



## ESTUDO DA LIBERAÇÃO CONTROLADA DE UREIA USANDO POLIURETANA

R. Bortoletto-Santos<sup>1</sup>, W.L. Polito<sup>1</sup>, C. Ribeiro<sup>2</sup>

(1) Instituto de Química de São Carlos, IQSC/USP, Avenida Trabalhador São-Carlense, 400, 13566-590, São Carlos, SP, ricbortolettosantos@hotmail.com, wlpolito@iqsc.usp.br

(2) Embrapa Instrumentação, Rua 15 de Novembro, 1452, 13560-970, São Carlos, SP, caue.ribeiro@embrapa.br

**Resumo:** O crescimento da população mundial tem como consequência direta a busca cada vez maior de uma agricultura altamente produtiva e sustentável. Isto requer uso de nutrientes de modo que haja proporcionalidade entre a aplicação e a demanda de fertilizantes. Assim, surge uma crescente busca por materiais de revestimento, para que, ao serem aplicados sobre a superfície de sólidos, controlem a liberação de espécies fertilizantes. Uma das mais importantes aplicações de materiais revestidos na agricultura consiste no revestimento ou encapsulamento da ureia. Este insumo mineral é útil devido ao seu elevado conteúdo de nitrogênio (entre 44 a 46 % em massa). Porém, tem-se uma desvantagem devido às perdas por volatilização e por lixiviação, levando a uma perda 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. O trabalho foi dividido na preparação/caracterização dos materiais para revestimento, tendo por base polióis derivados do óleo de mamona e óleo de soja; e na execução dos ensaios de liberação em água para verificar a influência do revestimento na taxa de liberação. A partir dos ensaios de liberação nota-se que o aumento da porcentagem de polímero, retarda a taxa de liberação da ureia, visto que ensaios utilizando 4,5% estendem a liberação por até 40 dias. Também, pode-se observar que materiais provenientes de óleo de mamona apresentam melhor retenção.

**Palavras-chave:** poliuretanas, liberação controlada de fertilizantes, óleo de soja, óleo de mamona.

### STUDY CONTROLLED RELEASE OF UREA USING POLYURETHANE

**Abstract:** The world population growth implies increasingly seeking a highly productive and sustainable agriculture. This requires use of nutrients so that there is proportionality between the application and fertilizer demand. Thus, comes a growing search for coating materials, when applied on the surface of solids, control release fertilizer species. So, it reduces the amounts used in soil and plants, with a major impact on reducing costs and undesirable drift effects and excesses in the applications, making it the most economical and environmentally sustainable practical agricultural. 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. However, it has a disadvantage due to losses by volatilization and lixiviation (about 17 to 50%), leading to a loss that reaches 50 % when comparing to the urea coated with the uncoated material. This study focus to develop and evaluate new systems of polymeric coatings using polyurethane for controlled release urea. The experimental procedures was divided into preparation of materials for coating, using as the base of polyols derived from castor oil and soybean oil; characterization of the prepared materials; execution of release tests in water to verify the percentage of PU interference in the release rate. From the release assays, we note that increasing the percentage of polymer slows the release rate of urea, whereas tests using 4.5% extend the release for up to 40 days. Also, it can be seen that polyols containing materials based on castor oil have better retention when compared to soybean oil.

**Keywords:** polyurethanes, controlled release fertilizer, soybean oil, castor oil.

### 1. Introdução

O crescimento da população mundial implica na busca cada vez maior de uma agricultura altamente produtiva, de modo que há proporcionalidade com o uso de fertilizantes. Nesse contexto, é importante o desenvolvimento de tecnologias de controle dessas substâncias no ambiente, visando um aumento de sua eficiência, redução de custos na aplicação e minimização de impactos ambientais e perdas por lixiviação e deriva.

Assim, na reposição de nitrogênio (N), a ureia é um fertilizante que atende aos mais diversos requisitos, devido a sua fácil assimilação e fácil solubilização. Além de ser bastante efetivo para a produção de grãos (MANZATTO; FREITAS; PERES, 2002). Assim, justificam-se muito os recentes desenvolvimentos de atividades de P&D focalizando o tema “materiais de revestimento” (coatings) abrangendo a seleção e escolha de membranas de materiais para fertilizantes (LIAO et al., 2001; SUN et al., 2005).

Como alternativas possíveis, polímeros são usualmente empregados como materiais de revestimentos de fertilizantes, de modo que ao serem aplicados sobre os grânulos, formam filmes, protegendo-o, já que, sem essa membrana (usualmente semipermeável e com controle de permeabilidade), estariam sujeitos a fenômenos de hidrólise e/ou hidratação das espécies químicas iônicas ou moleculares. Dessa forma, os efeitos protetivos decorrentes da membrana induzem maior resistência à solubilização (ou hidrólise, como no caso da ureia). As Figuras 1 e 2 ilustram com mais detalhes a dissolução controlada de nutrientes.

