO (TURKEY RED OIL)
		21. REAÇÕES URETANAS	ISOCIANATOS	POLÍMEROS URETANOS

Fonte: Autoria de Wagner Luiz Polito.

Os óleos, ou seja, triglicérides de ácidos graxos (mono e poli-insaturados) são os sistemas com cura oxidativa mais antigos empregados pelo homem e, nos polímeros à base de resinas ligantes oxidantes, esses mesmos sistemas de cura ainda continuam em uso na moderna química de polímeros. No início de 1980, o mercado para produtos à base de PU atingia um consumo mundial da ordem de 3,5 milhões de toneladas anuais (VILAR; MENEZES; AKCELRUD, 1994), de modo a continuar, até hoje em dia, em franco crescimento. Assim, esses materiais foram adquirindo novas aplicações, dando segmento ao desenvolvimento de especialidades verdes na forma de uretanas obtidas a partir de matérias-primas renováveis, como apresentado na Figura 11.

Figura 11. Esquema de uma macromolécula idealizada empregando matéria-prima vegetal para síntese de polímeros empregados em revestimento de nutrientes.

Fonte: Autoria de Wagner Luiz Polito.

2. REVISÃO HISTÓRICA SOBRE SISTEMA PU

A família das uretanas, talvez, seja a mais abrangente e, muito provavelmente, a que tem maior potencial na indústria de polímeros. Muito desse potencial ainda é inexplorado, do ponto de vista da tecnologia de liberação controlada de nutrientes.

Embora a maior aplicação da tecnologia de poliuretanos seja mais recente, observa-se o emprego desses sistemas na química há pelo menos 150 anos. Destaca-se o trabalho de Wurtz, em 1849, que foi pioneiro na síntese de isocianatos alifáticos pela reação de sulfatos orgânicos com cianatos e, posteriormente, a confirmação desses compostos isocianatos, por Gautier (1869), a partir da oxidação com óxido de mercúrio, como apresentado nas reações 6-7 (Apud SAUNDERS; FRISCH, 1962).

De acordo com Saunders e Frisch (1962), Wurtz também abordou diversas reações simples dos isocianatos, destacando-se a reação do isocianato de etila com etanol, formando o carbamato de etila, apresentado na reação 8, que é um composto com alta importância comercial e amplamente utilizado nos dias de hoje (CHADWICK; CLEVELAND, 1983).

Dentro desse contexto histórico, observou-se a preparação do primeiro isocianato aromático, por Hofmann em 1850, a partir da pirólise da difenil

oxamida simétrica, gerando fenil isocianato, cuja reação está descrita na reação 9.

Apesar dos vários trabalhos abordando isocianatos, o trabalho pioneiro de Wurtz recebeu maior atenção, devido ao interesse no metoximetil isocianato como um modificador para polímeros estendidos ou entrecruzados, visto que a introdução deste grupo em uma cadeia polimérica permite aumentar a massa molar, aquecendo-se o polímero, a partir da condensação do grupo metoxil e um hidrogênio ativo, como mostrado nas reações 10-11 (SAUNDERS, 1973).

Contudo, apesar dos avanços nos estudos para o uso de diisocianatos, até 1937, o enfoque em sínteses de polímeros ainda era pouco explorado. Somente com o sucesso nas pesquisas de Carother com super poliamidas, esse cenário começou a mudar. Assim, em 1937, Otto Bayer e seus colaboradores descobriram a produção de poliuretanos a partir da reação de polimerização por adição de diisocianato com macroglicóis, obtendo a patente deste processo (BAYER et al., 1950).

O trabalho inicial de Bayer consistiu da reação de diisocianato com diaminas, produzindo poliuréias infusíveis e com forte hidrofiliidade, tornando o material pouco interessante para aplicações como plásticos ou fibras. Apesar

disso, a reação de diisocianatos com glicóis, como o 1,4-butileno glicol, permitiu a formação de poliuretanos com propriedades interessantes para a produção de plásticos e fibras, além de mostrar o potencial desses materiais na área de adesivos, espumas (interessando especialmente a Força Aérea), e recobrimentos (como de couro sintético). A expansão dessa pesquisa se consolidou durante o tempo de guerra, levando à descoberta e uso, em escala industrial, das espumas, recobrimentos, adesivo e elastômeros.

Essas aplicações foram fortemente empregadas na indústria de aeronaves, utilizando as espumas como cargas em vários laminados (tipo sanduíche), para conferir às peças baixo peso e alta resistência. Além desses laminados, também, apresentarem núcleos de espuma que podiam resistir a vibrações, e, juntamente com o uso de vernizes “vitrificados” nos aviões, resultava em ganho da velocidade, excelente resistência aos combustíveis, água e intemperismo (DOMBROW, 1965).

A fim de introduzir as novas tecnologias de poliuretanos nos Estados Unidos, a BAYER e a MONSANTO criaram uma empresa conjunta em 1954, chamada de MOBAY COMPANY, visando a exploração dos seus conhecimentos no campo dos poliuretanos. Assim, em 1957, os três principais produtores americanos de diisocianatos, principalmente o tolueno diisocianato, eram a DU PONT, MOBAY e NATIONAL ANILINE. Ainda em 1957 entraram no mercado os polióis poliéteres derivados de óxido propileno, promovendo grandes modificações na área dos poliuretanos (SAUNDERS; FRISCH, 1988).

Por outro lado, problemas como a conservação de energia estimularam o desenvolvimento de novos produtos com maior resistência ao calor, originando espumas rígidas derivadas do difenilmetano diisocianato polimérico (PMDI). E, devido à larga produção de PMDI, o coproduto, diisocianato difenil

metano (MDI), tornou-se acessível e disponível, de modo a ser empregado até os dias de hoje (URICH, 1983; LOCKWOOD; ALBERINO, 1981). A estrutura química do MDI é mostrada na Figura 12. E em razão da versatilidade da química dos poliuretanos, surgiu uma grande variedade de formulações de adesivos à base destes polímeros, que vêm sendo aplicadas nos mais diversos setores industriais, tais como, automobilístico (DOLLHAUSEN; WARRACH, 1982), calçados, têxtil, embalagens (MILES; BRISTON, 1979), entre outros (FRISCH, 1981).

Figura 12. Fórmula estrutura do 4,4'-difenilmetano diisocianato (MDI).

Fonte: VILAR, W. Química e tecnologia de poliuretanos. Rio de Janeiro: Vilar Consultoria, 2004. 280 p.

Uma das áreas mais férteis para poliuretanos refere-se às suas aplicações como revestimento de superfícies. Com o tempo, revestimentos em substratos como papel, têxteis, couro, entre outros materiais, tornaram-se possíveis. O enfoque para a aplicação em revestimento se deve ao fato do filme resultante mostrar-se resistente à água e solventes, com baixa permeabilidade a gases e boa resistência ao intemperismo. Não é de se estranhar que esses revestimentos atingiram alto grau de desenvolvimento na Alemanha, durante a 1ª Guerra Mundial, já que papéis eram impregnados com poliuretanos para a produção de vestimentas resistentes ao gás mostarda (SAUNDERS; FRISCH, 1962).

Outros focos para os revestimentos PU são, principalmente, nos campos:

- Automobilístico e aeronáutico, com vernizes de acabamento para aviões;
- Naval e industrial, com recobrimento anticorrosivos, devido às suas propriedades de resistência à abrasão, flexibilidade, dureza e resistência química (OERTEL, 1994).

Dentre as diversas formas de preparação dos polímeros PU, têm-se nos sistemas de dois componentes, à base de solventes, os reagentes misturados e aplicados imediatamente; para os sistemas de um componente, à base de solventes, os pré-polímeros terminados em NCO curam ao reagir com a umidade do ar ou utilizam-se isocianatos bloqueados; os revestimentos em pó são aplicados, na forma de pó, e contêm isocianatos bloqueados que reagem com o aquecimento; e as dispersões aquosas, que são obtidas a partir de PUs hidrofílicos.

O desenvolvimento de revestimentos PU baseados em dispersões aquosas destacou-se, nos últimos anos, pelo fato de ser um processo menos oneroso e livre de vapores de solventes. Eles têm, gradativamente, substituído os sistemas à base de solventes em revestimentos de madeira, fibras de vidro, substratos flexíveis (como tecido, vinil, couro, borracha e papel), e “primers” para metais (KIM; KANG; HA, 1992 e HEPBURN, 1991).

