

**VINÍCIUS JOSÉ RIBEIRO**

**REVESTIMENTO DE FERTILIZANTE FOSFATADO  
COM POLÍMEROS NATURAIS**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas, para obtenção do título de *Doctor Scientiae*.

Orientador: Edson Marcio Mattiello

Coorientador: Leonardus Vergütz

**VIÇOSA - MINAS GERAIS  
2019**

**Ficha catalográfica preparada pela Biblioteca Central da Universidade  
Federal de Viçosa - Câmpus Viçosa**

T

Ribeiro, Vinícius José, 1986-  
R484r            Revestimento de fertilizante fosfatado com polímeros  
2019            naturais / Vinícius José Ribeiro. – Viçosa, MG, 2019.  
                  43f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Inclui anexo.

Orientador: Edson Marcio Mattiello.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Viçosa.

Inclui bibliografia.

1. Fertilizantes de liberação lenta. I. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de Solos. Programa de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas. II. Título.

CDD 22 ed. 631.8

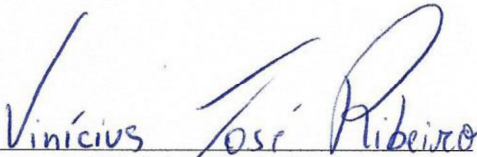
**VINÍCIUS JOSÉ RIBEIRO**

**REVESTIMENTO DE FERTILIZANTE FOSFATADO  
COM POLÍMEROS NATURAIS**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas, para obtenção do título de *Doctor Scientiae*.

APROVADA: 30 de julho de 2019.

Assentimento:

  
\_\_\_\_\_  
Vinícius José Ribeiro  
Autor

  
\_\_\_\_\_  
Edson Marcio Mattiello  
Orientador

*A Deus.*

*A minha esposa Jackeline e ao meu filho Samuel.*

*Aos meus queridos pais, José e Lindaura.*

*Ao meu irmão, Tiago.*

*Aos meus amigos.*

*Por todo amor, carinho, companheirismo,  
compreensão e incentivo às minhas conquistas.*

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a Deus, agora e todos os dias, por tudo que tenho e pelo que sou, pela oportunidade de viver e realizar esse sonho;

Agradeço aos meus pais, José e Lindaura e meu irmão Tiago, por todo amor, pelos ensinamentos e incentivo, por acreditarem em mim e por proporcionarem todos os meios para que eu chegasse até aqui;

Agradeço a minha esposa Jackeline e meu filho Samuel, presentes de Deus na minha vida, por todo amor, pela ajuda em todos os momentos, por me incentivar sempre;

Agradeço ao professor e orientador Edson Marcio Mattiello, exemplo de ser humano e profissional, pela orientação deste trabalho, amizade e confiança depositada em mim;

Agradeço a todos os professores, pela amizade e pelos ensinamentos e à Universidade Federal de Viçosa (UFV), pelo ensino de qualidade, em especial ao Programa de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas, pela oportunidade de realização deste curso;

Agradeço a CNPq - Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, pela concessão de bolsa de auxílio aos estudos;

Agradeço a todos os amigos, colegas de curso, alunos de graduação e funcionários, pelo auxílio indispensável na execução deste trabalho.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001

"Se planejarmos para um ano, devemos plantar cereais. Se planejarmos para décadas, devemos plantar árvores. Se planejarmos para toda a vida, devemos educar o homem" Kwantzu, China, século III a.C.

## RESUMO

RIBEIRO, Vinicius José, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, julho de 2019. **Revestimento de fertilizante fosfatado com polímeros naturais.** Orientador: Edson Marcio Mattiello. Coorientador: Leonardus Vergütz.

Novas tecnologias em fertilizantes têm sido desenvolvidas e avaliadas para minimizar perdas e aumentar a eficiência, a exemplo dos fertilizantes de liberação controlada. Este estudo foi dividido em dois experimentos: laboratório e outro em casa de vegetação. Em laboratório revestiu o fertilizante monoamônio (MAP) com dois materiais de origem orgânica, acetato de celulose (CA) e licor negro Kraft (BL), nas concentrações (0,5; 1,0; 2,0 %) de revestimento. Com objetivo de avaliar a liberação de fósforo (P) e a condutividade elétrica (CE) em meio aquoso. Para o teste de liberação de P e CE, foram utilizados recipientes de vidro (100 mL), aos quais foram adicionados 50 mL de H<sub>2</sub>O e 1,5 g de fertilizante com e sem os revestimentos. As medições e coletas de amostras foram realizadas periodicamente ao longo do tempo. A CE mostrou ser um método eficaz de análise indireta da liberação de P com os fertilizantes revestidos. O revestimento BL apresentou melhores resultados que o CA em termos de controle da liberação de P, e quanto maior a taxa de revestimento (1,0 e 2,0 %), mais lenta a liberação de P. O experimento em casa de vegetação teve por objetivo, avaliar a eficiência agrônômica do MAP revestido com diferentes polímeros naturais em cultivos sucessivos milho-soja-milho-milheto. Os tratamentos foram fontes de P (Fosfato monoamônio - MAP; Fosfato monoamônio revestido com acetato de celulose a 2 % - MAP<sub>CA</sub>; Fosfato monoamônio revestido com licor negro Kraft a 2 % - MAP<sub>BL</sub>; Misturas de 50 % de MAP com 50 % de MAP<sub>CA</sub> - MAP<sub>CA50</sub>; Misturas de 50 % de MAP mais 50 % de MAP<sub>BL</sub> - MAP<sub>BL50</sub>) equivalente a 100 kg ha<sup>-1</sup> de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e organizados em delineamento de blocos casualizados (DBC), com quatro repetições. Não houve diferença significativa na produção de massa de matéria seca da parte aérea (mMSPA) entre os tratamentos. Entretanto, houve aumento médio de 19,00 % no conteúdo e de 3,95 % na taxa de recuperação de P pelas plantas quando foram aplicadas as fontes com revestimento. A aplicação de MAP revestido com polímeros naturais apresentou pequenos ganhos de eficiência, que podem ser importantes considerando a escala de uso dos fertilizantes fosfatados.

Palavras-chave: Fertilizante de liberação lenta. Fertilizantes revestidos. MAP.

## ABSTRACT

RIBEIRO, Vinícius José, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, July, 2019. **Phosphate fertilizer coating with natural polymers.** Advisor: Edson Marcio Mattiello. Co-advisor: Leonardus Vergütz.

