

## MATERIALES COMPUESTOS DE ALMIDÓN/ALCOHOL POLIVINÍLICO PARA LA LIBERACIÓN CONTROLADA DE UREA

### Starch composites materials / polyvinyl alcohol for the controlled release of urea

Sergio Espinoza Orellana<sup>1</sup>; Jorge Rojas Beltrán<sup>2</sup>

#### RESUMEN

El nitrógeno es uno de los elementos más importantes para el crecimiento de los cultivos. Su aplicación actual, usualmente como urea, implica rendimientos bajos, con más del 50% del fertilizante desaprovechado por el cultivo de interés. Varias estrategias se han desarrollado para mejorar esta eficiencia de uso, siendo los fertilizantes de liberación controlada una alternativa prometedora. En este sentido, el presente trabajo propuso el desarrollo de películas compuestas de almidón de yuca/alcohol polivinílico (PVA) incorporadas con urea como un medio para lograr su liberación controlada. De esta forma, se planteó inicialmente un diseño factorial de filtrado para determinar los factores más significativos que afectan en la capacidad de absorción de agua de las películas compuestas (variable de respuesta); los cuales fueron analizados mediante un diseño factorial  $2^3$  con tres puntos centrales. Las películas preparadas con mayores proporciones de ácido cítrico (plastificante) resultaron en una menor capacidad de absorción de agua independientemente de la cantidad de urea utilizada. La cantidad de glicerol, alcohol polivinílico y almidón no ejercieron un efecto significativo en las condiciones empleadas. Se buscaron las condiciones que dieron lugar a la menor capacidad de absorción de agua dado que se relaciona con una liberación más lenta de la urea incorporada. Una liberación más lenta de la urea podría estar en mejor sincronía con la demanda de nitrógeno del cultivo, mejorando el uso de eficiencia del mismo.

**Palabras clave:** eficiencia de uso de nitrógeno, urea, diseño experimental, liberación controlada.

#### ABSTRACT

Nitrogen is one of the most important elements for the growth of crops. Its current application, usually as urea, implies low yields, with more than 50% of the fertilizer being wasted by the crop of interest. Several strategies have been developed to improve this efficiency of use, with controlled release fertilizers being a promising alternative. In this sense, the present work proposed the development of films composed of cassava starch / polyvinyl alcohol (PVA) incorporated with urea as a means to achieve its controlled release. In this way, a factorial filtering design was initially proposed to determine the most significant factors that affect the water absorption capacity of composite films (response variable); which were analyzed by a factorial design  $2^3$  with three central points. Films prepared with higher proportions of citric acid (plasticizer) resulted in a lower water absorption capacity regardless of the amount of urea used. The amount of glycerol, polyvinyl alcohol and starch did not exert a significant effect on the conditions employed. The conditions that gave rise to the lower water absorption capacity were sought since it is related to a slower release of the incorporated urea. A slower release of urea could be in better synchrony with the nitrogen demand of the crop, improving the use of its efficiency.

**Keywords:** nitrogen use efficiency, urea, experimental design, controlled release.

<sup>1</sup> Centro de Biotecnología y Nanotecnología Agropecuario y Forestal (CByNAF), Facultad de Ciencias Agrícolas, Pecuarias y Forestales, Universidad Mayor de San Simón, Bolivia. sergiomiguel.espinoza.o@gmail.com

<sup>2</sup> Docente Investigador, Centro de Biotecnología y Nanotecnología Agropecuario y Forestal (CByNAF), Facultad de Ciencias Agrícolas, Pecuarias y Forestales, Universidad Mayor de San Simón, Bolivia.

## INTRODUCCIÓN

El nitrógeno es comúnmente el nutriente limitante para el crecimiento y desarrollo de cultivos (Fageria y Baligar, 2005) por lo que su aplicación a partir de fertilizante inorgánico está muy extendida a nivel mundial (Cassman et al., 2002; Fageria y Baligar, 2005). La fertilización basada en nitrógeno permite mejorar los rendimientos de cultivos, lo que se busca para satisfacer la demanda de alimentos de una población mundial cada vez más numerosa. Del total del nitrógeno incorporado (antropogénicamente) a un cultivo, menos del 50% es recuperado por el mismo (Smil, 1999), siendo el restante susceptible de liberarse al medio ambiente por procesos de lixiviación, volatilización y denitrificación (Cassman et al., 2002). Estas pérdidas no sólo representan una desventaja económica, sino que se han asociado con la polución de cuerpos de agua (Glibert et al., 2006; Kumazawa, 2002) y la generación de gases de efecto invernadero (Snyder et al., 2009) que favorecen fenómenos de cambio climático.