Assim, no período de pós-guerra, a Alemanha passou a produzir espumas de poliuretano, inicialmente do tipo rígido, simultaneamente, ao desenvolvimento das pesquisas de adesivos e recobrimentos. Dessa forma, a indústria de espuma de poliuretano continuou a se desenvolver, primeiro com as combinações diisocianato-poliéster, posteriormente, com combinações de diisocianatos-poliéteres e de diisocianatos com novos tipos de dióis e polióis,

como os homopolímeros e copolímeros de butadieno com grupos hidroxila terminais (FRENCH, 1969; VERDOL et al.,1966; SCHNEIDER et al.,1981); copolímeros grafitizados contendo hidroxilas; policarbonatos hidroxiterminados; entre outros (WOODS, 1982).

Com todo esse enfoque na produção polióis poliéteres, também, desenvolveu-se, ao mesmo tempo, toda tecnologia de polímeros contendo grupos funcionais reativos (URANECK; HSIEH; BUCK, 1960; URANECK; HSIEH; SONNENFELD, 1969). Dentre os grupamentos reativos ao longo da cadeia, utilizavam-se, por exemplo, carboxilas, hidroxilas, sulfidrilas, aminas, epóxidos, isocianatos e olefinas (KENNEDY; IVAN; CHANG, 1981; ZELLINSKI; HSIEH; STROBEL, 1963).

Em contrapartida, o aparecimento do uso de poliuretanos, na área médica, deu-se por volta de 1959, quando Mandarinio e Salvatore implantaram uma espuma rígida de poliésteruretano, para fixação de osso *in situ*. Embora, estudos subsequentes mostraram que a espuma fornecia um suporte estrutural inadequado, com pouca promoção do crescimento ósseo, alta incidência de infecção, além do fato de se degradar *in vivo*.

Por essas e outras tentativas sem sucessos da utilização de PU em aplicações médicas, criou-se uma apreensão quanto o uso de PU na área médica, sendo superada somente na década de 70, especificamente, em 1972, quando se apresentou um PU segmentado com maior capacidade de resistência a degradação *in vivo* (COURY et al., 1984).

Em 1967, a AVCO Corporation introduziu no mercado uma série de elastômeros de copolímeros em bloco de poliéteruretano/poli(dialquilsiloxano, de modo que esses PU alcançaram sucesso em artefatos auxiliares de circulação e implantáveis, com um mínimo de falhas por fadiga. Assim, estes

materiais foram significantes e os primeiros exemplos de PU, especialmente, desenvolvidos para uso médico. O encorajamento pelo sucesso dos poliéteruretanos segmentados incentivou os pesquisadores levando ao desenvolvimento de novos biomateriais poliuretânicos. De uma maneira muito simplificada, para que um determinado material seja considerado biocompatível, ele tem que ser resistente à biodegradação, sem causar trombose (disposição de fibrinogênio e/ou plaquetas), quando em contato com a corrente sanguínea por longos períodos de tempo.

Por outro lado, existe outra classe de biomateriais que são importantes pela sua biodegradabilidade, ao contrário dos PU mencionado acima. Esses polímeros biodegradáveis se caracterizam por se decomporem em monômeros e outros compostos metabolizáveis, quando expostos a meios fisiológicos (GROOT et al., 1990). Nesse contexto, o uso de produtos de fontes renováveis recebe cada vez mais atenção, devido à preocupação com uma possível escassez de derivados de petróleo num futuro próximo.

Dessa maneira, produtos como polissacarídeos e óleos vegetais são pesquisados para uso na síntese de poliuretanos, em substituição aos polióis convencionais. Assim, trabalhos como de Donnelly et al. (1993) surgiram e abordaram a incorporação de polissacarídeos em PU, de modo que esses compostos hidroxilados podiam ser usados diretamente na síntese de PU. Entretanto, como são cristalinos, altamente polares, higroscópios e termicamente instáveis, deviam ser modificados antes de serem utilizados na síntese de PU. Também, Donnelly já enfatizava um futuro potencial nessa área, de modo que os avanços da biotecnologia poderiam permitir a produção de polissacarídeos mais adequados, o que seria impossível do ponto de vista químico (DONNELLY; STANFORD; STILL, 1993).

Assim, matérias-primas como amido e celulose apareceram para produzir, após tratamento adequado, o glicosídeo de etileno glicol, que pode ser usado como poliál na síntese de PU. Destaca-se o fato de polímeros preparados com elevados teores de glicosídeos serem capazes de absorver quantidades significativas de água, possibilitando a utilização destes PUs na área biológica.

Entre os óleos vegetais, o óleo de mamona, um triglicerídeo do ácido ricinoleico, ressurgiu como matéria-prima para fabricação de PU, visto sua ampla utilização na fabricação de tintas, vernizes, plastificantes, emulsificantes, cosméticos e sabões (SAUNDERS, 1962; SUTHAR; PARIKH; PATEL, 1991). Nos Estados Unidos o desenvolvimento dos polímeros PU, à base de óleo de mamona, teve início no preparo de uma resina para fins de proteção de superfícies, empregada por Henry Ford na fase inicial da produção automotiva. A empresa pioneira na síntese de PU utilizando óleo de mamona foi a J.T. Baker, com a linha de produtos designados de Polycin[®] (uma família de polióis poliésteres derivados do ácido ricinoleico com etileno glicol, propileno glicol, trimetilol e propano), e Vorite[®] (um conjunto de pré-polímeros à base de TDI, MDI e IPDI) (LIU; BUI, 1994).

No escopo brasileiro e no âmbito do Instituto de Química de São Carlos (IQSC-USP), foram feitas várias iniciativas de P&D avaliando materiais PU derivados de óleo de mamona, sendo que parte dessas iniciativas resultaram em produtos comerciais para a indústria de Telecomunicações, aplicadas em vedação e bloqueio de cabos telefônicos, assim como isolantes de bornes terminais em linhas transmissoras (CHIERICE et al., 1987). Outras finalidades com diferentes características químicas, empregando polióis poliésteres

derivados do ácido ricinoleico e diisocianatos (tolueno diisocianato - TDI e metafenileno di-isocianato - MDI), também foram pesquisadas.

Dessa forma, o termo poliuretano, sempre se associa à tecnologia de ponta, sugerindo sempre grandes potencialidades nas mais diversas áreas de Ciência e Engenharia de novos materiais. Os mais recentes desenvolvimentos incluem desde polióis modificados, como óleos vegetais, até a mais ampla variedade de polióis epóxi, acrílicos, alquídicos e com silicones modificados, principalmente na área de emulsões aquosas, polímeros PU modificados e fotossensíveis.

2.1. Uma abordagem recente quanto aos aspectos de P&D em tecnologia com ênfase na liberação controlada

Direcionando o levantamento de trabalhos para o que vem acontecendo no cenário relativo à liberação controlada de fertilizantes, observa-se a utilização de revestimentos poliméricos, a fim de gerar uma barreira à rápida liberação de nutrientes (ou de princípios ativos), controlando a penetração da água e, conseqüentemente, a velocidade de liberação. Atualmente, adota-se a utilização de poliuretanas como revestimento na forma de encapsulamento de partículas, criando um revestimento hidrofóbico com qualidades de liberação lenta.

Apesar do avanço nesta pesquisa, nos últimos anos, ainda se produzem materiais PU a partir de isocianatos, tendo-se modificado apenas as fontes de polióis. Por outro lado, a fim de proporcionar melhores qualidades ao produto final, podem-se adicionar alguns aditivos durante o processo de policondensação uretana, como, por exemplo, sulfato de bário, que confere força física e melhora na qualidade de cor do revestimento.

A quantidade de fontes de polióis estudadas é a mais diversificada possível, e devido à preocupação ambiental, destaca-se o uso de derivados vegetais. Um exemplo dessa aplicação são as reações a partir de um fluído combinado de um poliéter poliol, juntamente com um derivado de éster metílico de óleo de plantas (ou vegetais), que apresenta formulação eficaz para revestimentos de granulados de fertilizantes, além de fornecer um produto que não deixa nenhum resíduo tóxico no solo (WHITTINGTON, 2005)

Novos materiais com funcionalidade poliol e poliamina derivada a partir de óleos vegetais, também, são investigados como revestimento (COOGAN; DAMERY, 2003), podendo ser reticulados com agentes de ligação cruzada multifuncionais (visando à formação de materiais poliméricos). Esse tipo de material se torna útil para revestimentos, adesivos, espumas, fibras, selantes e elastômeros (SHI YANG; PETSCHKE, 2001).

