

Desempenho de ureia revestida com poliuretano como fertilizante de *Phaseolus vulgaris* L.

Performance of urea coated with polyurethane as a fertilizer for *Phaseolus vulgaris* L.

Edilaine Ferreira da Silva¹, Camila Alves Escanio¹,
Magno André de Oliveira¹, Augusto Cesar da Silva Bezerra²,
Alan Rodrigues Teixeira Machado^{1,3}

¹Instituto de Engenharia e Tecnologia, Centro Universitário de Belo Horizonte, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil.

²Departamento de Engenharia de Transportes, Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil.

³Departamento de Ciências Exatas Aplicadas e dos Materiais, Universidade do Estado de Minas Gerais, Minas Gerais, João Monlevade, Brasil.

e-mail: edilainefsilva@gmail.com

RESUMO

Devido a sua grande importância mundial, a cultura do feijoeiro requer uma produção em grande escala, tornando necessária a utilização de fertilizantes. Dentre eles, a ureia se destaca como um dos mais importantes. No entanto, observam-se perdas significativas do nitrogênio por meio de lixiviação, volatilização e desnitrificação. Para contornar esse problema, vários grupos de pesquisa têm estudado o revestimento de fertilizantes com polímeros, uma vez que, por meio deles, é possível controlar a liberação de nutrientes, bem como a sua disponibilidade no solo. Nesse contexto, o presente trabalho revestiu grânulos de ureia por meio de uma mistura simples de difenilmetano diisocianato e poliálcool poliéter. Foram produzidos cinco tipos de revestimentos variando as proporções dos reagentes. Todas as amostras foram caracterizadas por espectroscopia de infravermelho e microscopia eletrônica de varredura e foram realizados ensaios *in vivo* com *Phaseolus vulgaris* L.. Os espectros de infravermelho confirmaram a polimerização por meio da formação da ligação de uretana. As micrografias evidenciaram um recobrimento com espessura inferior a 30 µm. Os ensaios de liberação controlada da ureia em água mostraram que os revestimentos poliméricos retardam a liberação da ureia em aproximadamente 50 % durante um período de 200 min. Já os ensaios *in vivo* mostraram que a utilização da ureia com revestimentos nas proporções (em massa) de 60:40 e 50:50 (difenilmetano diisocianato/poliálcool poliéter) elevaram o teor de massa seca em 52 e 22 %, respectivamente. Com isso, conclui-se que é possível revestir fertilizantes nitrogenados de forma simples com eficiência, otimizando a liberação dos nutrientes no solo e tornando-os mais sustentáveis.

Palavras-chave: Poliuretano, ureia, fertilizantes, revestimento polimérico, sustentabilidade.

ABSTRACT

Due to its great global importance, bean crop requires large-scale production, making necessary the usage of fertilizers. Among them, urea stands out as one of the most important. However, significant losses of nitrogen are constantly observed through leaching, volatilization and denitrification. In order to circumvent this problem, several research groups have studied the coating of fertilizers with polymers, since, through them, it is possible to control the release of nutrients as well as their availability in the soil. In this context, the present work aim son coating urea granules by means of a simple mixture of diphenylmethane diisocyanate and polyol polyether. Five types of coatings have been produced by varying the proportions of the reactants. All samples were characterized by infrared spectroscopy and scanning electron microscopy. In addition, *in vivo* assays were performed with *Phaseolus vulgaris* L.. Infrared spectra confirmed the polymerization by formation of the urethane bond. The micrographs showed coating with a thickness of less than 30 µm. Controlled release urea tests in water have shown that the polymer coatings delay release of the urea by approxi-

mately 50% over a period of 200 min. The results of the *in vivo* tests, in turn, showed that the use of urea with coatings in the 60:40 and 50:50 mass proportions (diphenylmethane diisocyanate/polyol polyether) increased the dry mass content in 52 and 22 %, respectively. In this way, it can be concluded that it is possible to coat nitrogen fertilizers simply with efficiency, allowing the release of nutrients into the soil and making it more sustainable.

Keywords: Polurethane, urea, fertilizers, polymer coating, sustainability.

1. INTRODUÇÃO

O feijoeiro comum (*Phaseolus vulgaris* L.) é a espécie mais cultivada no mundo dentre as demais do gênero *Phaseolus* [1]. Além de possuir notória importância socioeconômica [2], seus grãos são fundamentais na alimentação humana por conterem proteínas, minerais, vitaminas (principalmente do complexo B), carboidratos e fibras. No entanto, o crescimento populacional tem provocado a busca por uma agricultura altamente produtiva que atenda a toda essa demanda. Nesse sentido, a utilização de fertilizantes torna-se imprescindível [3].

Dentre os nutrientes essenciais para o desenvolvimento do feijoeiro, o nitrogênio (N) é o mais exigido [4] e este está disponível para as plantas, principalmente, como uma mistura de NH_4^+ e NO_3^- , sendo íon nitrato a forma predominante [5]. Sua deficiência desfavorece o processo de crescimento da planta e, consequentemente, a produção vegetal [6]. Assim, para a reposição de N no solo, a ureia é um dos fertilizantes que possui maior destaque por conseguir atender aos mais variados requisitos, devido a sua composição química que contém entre 44 e 46% m/m de nitrogênio e apresenta fácil assimilação [7,8].

Os fertilizantes nitrogenados podem sofrer perdas por lixiviação, por escoamento superficial de nitrato ou por meio de emissões gasosas de amônia, óxido nítrico e óxido nitroso, que representa entre 17% e 50% desse nutriente [9]. Para contornar esse problema, faz-se necessário o desenvolvimento de novos métodos capazes de controlar a liberação dessas substâncias dos fertilizantes no ambiente, visando um aumento de sua eficiência no sistema, redução de custo na sua aplicação e minimização de impactos ambientais [10].