De esta manera, se ha buscado mejorar la eficiencia de uso del nitrógeno a través de diversos métodos. Estos incluyen la modificación de la química del suelo, uso de inhibidores de  $\text{NH}_4^+$ / $\text{NO}_3^-$ , adopción de buenas prácticas de manejo de suelos, gestión de cultivos, mejora de la fijación biológica/no biológica de nitrógeno y la aplicación de fertilizantes de liberación controlada (Fageria y Baligar, 2005). Estos últimos constituyen una ruta prometedora para mejorar la eficiencia de uso de fertilizantes dado que pueden mejorar los rendimientos de un cultivo al mismo tiempo que se minimizan los impactos ambientales negativos.

En su concepción, los fertilizantes de liberación controlada permiten, en una sola aplicación, la liberación continua del fertilizante de interés en sincronía con los requerimientos de nitrógeno de la especie vegetal; evitando una aplicación excesiva del mismo y por ende disminuyendo el potencial de impacto ambiental negativo (Azeem et al., 2014). Generalmente, los fertilizantes de liberación controlada consisten en una barrera física que incorpora un fertilizante hidrosoluble de tal manera que retarda su liberación. De esta forma, es posible recubrir gránulos de fertilizante con un material orgánico o inorgánico, o desarrollar matrices que contengan el fertilizante disperso. Dado que la urea es el fertilizante más ampliamente utilizado a nivel mundial para la provisión

de nitrógeno a cultivos, una gran cantidad de investigación ha sido dirigida a obtener fertilizantes de liberación controlada con la misma (Azeem et al., 2014).

Inicialmente, los fertilizantes de liberación controlada a partir de urea se basaron en el recubrimiento de gránulos de la misma con una capa de azufre, cera (sellante) y agente condicionante (microbicida) (Blouin et al., 1971). En años posteriores, se desarrollaron una gran cantidad de fertilizantes de liberación controlada empleando diversos materiales. Liang y Liu (2006) obtuvieron gránulos de urea con una cubierta doble compuesta por ácido poliacrílico (externa) y poliestireno (interna), permitiendo un porcentaje de liberación de nitrógeno del 70% después de 30 días. Chen et al. (2008) desarrollaron una película (matriz) de almidón injertado con ácido poliláctico para lograr la liberación controlada de urea. La incorporación del fertilizante en la matriz permitió una liberación completa en 26 horas. En otros estudios, lignina (Mulder et al., 2011), poliestireno reciclado/poliuretano/cera (Yang et al., 2012), almidón injertado con polivinilacetato (Niu y Li, 2012), acetato de celulosa, alginato de sodio, etil celulosa (González et al., 2015), almidón/PVA (Azeem et al., 2016) y policaprolactona (Ben et al., 2017) fueron utilizados para obtener materiales que permitan una liberación controlada de la urea.

En Bolivia, el desarrollo de fertilizantes de liberación controlada es, hasta el momento, muy escaso o nulo, y no se han encontrado reportes escritos al respecto. En este sentido, y dada la importancia que reviste para nuestro país el desarrollo de tecnologías que permitan aprovechar de mejor manera la urea, es que se plantea la presente investigación.

De esta forma, en el presente trabajo se propuso el desarrollo de películas compuestas de almidón de yuca/PVA para obtener materiales que, incorporados con urea, puedan dar lugar a una liberación controlada de la misma. Las películas obtenidas fueron caracterizadas en su capacidad de absorción de agua, la cual se encuentra estrechamente ligada a la tasa de liberación de urea (Lum et al., 2013). Una liberación controlada de la urea implicaría una presencia controlada de la misma en el suelo, lo cual, luego de una serie de transformaciones químicas, se traduce en una disponibilidad controlada del nitrógeno asimilable por la especie vegetal.

## MATERIALES Y MÉTODOS

### Ubicación de la zona de estudio

El trabajo se realizó en el Centro de Biotecnología y Nanotecnología Agropecuario y Forestal (CByNAF), dependiente de la Facultad de Ciencias Agrícolas, Pecuarias y Forestales de la Universidad Mayor de San Simón. El CByNAF se encuentra en el municipio de Tiquipaya, provincia Quillacollo, del departamento de Cochabamba. Geográficamente se ubica a 17° 20' 35.1" latitud sur y 66° 11' 46.7" longitud oeste, a una altitud de 2660 m s.n.m.