New fertilizer technologies have been developed and evaluated to minimize losses and increase efficiency, such as gradual release fertilizers. This study was divided into two experiments: laboratory and other in greenhouse. In the laboratory, the monoammonium fertilizer (MAP) was coated with two materials of organic origin, cellulose acetate (CA) and Kraft Black Liquor (BL), in concentrations (0.5; 1.0; 2.0 %) coating. In order to evaluate the release of phosphorus (P) and the electrical conductivity (EC) in aqueous medium. For the P and CE release test, glass containers (100 mL) were used, which were added 50 mL of H<sub>2</sub>O and 1.5 g of fertilizer with and without the coatings. Measurements and samples were collected periodically at the time. CE proved to be an effective method of indirect P release analysis with coated fertilizers. The BL coating presented better results than the CA in terms of P release control, and the higher the coating rate (1.0 and 2.0 %), the slower the P release. The greenhouse experiment aimed to evaluate the agronomic efficiency of the MAP coated with different natural polymers in successive corn-soy-corn-millet crops in winter conditions. Treatments P sources (monoammonium phosphate - MAP; monoammonium phosphate coated 2 % with cellulose acetate - MAP<sub>CA100</sub>; monoammonium phosphate coated 2 % with black liquor - MAP<sub>BL</sub>; Blends of 50 % MAP with 50 % of MAP<sub>CA</sub> - MAP<sub>CA50</sub>; Blends of 50 % MAP with 50 % of MAP<sub>BL</sub> - MAP<sub>BL50</sub>) equivalent 100 kg ha<sup>-1</sup> de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and organized in a random block (RB), with four repeat. There was no significant difference in shoot dry matter (sDMM) mass production between treatments. However, there was an average increase of 19.00 % in content and 3.95 % in P recovery rate by plants when coated sources were applied. The application of MAP coated with natural polymers showed small efficiency gains, which may be important considering the scale of use of phosphate fertilizers.

Keywords: Slow release fertilizer. Coated Fertilizers. MAP.

## LISTAS DE FIGURAS

<b>Figure 1.</b> X-ray diffractograms and spectrum in the infrared region in the range of 4000 to 500 (FTIR/ATR) Cellulose Acetate (a, c) and Kraft Black Liquor (b, d).....	19
<b>Figure 2.</b> Granulator dish accompanied by heating gun and micro spray for fertilizer coating.....	19
<b>Figure 3.</b> a) Fertilizer coated with 0.5 % Kraft black liquor; b) fertilizer coated with 1.0 % Kraft black liquor; c) fertilizer coated with 2.0 % Kraft black liquor; d) fertilizer coated with 0.5 % cellulose acetate; e) fertilizer coated with 1.0 % cellulose acetate; f) fertilizer coated with 2.0 % cellulose acetate. Micrographs were acquired by a JEOL, JSM-6010LA with a spatial resolution of 20 μm at 2 kV.....	20
<b>Figure 4.</b> Release kinetics of P at 25 °C in water with conventional MAP (●), MAP-CA 0.5 % (○), MAP-CA 1.0 % (▽), MAP-CA 2.0 % (∇), MAP-BL 0.5 % (●), MAP-BL 1.0 % (▼), MAP-BL 2.0 % (∇). Lines are fitted models to $y = a/1 + e^{-(b+cx)}$ .....	22
<b>Figure 5.</b> Pearson Correlation Analysis ( $p$ -value = 0.001) between electrical conductivity attributes ( $\mu\text{S cm}^{-1}$ ) and release P (%), analyzed over time.....	24
<b>Figura 1:</b> Prato granulador com pistola aquecedora e microspray para revestimento do fertilizante. ....	32
<b>Figura 2:</b> Modelo da montagem do experimento em vaso conduzido em casa de vegetação.....	34
<b>Figura 1A.</b> Fertilizantes fosfatado utilizados nos experimentos de liberação em meio acosso e na sucessão de culturas em casa de vegetação. <sup>a/</sup> MAP revestido com 0,5 % de acetato de celulose; <sup>b/</sup> MAP revestido com 1,0 % de acetato de celulose; <sup>c/</sup> MAP revestido com 2,0 % de acetato de celulose; <sup>d/</sup> MAP revestido com 0,5 % de licor negro Kraft; <sup>e/</sup> MAP revestido com 1,0 % de licor negro Kraft; <sup>f/</sup> MAP revestido com 2,0 % de licor negro Kraft.....	43
<b>Figura 2A.</b> Aplicação dos fertilizantes em linha a 3 cm de profundidade em vasos tipo jardineira.....	43
<b>Figura 3A.</b> Implantação e condução dos experimentos em casa de vegetação.....	44

## LISTAS DE TABELAS

- Table 1.** Coefficients of the logistic equation, determination, and time necessary to reach half of the cumulative maximum release in a period of 98 hours for the different coatings and the uncoated MAP.....23
- Tabela 1** Caracterização física e química do Latossolo Vermelho-Amarelo textura muito argilosa, coletado na profundidade de 20-40 cm em Viçosa-MG.....33
- Tabela 2.** Produção de massa de matéria seca da parte aérea (mMSPA (g vaso<sup>-1</sup>)) das diferentes fontes de P revestido dos cultivos sucessivos, milho, soja, milho e milheto.....36
- Tabela 3.** Conteúdo de P (mg vaso<sup>-1</sup>) das diferentes fontes de P revestido dos cultivos sucessivos, milho, soja, milho e milheto.....37
- Tabela 4.** Taxa de recuperação de P (%) das diferentes fontes de P revestido dos cultivos sucessivos, milho, soja, milho e milheto.....38

## SUMÁRIO

1 – INTRODUÇÃO GERAL .....	12
Referências .....	14

### CAPÍTULO 1 - COATING PHOSPHORUS FERTILIZER WITH RENEWABLE NATURAL POLYMERS

1 – Abstract.....	16
2 – Introduction .....	16
3 – Materials and methods.....	18
3.1 – MAP and coating materials.....	18
3.2 – Coated MAP granules .....	20
3.3 – Nutrient release tests .....	21
3.4 – Data analysis .....	21
4 – Results .....	22
5 – Discussion.....	24
6 – Conclusion.....	26
7 – References .....	26

### CAPÍTULO 2 - FERTILIZANTE FOSFATADO COM POLÍMEROS NATURAIS RENOVÁVEIS NA SUCESSÃO DE CULTURAS

1 – Resumo .....	29
1 – Abstract.....	30
2 – Introdução.....	31
3 – Material e métodos .....	32
3.1 – Produção dos fertilizantes.....	32
3.2 – Características do solo .....	33
3.3 – Delineamento experimental.....	34
3.4 – Preparação e condução do experimento .....	34
3.5 – Variáveis analisadas .....	35
3.6 – Análise estatística .....	36

4 – Resultados e discussão .....	36
5 – Conclusões.....	39
6 – Agradecimentos .....	39
7 – Referências .....	39
8 – Anexos .....	43

## INTRODUÇÃO GERAL

Entre os principais macronutrientes utilizados no cultivo agrícola, o P se destaca por apresentar uma dificuldade peculiar de manejo, em virtude da sua rápida adsorção, devido à baixa disponibilidade na solução do solo, principalmente em Latossolos, que é o caso da maioria dos solos brasileiros. Estima-se que, quando uma fonte solúvel de P é aplicada como fertilizante em solo oxidico, mais de 90 % do elemento é adsorvido na primeira hora de contato, ficando grande parte indisponível para as plantas (Novais et al., 2007).