O consumo de fertilizantes de liberação controlada aumentou nos últimos anos [11], o que evidencia um maior interesse dos produtores por esses insumos. Essa nova tecnologia permite que as plantas absorvam os nutrientes por meio de um processo de difusão controlada, garantindo a sua disponibilização de forma adequada às exigências das plantas [12]. Pesquisas recentes mostraram o potencial de revestimentos a base de poliuretanos (PUs) para a liberação controlada de nutrientes [3,13]. Bortoletto-Santos e colaboradores [3] conseguiram revestir grânulos de ureia com PUs de polióis de origem vegetal (soja e mamona), bem como controlar a liberação do nutriente por período superior a 40 dias sob imersão em água. No entanto, ainda são necessários mais estudos que permitam avaliar o potencial desses fertilizantes revestidos. Assim, neste trabalho foi avaliado o desenvolvimento de *Phaseolus vulgaris* L. expostos à ureia e à ureia revestida com poliuretano.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Preparação dos revestimentos poliméricos

A produção dos revestimentos poliméricos foi realizada a partir da mistura do difenilmetano diisocianato (MDI, polimérico) e de uma resina a base de poliálcool poliéter (PPE), ambos da marca Redelease®. O MDI utilizado é um líquido de viscosidade média igual a 200 cPs (25 °C), cor castanho claro, teor percentual, em massa, de NCO entre 30 e 32 e com funcionalidade média de 2,65. Já o PPE é um líquido de viscosidade média igual a 250 cPs (25 °C), cor âmbar claro e índice de hidroxila igual a 56,7 (mg KOH g⁻¹).

O fabricante recomenda uma proporção, em massa, de 52,5 % do MDI e 47,5 % do PPE [14]. No entanto, neste trabalho, os revestimentos poliméricos foram produzidos nas proporções (em massa) apresentadas na Tabela 1. Essas proporções foram calculadas em 5% m/m (50 g de resina por kg de ureia).

Para obtenção dos revestimentos, foram conduzidos ensaios em béqueres sob agitação manual durante 10 s. Os recobrimentos foram preparados pela dispersão das misturas recém-preparadas, na superfície dos grânulos da ureia (Sulfal Química). A ureia foi vertida nos béqueres que continham o polímero e manteve-se a mistura sob agitação manual por 25 s, numa temperatura de 27 °C. Em seguida, as amostras foram transferidas para placas de vidro e mantidas em ambiente com umidade relativa de 31 % por 24 h [3].

Tabela 1: Relações dos reagentes percentual (em massa) para obtenção da ureia revestida.

AMOSTRAS	MDI (% M/M)	PPE (% M/M)
REV. 1	65	35
REV. 2	60	40
REV. 3	50	50
REV. 4	35	65
REV. 5	20	80

2.2 Caracterizações

O MDI e o PPE foram caracterizados por Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN de ^1H) e de Carbono 13 (RMN de ^{13}C). Os espectros foram obtidos a partir de soluções dos reagentes em CDCl_3 , em equipamento Bruker (400 MHz, ^1H). As amostras de ureia, de ureia revestidas com poliuretano, o MDI e o PPE foram caracterizados por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), com uso do equipamento Nicolet 6700 FTIR (ThermoScientific) utilizando um acessório de Refletância Total Atenuada (Smart OMNI-Sample). As morfologias das superfícies das amostras de ureia revestidas com poliuretano foram avaliadas por meio de um microscópio eletrônico de varredura (MEV) de baixo vácuo da marca Hitashi, modelo TM 3000 com detectores de elétrons retroespalhados (BSE) e aceleração variável (5kV e 15kV). A aplicação da técnica de MEV com BSE foi motivada pelas imagens obtidas por essa técnica apresentarem diferenças na escala da cor cinza na superfície em função da massa específica dos constituintes. Para essa análise não foi necessário o revestimento das amostras com camada superficial condutora.

2.3 Ensaio de Liberação controlada da ureia em água

Em erlenmeyer com capacidade de 125 mL foram adicionados 100 mL de água destilada e 600 mg de ureia. Esse procedimento foi repetido para cada um dos revestimentos produzidos (Tabela 1). Os erlenmeyers foram submetidos à agitação em shaker (50 rpm) em temperatura de $24,5^\circ\text{C}$. Em períodos de 10, 30, 60, 90, 120, 150 e 200 min, alíquotas de 1,0 mL foram removidas para determinação da concentração de ureia, utilizando o método enzimático colorimétrico da Bioclin® K047.

2.4 Ensaios com *Phaseolus vulgaris* L

Sementes de feijão foram semeadas em copos plásticos com capacidade para 250 cm^3 contendo $100\text{ g} \pm 0,001$ de areia previamente esterilizada em autoclave a 120°C por 20 min (tratamento 1). Esse procedimento foi repetido acrescentando, em recipientes distintos, junto a areia 4 mg de ureia (tratamento 2), 4 mg de REV. 2 (tratamento 3), 4 mg de REV. 3 (tratamento 4) e 4 mg de REV. 4 (tratamento 5). A escolha desses revestimentos se deu a partir dos resultados das caracterizações (2.2), que indicaram uma superfície mais uniforme para eles. Todos os tratamentos utilizados foram realizados em quintuplicata e são ilustrados na Tabela 2. Após 34 dias, analisou-se a altura das plantas, a massa seca da parte aérea e o teor de nitrogênio. Para análise do teor total de nitrogênio, utilizou-se o método de decomposição da matéria orgânica (Kjeldahl), no qual 0,150 g das folhas foram submetidas à digestão a 400°C , durante 3 h, com 5 mL de ácido sulfúrico concentrado. Em seguida, adicionou-se 2 g da mistura catalisadora de sulfato de cobre pentaidratado ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) e sulfato de sódio (Na_2SO_4). O nitrogênio presente na solução foi submetido à destilação por arraste a vapor no destilador de nitrogênio (TECNAL, TE-036/1) e o teor de nitrogênio foi determinado por titulação com ácido clorídrico $0,1\text{ mol L}^{-1}$ [16,17]. Após, efetuou-se análise de variância e a comparação das médias foi feita pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade, utilizando-se o programa estatístico Sisvar® [18].