De um modo geral, a composição dos fertilizantes para liberação controlada compreende um núcleo solúvel em água, que é revestido com uma camada polimérica, uma camada intermédia, e uma camada de enxofre (CHEN et al., 2011). E caso seja desejado, a camada de enxofre pode ser revestida com uma camada insolúvel (OGLE; SIMS, 2010). A utilização do enxofre como aditivo tem como objetivo auxiliar no fenômeno de formação do filme, bem como no processo de liberação.

Recentemente, uma nova linha de revestimentos vem despertando interesse pelos resultados eficientes na liberação controlada de fertilizantes, explorando o uso de parafinas e ceras, com enfoque de aplicação em fosfatados, como fosfato monoamônico (MAP), fosfato de diamônio (DAP), e superfosfato triplo granular (AL-ZAHRANI, 2000; PILGAONKAR et al., 2008).

3. OBJETIVO

Esse trabalho teve como objetivo estudar o comportamento de liberação da ureia, quando se emprega novos sistemas poliuretânicos a partir de duas matérias-primas renováveis – o óleo de mamona e o óleo de soja – permitindo verificar se o material é capaz de gerar um meio de retenção para a ureia, interferindo significativamente na taxa de dissolução, e qual a influência do triglicerídeo de partida neste comportamento.

Também, o presente trabalho teve como finalidade propor uma nova abordagem de análise instrumental para ensaios de dissolução controlada de espécies revestidas ou encapsuladas. Propôs-se, portanto, um sistema dimensionado para adequar e padronizar procedimentos envolvendo liberação controlada, com enfoque num projeto mecânico que obtenha o máximo de controle de parâmetros físicos e geométricos nos ensaios.

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1. Preparação dos materiais

A preparação do polímero de revestimento envolveu a utilização de dois sistemas de resinas poliuretânicas baseada em óleos vegetais modificados (óleo de mamona e óleo de soja) sendo ambas preparadas com MDI comercial (Desmodur[®] - Bayer), misturadas ao respectivo poliól (de óleo mamona e de óleo de soja) na proporção 60:40 (massa de óleo/massa de MDI) para serem adicionadas. As quantidades foram calculadas a partir da massa de ureia. Num procedimento típico, recobrimentos de 2,5% (25 g de resina por kg de ureia) foram preparados pela dispersão da resina recém-preparada nos grânulos de ureia (Ureia Fertilizante - Petrobrás), de diâmetro típico de 3 mm. Considerando este procedimento, foram preparados revestimentos de 2 a 10% para ambos os sistemas estudados. O processo de revestimento foi desenvolvido em um prato rotativo metálico de rotação 30 rpm, com proteção lateral de 20 cm e capacidade de 1Kg de amostra, com fluxo de ar aquecido entre 130-140°C. As resinas foram padronizadas utilizando-se o teste indireto de viscosidade por fluidez em cone (viscosímetro Copo-Ford (Gehaka)), adotando-se tempos de fluidez de 40 a 60 segundos. A qualidade dos recobrimentos foi primeiramente aferida pela deposição em lâminas de vidro, escolhendo-se as condições visualmente mais homogêneas.

O procedimento envolve apenas uma etapa para cada porcentagem de polímero, adicionando o polímero de aplicação com o auxílio de uma seringa farmacêutica sem agulha. Após a homogeneização retiraram-se as amostras de cada valor de porcentagem, repetindo-se o procedimento para a capa posterior (2,5 a 7,5% para a resina baseada em óleo de soja e 2,5 a 9,5% para

a resina em óleo de mamona), obtendo como resultado os materiais mostrados na Figura 13.

Tanto o óleo de soja como o óleo de mamona devem ser caracterizados em termos de pureza (grau técnico) e os aditivos, enxofre ventilado (de uso agrícola) e BaSO_4 (Sigma-Aldrich[®]), foram adicionados ao poliól de soja nas proporções de 2,5 a 3,0% e estabilizados como suspensão.

Figura 13. Ureia revestida e suas respectivas porcentagens em massa de PU.

Fonte: Autoria própria.

Deve-se esclarecer que, nas estruturas poliméricas empregadas, é possível estabelecer estruturas modificadas com agentes de entrecruzamento, sendo o próprio óleo de mamona uma espécie de triol que favorece reticulação.

A Figura 14, evidencia mais detalhes estruturais e de morfologia dos sistemas empregando matéria-prima vegetal, especialmente aquelas ligadas às modificações do óleo de soja, cuja epoxidação foi feita com ácido peracético (ácido acético em mistura com peridrol) na condição de atmosfera controlada a 120°C, com fluxo de nitrogênio. Em seguida, a formação dos sítios OH ativos para reações uretanas faz-se por meio da adição de metanol em excesso estequiométrico, com recuperação do solvente por destilação. Nas condições empregadas, consegue-se um teor médio de 5,5 a 6,0% de grupos oxidados no óleo de soja, resultando em um material final com índice de hidroxila próximo do óleo de mamona (300 mg de KOH por grama).

Figura 14. Esquema de transformação química de matéria-prima vegetal para a formação de estruturas modificadas para síntese de polímeros empregados em revestimento de nutrientes.

Fonte: Autoria de Wagner Luiz Polito.

4.2. Caracterização

A termogravimetria (TG), uma das técnicas termo analíticas, foi utilizada para caracterizar os polímeros sintetizados e seus materiais precursores. As curvas termogravimétricas foram obtidas na faixa de 30 a 800°C, em uma razão de aquecimento de 10°C.min⁻¹ sob atmosfera de nitrogênio e ar, com vazão de 40 e 60 mL.min⁻¹, respectivamente, e massa de 8,0 mg em cadinho de platina, sendo executadas em equipamento TGA-Q500 (TA Instruments, USA).

Também, fez-se análise elementar dos grânulos revestidos e puro para determinar o valor de nitrogênio total presente nos materiais, visto que materiais com foco em aplicação na agricultura devem possuir quantidades de N superiores a 38%, quando revestidos. Para essa determinação utilizou-se o Analisador Elementar CHNS/O 2400 Séries II (PerkinElmer do Brasil Ltda).

Visando obter resultados qualitativos dos grupamentos presentes nos materiais precursores para formação do PU, assim como verificar a formação do polímero, analisou-se as amostra dos materiais, na forma de pastilhas de KBr, em um espectrofotômetro FTIR Nicolet, na faixa de frequência de 4000 a 400 cm⁻¹ com resolução de 4 cm⁻¹.

Por fim, visando caracterizar a morfologia da ureia e dos recobrimentos com polímero, foram feitas análises por meio de digitalização de microscopia eletrônica de varredura (MEV), utilizando o microscópio JEOL, modelo JSM 6510, equipado com um sistema de análise de energia dispersiva de raios X (EDX). Esse sistema acoplado consiste em um espectrômetro de EDX (NSS Thermo Scientific). As amostras foram dispersas sobre uma fita de carbono

colada na superfície de um disco metálico (*stub*), revestido com ouro numa câmara de ionização (BALTEC Med. 020) e analisadas.

É importante ressaltar que a espectrometria por dispersão de raios X trabalha com o princípio de que a energia de um fóton pode ser relacionada com a frequência de ondas eletromagnéticas, dessa forma, a medida da energia de um fóton pode identificar um elemento considerado. Sendo assim, o EDX permite uma análise rápida dos elementos que compõem um determinado material. O espectro de EDX é construído ao lançar em gráfico valores de intensidade de raios X em função de energia, sendo os picos correspondentes aos diferentes elementos presentes na amostra. A vantagem da espectroscopia de dispersão é a rapidez para construir espectros completos dos elementos da amostra, facilitando a análise qualitativa.

4.3. Ensaios de liberação em água

Os ensaios de liberação da ureia foram desenvolvidos em água visando avaliar a taxa de liberação em função do tempo, à temperatura ambiente. A abordagem de liberação controlada em água é o primeiro passo visando avaliações do sistema de revestimento. As condições experimentais seguiram, inicialmente, a metodologia descrita por Bortoletto-Santos e Ribeiro, 2014, segundo a qual béqueres contendo massas conhecidas dos materiais revestidos são imersos em um recipiente com água e agitação branda, a fim de garantir que o teor de ureia medida no meio líquido seja homogêneo e corresponda à difusão do composto analisado para o meio e não a liberação devido à ação mecânica do agitador. O experimento é mostrado na Figura 15.

Figura 15. Sistema de liberação de ureia em meio aquoso utilizando um béquer como meio protetor dos materiais estudados.

Fonte: Autoria própria.