A grande afinidade que os solos tropicais têm pelo P é bastante estudada e conhecida. Esse tipo de adsorção é caracterizado pela troca de ligantes OH da superfície dos oxihidróxidos de Fe e de Al por fosfato da solução. Tal fato promove a baixa disponibilidade de P na solução do solo e, como consequência, elevadas doses de fertilizantes fosfatados têm sido aplicadas nesses solos para se tentar contornar o problema.

Em virtude dessas perdas aos solos oxidicos, que aumentam o custo e desperdício de energia (Chen et al., 2018), faz-se necessário a adoção de tecnologias que elevem a eficiência de utilização das fontes fosfatadas resultando potencial redução de custos com fertilizantes e menor utilização de recursos naturais não renováveis.

No caso do fertilizante fosfatado, esforços têm sido realizados no sentido de aumentar a biodisponibilidade do P após sua aplicação no solo. Para isso, tem-se adotado tecnologias agregadas aos fertilizantes que tem o objetivo de aumentar sua eficiência. Existem diferentes tipos de tecnologias de fertilizantes, as quais recebem diversas denominações, tais como: *slow-release fertilizers*, que são compostos que apresentam baixa solubilidade em água (Chalk et al., 2015); *controlled-release fertilizers* (González et al., 2015), que consiste em revestir grânulos solúveis com material insolúvel em água (Chalk et al., 2015); os *enhanced efficiency fertilizers* (EEFs), que são uma junção dos grupos denominados *slow-release* and *controlled-release materials* (Timilsena et al., 2015). De uma maneira geral todos esses grupos podem ser chamados de *environmentally friendly fertilizers* (EFFs) que é uma denominação para os fertilizantes que visam retardar ou mesmo controlar a liberação de nutrientes no solo (Chen et al., 2018).

Os fertilizantes revestidos com polímeros são uma das abordagens mais utilizadas para fabricar fertilizantes de liberação lenta, que podem melhorar significativamente a eficiência do uso de nutrientes e aumentar a produtividade (Naz e Sulaiman, 2016). O revestimento controla a taxa de dissolução dos nutrientes contidos dentro da cápsula à medida que atua no controle de entrada e saída da água no fertilizante, portanto, contribui para a sincronização

com a liberação desses de acordo com as necessidades das plantas (Borsari, 2013). Segundo o mesmo autor, os mecanismos de liberação controlada de nutrientes mais utilizados são: (i) Decomposição microbiana: os nutrientes são disponibilizados as plantas somente quando ocorre à decomposição microbiana de compostos de baixa solubilidade e estrutura química complexa; (ii) Barreira física: ocorre a liberação dos fertilizantes através de uma barreira física (cápsula). Essas são constituídas de materiais inorgânicos tais como enxofre, minerais ou polímeros orgânicos como a celulose. A liberação do nutriente ocorre devido a difusão do fertilizante pelo revestimento e (iii) Matriz: os nutrientes são dispersos em uma matriz a base de gel ou a base de matéria orgânica, sendo essas revestidas ou não.

Os polímeros possuem diversas características e desempenham papel importante na existência humana (Harris, 1981; Rodríguez et al., 2012), sendo, portanto, amplamente estudados pela comunidade científica (Fischer et al., 2008; Moraes, 2015; Hamano et al., 2016; Ngamaroonchote e Chotsuwan, 2016; Wang et al., 2016; Zhou et al., 2016).

Polímeros a base de acetato de celulose (AC) são materiais termoplásticos produzidos pela esterificação de materiais de celulose, como papel reciclado, algodão, celulose de madeira, dentre outros. Esses materiais estão sendo utilizados como matrizes para obtenção de produtos variados, como películas ópticas, laminados, fibras têxteis e revestimentos para medicamentos e alimentos (Quintero et al., 2014).

O licor negro kraft é um exemplo deste tipo de polímero, que é rico em lignina, resultante do processo de fabricação de celulose. O processo de polpação kraft, envolve a remoção da lignina, um polímero orgânico que atua como cola entre celulose e hemicelulose na madeira, para isolar as fibras de celulose na polpa. Durante os processos de polpação, a lignina é separada da matéria-prima na forma de dissolução sólida no solvente. Essa mistura, de cor marrom escura, é chamada de licor negro. Convencionalmente, a lignina é recuperada do licor negro através de precipitação com ácidos minerais tais como ácido clorídrico e sulfúrico (Narapakdeesakul et al, 2013). Para cada tonelada de polpa produzida são gerados aproximadamente 7 t de licor negro (Ahmed e Kader, 2013; Biermann, 1996; Cao et al., 2011; Cardoso et al., 2009; Oliveira et al., 2016). Apesar do potencial do licor negro para ser usado como revestimento para fontes fertilizantes fosfatados, pesquisas nesse tema ainda são incipientes.