Tabela 2: Tratamentos realizados no ensaio com *Phaseolus vulgaris* L.

CÓDIGOS	TRATAMENTOS
1	Sem adição de ureia
2	Ureia sem revestimento
3	REV. 2
4	REV. 3
5	REV. 4

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O espectro de RMN de ^{13}C do MDI (Figura 1a) mostrou sinais entre δ 37,0 e 42,0, que podem ser atribuídos aos carbonos alifáticos. Também foram assinalados sinais entre δ 124,0 e 134,0 e entre δ 135,0 e 140,0 associados a deslocamentos químicos dos carbonos aromáticos e carbonos do grupo isocianato, respectivamente. No espectro de RMN de ^1H do MDI foram registrados sinais dos prótons aromáticos entre δ 6,90 e 7,16 e, os prótons do grupo metileno ($-\text{CH}_2-$) foram marcados entre δ 3,90 e 4,10 (Figura 1b) [19]. A partir das integrais dos sinais de hidrogênios alifáticos e aromáticos do MDI no espectro de RMN de ^1H , foi determinada a proporção entre os hidrogênios alifáticos e aromáticos (relação $H_{\text{al}}/H_{\text{ar}}$) igual a 0,32. Esse valor foi comparado com dados da literatura [20], o que possibilitou estimar a composição do MDI em 40% de MDI difuncional e 60% de MDI trifuncional. Com base nesses valores e na utilização da equação 1, determinou-se a massa molar média ($M_{\text{média}}$) do isocianato.

$$M_{\text{média}} = [(M_{\text{MDI di}} \times F_{\text{MDI di}}) + (M_{\text{MDI tri}} \times F_{\text{MDI tri}})] / (F_{\text{MDI di}} + F_{\text{MDI tri}}) \quad (1)$$

Em que:

F_{MDI} = fração do isocianato di ou trifuncional e M = massa molar do isocianato di ou trifuncional.

Assim, para o MDI foi encontrado o valor de massa molar média igual a $334,4 \text{ g.mol}^{-1}$.

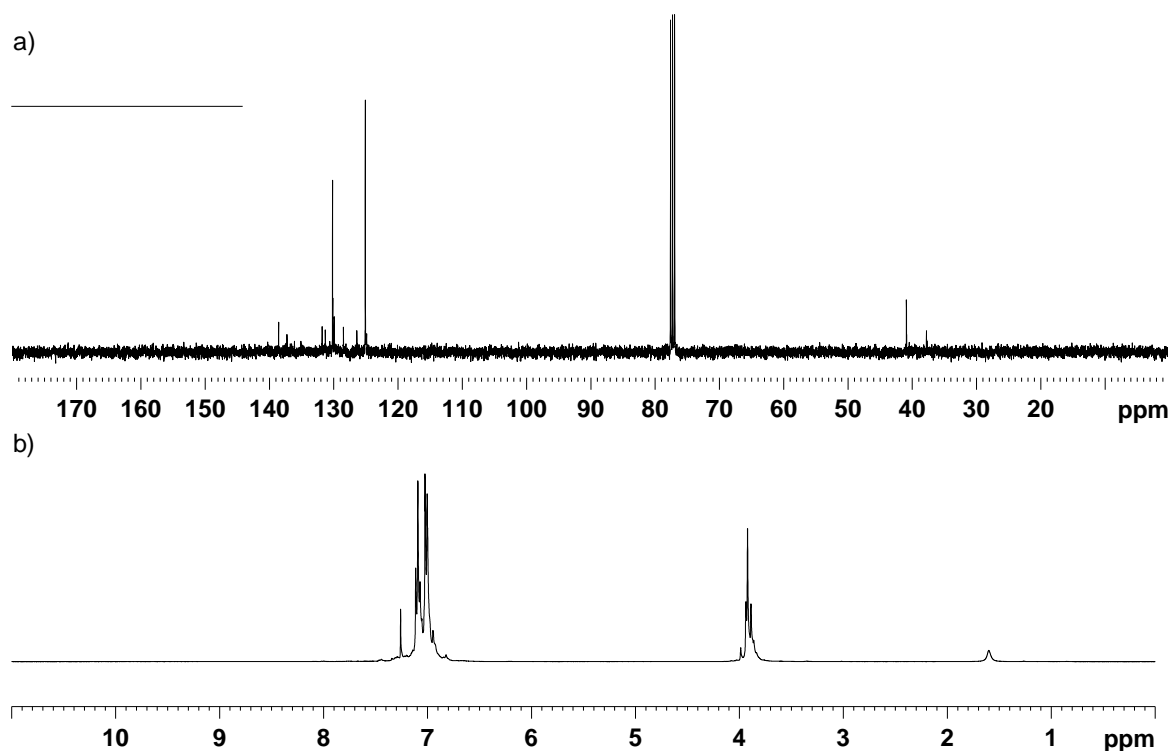


Figura 1: Espectros de Ressonância Magnética Nuclear, em CDCl_3 , do difenilmetano diisocianato (MDI, polimérico). (a) RMN de ^1H e (b) RMN de ^{13}C .

No espectro de RMN de ^{13}C (Figura 2a) do PPE foram registrados sinais entre δ 14,0 e 20,0, atribuídos a carbono do grupo metil, e sinais entre δ 65,0 e 81,0 característicos de carbono metileno e metino. Também vale a pena mencionar que os sinais entre δ 65,0 e 68,0 podem ser atribuídos à presença de grupo metino terminal ligados à hidroxila, enquanto os demais sinais são associados a carbonos de grupo metino e metileno não terminais ligados ao oxigênio [21]. Os sinais encontrados no espectro de RMN de ^1H do PPE estão de acordo com o reportado pela literatura [19]. No espectro (Figura 2b), as ressonâncias referentes aos prótons da “espinha dorsal” do poliéter foram registradas entre δ 3,10 e 3,60. Além disso, o sinal entre δ 1,00 e 1,20 ($-\text{CH}_3$) sugere um polioli a base de óxido de propileno.