Os recipientes foram vedados com filme plástico para minimizar as perdas por evaporação, e alíquotas de 500 uL foram recolhidas em diferentes tempos. A determinação da concentração de ureia liberada foi analisada por meio de Espectrometria UV-Vis (equipamento Shimadzu-1601PC), utilizando a metodologia de With, 1961. A metodologia consiste na preparação do reagente de Ehrlich (5,0 g de 4-4' dimetilbenzaldeído + 20 mL de ácido clorídrico PA, completando o volume para 100 mL – reagentes Sigma-Aldrich®) e na solução de 10% ácido tricloroacético (Sigma-Aldrich®). A amostra (500 uL) é misturada com 2,5 mL da solução 10% de ácido tricloroacético e 500 uL do reagente de Ehrlich, sendo a absorbância medida na faixa de 400-500 nm (WITH; PETERSEN; PETERSEN, 1961).

Para efeitos de comparação ensaios com materiais puros (sem revestimento) também foram efetuados, como uma experiência de controle. Deve-se ressaltar que os ensaios e suas medições foram simultâneos e sob as mesmas condições laboratoriais, de modo a garantir equiparidade.

Para investigar a melhor forma de testar os materiais com relação à liberação de ureia, foram feitos novos ensaios, os quais se diferem do proposto anteriormente. Neste caso, empregou-se uma nova instrumentação elaborada

para apresentar maior controle dos parâmetros envolvidos em testes de dissolução de nutrientes e/ou princípios ativos.

4.4. Descrição da instrumentação proposta para ensaio de liberação

Atualmente, existe na literatura uma diversidade de sistemas focalizando ensaios para liberação de espécies revestidas, bem como a falta de uma abordagem instrumental analítica que envolva procedimentos analíticos com máximo de controle em parâmetros físicos e geométricos, destacando-se, principalmente, a temperatura e agitação, por exemplo. O tema merece uma abordagem exclusiva, sem comparações entre fármacos e fertilizantes. Nesse contexto, foram propostos acessórios visando avaliar a liberação de nutrientes com e sem revestimento polimérico, principalmente, com o objetivo de controlar os conteúdos de íons amônio liberados a partir da ureia.

Esses procedimentos podem ser úteis em controle de qualidade industrial, que se insere no domínio de práticas e procedimentos operacionais padronizados para investigar, não só para o uso de fertilizantes revestidos com polímeros (sempre tendo como objetivo a liberação lenta e de forma contínua dos fertilizantes), mas, também, a ureia revestida com polímeros naturais como suprimento de nitrogênio não proteico para bovinos enriquecido com enxofre e outros aditivos como inibidores de metanogênese.

Assim, propôs-se uma nova abordagem de análise instrumental possível e viável para ensaios de dissolução controlada de espécies revestidas ou encapsuladas, cujo desenho esquematizado e o equipamento experimental desenvolvido são mostrados nas Figuras 16 e 17. Nesse arranjo, o principal dispositivo consiste de uma célula de medida com volume de,

aproximadamente, 1,5 litros, onde se insere o meio de interesse visando à dissolução controlada dos materiais revestidos. No topo da célula, encontra-se uma tampa com abertura para a inserção de eletrodos visando medições de potencial (em mV) ou de condutividade (em mili -Siemens ou micro-Siemens), de acordo com o fertilizante estudado.

Figura 16. Esquema da célula idealizada para medições de ensaios de liberação.

Fonte: Autoria própria.

Figura 17. Fotografia do equipamento empregado para ensaios de liberação com controle em parâmetros físicos e geométricos.

Fonte: Autoria própria.

Também, paralelamente à área para liberação dos nutrientes, tem-se uma segunda área, onde ocorre a circulação de água para manter a temperatura do sistema constante, como apresentado na Figura 18. Esse sistema de controle térmico, associado a um banho termostático, permite desenvolver ensaios em qualquer temperatura, bem como manter constante o fluxo de aquecimento. A Figura 19 mostra o sistema completo elaborado para ensaios de liberação com máximo de controle nos parâmetros externos.

Figura 18. Vista da área para ensaio de liberação e do fluxo de temperatura.

Fonte: Autoria própria.

Figura 19. Fotografia mostrando sistema completo empregado nos ensaios de liberação da ureia – (1) banho termostático; (2) controle operacional (com potencial e corrente mantida constante no Motor DC dos agitadores); (3) célula de medida; (4) motor DC do agitador.

Fonte: Autoria própria.

É importante ressaltar que o sistema de agitação permite ensaios com altíssimo controle na velocidade de agitação. Esse sistema consiste de uma fonte DC de 24 volts, que permite rodar até cinco agitadores simultaneamente, mantendo-se a agitação constante em todos. O motor DC é acoplado a um sistema mecânico de redução, possibilitando torque constante nos impelidores. Cada agitador apresenta em sua haste três impelidores que, ao serem acionados, direcionam para cima as espécies oriundas da dissolução, possibilitando a homogeneização efetiva do analito desde a base até o topo, na solução. A taxa de agitação aplicada nos ensaios de liberação foram de 20 rpm, já que o intuito é garantir que o teor do analito medido no meio líquido seja

homogêneo e corresponda à difusão convectiva do composto analisado para o meio e não a liberação devido à ação mecânica do agitador.

A partir desse equipamento, fizeram-se testes de liberação com materiais sem revestimento, a fim de verificar a linearidade da instrumentação desenvolvida. Para isso, utilizou a própria ureia para obter a curva de padronização da célula de medida.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Inicialmente, foram feitas análises instrumentais envolvendo os materiais precursores para a reação de polimerização, visando caracterizar a presença dos principais sítios ativos envolvidos. Essa caracterização, também, permitiu avaliar a formação da ligação uretana, executada com o auxílio das técnicas de espectrometria de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), apresentada nas Figuras 20 e 21, juntamente da Tabela 1 (STALEY, 1979).

A partir da Figura 20 e da Tabela 1, pode-se notar que o óleo de soja puro não possui grupamentos hidroxilas em sua cadeia, visto a ausência da banda característica desse grupamento na faixa de 3400 cm^{-1} . Assim, torna-se necessária a modificação química do óleo de soja para introdução desse sítio reacional. Essa introdução se deu a partir de uma reação de epoxidação, seguida de uma reação de metilação do óleo, como descrito no item 4.1. A presença desse sítio ativo pode ser observada pelo surgimento de uma banda em torno de 3400 cm^{-1} , no FTIR do óleo modificado, característica de estiramento de ligação de hidrogênio.

É importante ressaltar que, essa modificação não é necessária para o óleo de mamona, visto que a mamona possui, naturalmente, sítios OH em sua cadeia, como mostra a Figura 20 no item 1.3 da introdução.

Figura 20. FTIR do óleo de soja após modificação química. **Figura 21.** FTIR dos reagentes usados para formação da poliuretana.

Tabela 1. Principais bandas de FTIR para poliuretanas.

Número de Onda (cm ⁻¹)	Grupo Funcional	Modo Vibracional
3400	-O-H	Estiramento
3319	-N-H Amínico	Estiramento
2929	-C-H olefínico	Estiramento Assimétrico
2857	-C-H (olefínico)	Estiramento Simétrico
2274	-N=C=O isocianato	Estiramento assimétrico
1713	-C=O carbonila	Estiramento assimétrico
1618	-C-C (Aromático)	Estiramento Simétrico
1598	-C-C (Aromático)	Estiramento Simétrico
1535	-C-N + N-H (Isocianato)	Deformação angular “wagging”
1223	-C-O-C (Éster)	Estiramento Assimétrico
1065	-C-O-C (Éster)	Estiramento Simétrico

Fonte: STALEY, D. Analytical chemistry of the poliurethane highpolymers. New York: Krieger Publishing Company, 1979. 345 p.

A Figura 21 apresenta os espectros FTIR dos reagentes utilizados para a formação do polímero, destacando como fonte de poliól o óleo de mamona e de grupos isocianatos o MDI.

Também, de acordo com a Figura 21, destacam-se duas regiões no espectro que estão ligadas à formação da ligação uretana. A primeira região é na faixa de 2250 cm⁻¹, onde se observa no MDI uma banca característica de grupamento NCO, e a segunda região referente à banda larga associada à ligação OH. Essas bandas estão intimamente ligadas aos sítios reacionais de formação do polímero, e a partir do espectro do filme, pode-se observar a formação da ligação uretana. Isso devido à ausência de ambas as bandas citadas acima no polímero, ou seja, ao reagir os grupamentos NCOs

(proveniente do MDI) com os grupos OHs do óleo, ocorreu a formação da ligação uretana e, conseqüentemente, o desaparecimento dessas bandas. Formou-se, assim, a ligação N-H, representada no espectro da Figura 21 pela banda em 3319 cm^{-1} , característica de estiramento da ligação N-H amínico.