Entre os materiais com potencial para serem utilizados como revestimento para fertilizantes, o presente trabalho teve como objetivos avaliar: (i) o efeito de liberação de P ao fertilizante revestido em meio aquoso; (ii) avaliar o desempenho de plantas em cultivos

sucessivos, sob influência de fertilizantes fosfatados revestidos com polímeros naturais renováveis

## REFERÊNCIAS

- Ahmed RA, Kader AHA (2013) Effect of additives on electrical resistivity of pulp black liquor- sawdust blends. *Int J Mod Eng Res.* 3:183-188.
- Biermann CJ (1996) *Handbook of pulping and papermaking.* 2nd ed. California, United States: Academic Press.
- Borsari F (2013) Fertilizantes inteligentes. *Revista AgroDBO.* 45:54-57. Disponível em: <[http://issuu.com/eriklm/docs/ed\\_agro\\_45\\_968a961f50d9b8](http://issuu.com/eriklm/docs/ed_agro_45_968a961f50d9b8)>. Acesso em 18 de maio de 2019.
- Cao C, Guo L, Chen Y, Guo S, Lu Y (2011) Hydrogen production from supercritical water gasification of alkaline wheat straw pulping black liquor in continuous flow system. *Int J Hydrogen Energy.* 36:13528-13535.
- Cardoso M, Oliveira ED, Passos ML (2009). Chemical composition and physical properties of black liquors and their effects on liquor recovery operation in Brazilian pulp mills. *Fuel.* 88:756-763.
- Chalk PM, Craswell ET, Polidoro JC, Chen D (201) Fate and efficiency of 15N-labelled slow- and controlled-release fertilizers. *Nutr. Cycl. Agroecosyst.* 102:167-178.
- Chen S, Yang M, Ba C, Yu S, Jiang Y, Zou H, Zhang Y (2018) Preparation and characterization of slow-release fertilizer encapsulated by biochar-based waterborne copolymers. *Sci. Total Environ.* 615:431-437.
- Fischer S, Thummler K, Volkert B, Hettrich K, Schmidt I, Fischer K (2008) Properties and applications of cellulose acetate. *Macromolecular Symposia.* 262:89-96.
- González M, Cea M, Medina J, González A, Diez M, 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. *Sci. Total Environ.* 505:446-453.
- Hamano F, Seki H, Ke M, Gopiraman M, Lim CT, Kim IS (2016) Cellulose acetate nanofiber mat with honeycomb-like surface structure. *Materials Letters.* 169:33-36.
- Harris FW (1981) Introduction to polymer chemistry. In: *State of the Art III: Polymer Chemistry.* American Chemical Society. p.837–843.
- Moraes ARF (2015) Desenvolvimento de materiais biodegradáveis de amido termoplástico, acetato de celulose e poli (adipato co-tereftalato de butileno) por extrusão termoplástica [Tese]. Viçosa: Universidade Federal de Viçosa; 2015.

- Narapakdeesakul D, Sridach W, Wittaya T (2013) Development of oil palm empty fruit bunches lignin for production of linerboard coating: Effect of selected stabilizers on coating characteristics and coated linerboard properties, *Prog. Org. Coat.* 76:482-487.
- Naz MY, Sulaiman SA (2016) Slow release coating remedy for nitrogen loss from conventional urea: a review. *J Control Release.* 225:109-120.
- Ngamaroonchote A, Chotsuwan C (2016) Performance and reliability of cellulose acetate-based gel electrolyte for electrochromic devices. *J. Appl. Electrochem.* 46:575-582.
- Novais RF, Smith TJ, Nunes FNP (2007) In: Novais R, Alvarez VVH, Barros NF, Fontes RL, Cantarutti RB, Neves JCL editors. *Fertilidade do solo.* 1<sup>a</sup> ed. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo; 472-547.
- Oliveira RCP, Mateus M, Santos DMF (2016) Black liquor electrolysis for hydrogen and lignin extraction. *ECS Trans.* 72:43-53.
- Quintero RI, Galotto MJ, Rodriguez F, Guarda A (2014) Preparation and characterization of cellulose acetate butyrate/organoclay nanocomposites produced by extrusion. *Packag Technol SCI.* 27:495-507.
- Rodríguez FJ, Galotto MJ, Guarda A, Bruna JE (2012) Modification of cellulose acetate films using nanofillers based on organoclays. *J Food Eng.* 110:262-268.
- Timilsena YP, Adhikari R, Casey P, Muster T, Gill H, Adhikari B (2015) Enhanced efficiency fertilisers: a review of formulation and nutrient release patterns. *J. Sci. Food Agric.* 95:1131-1142.
- Wang CY, Fang BY, Yao MH, Zhao YD (2016) Visualization detection of ultratrace lead and cadmium ions using cellulose acetate membrane based on silver stain. *Sensors and Actuators B: Chemical.* 228:643-648.
- Zhou Z, Lin W, Wu XF (2016) Electrospinning ultrathin continuous cellulose acetate fibers for high-flux water filtration. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.* 494:21-29.

## CAPÍTULO I

### COATING PHOSPHORUS FERTILIZER WITH RENEWABLE NATURAL POLYMERS

#### 1. ABSTRACT

Low phosphorus use efficiency (PUE) is one of the major reasons of poor production worldwide. Among the various approaches used to enhance PUE, polymer coated fertilizers are relatively a new concept. Its main advantages are that they dissolve slowly and release nutrients to plants gradually during the growing season. Keeping this in view, a study was performed in the laboratory to evaluate polymers coated monoammonium phosphate (MAP) to enhance improve, enhance PUE. Commercial MAP and MAP coated with biodegradable polymers with Kraft black liquor (BL) and cellulose acetate (CA) in the concentration (0.5, 1.0, 2.0 wt % coating). The effectiveness of these coatings was assessed by the electrical conductivity (EC) and phosphorus release (PR) in a kinetic experiment. The kinetic study was carried out in a controlled environment ( $\pm 25$  °C), following the release pattern of P from 1.5 g of fertilizer in 50 mL of H<sub>2</sub>O, with and without the coatings. The objective of this work was to study different lignin-based coatings and the phosphorus release behavior of the resulting fertilizer. EC showed to be an effective method of indirect analysis of P releasing from coated MAP. The BL coating presented better results than the CA in terms of controlling the release of P, and the higher the coating ratio (1.0 and 2.0 %) the slower the release of P.

**Keywords:** Slow releasing, P-fertilizer, cellulose acetate, Kraft black liquor.

#### 2. INTRODUCTION

The need for more productive agricultural systems has required technological innovations that increase the efficiency of used inputs (Chien et al., 2009). The management of phosphate fertilizers is a key factor in crop production, which is especially the case in highly weathered tropical soil. Tropical soils have high levels of Fe-Al oxides clay and generally are very poor in P, causing lower efficiencies of P application (Roy et al., 2016). In these soils, the recovery of P from fertilizers by annual crops vary from 5 to 25 % in the year of application (Nyborg et al., 1995), but it can be as low as 0.61 % in carrots (Santos et al.,

2016). Most of it is because more than 90 % of the applied P can be adsorbed in the first hour of contact with the soil (Novais et al., 2007). Thus, a proper management of P fertilization is important to guarantee not only food production, but also to avoid environmental issues and to use wisely P, a rather scarce nutrient in the world (Ceulemans et al., 2011).