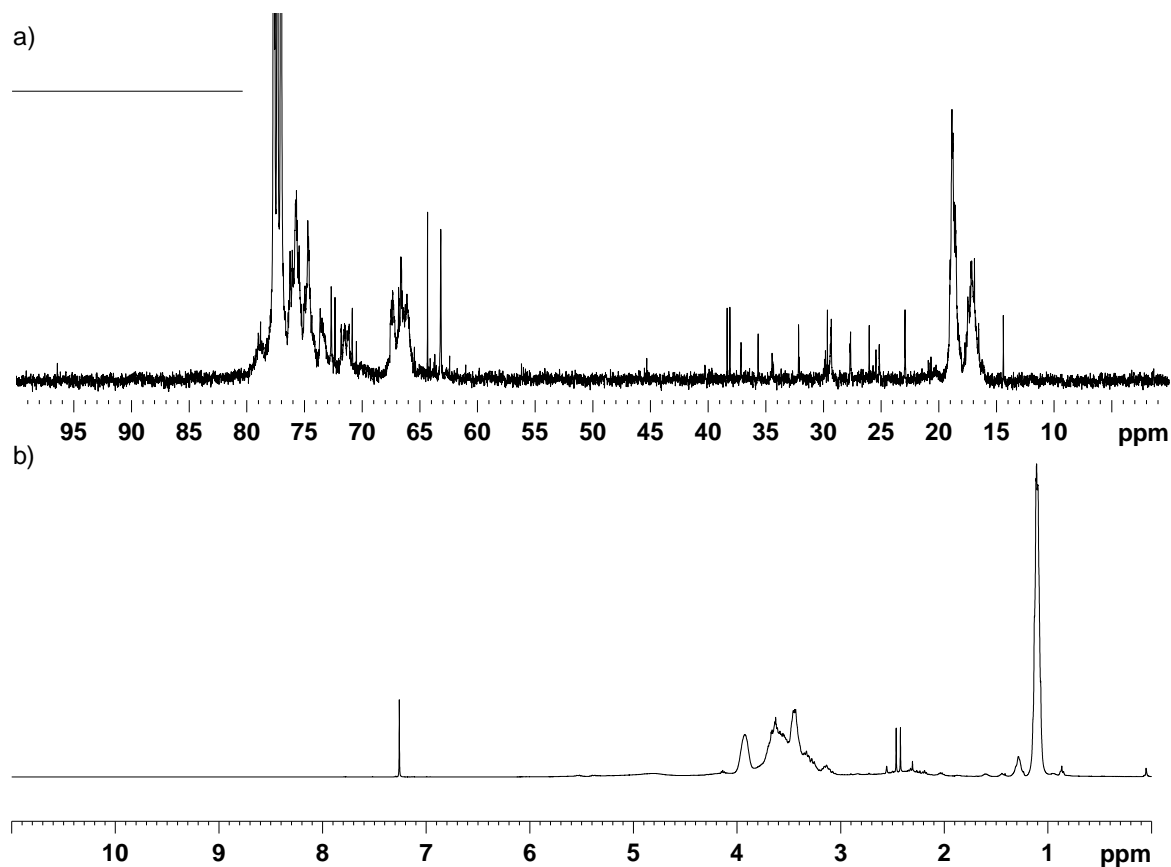


Figura 2: Espectros de Ressonância Magnética Nuclear, em CDCl_3 , poliálcool poliéter (PPE). (a) RMN de ^1H e (b) RMN de ^{13}C .

A Figura 3 mostra os espectros de infravermelho do MDI e do PPE. A banda observada em 2284 cm^{-1} (MDI, polimérico) é característica do grupamento NCO. Para o PPE, uma banda típica de hidroxila (OH) foi registrada próxima a 3430 cm^{-1} . A ausência de ambas as bandas pode ser utilizada como um indicativo da formação da ligação de uretana [13].

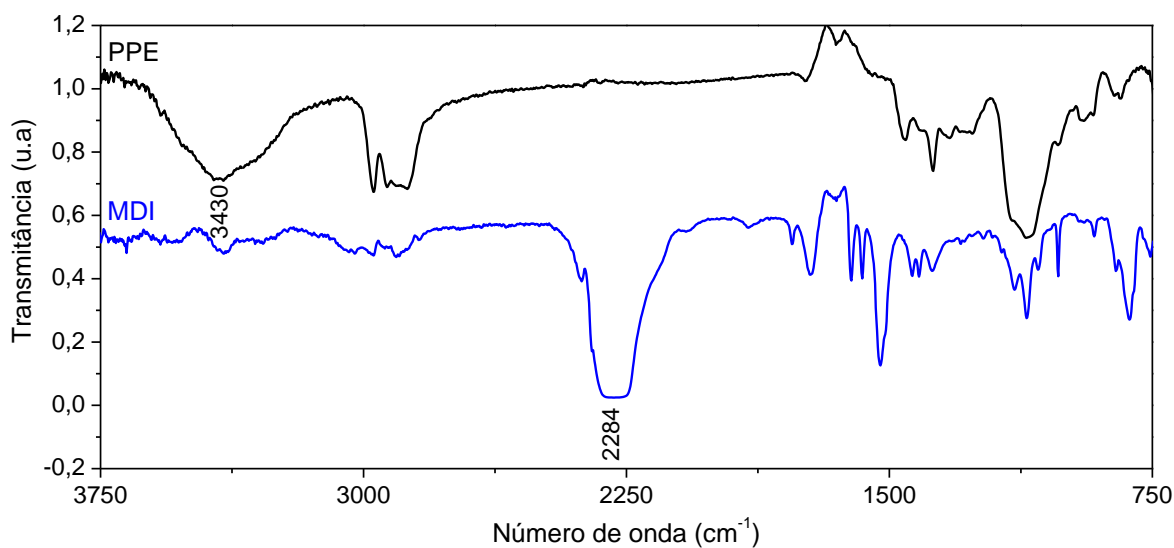


Figura 3: Espectros de infravermelho do difenilmetano diisocianato (MDI, polimérico) e do poliálcool poliéter (PPE).