### Reactivos

El almidón de yuca fue obtenido en laboratorio a partir de las raíces adquiridas localmente. El alcohol polivinílico de alta pureza (PVA, Mw 500-5000 g mol<sup>-1</sup>, 85-89% hidrolizado) y ácido cítrico grado ACS fueron adquiridos en la marca VWR International (Pennsylvania, EE.UU.); mientras que el glicerol al 99% fue comprado bajo la marca Riedel-de Haën (New Jersey, EE.UU.). La urea fue adquirida de YPFB (Yacimientos Petrolífero Fiscales Bolivianos) para ser molida y tamizada a través de una malla de acero inoxidable (20 mesh) a fin de lograr un tamaño uniforme. Agua destilada fue usada para preparar todas las películas.

### Equipos

Los equipos utilizados a lo largo del desarrollo experimental incluyen: estufa incubadora Quimis (Diadema, Brasil), destilador de agua Fisatom (Sao Paulo, Brasil), balanza analítica de la marca Ohaus (Nueva Jersey, EE.UU.) y agitador magnético con calefacción Thermo Scientific (Waltham, EE.UU.). Todo el análisis estadístico fue mediante el software Design Expert® 7 (Stat-Ease, Minneapolis, EE.UU.) con un nivel de significancia de 0.05.

### Metodología

#### *Capacidad de absorción de agua de las películas compuestas de almidón/PVA*

Inicialmente, las películas compuestas fueron preparadas de acuerdo a un diseño factorial fraccionario de resolución III con el objeto de definir los factores más significativos que afecten en su capacidad de absorción de agua. Los factores

evaluados fueron 5, incluyendo la masa almidón (1.50 g y 0.50 g), masa de PVA (0.75 g y 0.25 g), tipo de aditivo (ácido cítrico o glicerol), masa de aditivo (0.80 g y 0.20 g) y la proporción de urea en relación a la masa total de los demás componentes (1:1 y 1:2). La preparación de las películas se basó en un método reportado en literatura (Lum et al., 2013) con ligeras modificaciones: las cantidades correspondientes de almidón, PVA y glicerol o ácido cítrico (aditivos plastificantes) fueron pesadas de acuerdo al diseño experimental (Tabla 1) y trasvasadas a un matraz Erlenmeyer. Posteriormente, 15 mL de agua destilada fueron agregados y la mezcla, se sometió a agitación magnética durante 30 minutos para lograr su homogeneización. El matraz fue inmediatamente llevado a calentamiento hasta ebullición (momento el que se agregó la urea en proporción 1:1 o 1:2) y se mantuvo en este proceso durante dos minutos adicionales para asegurar la gelatinización del almidón. Luego, el líquido viscoso resultante fue transferido a cajas Petri forradas interiormente con aluminio, las cuales fueron secadas en una estufa incubadora durante 8 horas a 60.0±0.1°C.

Para la medición de la capacidad de absorción de agua, las películas secas fueron pesadas y luego sumergidas en 50 mL de agua destilada durante 3 horas. Transcurrido el tiempo, el agua fue retirada y las películas secadas externamente con papel antes de ser pesadas nuevamente. La diferencia de masa entre las películas con agua absorbida y las películas secas fue calculada, y luego dividida entre la masa inicial seca para determinar el porcentaje de absorción de agua.

Tabla 1. Corridas experimentales para el diseño de filtrado con los 5 factores evaluados (dos niveles por factor).

Nº	Masa almidón (g)	Masa PVA (g)	Tipo aditivo	Masa aditivo (g)	Proporción urea
1	1.50	0.75	Glicerol	0.80	1:1
2	0.50	0.75	Glicerol	0.20	1:2
3	1.50	0.75	A.C.	0.80	1:2
4	1.50	0.25	Glicerol	0.20	1:1
5	1.50	0.25	A.C.	0.20	1:2
6	0.50	0.75	A.C.	0.20	1:1
7	0.50	0.25	A.C.	0.80	1:1
8	0.50	0.25	A.C.	0.80	1:2

A.C.= Ácido cítrico.

Con los tres factores significativos definidos a partir del diseño de filtrado (tipo de aditivo, masa de aditivo y proporción de urea), se planteó un diseño factorial completo 2<sup>3</sup> con una sola réplica y tres puntos centrales. En estos experimentos (Tabla 2), la masa de almidón y

PVA fueron mantenidos constantes en 1.50 g y 0.25 g respectivamente dado que no se observó un efecto significativo de los mismos en el diseño de filtrado. Para cada una de las corridas experimentales, las masas de almidón, PVA, aditivo (ácido cítrico o glicerol) y urea fueron pesados y añadidos a un matraz Erlenmeyer junto con 15 mL de agua destilada. Posteriormente, el matraz Erlenmeyer fue agitado magnéticamente por 30 minutos, luego de los cuales se sometió a calentamiento y agitación combinados por 15 minutos adicionales. Las mezclas viscosas resultantes fueron trasvasadas a cajas Petri forradas interiormente con papel aluminio y se dejaron secar a temperatura ambiente hasta el día siguiente. Pasado este tiempo de secado inicial, fueron secadas a  $80.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$  durante 6 horas.