In that sense, it is well known that a proper fertilization management is all about timing, placement, rate and source (4R Nutrient Stewardship). Among these, there is a fairly good understanding and management on timing, placement and rate of P fertilizers application. However, in terms of sources, there is a lack of innovation and the need for new and more efficient products, which may improve the profitability of P fertilization, especially in areas with high P fixing soils and potentially leachable sandy soils.

Among these technologies, fertilizer coatings have been showing a good potential of increasing P efficiency especially by synchronizing plants demands and nutrient release from fertilizers (González et al., 2015), avoiding losses. Coating technologies are given different names in the literature, such as controlled-release fertilizers (CRF) – which consists of coating highly soluble granules with water-insoluble material; slow-release fertilizers (SRF) – which are compounds that have low solubility in water by their own constitution; and enhanced efficiency fertilizers (EEF) – which are a combination of the so-called slow-release and controlled-release materials and are also referred as environmentally friendly fertilizers (EFF) (Chalk et al., 2015; González et al., 2015; Timilsena et al., 2015; Chen et al., 2018).

The coatings are synthetic or natural organic compounds. The synthetic coatings are mostly petroleum derivatives, more expensive and with unknown degradability in soil (Calabi-Floody et al., 2018). On the other hand, natural organic coatings are biodegradable and totally release the encapsulated nutrients (Schneider et al., 2016). Also, natural organic coatings can be cheaper, especially the organic polymers that are residues or by-products. Black liquor is an example of this type of material, which is rich in lignin, resulting from the manufacturing process of cellulose kraft pulp. Lignin is a copolymer of three different phenylpropane monomer units: sinapyl alcohol, coniferyl alcohol and p-coumaryl alcohol (Pandey and Kim, 2011).

Many natural polymeric materials have been mentioned in the literature as potential fertilizer coatings, including organic polymers such as Kraft pine lignin (García et al., 1996), cellulose acetate (Jarosiewicz and Tomaszewska, 2003), and sodium alginate (Liang et al., 2007). Lignin has also been investigated as a potential coating for nitrogen fertilizers (Mulder et al., 2011, González et al., 2015, Siponnen et al., 2016). On the other hand, little is known about the use of eucalypt black liquor from cellulose production in order to produce

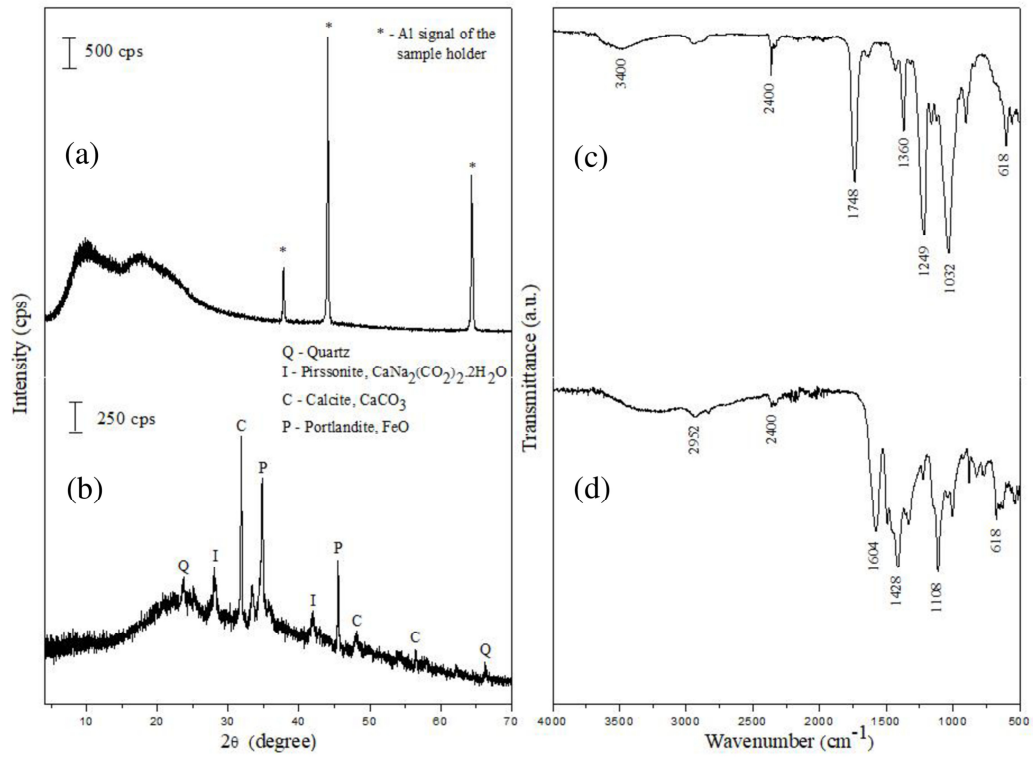
controlled release P fertilizers. The production of cellulose from eucalypt is a blooming industry in Brazil. Thus, the use of its main residue (black liquor) is important to reduce environmental impacts of waste disposal and to generate added-value products.

The objective of this work was to develop an economically feasible and biodegradable layer as coating material for MAP fertilizer. For this purpose, from BL and CA of pulp and paper industries was selected as raw material, for the production of coatings to control P release from MAP.

### **3. MATERIALS AND METHODS**

#### **3.1. MAP AND COATING MATERIALS**

Fertilizer MAP was sieved to obtain granules between 2 and 3 mm and weight between 25 and 30 mg. Eucalypt Kraft Black Liquor was collected in Cenibra, a company located in the state of Minas Gerais, Brazil. The BL was oven dried at 105 °C, for 24 h and grounded to <100 µm. Then, the material was dissolved in water 1:10 (w/v), and afterwards was sprayed in MAP granules. The BL had the following elemental composition (g/kg): C – 461; H – 44.3; N – 1.42; S – 39.1; Na – 158.9; K – 22.4. Cellulose acetate was obtained from Sigma-Aldrich. In order to prepare the spray solution, 3 g of CA were dissolved in 250 mL of acetone, at room temperature for 24 h. The coating materials were characterized by X-ray diffraction and infrared spectroscopy (IR-ATR) and the results are shown in Figure 1.