A fim de determinar o comportamento de degradação do revestimento, além de avaliar a sua estabilidade térmica, e dos respectivos óleos vegetais, os materiais foram submetidos à termogravimetria. As curvas TG resultantes podem ser vistas nas Figuras 22 e 23.

Figura 22. Curva termogravimétrica (TG) e sua derivada (DTG) para os óleos de (a) mamona e (b) soja.

A partir das curvas TG e DTG dos óleos, nota-se que ambos os óleos apresentam três processos de perda de massa, sendo o primeiro processo responsável pela maior perda de massa, aproximadamente 50%. Essa primeira perda está associada à oxidação dos grupamentos hidroxila presentes na estrutura do óleo, sendo a estabilidade térmica desse processo dependente do tipo de óleo empregado.

Nota-se, também, que o processo de oxidação da hidroxila do óleo de mamona apresenta maior estabilidade térmica frente à oxidação do óleo de soja, visto que o óleo de mamona possui sua estrutura molecular “enovelada” com os grupos OH voltados para o interior, de modo a protegê-los e deslocar a faixa de temperatura de oxidação para maiores valores (MEERA et al., 2014). Não ocorre esse fenômeno para o óleo de soja, permanecendo seus sítios hidroxila expostos para fora da estrutura.

Após a síntese de formação do PU empregado nos grânulos de ureia, estudou-se o comportamento de perda de massa de cada polímero, utilizando a termogravimetria, cujos resultados são apresentados na Figura 23.

Nota-se que o filme de PU de mamona (Figura 23a) apresenta três processos principais de perda de massa, sendo o primeiro entre 250°C a 300°C, relacionado à degradação do poliuretano em isocianato e álcool, observada pela curva derivada da perda de massa. Em seguida, em 454°C ocorre a formação de amina primária, CO_2 e olefina, sendo também este processo responsável por cerca de 40% da perda de massa. Por fim, segue-se a formação de amina secundária e CO_2 , representando o último processo de perda, cujas reações são apresentadas na Figura 24.

Figura 23. Curva termogravimétrica (TG) e sua derivada (DTG) para as poliuretanas de (a) mamona e (b) soja.

Os mesmos processos podem ser atribuídos ao polímero proveniente de óleo de soja, embora tais processos ocorram em faixas de temperaturas menores. Essa menor estabilidade térmica, comparada a PU de mamona, está relacionada à característica herdada pela estrutura da soja que mantém suas hidroxilas para fora da cadeia, facilitando o processo de oxidação, e, conseqüentemente, deslocando a oxidação para temperaturas inferiores às vistas para o PU de mamona.

É importante notar para o PU de soja, a partir da DTG, a presença de um evento térmico no intervalo entre 192°C a 212°C, que está associado à perda de óleo residual, provavelmente. O óleo de soja apresenta um conjunto de ácidos graxos saturados, como mencionado na introdução, que não sofrem modificação em sua estrutura, bem como não participam da reação de

policondensação, permanecendo, assim, na estrutura do polímero como ácido graxo não reagido.

Figura 24. Processos envolvendo perda de massa do PU – (a) dissociação do poliuretano em isocianato e álcool; (b) formação de amina primária, gás carbônico e olefina; e (c) formação de amina secundária e gás carbônico.

Com a formação e caracterização do polímero, deu-se início ao revestimento dos grânulos de ureia, seguindo a proporção (em massa) da camada polimérica descrita na parte experimental no item 4.1.

Com o intuito de inferir sobre a morfologia do polímero empregado e a dispersão de seus aditivos (no caso da PU de soja), foram feitas imagens de microscopia eletrônica de varredura (JSM-6510 – JEOL) da ureia pura e dos revestimentos individuais, usando PU de soja e mamona. As imagens de MEV para a ureia pura e dos filmes de PU são apresentados nas Figuras 25 a 27, respectivamente.

Figura 25. Imagens de microscopia eletrônica de varredura da ureia pura.

Figura 26. Imagens de MEV do filme PU de soja com aditivos.

Figura 27. Imagens de MEV do filme PU de mamona.

A partir das imagens de MEV, nota-se que a ureia apresenta uma superfície rugosa (Figura 25), bem como a boa homogeneidade dos filmes, a partir da Figura 26, o que indica uma provável boa dispersão dos aditivos. Essa homogeneização dos aditivos presentes na estrutura é uma característica desejada para o material.

Também, a partir da Figura 27, não se tem uso de aditivos no PU de mamona, visto que, para esse material não necessita do aditivo inorgânico, uma vez que o próprio óleo de mamona apresenta a função de anti escorrimento, auxiliando na formação do polímero (ligante).

As Figuras 28 e 29 apresentam os gráficos de EDX dos PU de soja e de mamona e, a partir desses gráficos, nota-se a presença dos aditivos no polímero de soja, o que não ocorre com o PU de mamona.

Figura 28. EDX do PU de soja.

Figura 29. EDX do PU de mamona.

Nesse raciocínio e, visando compreender o perfil do revestimento entre a ureia e a PU, foram feitas imagens de MEV adicionais. Para isso imergiram-se os grânulos revestidos em N_2 líquido, promovendo, em seguida, uma ruptura axial, permitindo obter uma secção contendo polímero + ureia.

As imagens de MEV para ambos os materiais (PU de soja e de mamona) são apresentadas nas Figuras 30 e 31.

Figura 30. MEV da secção contendo a interface entre a ureia e PU de soja.

Figura 31. MEV da secção contendo a interface entre a ureia e PU de mamona.

A partir da Figura 30, nota-se a formação de um filme coeso, de espessura de, aproximadamente, 50 μm , cuja fratura indica a região de interface entre o filme e o grânulo de ureia. Nesse caso, não se considera que essa fratura esteja presente no material recoberto, mas que seja originária do processo de preparação de amostras, pois ao inserir os grânulos revestidos em nitrogênio líquido, ocorre a retração dos materiais. Como essa retração apresenta comportamento distinto para a ureia e o polímero, ocorre o rompimento da linha adesiva do '*coating*'. Porém, comparando-se com a Figura 31, onde é visto o recobrimento a partir do óleo de mamona, nota-se a melhor qualidade da interface. Isso reflete a melhor interação, e consequentemente, melhor acomodação entre a ureia e o PU de mamona, permitindo obter recobrimentos com melhor adesão e flexibilidade.

Após a caracterização morfológica dos recobrimentos, avaliou-se a porcentagem experimental e teórica dos materiais, de modo a verificar se as porcentagens apresentam uma variação significativa. Para isso, trituraram-se,

aproximadamente, 0,5 grama de cada material, em triplicata, solubilizando todo o conteúdo de ureia presente em água destilada. A solubilização da ureia foi feita com o auxílio de um agitador com ultrassom por 20 minutos, seguida de filtração para obter o '*coating*'. Por fim, os polímeros foram secos em estufa a 30°C por 48 horas e pesados, para obter a massa de polímero, como apresentado na Tabela 2.

Tabela 2. Porcentagem experimental e calculada dos revestimentos.

Material / % teórica	Média experimental (%)
Soja 2,5%	2,5 ± 0,1
Soja 4,5%	4,6 ± 0,1
Soja 7,5%	7,5 ± 0,3
Mamona 2,5%	2,6 ± 0,2
Mamona 4%	4,0 ± 0,2
Mamona 5%	5,0 ± 0,1
Mamona 7%	6,9 ± 0,2
Mamona 8,5%	8,5 ± 0,2
Mamona 9,5%	9,6 ± 0,4

Ainda, avaliando os grânulos, determinou-se a quantidade total de N presente, visto que materiais com foco em aplicação na agricultura devem possuir quantidades de N superiores a 38%, quando revestidos. Isso porque ao revestir a ureia, para uma determinada massa, tem-se o acréscimo da quantidade de polímero e, consequentemente, redução de ureia. No entanto, o polímero empregado como '*coating*' para o nutriente nitrogenado, apresenta nitrogênio em sua estrutura, assim, para determinação de N total do polímero + ureia, utilizou-se a técnica de análise elementar. Os resultados de N total, a partir da análise elementar, são mostrados na Tabela 3.

Tabela 3. Análise elementar dos grânulos revestidos para determinação de N total.