Na Figura 4, observam-se as bandas características da ureia, correspondentes às ligações dos grupos: N-H registradas em $3440, 3354, 1590$ e 1150 cm^{-1} , C=O registrada em 1674 cm^{-1} , C-N registradas em 1456

cm^{-1} e 1006 cm^{-1} . Nos espectros das amostras com os revestimentos 3 e 4 (Figura 4) foram assinaladas bandas na região de $2850\text{-}3000 \text{ cm}^{-1}$, correspondentes a grupos alifáticos (C-H), em 1535 cm^{-1} , característica de vibrações NH e em 1158 cm^{-1} referente ao grupo éter (C-O-C). A presença dessas bandas indica que os grânulos de ureia foram revestidos com poliuretano. Além disso, levanta-se a hipótese de que os revestimentos 1 e 5 não foram formados de modo eficiente. De fato, alguns trabalhos têm mostrado que a relação mássica ideal de MDI/Poliol é de 60:40 [21,22].

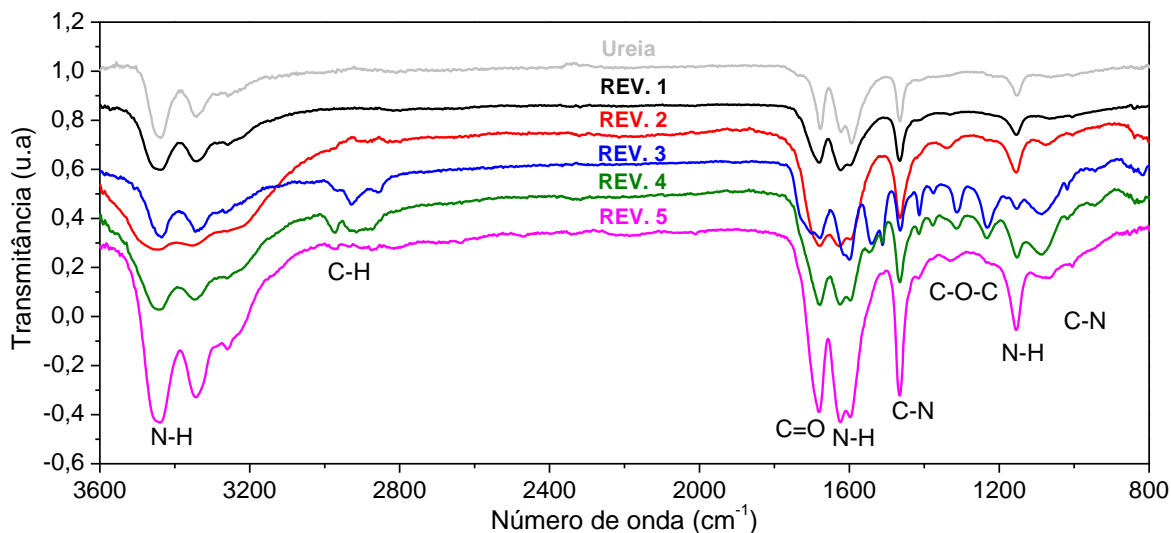


Figura 4: Espectros de infravermelho da ureia e das amostras de ureia revestidas com poliuretano.

Para os estudos de morfologia superficial dos grânulos de ureia revestidos com poliuretano foram utilizadas imagens de MEV e os dados são apresentados na Figura 5. Com base nas escalas dimensionais apresentadas nas imagens desta figura, pode-se observar que todas as amostras possuem formas esféricas ou globulares com diâmetros médios de aproximadamente 2 mm. Várias falhas nos recobrimentos foram observadas, principalmente nas amostras REV. 1 e REV. 5. Aparentemente, a amostra com melhor recobrimento foi a REV. 4, que apresenta a relação mássica de 35:65 (MDI/PPE).

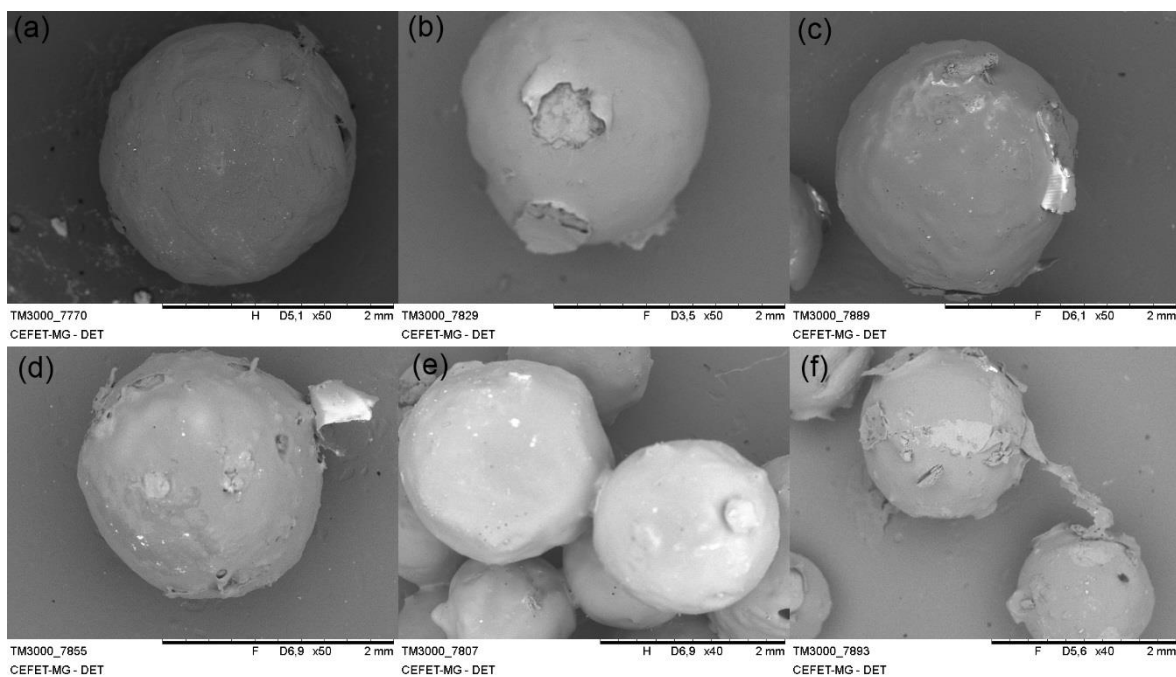


Figura 5: Imagens da superfície da ureia revestida com poliuretano. (a) ureia, (b) REV. 1, (c) REV. 2, (d) REV. 3, (e) REV. 4 e (f) REV. 5.