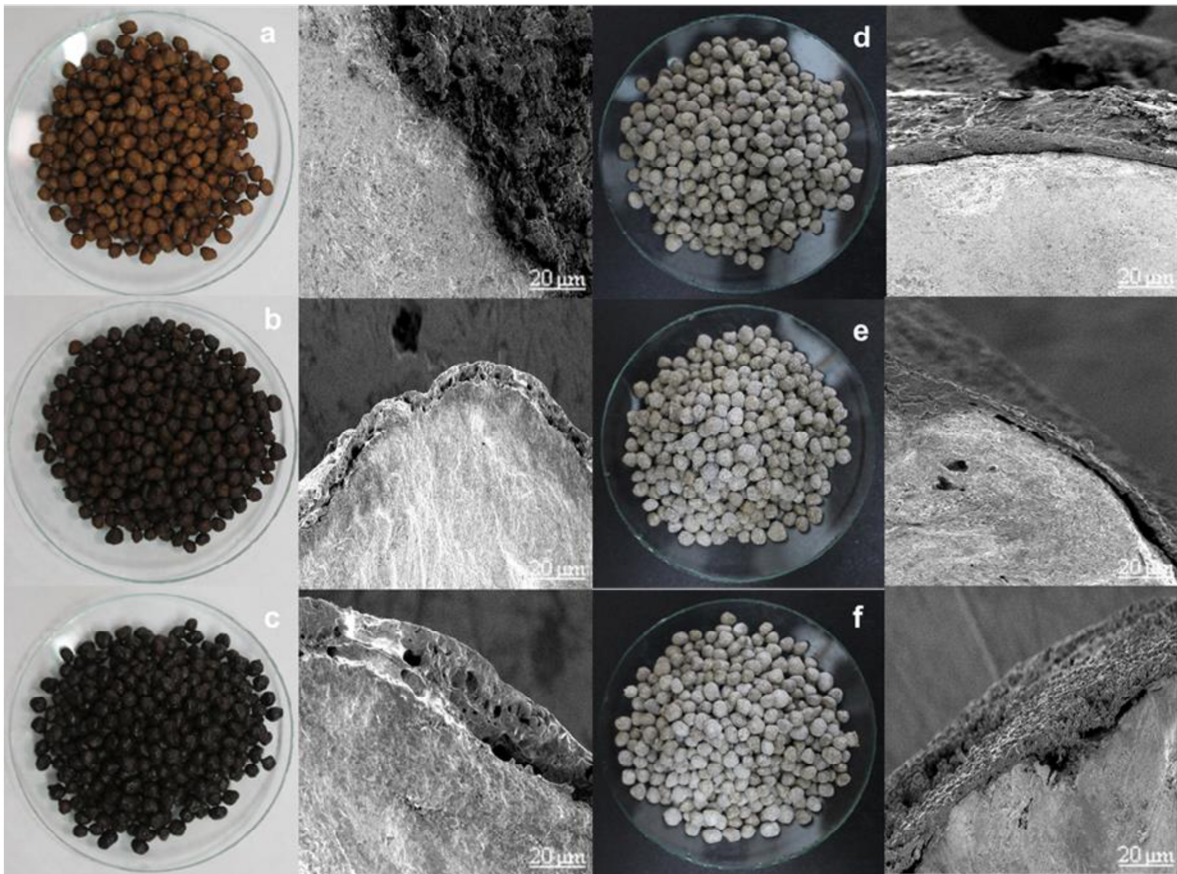
**Figure 1.** X-ray diffractograms and spectrum in the infrared region in the range of 4000 to 500 (FTIR/ATR) Cellulose Acetate (a, c) and Kraft Black Liquor (b, d).



**Figure 2:** Granulator dish accompanied by heating gun and micro spray for fertilizer coating.

### 3.2. COATED MAP GRANULES

About 100 g of MAP granules were placed into a lab disk granulator inside of a fume hood. A spraying system consisting of a peristaltic pump with a micro spray was used to spray the coating materials solution on the moving granules in the coating pan. Tests were performed to obtain MAP granules with 0.5; 1.0 and 2.0 wt % of coating rate for BL and CA. During the coating process, the disc was heated using a heat gun set between 100 and 120 °C requiring no further drying (Figure 2). The coated granules were stored in an air and moisture free place at room temperature, around 25 °C. Images of the granules after preparation and micrographs of transactional cuts of the granules are shown in figure 3.



**Figure 3.** a) Fertilizer coated with 0.5 % Kraft black liquor; b) fertilizer coated with 1.0 % Kraft black liquor; c) fertilizer coated with 2.0 % Kraft black liquor; d) fertilizer coated with 0.5 % cellulose acetate; e) fertilizer coated with 1.0 % cellulose acetate; f) fertilizer coated with 2.0 % cellulose acetate. Micrographs were acquired by a JEOL, JSM-6010LA with a spatial resolution of 20 µm at 2 kV.

### 3.3. NUTRIENT RELEASE TESTS

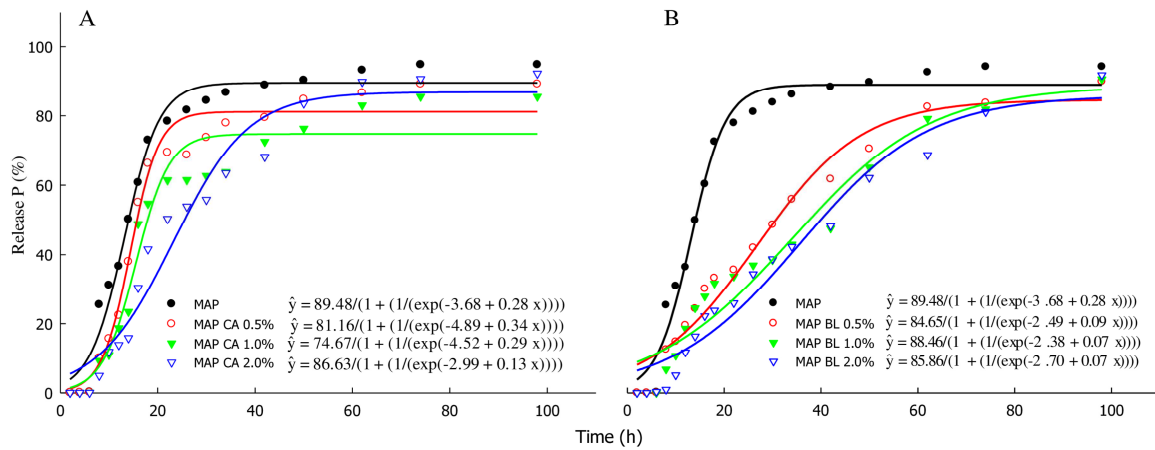
For the release of P from MAP granules coated with BL and CA, samples of 1.5 g of fertilizers with 0.5; 1 and 2 wt % of coating and 50 mL of deionized water were placed in glass recipients and incubated at 25 °C. An uncoated MAP was included as control. After 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 22, 26, 30, 34, 42, 50, 62, 74, and 98 h, 250 µL of solution were sampled to quantify P by colorimetry (Braga and Defelipo, 1974). The experiment was carried out using a completely randomized design with four replications. Simultaneously, another set of samples of 1.5 g of fertilizers were incubated the same way, with 50 mL of deionized water at 25 °C. At the same sampling time, EC was measured. Briefly, the EC probe was placed at nearly 1 cm from the bottom of recipient at a short distance from the granules. Afterward, EC and the release percentage of P were correlated.