Material	Nitrogênio Total (%)
Ureia Pura	43,21
Soja 2,5%	41,82
Soja 4,5%	40,20
Soja 7,5%	39,59
Mamona 2,5%	42,22
Mamona 4%	41,96
Mamona 5%	40,85
Mamona 7%	40,73
Mamona 8,5%	40,62
Mamona 9,5%	39,46

Ao confirmar a porcentagem total de N nos fertilizantes revestidos, iniciaram-se os ensaios de liberação em água, utilizando a metodologia descrita nos itens 4.3 e 4.4.

Visando avaliar a instrumentação proposta para padronização dos ensaios, foram feitos testes de liberação de ureia sem revestimento, a fim de avaliar a linearidade da célula de medida, sendo o resultado médio apresentado na Figura 32. A partir desse ensaio, nota-se que o equipamento, juntamente com o controle dos parâmetros já citados, mostrou melhores condições de linearidade, permitindo desenvolver ensaios de liberação para materiais revestidos.

Na literatura se encontram poucos trabalhos que abordam os ensaios de liberação, dessa forma, foram feitos ensaios de liberação de materiais com alta taxa de revestimento, para efeitos de comparação com a instrumentação proposta.

A partir dos ensaios de liberação, apresentados na Figura 33, pode-se notar a existência de uma condição limite para os ensaios propostos na literatura. Essa condição limite em ensaios de liberação de nutrientes surge a partir do efeito de concentração do analito, isto é, ao retirar alíquotas para determinar a quantidade de ureia liberada, por exemplo, em sistemas com baixo volume de solução (geralmente empregados na literatura), tem-se, conseqüentemente, a concentração do analito, resultando em valores crescentes de dissolução.

Esses resultados sem cuidado acabam por levar a conclusões errôneas sobre a taxa e o comportamento de liberação do material estudado, bem como a falta de controle em temperaturas constantes que, também, levam a alterações significativas na concentração obtida, como no caso da ureia que apresenta variação significativa na solubilidade para baixas alterações na temperatura do sistema.

Figura 32. Curva de calibração da célula de medida.

Figura 33. Comparação entre as curvas de ensaios de liberação controlada utilizando a nova instrumentação proposta e sistema de liberação comumente citados em publicados (metodologia descrita no item 4.4).

Assim, fica evidente a necessidade de avaliar os sistemas empregados nos ensaios de dissolução de nutrientes. Embora materiais que apresentam propriedades de liberação mais rápidas, ou seja, com baixa retenção, sofrem menor interferência da concentração de analito por remoção de alíquotas, visto na Figura 33 que os materiais, nos dois sistemas estudados para liberação, apresentaram resultados similares. O que não ocorre para tempos de liberação maiores, superiores há 300 horas (aproximadamente, 12,5 dias), não se esquecendo de que a falta de um controle térmico, bem como de controle de agitação, leva a processos de liberação induzidos por agentes externos, não correspondendo à difusão do composto analisado para o meio.

Tomando as devidas considerações quanto às condições do ensaio de liberação, foram feitas as liberações dos materiais revestidos e da ureia pura. Os resultados são mostrados na Figura 34.

Os resultados mostram que a variação no teor de revestimento tem correlação direta com o perfil de liberação. Deve-se, também, notar que, para todos os materiais, a quantidade de ureia liberada foi acima de 80% do valor total revestido, e o comportamento somente estabilizou acima de 200 horas em todos os casos, caracterizando um comportamento de liberação controlada.

Comparando-se os resultados, observa-se que o perfil de liberação para revestimentos contendo 5% se estendeu acima de 40 dias. Além de que materiais à base de mamona (4%) possuem mesma característica de liberação quando comparados aos materiais com revestimento de 7,5% (PU de soja), evidenciando que revestimentos PU à base de mamona apresentam melhores condições de retenção/liberação de macronutrientes.

Essas comparações, entre as curvas e o comportamento de liberação, podem ser interpretadas a partir de uma modelagem, seguindo a metodologia de Peppas, bem como obter os parâmetros cinéticos do processo de liberação. Dessa forma, cada material gerou uma curva, cujos índices estão associados ao processo difusional e à constante de difusão, assim, foram calculados os parâmetros cinéticos, usando a Equação 1, onde t é o tempo, k a constante de difusão que depende do tipo de material e o meio de permeação, n o expoente difusional que concede informações sobre o tipo de mecanismo de transporte para um dado soluto, e M_t e M_∞ as massas da ureia liberada em um tempo " t " e no estado de equilíbrio, respectivamente.

Figura 34. Ensaios de liberação de ureia em água.

Essa relação deve ser aplicada até a liberação atingir, aproximadamente, 60%, já que nessas condições, o comportamento de liberação do material é uma linha reta ascendente ao longo do tempo.

Após esse período, como a liberação tende ao equilíbrio, isto é, praticamente não sofre variação significativa ao longo do tempo, a inclinação da linha reta é praticamente nula. Assim, para obter os valores de n e k , serão feitos gráficos de $\ln M_t/M_\infty$ vs $\ln t_{\text{tempo}}$ para cada ensaio de liberação, sendo o coeficiente n e k obtidos a partir do coeficiente angular e do coeficiente linear da reta, respectivamente.

Equação 1. Equação empregada para modulação de Peppas.

$$\frac{M_t}{M_\infty} = k(t - t_0)^n$$

O parâmetro n (processo difusional) pode apresentar valores que, geralmente, oscilam de zero a 1, e valores iguais a 0,5 correspondem a uma liberação caracteristicamente difusional, enquanto para valores de n igual a 1, tem-se processos cinéticos de ordem zero. Também, deve-se ressaltar que processos cujo valor de n é superior a 1, significam que a liberação é altamente retida pela barreira polimérica, de modo que o a dissolução total do nutriente para o meio ocorra em um tempo infinito.

Assim, os resultados obtidos pelo equacionamento proposto por Peppas e Ritger, 1987, são apresentados na Tabela 4, destacando, também, o tempo inicial de liberação, ou seja, o tempo de retenção do material - t_0 (RITGER; PEPPAS, 1987).

Tabela 4. Cálculo dos parâmetros cinéticos seguindo a modulação de Peppas.

Material	k. $10^{-3} (h^{-1})$	n	t₀ (h)	t₀ (dias)
Ureia Pura	437,8	0,38 ± 0,04	0	0
Soja 2,5%	63,1	0,51 ± 0,02	2	0,08
Soja 4,5%	36,0	0,49 ± 0,02	4	0,16
Soja 7,5%	7,1	0,72 ± 0,04	24	1,00
Mamona 2,5%	46,1	0,50 ± 0,02	2	0,08
Mamona 4%	8,3	0,70 ± 0,03	30	1,25
Mamona 5%	5,6	0,73 ± 0,04	58	2,42
Mamona 7%	0,11	1,24 ± 0,04	291	12,12
Mamona 8,5%	0,11	1,57 ± 0,05	291	12,12
Mamona 9,5%	0,16	1,16 ± 0,03	291	12,12

A partir da Tabela 4, nota-se a equiparidade das condições de revestimento empregando o PU soja 7,5% e PU mamona 4%, visto que tanto o processo difusional quanto o tempo de retenção são significativamente próximos. Essa característica revela que se pode obter o mesmo processo de proteção utilizando menores quantidades de polímero, bem como a superioridade da barreira difusional dos polímeros formados a partir de polióis de mamona.

Outro aspecto importante a se observar na Tabela 4 é quanto à diferença dos valores de n para a ureia pura e para os grânulos revestidos, uma vez que o polímero exerce, satisfatoriamente, a função de barreira física à dissolução da ureia para o meio. Também, deve-se notar a partir da Tabela 4 e da Figura 34, que o revestimento sobre as superfícies de grânulos apresentam uma faixa ótima de funcionalidade, isso é observado para materiais com

revestimentos mais espessos, de modo que o aumento da capa polimérica pouco interfere no ganho de retenção.

6. CONCLUSÃO

Nesse trabalho estudou-se o comportamento de liberação da ureia quando revestida com poliuretanas a partir de duas matérias-primas renováveis (óleo de mamona e soja). A partir da caracterização dos grânulos, pode-se observar que os revestimentos provenientes da mamona se aderiram melhor que os de soja. Essa característica pode ser notada nos ensaios de liberação, onde o triglicerídeo de partida teve influência direta no comportamento da liberação, bem como na taxa de dissolução. Os materiais de mamona com menores teores de polímero (4%) apresentaram comportamento similar de liberação dos materiais de soja com maiores teores (7,5%), evidenciando que revestimentos PU à base de mamona apresentam melhores condições de retenção/liberação de macronutrientes.