Adicionalmente, deve-se ressaltar que o uso de biomateriais (oriundos da biomassa vegetal) introduz um fator de biodegradabilidade que favorece a decomposição do filme de revestimento pelos micro-organismos do solo. Além, de se utilizar materiais funcionalmente ativos, que são aplicados como aditivos os quais, de alguma forma, agem no controle da formação do filme e/ou desempenham um papel relevante do ponto de vista reológico, evitando perdas de processamento, principalmente na aplicação do polímero.

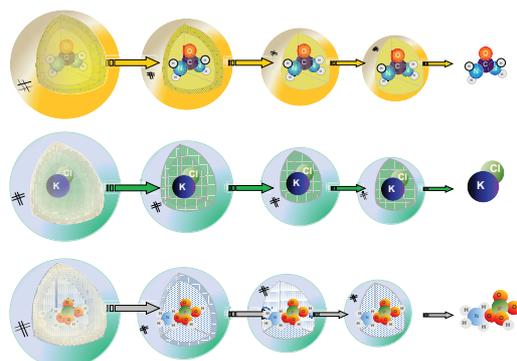


Figura 1. Detalhamento dos sistemas de nutrientes revestidos.

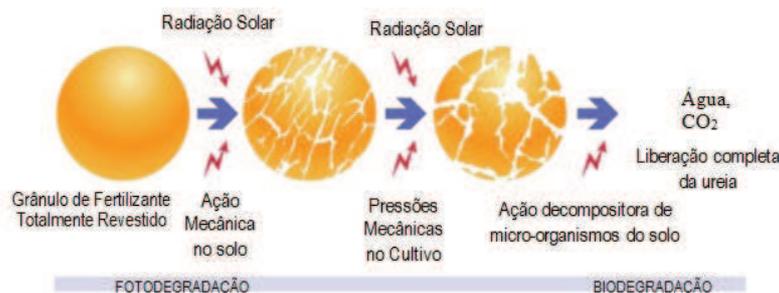


Figura 2. Decomposição de fertilizante revestido: modelo de liberação de espécies nutrientes. Fonte: TRENKEL, M.E. Slow-and Controlled-Release and Stabilized Fertilizers. An Option for Enhancing Nutrients use Efficiency in Agriculture. IFA. Paris, France, 2010. 159p.

## 2. Materiais e Métodos

Foram propostos acessórios e experimentos visando avaliar a liberação de ureia, principalmente, com o objetivo de controlar os conteúdos de íons amônio liberados a partir da ureia revestida com PUs. Para isso, foram preparados materiais para revestimento, tendo por base polióis derivados do óleo de mamona (1,5; 3; 4,5; 6; 7,5; 9% de PU em massa de ureia) e óleo de soja (2; 4,5; 7,5% de PU em massa de ureia). Ressaltando que nos materiais provenientes do óleo de soja, foram incorporados em sua matriz, como aditivos, sulfato de bário e enxofre.

Após o preparo, os grânulos revestidos foram caracterizados utilizando Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR) e Microscopia eletrônica de varredura (MEV). Por fim, executaram-se os ensaios de liberação em água, a fim de verificar a influencia da porcentagem de PU na taxa de liberação.

Os ensaios de liberação foram conduzidos em bquer de 250 mL, tendo imerso um bquer menor contendo o material sob estudo, com agitação constante e temperatura ambiente (BORTOLETTO-SANTOS; RIBEIRO, 2014). Os resultados foram analisados por meio de Espectrometria UV-Vis, empregando o reagente de Ehrlich.

## 3. Resultados e Discussão

Inicialmente, com o auxílio do FTIR, fez-se a caracterização do óleo vegetal e do MDI, antes da reação, e em conjunto, fez-se, também, o FTIR do filme PU obtido, visando confirmar a reação de policondensação uretana, como mostrado na Figura 3.

De acordo com a Figura 3, destacam-se duas regiões no espectro que estão ligadas a formação da ligação uretana. A primeira região é na faixa de  $2250\text{ cm}^{-1}$ , onde se observa no MDI uma banca característica de grupamento NCO, e a segunda região se refere a larga banca associada a ligação OH. Essas bandas estão intimamente

ligadas aos sítios reacionais para formação do polímero, e a partir do espectro do filme resultante da reação entre o óleo vegetal e o MDI, pode-se afirmar a formação da ligação uretana. Isso devido a ausência de ambas as bandas citadas acima no filme, 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. Assim, como surgimento de uma banda em  $3319\text{ cm}^{-1}$ , característica de estiramento da ligação N-H amínico.