### 3.4. DATA ANALYSIS

The concentration of P in solution was converted to the percentage of P released from the MAP granules and then adjusted to the logistic equation  $[Y = a/1+e^{-(b+cx)}]$  (Castro et al., 2016; Ribeiro et al., 2016). The coefficient "a" is the saturation of the curve, associated with the maximum release of P; "b" indicates the displacement of the curve horizontally and the greater this value, the greater the time to reach the saturation; and "c" is related to the growth rate of the function, directly associated with the dissolution of P. These coefficients make it possible to estimate the time required to reach half of the release of P ( $t_{1/2} = -b/c$ ). Pearson correlation coefficient for P concentration or release of P d from MAP and EC was carried out and a linear regression was fitted to describe their relation them. All statistical analysis was performed in R environment (R Core Team, 2016).

## 4. RESULTS

The releases of P over time were adjusted as sigmoidal model. CA-coated MAP granules rapidly released P over time (Figure 4A) compared to the BL-coated MAP (Figure 4B). As expected, uncoated MAP had the highest release rate of P over time (Figure 4).



**Figure 4.** Release kinetics of P at 25 °C in water with conventional MAP (●), MAP-CA 0.5 % (○), MAP-CA 1.0 % (▽), MAP-CA 2.0 % (▽), MAP-BL 0.5 % (●), MAP-BL 1.0 % (▽), MAP-BL 2.0 % (▽). Lines are fitted models to  $y = a/1 + e^{-(b+cx)}$ .

The results of the coefficients of the logistic equation regarding the release of P were presented in Table 1. The maximum release was 89.5 % ("a" coefficient), which represents the saturation point and it is related to the maximum release of P (granule dissolution in aqueous medium). Thus, the maximum release of P at 98 hours followed the order: MAP > MAP-BL 1.0 % > MAP-CA 2.0 % > MAP-BL 2.0 % > MAP-BL 0.5 % > MAP-CA 0.5 % > MAP-CA 1.0 %.

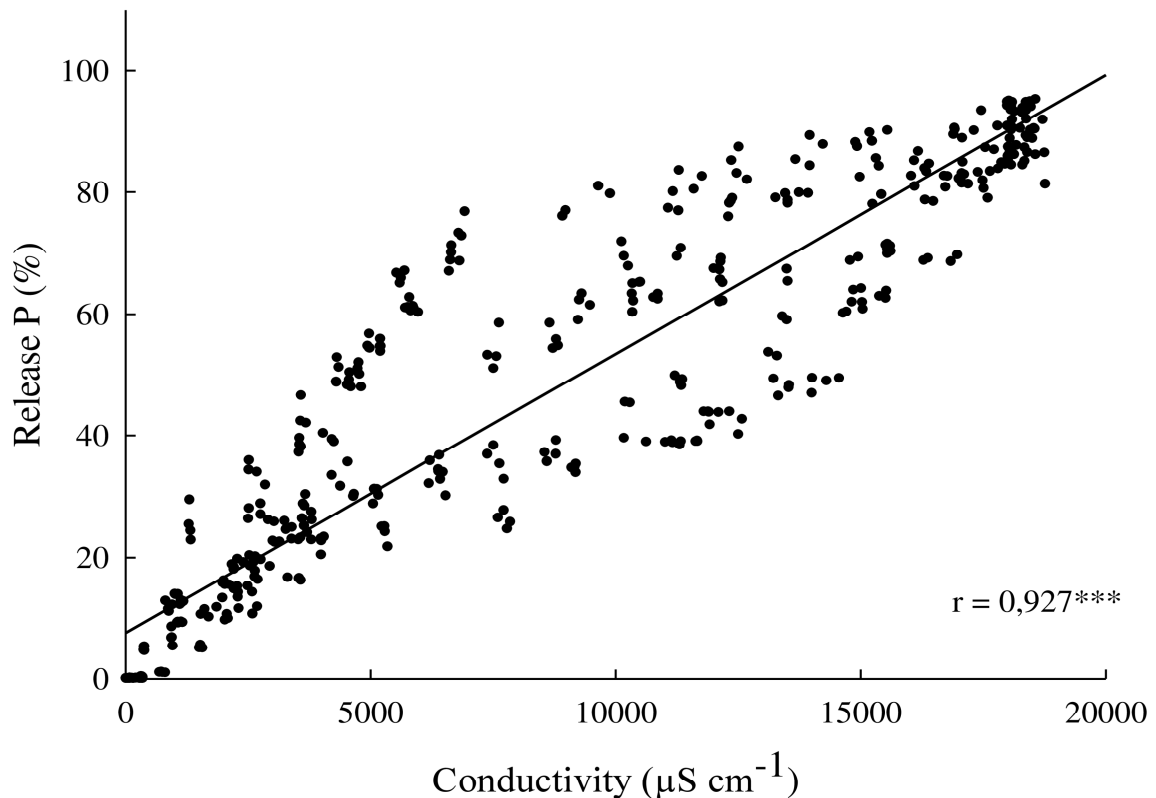
**Table 1.** Coefficients of the logistic equation, determination, and time necessary to reach half of the cumulative maximum release in a period of 98 hours for the different coatings and the uncoated MAP.

Sources	Release (%)				
	a	b	c	R <sup>2</sup>	t <sup>1/2</sup> (h)
MAP	89.48	-3.68	0.28	0.99	13.20
MAP-CA 0.5 %	81.16	-4.89	0.34	0.99	14.35
MAP-CA 1.0 %	74.67	-4.52	0.29	0.98	15.48
MAP-CA 2.0 %	86.63	-2.99	0.13	0.98	23.03
MAP-BL 0.5 %	84.65	-2.49	0.09	0.98	26.46
MAP-BL 1.0 %	88.46	-2.38	0.07	0.97	33.54
MAP-BL 2.0 %	85.86	-2.70	0.07	0.98	35.62

The "b" and "c" coefficients are related to the distribution of the data in the logistic equation and their results are used to calculate half of the release of P over 98 hours. The values of t<sup>1/2</sup> reflect the time each treatment took to release half of the P concentration and, therefore the higher its value, the slow release it is.