Com intuito de estimar a espessura do recobrimento, a amostra (REV. 4) foi submetida à imersão em água por 6h. Os grânulos resultantes foram secos em condições ambiente por 72h. Após esse período, obteve-se as imagens por MEV apresentadas na Figura 6, sendo possível observar regiões com buracos nas esferas, isso é, o recobrimento foi rompido para liberação da ureia. A espessura do recobrimento a base de PU foi < 30 µm.

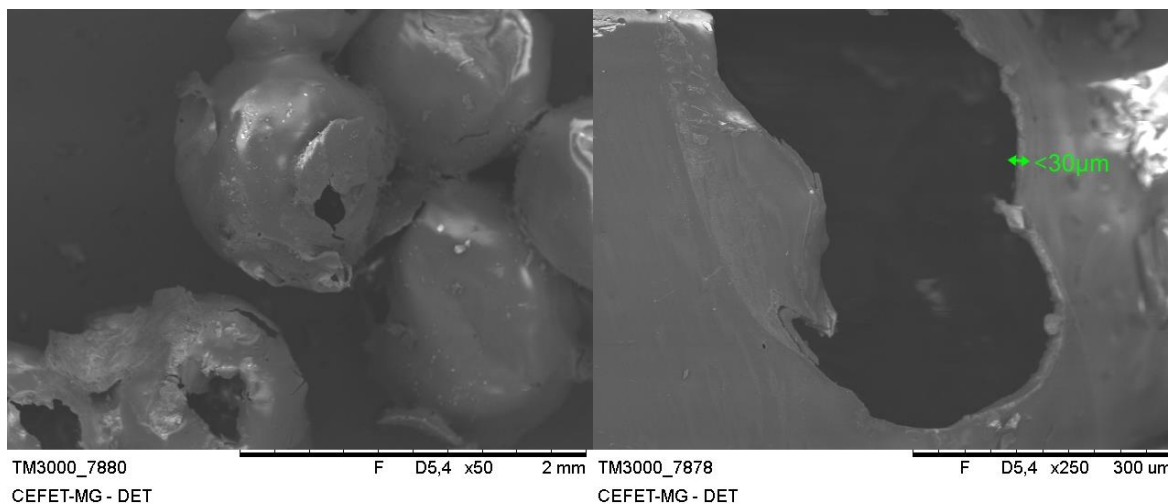


Figura 6: Imagens da superfície da ureia revestida (REV. 4) após 6h de imersão em água.

A liberação de ureia está diretamente relacionada com a estrutura do recobrimento, bem como a interação com a matriz polimérica. Os resultados se encontram na Figura 7, na qual se observa que os revestimentos contendo a ureia apresentam uma liberação lenta. No entanto, no período avaliado, não foram observadas diferenças significativas para a liberação de ureia entre os revestimentos produzidos. É importante mencionar que estudos têm mostrado o controle da ureia revestida com poliuretano, sob imersão em água, por período superior a 40 dias [3,19].

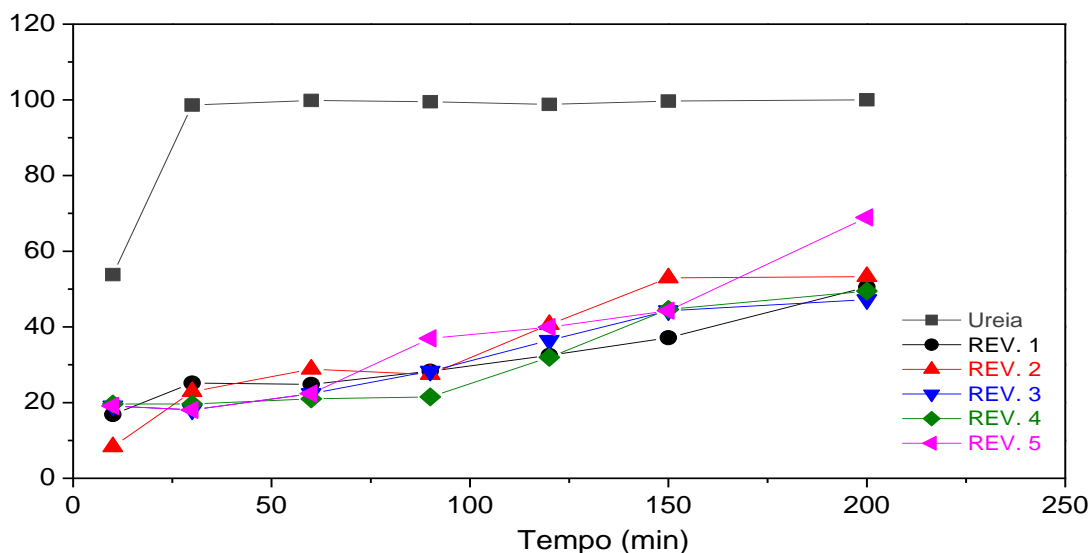


Figura 7: Ensaios de liberação controlada da ureia em água.