Os resultados de liberação em água mostram que a PU é funcional como barreira física à rápida dissolução do nutriente, estendendo liberações superiores há 40 dias, como caso das PU mamona 7%, 8,5% e 9,5%. Também, notou-se que a variação no teor de polímero tem correlação direta com o perfil de liberação, existindo uma faixa ótima de porcentagem empregada, visto que materiais contendo revestimentos superiores a 7% (mamona) apresentam resultados similares de liberação.

Por fim, a nova abordagem de análise instrumental proposta para ensaios de dissolução controlada de espécies revestidas apresentou excelente padronização dos ensaios, de modo a conferir máximo controle nos parâmetros físicos e geométricos nos ensaios. Essa nova proposta, também, permitiu evitar

interferentes nos resultados de liberação, como a variação de temperatura e da concentração da espécie estudada por remoção de alíquotas, por exemplo.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AL-ZAHRANI, S. M. Controlled-release of fertilizers: modelling and simulation. **International Journal of Engineering Science**, v. 37, p. 1299-1307, 1999.

AL-ZAHRANI, S. M. Utilization of polyethylene and paraffin waxes as controlled delivery systems for different fertilizers. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 39, p. 367-371, 2000.

BAYER, O.; MÜLLER, E.; PETERSON, S.; PIEPENBRINK, H. F.; WINDEMUTH, E. New types of high elastic substances, vulkolans. **Rubber Chemistry and Technology**, v. 23, p. 812-835, 1950.

BORGES, E. A.; LOSS, A.; DA SILVA, E. E.; SOUZA, S. R.; FERNANDES, M. S. Cinética de absorção de amônio e efluxo de prótons em variedades de milho. **Semina: Ciências Agrárias**, v. 30, n. 3, p. 513-526, 2009.

BORTOLETTO-SANTOS, R.; RIBEIRO, C. Estudo da liberação controlada do herbicida ametrina em compósitos à base de PVA – carvão ativado. **Química Nova**, v. 37, n. 7, p. 1118-1121, 2014.

BREMNER, J. M. Recent research on problems in the use of urea as a nitrogen fertilizer. **Fertilizer Research**, v. 42, p. 321-329, 1995.

BRÖCKEL, U; HAHN, C. Product design of solid fertilizers. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 82, p. 1453-1457, 2004.

CANTARELLA, H.; RAIJ, B. van. Adubação nitrogenada no Estado de São Paulo. In: SIMPÓSIO SOBRE ADUBAÇÃO NITROGENADA NO BRASIL, 1985. **Anais...** Ilhéus: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 1986. p. 47-79.

CASTRO, Ana Cecília Ribeiro de. **Deficiência de macronutrientes em helicônia 'Golden Torch'**. 2007. 102 f. Tese (Doutorado em Fisiologia Vegetal) - Programa de Pós-Graduação em Botânica, Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife, 2007.

CHADWICK, D. H.; CLEVELAND, T. H. Organic isocyanates. In: *ENCYCLOPEDIA of chemical technology*. New York: Wiley Interscience, 1983. v. 13, p. 89-818.

CHEN, H.; WAN, L.; FAN, L.; XU, H.; CAO, H. **Water soluble alkyd resin-sulfur coated controlled release fertilizer and preparation thereof**. US n. 2011/0072871 A1, 31 mar. 2011.

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

CHIERICE, G. O.; POLITO, W. L.; MIELI, A. C.; CLARO NETO, S.; JOANNE, E.; MIQUELINO, F. L. C. **Processo de síntese de pré-polímeros de polióis necessários para a preparação de formulações poliuretanas adequadas ao bloqueio de pressurização de cabos telefônicos**. BR n.PI 8.703.786, 9 jul. 1987.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO (CONAB). Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Brasília, 2015. Disponível em: <http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/14_11_13_09_19_35_boletim_graos_novembro_2014.pdf>. Acesso em: 02 jan. 2015.

COOGAN, R. G.; DAMERY, S. **Aqueous resin dispersions**. US n. 6.548.588 B1, 15 abr. 2003.

COURY, A J.; COBIAN, K. E.; CAHALAN, P. T.; JEUNE, A. H. Biomedical Uses of Polyurethanes. **Advances in Urethane Science and Technology**, v. 9, p. 130-168, 1984.

- DEON, Magnus Dall'Igna. **Crescimento e nutrição mineral da soja submetida a excesso de P, S, K, Ca e Mg em solução nutritiva**. 2007. 72 f. Dissertação (Mestrado) - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2007.
- DOLLHAUSEN, M.; WARRACH, W. Polyurethane adhesives technology. An overview of manufacturing, properties and applications. **Adhesive Age**, v. 25, n. 6, p. 28-32, 1982.
- DOMBROW, B. A. **Polyurethanes**. New York: Reinhold, 1965. 176 p.
- DONNELLY, M. J.; STANFORD, J. L.; STILL, R. H. Polyurethanes from renewable resources - I: properties of polymer derived from glucose and xylose based polyols. **Polymer International**, v. 32, p.197-203, 1993.
- DU, C. W.; ZHOU, J. M. Preparation of controlled-release fertilizer and progress made in this respect. **Soils**, v. 3, p. 127-133, 2002.
- ESTIU, G.; MERZ, K. M. Competitive hydrolytic and elimination mechanisms in the urease catalyzed decomposition of urea. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 111, p. 10263-10274, 2007.
- FRENCH, D. M. Functionally terminated butadiene polymers. **Rubber Chemistry and Technology**, v. 42, n. 1, p. 71-106, 1969.
- FRISCH, K. C. History of science and technology of polymeric foams. **Journal of Macromolecular Science: Part A – Chemistry**, v. 15, n. 6, p. 1089-1112, 1981.
- FUNDO DE POPULAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS BRASIL (UNFPA). Organização das Nações Unidas. **População**. Brasília, 2015. Disponível em: <<http://www.unfpa.org.br/novo/index.php/populacao>>. Acesso em: 02 jan. 2015.
- GRESPLAN, S. L.; DIAS, L. E.; NOVAIS, R. F. Crescimento e parâmetros cinéticos de absorção de amônio e nitrato por mudas de *eucalyptus* spp submetidas a diferentes relações amônio/nitrato na presença e ausência de fósforo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 22, p. 667-674, 1998.

GROOT, J. H.; NIJENHUIS, A. J.; BRUIN, T.; BENNINGS, A. J.; VETH, R. P. H.; KLOMPMAKER, J.; JANSEN, H. W. B. Use of porous biodegradable polymer implants in meniscus reconstruction. I. Preparation of porous biodegradable polymethanes for the reconstruction of meniscus lesions. **Colloid and Polymer Science**, v. 268, n. 12, p. 1073-1081, 1990.

HEPBURN, C. Trends in polyurethane elastomer technology. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 1., 1991, São Paulo. **Anais...** São Paulo, Associação Brasileira de Polímeros. 1991, p.156-172.

KENNEDY, J. P.; IVAN, B.; CHANG, V. S. C. Polyisobutylene-based diols and polyurethanes. **Advances in Urethane Science and Technology**, v. 8, p. 245-251, 1981.

KIM, H. D.; KANG, S. G.; HA, C. S. Properties of UV-curable polyurethane acrylates for primary optical fiber coating. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 46, n. 18, p.1339-1351, 1992.

KRAJEWSKA, B. Ureases I. Functional, catalytic and kinetic properties: A review. **Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic**, v. 59, p. 9–21, 2009.

LEAL, R. M.; PRADO, R. M. Desordens nutricionais no feijoeiro por deficiência de macronutrientes, boro e zinco. **Revista Brasileira de Ciências Agrárias**, v. 3, n. 4, p. 301-306, 2008.

LIAO, Z. W.; LIU, K. X.; WANG, D. H.; SONG, B. Developing controlled release fertilizer with Chinese characteristics. **Review of China Agricultural Science and Technology**, v. 3, p. 71-75, 2001.

LIU, T. M.; BUI, V. T. Instrumental impart testing of castor-oil-based polyurethanes". **Journal of Applied Polymer Science**, v. 56, p. 345-354, 1994.

LOCKWOOD, R. J.; ALBERINO, L. M. Reaction injection molding and reinforced RIM: a review. **Advances in Urethane Science and Technology**, v. 8, p.171-184, 1981.

LOPES, A. S.; GUILHERME, L. R. G. **Uso eficiente de fertilizantes e corretivos agrícolas: aspectos agrônômicos**. São Paulo: Associação Nacional para Difusão de Adubos, 2000. 72 p.