Tabla 2. Corridas experimentales del diseño factorial  $2^3$ .

N°	Tipo de aditivo	Masa de aditivo (g)	Masa urea (g)
1	A.C.	0.80	1.25
2	Glicerol	0.20	1.25
3	A.C.	0.50	1.87
4	Glicerol	0.80	2.50
5	Glicerol	0.50	1.87
6	A.C.	0.80	2.50
7	A.C.	0.50	1.87
8	Glicerol	0.20	2.50
9	A.C.	0.50	1.87
10	A.C.	0.20	1.25
11	A.C.	0.20	2.50
12	Glicerol	0.80	1.25
13	Glicerol	0.50	1.87
14	Glicerol	0.50	1.87

A.C.: Ácido cítrico

Para la medición de la capacidad de absorción de agua, las películas secas sobre el papel aluminio fueron pesadas y 50 mL de agua destilada fue añadida a cada caja Petri. Se dejaron en reposo durante 60 minutos, luego de los cuales el agua fue retirada y las películas secadas superficialmente. Luego de pesar las películas nuevamente, se determinó el porcentaje de absorción de agua como se mencionó anteriormente.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los factores evaluados mediante el diseño de filtrado fueron: masa de almidón, masa de PVA, tipo de aditivo (ácido cítrico o glicerol), masa de aditivo y la proporción de urea. Para determinar los factores más importantes, se procedió inicialmente a analizar la gráfica de probabilidad media normal (Figura 1), donde los factores más hacia la derecha y alejados de la línea, son los más significativos (Stat-Ease, 2018a).

De esta forma, se puede ver que el tipo de aditivo (C), la cantidad en la que este se adiciona (D) y la proporción de urea (E), son los factores significativos en la capacidad de absorción de agua, mientras que la masa de almidón (A) y la masa de PVA (B) no tienen un efecto importante.

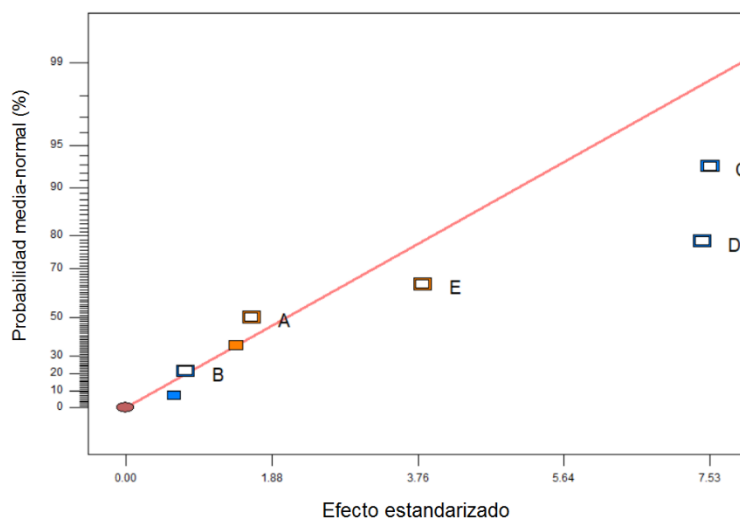


Figura 1. Probabilidad media-normal: A) masa de almidón, (B) masa de PVA, (C) tipo de aditivo, (D) masa de aditivo y (E), proporción de urea (Prueba de Shapiro-Wilk:  $P=0.094$ ).

Estos resultados fueron confirmados mediante el Diagrama de Pareto (Figura 2), donde se observa que el tipo de aditivo y la masa de aditivo sobrepasan el límite de Bonferroni, mientras que la proporción de

urea está por encima del límite del valor de "t". Dadas estas condiciones, los factores son importantes y se consideran como significativos (Stat-Ease, 2018b).