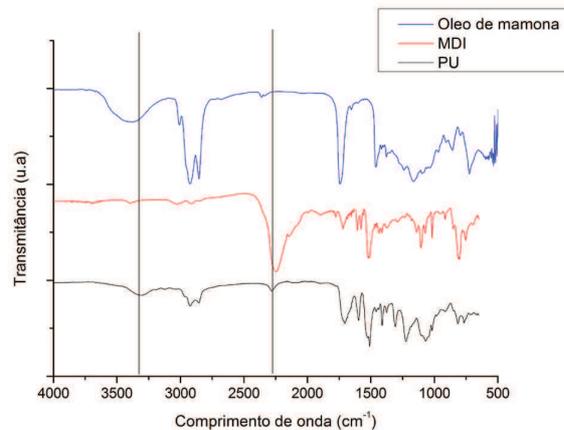


Figura 3. FTIR dos reagentes empregados para formação da poliuretana e do produto final.

Tabela 1. Principais bandas de FTIR para poliuretanas.

Frequência ( $\text{cm}^{-1}$ )	Grupo Funcional	Modo Vibracional
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

Dessa maneira, com a formação do polímero, deu-se início ao revestimento dos grânulos de ureia, como apresentado na Figura 4.



Figura 4. Ureia sem revestimento e após revestimento com PU, respectivamente.

Após preparo dos grânulos revestidos, estudou-se a dispersão dos aditivos presentes na PU de soja. Os resultados foram obtidos através de MEV (equipamento JSM-6510-JEOL), como apresentado na figura a seguir.

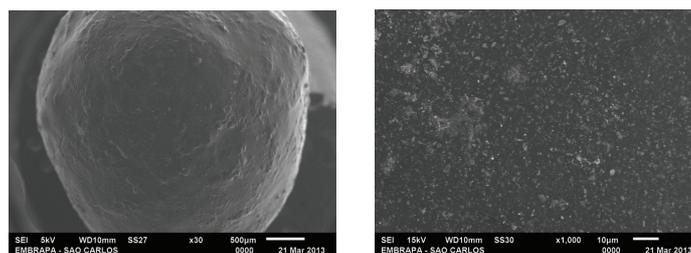


Figura 5. Imagens de microscopia eletrônica de varredura da ureia revestida com aditivos.

A partir da Figura 5, nota-se que os aditivos incorporados estão dispersos no filme de forma homogênea, conferindo ao material melhores condições de liberação, visto que o sulfato de bário apresenta maior solubilidade que o filme, de modo a se solubilizar primeiro, gerando poros.

A Figura 6 apresenta os valores de liberação da ureia em água para diferentes porcentagens de revestimento. Os resultados mostram que a variação no teor de revestimento tem correlação direta com o perfil de liberação. Também, deve-se notar que, para todos os materiais, a quantidade de ureia liberada foi acima de 90%, e o comportamento somente estabilizou acima de 200 horas em todos os casos, caracterizando um comportamento de liberação controlada.

Outro fator importante há se observar é o perfil de liberação de revestimentos contendo 4,5%, que se estendeu por até 40 dias. Além de que matérias à base de mamona (3%) possuem mesma característica de liberação, quando comparados, aos materiais com revestimento de 7,5% (base óleo de soja), evidenciando que revestimentos PU à base de mamona apresentam melhores condições de retenção/liberação de macronutrientes.

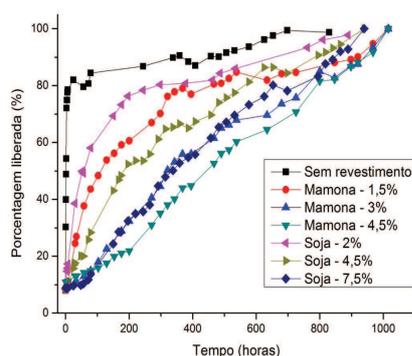


Figura 6. Estudo da liberação de ureia em água.

#### 4. Conclusões

Os ensaios de liberação revelaram que a porcentagem de PU altera a liberação de ureia, de modo que o aumento da quantidade de PU no revestimento reduz a taxa de liberação, devido à barreira difusional para saída do fertilizante. E esse retardo na liberação pode atingir até 40 dias, enquanto o material sem revestimento tem sua liberação total em poucas horas.

Também, pode-se concluir que materiais contendo PUs proveniente de polióis à base de óleo de mamona apresentam melhor retenção do que PUs de óleo de soja.

#### Agradecimentos

Os autores agradecem à Embrapa - Rede Agronano e ao CNPq pelo apoio concedido.

#### Referências

- 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.
- LIAO, Z. W.; LIU, K. X.; WANG, D. H. Developing controlled release fertilizer with chinese characteristics. *Review of China Agricultural Science and Technology*, n. 3, p. 71-75, 2001.
- MANZATTO, C. V.; FREITAS, E.; PERES, J. R. R. *Uso Agrícola dos Solos Brasileiros*. 1st ed. Embrapa Solos: Rio de Janeiro, 2002. 175p.
- 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*, n. 42, p. 127-133, 2005.
- TRENKEL, M. E. *Slow and controlled-release and stabilized fertilizers. An option for enhancing nutrients use efficiency in agriculture*. IFA. Paris, France, 2010. 159p.