MALAVOLTA, E. **Elementos de nutrição mineral de plantas**. São Paulo: Agronomica Ceres, 1980. 245 p.

MALAVOLTA, E. **Manual de nutrição mineral de plantas**. São Paulo, Agronomica Ceres, 2006. 638p.

MEERA, K. M. S.; SANKAR, R. M.; PAUL, J.; JAISANKARA, S. N.; MANDAL, A. B. The influence of applied silica nanoparticles on a bio-renewable castor oil based polyurethane nanocomposite and its physicochemical properties.

Physical Chemistry Chemical Physics, v. 16, p. 9276-9288, 2014.

MELGAR, R.; CAMOZZI, M.E.; FIGUEROA, M.M. **Guia de fertilizantes, enmiendas y productos nutricionales**. Buenos Aires: Instituto Nacional de Tecnologia Agropecuária, 1999. 260 p.

MILES, D. C.; BRISTON, J. H. **Polymer technology**. New York: Chemical Publishing, 1979. 195 p.

NAIFF, Ana Priscila Miranda. **Crescimento, composição mineral e sintomas visuais de deficiências de macronutrientes em plantas de *Alpinia purpurata* cv. Jungle King**. 2007. 77 f. Dissertação (Mestrado em Agronomia) – Departamento de Agronomia, Universidade Federal Rural da Amazônia, Belém, 2007.

NI, B.; LIU, M.; LU, S. Multifunctional slow-release urea fertilizer from ethylcellulose and superabsorbent coated formulations. **Chemical Engineering Journal**, v. 155, p. 892–898, 2009.

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

OERTEL, G. **Polyurethane handbook**. Munich: Hanser Gardner, 1994. 688 p.

OGLE, J. M.; SIMS, J. M. **Controlled release fertilizer composition**. US n. 2010/0275665 A1, 4 nov. 2010.

OLIVEIRA, Aline Fernandes de. **Desenvolvimento, caracterização e aplicação de biofilmes obtidos a partir de carboximetilcelulose e alginato de sódio na liberação de nutrientes**. 2009. 150f. Tese (Doutorado em Química) – Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009.

PILGAONKAR, P. S.; RUSTOMJEE, M.T.; GANDHI, A. S.; NAIK, J. S. **Aqueous pharmaceutical coating**. US n. 2008/0096979 A1, 24 abr. 2008.

RAIJ, B. van. **Avaliação da fertilidade do solo**. Piracicaba: Instituto da Potassa e Fosfato, 1981. 142 p.

RITGER, P. L.; PEPPAS, N. A. A simple equation for description of solute release I. fickian and non-fickian release from non-swellable devices in the form of slabs, spheres, cylinders or discs. **Journal of Controlled Release**, v. 5, p. 26-36, 1987.

RITGER, P. L.; PEPPAS, N. A. A simple equation for description of solute release II. Fickian and anomalous release from swellable devices. **Journal of Controlled Release**, v. 5, p. 37-42, 1987.

RUFTY, T. W.; MACKOWN, C. T.; VOLK, R. J. Alteration in nitrogen assimilation and partitioning in nitrogen stressed plants. **Physiologia Plantarum**, v. 79, p. 85-95, 1990.

SAGGAR, S.; SINGH, J.; GILTRAP, D. L.; ZAMAN, M.; LUO, J.; ROLLO, M.; KIM, D. G.; RYS, G.; VAN DER WEERDEN, T. J. Quantification of reductions in ammonia emissions from fertiliser urea and animal urine in grazed pastures with urease inhibitors for agriculture inventory: New Zealand as case study. **Science of the Total Environment**, v. 465, p. 136, 2013.

SANGOI, L.; ERNANI, P. R.; LECH, V. A.; RAMPAZZO, C. Volatilização de N-NH₃ em decorrência da forma de aplicação de uréia, manejo de resíduos e tipo de solo, em laboratório. **Ciência Rural - Santa Maria**, v. 33, n. 4, p. 687-692, 2003.

SAUNDERS, J. H.; FRISCH, K. C. **Polyurethanes**: chemistry and technology. New York: John Wiley, 1962. Part I.

SAUNDERS, K. J. **Organic polymer chemistry**: An introduction to organic chemistry of adhesives, fibers, paints, plastics and rubbers. London: Chapman and Hall, 1973. 473 p.

SCHNEIDER, N. S.; BRUNETT, C. M.; HSU, S. L.; MCKNIGHT, W. J. Structure and properties of polybutadiene polyurethanes. **Advances in Urethane Science and Technology**, v. 8, p. 49-74, 1981.

SHI YANG, C.; PETSCHKE, R. G. **Air curable water-borne urethane-acrylic hybrids**. US n. 6.239.209 B1, 29 maio 2001.

STALEY, D. **Analytical chemistry of the poliurethane highpolymers**. New York: Krieger Publishing, 1979. 345 p.

SUN, K. J.; LU, Q. M.; MAO, X. Y.; LIAO, Z. W. Release-controlling complex material's capability, fertilizer efficiency and coating characteristics. **Acta Pedologica Sinica**, v. 42, p. 127-133, 2005.

SUTHAR, B.; PARIKH, N.; PATEL, N. Study of mechanical properties and morfology of interpenetrating polymer networks from castor oil based polyurethane and polystyrene. **Polymer International**, v. 25, p. 173-177, 1991.

TOMASZEWSKA, M.; JAROSIEWICZ, A. Use of polysulfone in controlled-release npk fertilizer formulations. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 50, p. 4634-4639, 2002.

TRENKEL, M.E. **Slow-and controlled-release and stabilized fertilizers**: An option for enhancing nutrients use efficiency in agriculture. Paris: IFA, 2010. 159p.

URANECK, C. A.; HSIEH, H. L.; SONNENFELD, R. J. Telechelics elastomers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 13, p.149-168, 1969.

URANECK, C. A.; HSIEH, H. L.; BUCK, O. G. Telechellic polymers. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v. 47, p. 535-539, 1960.

URICH, H. Urethane polymers. In: *ENCYCLOPEDIA of chemical technology*. New York: John Wiley, 1983. v. 2, p. 576-608.

VERDOL, J. A.; CARROW, D. J.; RYAN, P. W.; KUNCL, K. L. Liquid castable elastomers from hidroxy-terminated polybutadienes II. **Rubber Age**, v. 98, n. 8, p. 62-68, 1966.

VIEGAS, I. J. M.; THOMAZ, M. A. A.; SILVA, J. F.; CONCEIÇÃO, H. E. O.; NAIFF, A. P. M. Efeito da omissão de macronutrientes e boro no crescimento, nos sintomas de deficiências nutricionais e na composição mineral de plantas de camucamuzeiro. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 26, n. 2, p. 315-319, 2004.

VILAR, W. D.; MENEZES, S. M. C.; AKCELRUD, L. Characterization of hydroxyl-terminated polybutadiene. I. NMR analysis of hydroxylated end groups, **Polymer Bulletin**, v. 33, p. 575-561, 1994.

VILAR, W. **Química e tecnologia de poliuretanos**. Rio de Janeiro: Vilar Consultoria, 2004. 280 p.

YAN, X.; JIN, J. J.; HE, P.; LIANG, M. Z. Recent advances in technology of increasing fertilizer use efficiency. **Scientia Agricultura Sinica**, v. 41, p. 450-459, 2008.

WADNER, T. C.; GRANQUIST, V. M. **Novel polyol-polyamine synthesized from vegetable oils**. US n. 2007/0155934 A1, 05 jul. 2007.

WANG, C.; XING, X.; HAN, X. Advances in study of factors affecting soil N mineralization in grassland ecosystems. **Chinese Journal of Applied Ecology**, v. 15, p. 2184-2188, 2004.

WHITTINGTON, A. A. **Coating for fertilizer**. US n. 2005/0076687, 14 abr. 2005.

WITH, T. K.; PETERSEN, B.; PETERSEN, T. D. A simple spectrophotometric method for the determination of urea in blood and urine. **Journal of Clinical Pathology**, v. 14, p. 202-204, 1961.

WOODS, G. **Flexible polyurethane foams:** chemistry and technology. London: Springer, 1982. 352 p.

ZELLINSKI, R. P.; HSIEH, H. L.; STROBEL, C. W. **Production and curing of polyfunctional terminally reactive polymers.** US 3.109.871, 05 nov. 1963.

ZHU, Z. L. Loss of fertilizer N from plants-soil system and the strategies and techniques for its reduction. **Soil and Environmental Sciences**, v. 9, p. 1-6, 2000.