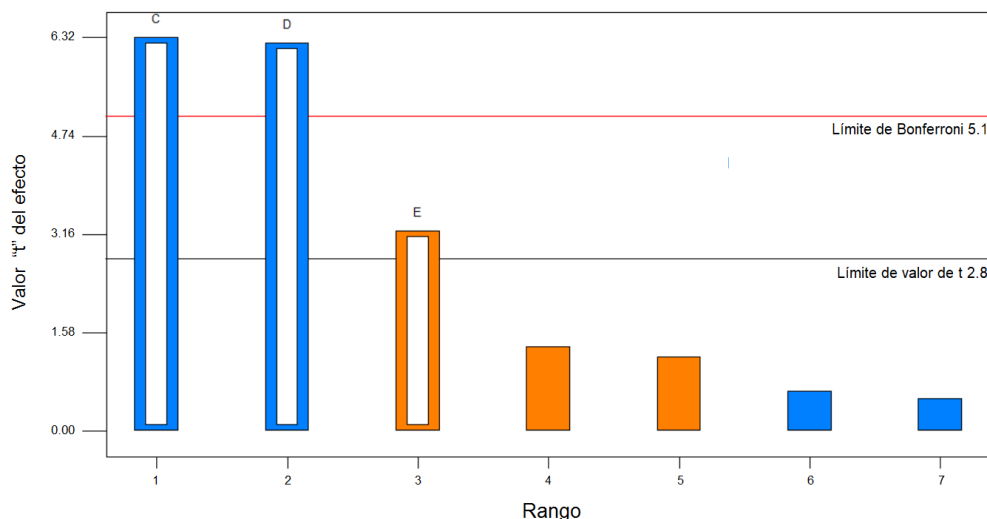


Figura 2. Probabilidad media-normal: (C) tipo de aditivo, (D) masa de aditivo y (E), proporción de urea.

El efecto significativo en la capacidad de absorción de agua por parte del tipo de aditivo plastificante añadido se justifica por la diferencia en interacciones que ejercen con el almidón y/o PVA tanto el glicerol como el ácido cítrico. Estas diferencias surgen de la diferente estructura de ambas moléculas: el glicerol consta de 3 grupos hidroxilo, mientras que el ácido cítrico consta de un grupo hidroxilo y tres grupos carboxílicos, lo que provoca diferencias en la formación de enlaces puente de hidrógeno y por tanto en la capacidad de la mezcla para interactuar con las moléculas de agua (Park et al, 2005; Yoon et al., 2006). Aunque el almidón y el PVA tengan un carácter hidrofílico, no ejercieron un efecto significativo en la capacidad de absorción de agua. Esto podría explicarse si se considera que, bajo las condiciones evaluadas, la cantidad sumada de aditivo (glicerol o ácido cítrico) y urea fue en todo momento superior a la cantidad de almidón y PVA. De esta forma, es posible que las interacciones entre los grupos -OH de ambas cadenas poliméricas y los aditivos y/o la urea hayan tenido un efecto preferente sobre el efecto individual del almidón o PVA, dando como resultado un efecto significativo solamente para las variaciones del aditivo y/o urea. El efecto no significativo de ambos polímeros en la capacidad de absorción de agua fue reportado con anterioridad (Asem et al., 2018) y de la misma forma, es posible que

haya estado ligado a fuertes interacciones entre estos y otros componentes de la mezcla.

Como etapa siguiente, y con el objeto de determinar cómo afectan el tipo de aditivo, la masa de aditivo y la masa urea, se planteó el diseño factorial  $2^3$  con tres puntos centrales. El análisis de varianza (ANOVA) del diseño factorial resultó en un modelo significativo ( $P=0.004$ ), con un  $R^2$  de 0.978 que indica que cerca del 98% de la variabilidad del sistema es explicado por los modelos estadísticos (Ecuación 1 y 2).

En este sentido, el modelo estadístico empleando ácido cítrico como aditivo resultó en:

$$C.A.A. = 3.07 + 9.17 \cdot D + 9.76 \cdot U - 10.80 \cdot D \cdot U \quad (1)$$

Mientras que el modelo estadístico empleando glicerol como aditivo corresponde a:

$$C.A.A. = 15.83 - 1.17 \cdot D - 1.23 \cdot U + 0.53 \cdot D \cdot U \quad (2)$$

Donde: C.A.A. = capacidad de absorción de agua (%); D = masa de aditivo (g) y U = masa de urea (g).

De la misma forma, el tipo de aditivo ( $P=0.011$ ), masa de aditivo ( $P=0.003$ ) y masa de urea ( $P=0.016$ ) resultaron significativos; así como todas las interacciones de dos factores y la interacción de tres factores. Estos resultados indican que hay una fuerte

interacción entre los factores evaluados y su efecto sobre la capacidad de absorción de agua de la película. Los efectos de la masa de ácido cítrico y la masa de urea sobre la capacidad de absorción de agua se muestran como superficie de respuesta en la Figura 3.