Nos ensaios *in vivo*, os resultados da análise de variância apontaram diferenças significativas para mudas *Phaseolus vulgaris* L. aos 34 dias da sementeira. Os resultados mostraram que as aplicações das amostras de ureia revestidas com poliuretano proporcionaram respostas diferentes das mudas produzidas em condições de casa de vegetação para as variáveis massa seca e teor de nitrogênio (Figura 8). Na análise de massa seca, verificou-se que o tratamento 1 (sem adição de ureia) apresentou o menor valor médio (0,192 g), e para

o tratamento 2 (com adição de ureia) observou-se um valor superior (0,306 g). Esse valor corresponde a aumento de aproximadamente 60 % em relação ao valor sem aplicação da ureia. Porém, com a utilização da ureia revestida com tratamentos 3 (REV. 2), observa-se um aumento da massa seca, em relação à utilização da ureia sem revestimento, de aproximadamente 52 % (0,464 g). Logo, é provável que esse revestimento reduza as perdas de nitrogênio por volatilização e/ou lixiviação [23-25]. Para o tratamento 4 (REV. 3), observou-se um aumento de 22%, entretanto, esse valor é estatisticamente igual ao valor observado para ureia sem revestimento. Vale a pena mencionar que o tratamento 5 (REV. 4) apresentou valor médio estatisticamente igual àquele observado para o tratamento 1, sendo possível que esse resultado decorra do não rompimento do revestimento nas condições do ensaio.

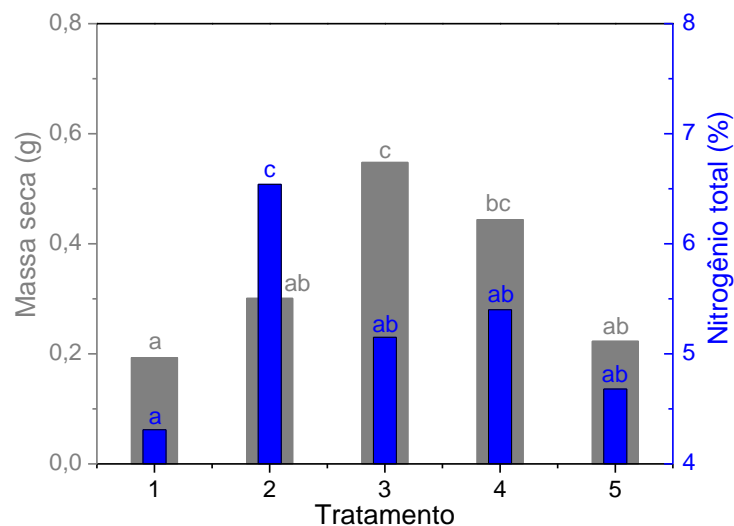


Figura 8: Valores médios para as massas secas e teores de nitrogênio total. Tratamento 1 (sem adição de ureia); tratamento 2 (com adição de ureia); tratamento 3 (REV. 2); tratamento 4 (REV. 3) e tratamento 5 (REV. 4). Barras seguidas de letras iguais indicam não haver diferenças pelo Teste de Tukey ($P < 0,05$).

Os percentuais dos teores de nitrogênio total nas folhas também são mostrados na Figura 8. O menor valor médio foi de 4,3%, encontrado para o tratamento 1 (sem adição de ureia). Entretanto, com a adição dos fertilizantes, houve um aumento para todos os tratamentos. O tratamento com a adição da ureia sem revestimento (tratamento 2) foi estatisticamente superior aos demais tratamentos com valor médio de 6,54 %. Os valores para os tratamentos 3,4 e 5 foram estatisticamente iguais entre si e menores que o do tratamento 2. Esse resultado pode ser explicado pelo efeito da liberação mais rápida de N da ureia sem revestimento. De fato, na cultura de milho a aplicação da ureia comum proporcionou teores mais elevados de nitrogênio do que aqueles obtidos com ureia revestida com polímero [26].

4. CONCLUSÕES

A utilização da ureia revestida com PU mostrou-se uma estratégia promissora, uma vez que proporcionou um aumento da massa seca nos feijoeiros. Os valores médios registrados variaram conforme os tratamentos, sendo que o REV. 2 aumentou em até 52 % a massa seca quando comparado com o tratamento apenas com ureia, no entanto, o teor de nitrogênio foi maior no tratamento com ureia sem revestimento. Embora novos estudos em campo associados à análise química de solo sejam necessários para uma melhor compreensão do comportamento desses materiais, a simplicidade experimental para o revestimento da ureia torna-se um benefício a ser empregado por pequenos produtores agrícolas.

5. AGRADECIMENTOS

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) pelo apoio financeiro.

6. BIBLIOGRAFIA

[1] SILVA, T. R. B., LEMOS, L. B., TAVARES, C. A., “Produtividade e característica tecnológica de grãos em feijoeiro adubado com nitrogênio e molibdênio”, *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, v.41, n.5, pp.739-

745, Maio 2006.