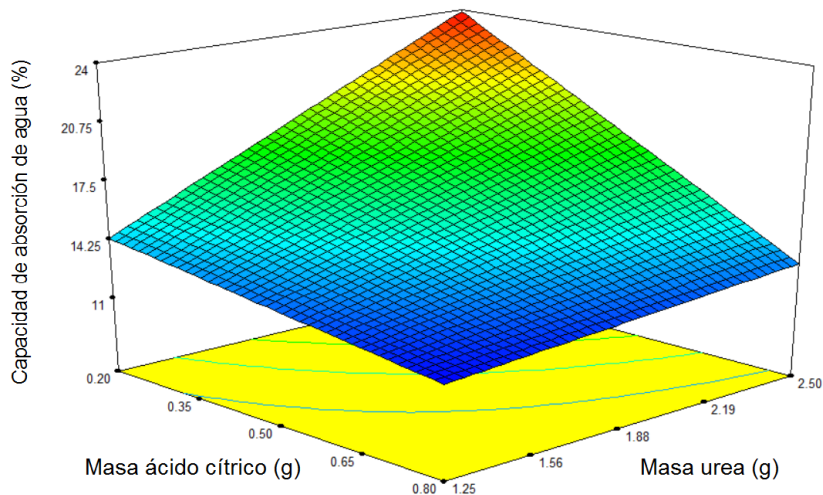


Figura 3. Efectos de la masa de ácido cítrico y masa de urea sobre la capacidad de absorción de agua.

Como puede observarse, una disminución en la masa de ácido cítrico conllevó un aumento importante en la capacidad de absorción de agua, particularmente cuando la cantidad de urea fue mayor. Esto resultó consistente con lo hallado por Park et al. (2005) y Yoon et al. (2006), quienes reportaron una disminución en la capacidad de absorción de agua de películas compuestas de almidón/PVA a medida que la cantidad de ácido cítrico era incrementada. Una mayor cantidad de ácido cítrico implica interacciones inter-moleculares más fuertes con los grupos  $^{-}OH$  de las cadenas de almidón y PVA, conduciendo a una menor disponibilidad de los mismos para su interacción con moléculas de agua y por tanto disminuyendo la capacidad de absorción de las mismas. Por otro lado, a menores cantidades de ácido cítrico, y a niveles

altos de urea, la capacidad de absorción de agua se incrementó enormemente dado que la urea es capaz de “permear” entre las cadenas de PVA y desorganizar la estructura cristalina, resultando en una mayor absorción de agua dado que esta se produce más rápidamente en zonas amorfas (Yan et al., 2015). A cantidades altas de ácido cítrico, sin embargo, su efecto es lo suficientemente grande como para compensar por la cantidad de urea incorporada, manteniendo una capacidad de absorción de agua baja independientemente de un aumento o disminución de esta última.

En lo que concierne al efecto de la cantidad de glicerol, la superficie de respuesta se muestra en la Figura 4.

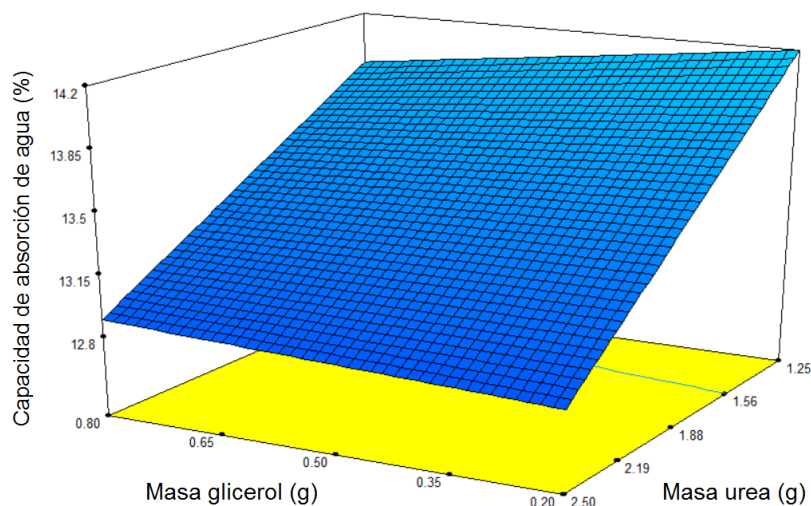


Figura 4. Efectos de la masa de glicerol y masa de urea sobre la capacidad de absorción de agua.

Considerando la diferencia mínima entre los valores de capacidad de absorción de agua de la Figura 4, y dado que no se observó una diferencia significativa en los valores de capacidad de absorción de agua en la gráfica de interacción (no mostrada), se puede deducir que la variación de glicerol en el rango evaluado no muestra un efecto significativo en la capacidad de absorción de agua de las películas estudiadas, independientemente de la cantidad de urea presente. Esto puede significar que los niveles de glicerol evaluados son muy cercanos el uno del otro como para mostrar el efecto de la presencia de glicerol, o que la cantidad mínima evaluada (0.20 g), ya se encuentra sobre el límite donde el glicerol logra su máximo efecto sobre las películas de almidón/PVA preparadas. De esta forma, mayores cantidades de glicerol ya no implicarían una variación significativa en la capacidad de absorción de agua.

Es importante notar que los valores de la capacidad de absorción de agua son todos cercanos al nivel más bajo logrado cuando se empleó ácido cítrico como aditivo, lo que induce a pensar que es capaz de ejercer un efecto más importante que este último. En este sentido, Park et al. (2005) y Yoon et al. (2006) reportaron valores menores de capacidad de absorción de agua para películas de almidón/PVA preparadas con glicerol en comparación con aquellas preparadas considerando ácido cítrico en todas las proporciones evaluadas. Sin embargo, Shi et al. (2007) y Jiugao et al. (2005) determinaron que el ácido cítrico establece interacciones más fuertes con las cadenas de almidón y PVA en relación al glicerol, mejorando incluso la resistencia a la absorción de agua. Es

posible que estas discrepancias se deban a variaciones más allá de los aditivos empleados, incluyendo el tipo de procesamiento para obtener el almidón termoplástico, o incluso la naturaleza del almidón y/o PVA utilizado.

## CONCLUSIONES

De manera general, el tipo de aditivo, la cantidad empleada del mismo y la presencia de urea ejercen un papel fundamental en la capacidad de absorción de agua de películas preparadas con almidón y PVA. Más aún, esta capacidad de absorción puede facilitar o ralentizar la difusión de urea a través de la matriz, considerando que una matriz "hinchada" con agua facilitará la salida de urea. Esto implica que su regulación es fundamental al momento de preparar fertilizantes de liberación controlada con base en matrices de almidón y PVA; y que por tanto un conocimiento profundo deber ser logrado antes de pasar a etapas de estudio posteriores.

En lo que concierne a los resultados de la presente investigación, una mayor cantidad de ácido cítrico resultó en una menor capacidad de absorción de agua de la película, independientemente de la cantidad de urea incorporada. De esta manera, resultaría recomendable emplear cantidades relativamente elevadas de ácido cítrico al momento de preparar fertilizantes de liberación controlada basados en almidón/PVA dado que permitiría una liberación más lenta de la urea. La presencia de glicerol no cambió significativamente la capacidad de absorción de agua dentro los niveles utilizados en el presente trabajo.

En ese sentido, es posible emplear cantidades relativamente bajas de glicerol sin tener un efecto desventajoso en la capacidad de absorción de agua de la película. Cabe resaltar que tanto la masa de almidón como la cantidad de PVA no ejercieron un efecto significativo en la capacidad de absorción de agua de las películas obtenidas. Es posible que este efecto se deba a la preponderancia de las interacciones con los aditivos y/o la urea, las cuales se encontraban en cantidades relativamente altas durante la realización del diseño de filtrado.

El presente trabajo constituye una base para el futuro desarrollo de fertilizantes de liberación controlada a partir de materia prima disponible localmente, como es el caso del almidón de yuca.

## AGRADECIMIENTOS

Sergio Espinoza agradece al CByNAF por la oportunidad de realizar la presente investigación en sus instalaciones y por la colaboración brindada durante el proceso.

## BIBLIOGRAFÍA

Asem, M., Nawawi, W.M.F.W., Jimat, D.N. 2018. Evaluation of water absorption of polyvinyl alcohol-starch biocomposite reinforced with sugarcane bagasse nanofiber: Optimization using two-level factorial design. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, v. 368, 012005.

Azeem, B., KuShaari, K., Man, Z.B., Basit, A., Thanh, T.H. 2014. Review on materials & methods to produce controlled release coated urea fertilizer. *Journal of Controlled Release*, v. 181, 11-21.

Azeem, B., KuShaari, K., Man, Z. 2016. Effect of coating thickness on release characteristics of controlled release urea produced in fluidized bed using waterborne starch biopolymer as coating material. *Procedia Engineering*, v. 148, 282-289.

Ben, E.S., Suardi, M., Suharti, N., Rahmadani, F., Oktavia, V.S., Dewi, A.P., Arief, S., Lalfari, R.S., Djamaan, A. 2017. Slow release fertilizer: production of urea microcapsules using polycaprolactone as a coating material. *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, v. 9, n. 11, 81-86.