- [2] MESQUITA, F. R., CORRÊA, A. D., ABREU, C. M. P., *et al.*, “Linhagens de feijão (*Phaseolus vulgaris* L.): composição química e digestibilidade proteica”, *Ciência e Agrotecnologia*, v. 31, n.4, pp.1114-1121, Ago. 2007.
- [3] BORTOLETTO-SANTOS, R., RIBEIRO, C., POLITO, W. L., “Controlled release of nitrogen-source fertilizers by natural-oil-based poly(urethane) coatings: the kinetic aspects of urea release”, *Journal of Applied Polymer Science*, v. 133, n. 33, pp. 1-8, May 2016.
- [4] ANDRADE, M. J. B., ALVARENGA, P. E., CARVALHO, J. G., *et al.*, “Influência do nitrogênio, rizóbio e molibdênio sobre o crescimento, nodulação radicular e teores de nutrientes no feijoeiro”, *Revista Ceres*, v.41, pp.317-326, Ago. 1998.
- [5] MCALLISTER, C. H., BEATTY, P. H., GOOD, A. G., “Engineering nitrogen use efficient crop plants: the current status”, *Plant Biotechnol Journal*, v.10, pp. 1011-1025, Dec. 2012.
- [6] MILLER, A. J., FAN, X., ORSEL, M. J., *et al.*, “Nitrate transport and signaling”, *Journal of Experimental Botany*, v.58, p. 2297-2306, May. 2007.
- [7] NAZ, M. Y., SULAIMAN, S. A., “Slow release coating remedy for nitrogen loss from conventional urea: a review”, *Journal of Controlled Release*, v. 225, pp. 109-120, Mar. 2016.
- [8] NI, B., LIU, M., LU, S., “Multifunctional slow – release urea fertilizer from ethylcellulose and super-absorbent coated formulations”, *Chemical Engineering Journal*, v. 155, pp. 892-898, Dec. 2009.
- [9] AZEEM, B., KUSHAARI, K., MAN, Z. B., *et al.*, “Review on materials & methods to produce controlled release coated urea fertilizer”, *Journal of Controlled Release*, v. 181, n. 1, pp. 11-21, May. 2014.
- [10] LU, P., ZHANG, Y., WANG, C. J.C., *et al.*, “Polyurethane from Liquefied wheat straw as coating material for controlled release fertilizers”, *BioResources*, v. 10, n. 4, pp. 7877-7888, Sep. 2015.
- [11] QUINTO, M. A. L., *Liberção controlada em ureia revestida empregando um sistema polimérico acrilato com foco no íon amônio*, Tese de M.Sc. USP, São Carlos, Brasil, 2014.
- [12] TOMASZEWSKA, M., JAROSIEWICZ, A., KARAKULSKI, K., “Physical and chemical characteristics of polymer coatings in CRF formulation”, *Desalination*, v. 146, pp. 319-323, Sep. 2002.
- [13] FIGUEREDO-SOBRINHO, F. A. A., *Poliuretanos à base de lignina do endocarpo do coco seco como potencial sistema de liberação controlada de fertilizantes*, Tese de M.Sc. UFC, Ceará, Brasil, 2017.
- [14] REDELEAS PRODUTOS PARA INDÚSTRIA LTDA. Boletim Técnico 23.03.2012 - Espuma de PU A-B.
[http://bibliotecavirtualcpp.com.br/consultas/literatura_tecnica/poliuretano/redeleas/material/Espuma%20de%20PU%20A-B%2023.10.12%20\[BT\]](http://bibliotecavirtualcpp.com.br/consultas/literatura_tecnica/poliuretano/redeleas/material/Espuma%20de%20PU%20A-B%2023.10.12%20[BT]). Acessado em 25 março 2017.
- [15] MAGALHAES, L. C., COUTINHO, F. M. B., DELPECH, M. C., “Dispersões aquosas poliuretânicas à base de polibutadieno hidroxilado: influência das variáveis reacionais”, *Polímeros*, v. 17, n. 3, pp. 212-218, Sept. 2007.
- [16] LACERDA, M. J. R. FREITAS, K. R., SILVA, J. W., “Determinação da matéria seca de forrageiras pelos métodos de microondas e convencional”, *Bioscience Journal*, v.25, pp.185-190, Jun. 2009.
- [17] DANELL, E., EAKER, D., “Amido acid and total protein content of the edible mushroom *Cantharellus cibarius* (Fries)”, *Journal of the Science of Food and Agriculture*, v.60, n.1, pp.333-337, Jan. 1992.
- [18] FERREIRA, D.F., Programa Sisvar versão 5.1. Lavras: Universidade Federal de Lavras, 2007.
- [19] LIGADAS, G., RONDA, J. C., GALIA, M., *et al.*, “Metzger: Synthesis and characterization of polyurethanes from epoxidized methyl oleate based polyether polyols as renewable resources”, *Journal Polymer Science Part A*, v.40, pp. 634–645, Jan. 2006.
- [20] SILVA, V. R., *Espumas rígidas de poliuretano baseado em óleos vegetais utilizando rejeitos industriais inorgânicos como carga e retardantes de chama*. Tese D.Sc. DQ/UFGM, Belo Horizonte, MG, Brasil, 2013.
- [21] GE, J., SI, J., FU, FEN., WANG, J., *et al.*, “Amphiphobic fluorinated polyurethane composite microfibrillar membranes with robust waterproof and breathable performances”, *Royal Society of Chemistry Advances*, v.3, n.7, pp. 2248-2255, Jun. 2013.
- [22] PAN, X., SADDLER, J. N., “Effect of replacing polyol by organosolv and kraft lignin on the property and structure of rigid polyurethane foam”, *Biotechnology for biofuels*, v. 6, n. 1, pp. 12, Jan. 2013.

- [23] CIOBANU, C., UNGUREANU, M., IGNAT, L., *et al.*, “Properties of lignin – polyurethane films prepared by casting method”, *Industrial Crops and Products*, v. 20, n. 2, pp. 231-241, Sep. 2004.
- [24] TRENKEL, M. E., “Slow and Controlled-Release and stabilized fertilizers: an option for enhancing nutrient use efficiency in agriculture”, 2 ed., Paris, IFA, 2010.
- [25] DA CRUZ, D. F., BORTOLETTO-SANTOS, R., GUIMARÃES, G. G. F., *et al.*, “Role of polymeric coating on the phosphate availability as a fertilizer: insight from phosphate release by castor polyurethane coatings”, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 65, pp. 5890-5895, Jul. 2017.
- [26] PEREIRA, H. S., LEÃO, A. F., VERGINASSI, A., CARNEIRO, M. A. C., “Ammonia volatilization of urea in the out-of-season corn”, *Revista Brasileira de Ciência do Solo (Impresso)*, v. 33, n. 6, pp. 1685-1694, Dec. 2009.
- [27] MAESTRELO, P. R., BUZETTI, S., TEIXEIRA FILHO, M. C. M., *et al.*, Aplicação de ureia revestida em cobertura no milho irrigado sob sistema de semeadura direta, *Revista Brasileira de Ciências Agrárias [en linea]*, v.9, PP. 192-199, Jan. 2014.