Blouin, G.M., Rindt, D.W., Moore, O.E. 1971. Sulfur-coated fertilizers for controlled release. Pilot-plant production. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 19, n. 5, 801-808.

Cassman, K.G., Dobermann, A., Walters, D.T. 2002. Agroecosystems, Nitrogen-use Efficiency, and Nitrogen Management. *A Journal of the Human Environment*, v. 31, n. 2, 132-140.

Chen, L., Xie, Z., Zhuang, X., Chen, X., Jing, X. 2008. Controlled release of urea encapsulated by starch-g-poly (L-lactide). *Carbohydrate Polymers*, v. 72, n. 2, 342-348.

Fageria, N.K., Baligar, V.C. 2005. Enhancing Nitrogen Use Efficiency in Crop Plants. *Advances in Agronomy*, v. 88, 97-185.

Glibert, P.M., Harrison, J., Heil, C., Seitzinger, S. 2006. Escalating worldwide use of urea – a global change contributing to coastal eutrophication. *Biogeochemistry*, v. 77, n. 3, 441-463.

González, M.E., Cea, M., Medina, J., González, A., Diez, M.C., Cartes, P., Monreal, C., Navia, R. 2015. Evaluation of biodegradable polymers as encapsulating agents for the development of a urea controlled-release fertilizer using biochar as support material. *Science of the Total Environment*, v. 505, 446-453.

Jiugao, Y., Ning, W., Xiaofei, M. 2005. The effects of citric acid on the properties of thermoplastic starch plasticized by glycerol. *Starch*, v. 57, n. 10, 494-504.

Kumazawa, K. 2002. Nitrogen fertilization and nitrate pollution in groundwater in Japan: Present status and measures for sustainable agriculture. *Nutrient Cycling Agroecosystems*, v. 63, n. 2-3, 129-137.

Liang, R., Liu, M. 2006. Preparation and Properties of a Double-coated Slow-Release and Water-Retention Urea Fertilizer. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 54, n. 4, 1392-1398.

Lum, Y.H., Shaaban, A., Mitan, N.M.M., Dimin, M.F., Mohamad, N., Hamid, N., Se, S.M. 2013. Characterization of urea encapsulated by biodegradable starch-PVA-glicerol. *Journal of Polymers and the Environment*, v. 21, n. 4, 1083-1087.



- Mulder, W.J., Gosselink, R.J.A., Vingerhoeds, M.H., Harmsen, P.F.H., Eastham, D. 2011. Lignin based controlled release coatings. *Industrial Crops and Products*, v. 34, n. 1, 915-920.
- Niu, Y., Li, H. 2012. Controlled release of urea encapsulated by starch-g-poly (vinyl acetate). *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 51, n. 38, 12173-12177.
- Park, H.-R., Chough, S.-H., Yun, Y.-H., Yoon, S.-D. 2005. Properties of starch/PVA blend films containing citric acid as additive. *Journal of Polymers and the Environment*, v. 13, n. 4, 375-382.
- Shi, R., Zhang, Z., Liu, Q., Han, Y., Zhang, L., Chen, D., Tian, W. 2007. Characterization of citric acid/glycerol co-plasticized thermoplastic starch prepared by melt blending, v. 69, n. 4, 748-755.
- Smil, V. 1999. Nitrogen in crop production: An account of global flows. *Global Biogeochemical Cycles*, v. 13, n. 2, 647-662.
- Snyder, C.S., Bruulsema, T.W., Jensen, T.L., Fixen, P.E. 2009. Review of greenhouse gas emissions from crop production systems and fertilizer management effects. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, v. 133, n. 3-4, 247-266.
- Stat-Ease. 2018a. Half-Normal Plot of Effects. Disponible en: <https://www.statease.com/docs/v11/navigation/half-normal-plot.html>. Consultado el 15 enero 2019.
- Stat-Ease. 2018b. Pareto Chart. Disponible en: <https://www.statease.com/docs/v11/navigation/pareto-chart.html>. Consultado el 15 enero 2019.
- Yan, J., Tian, H., Zhang, Y., Xiang, A. 2015. Effect of urea and formamide plasticizers on starch/PVA bioblend sheets. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 132, n. 33, 42311.
- Yang, Y.C., Zhang, M., Li, Y., Fan, X.H., Geng, Y.Q. 2012. Improving the quality of polymer-coated urea with recycled plastic, proper additives, and large tablets. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 60, n. 45, 11229-11237.
- Yoon, S.D., Chough, S.H., Park, H.R. 2006. Properties of starch-based films using citric acid as additive. II. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 100, n. 3, 2554-2560.
- Artículo recibido en: 17 de marzo 2019  
Aceptado en: 15 de junio 2019