Black liquor coated MAP (MAP-BL) treatments released P slower than the other treatments. Although MAP-CA treatments had lower coefficient "a" (maximum release rate) compare to uncoated MAP, their "b, c and t<sup>1/2</sup>" coefficients were similar, showing similar release rate of P (Table 1).

The EC and released P showed a positive correlation ( $r = 0.927$  and  $p\text{-value} = 0.001$ ) (Figure 5). This indicates that EC can be used for futures works to estimate the release of P from MAP, in a simpler and faster way.



**Figure 5.** Pearson Correlation Analysis ( $p$ -value = 0.001) between electrical conductivity attributes ( $\mu\text{S cm}^{-1}$ ) and release P (%), analyzed over time.

## 5. DISCUSSION

Treatments with BL had a better control on the release of P. Regarding the total amount release of P in the solution, the treatment in which the MAP was coated with 1.0 % of CA released less P when compared to the others. It is noteworthy that the treatments with 2.0 % and 0.5 % coating presented higher release values when compared to 1.0 %, which may be related to the porosity and capillarity of the materials after the coating process, this is due to the better uniformity of the coating of the granules (Figure 2). The 0.5 % coating was not sufficient to inhibit nutrient release through the pores, whereas the 2.0 % treatment can form such a thick layer with small pores, that it acts as a capillary and contribute to the dislocation of P to exterior of the granule. For Han et al. (2009) coatings with films with lower water absorption were more effective in controlling the release of nutrients.

More specifically, 1.0 % and 2.0 % MAP-BL treatments took the longest to release half of the P concentration, indicating a greater control over the release when compared to the treatments with CA coating. Probably, BL increased the hydrophobicity and decreased the

water sensitivity of the coating. Therefore, the water uptake and as a result the release of P decreased. Besides the hydrophobicity, the quality of the coating also has a great influence on the release of P.

Controlled release fertilizers are important among the technologies used to ensure the balance between the nutritional demands of the plant. There are several materials that can be used as coatings, which can be synthetic or organic origin. According to Shaviv (2005), non-biodegradable synthetic coating materials (polyolefin, polyurethane resins, and alkyd resins) contribute to environmental problems. Its use may lead to an undesirable accumulation of plastic waste up to  $50 \text{ kg ha}^{-1} \text{ year}^{-1}$ , once its degradation can take up to 10 years (Trenkel 2010).

It is noteworthy the importance of using materials of organic origin, such as C and BL of the pulp and paper industry, due to being biodegradable and in the case of BL, it represents an industry residue that can return to the market as a co value-added product. Teixeira et al. (2016) observed that coated MAP granules from organic coating provided a gradual release of P over time, and thus increased the availability of P to plants, resulting in higher efficiency of P use in maize plants.

The application of controlled release technology in fertilizers is based on the gradual release of nutrients to meet the plant demand and reduce the loss in the environment. However, the research needs to move forward to allow an understanding of the release pattern associated with this technology in order to properly regulate these products and provide information to the consumer.

The laboratory analyzes present as an advantage the precision during decision making. On the other hand, it presents as a disadvantage its high cost, the waiting time to obtain results, besides presenting an environmental impact related to the use of chemical reagents and the water footprint necessary for the analysis and washing of glassworks. Reducing chemical analyzes or replacing them with indirect measures, may reduce waiting time, reduce cost and reduce associated environmental impact. Our study showed that EC can be used as an indirect measure of release of P, since the saline content in solution resulting from the dissolution of the fertilizer can be determined by direct reading in the apparatus. Messa et al. (2016) evaluated EC as a parameter of fertilizer release throughout time and verified a correlation between the EC and the concentration of potassium (K) released in the soil. The EC is an effective parameter to follow the release of fertilizers, according to Souza et al. (2017).

These results reinforce the need for further studies on these coating technologies related to the constant and gradual P, considering coating type (Guareschi et al., 2013.); coating quality and thickness (Rodrigues et al., 2013) the experimental environment, temperature and moisture. Any changes in these characteristics may reflect in contradictory or inconsistent results and interpretations.

## 6. CONCLUSION

This work demonstrates that the release of P in water was reduced with black liquor coated-MAP, especially with 2.0 wt % of coating rate. Cellulose acetate was less efficient than BL in delay release of P in water.

Electrical conductivity showed to be an effective method of indirect analysis of release of P from coated MAP.

## 7. REFERENCES

- Braga JM, Defelipo BV (1974) Determinação espectrofotométrica de fósforo em extratos de solo e material vegetal. *R Ceres*. 21:73-85.
- Calabi-Floody M, Medina J, Rumpel C, Condron LM, Hernandez M, Dumont M, Mora MDLL (2018) Smart Fertilizers as a Strategy for Sustainable Agriculture. *Adv Agron*. 147:119-157.
- Castro JS, Calijuri ML, Assemany PP, Cecon PR, Assis IR, Ribeiro VJ (2017) Microalgae biofilm in soil: Greenhouse gas emissions, ammonia volatilization and plant growth. *Sci. Total Environ*. 574:1640-1648.
- Ceulemans T, Merckx R, Hens M, Honnay O (2011) A trait-based analysis of the role of phosphorus vs. nitrogen enrichment in plant species loss across Northwest European grasslands. *J Appl Ecol*. 48:1155-1163.
- Chalk PM, Craswell ET, Polidoro JC, Chen D (2015) Fate and efficiency of <sup>15</sup>N-labelled slow- and controlled-release fertilizers. *Nutr Cycl Agroecosyst*. 102:167-178.
- Chen S, Yang M, Ba C, Yu S, Jiang Y, Zou H, Zhang Y (2018) Preparation and characterization of slow-release fertilizer encapsulated by biochar-based waterborne copolymers. *Sci Total Environ*. 615:431-437.
- Chien S, Prochnow L, Cantarella H (2009) Recent developments of fertilizer production and use to improve nutrient efficiency and minimize environmental impacts. *Adv Agron*. 102:267-322.

- García MC, Díez JA, Vallejo A, García L, Cartagena MC (1996) Use of Kraft Pine Lignin in Controlled-Release Fertilizer Formulations. *Ind Eng Chem Res.* 35:245-249.
- González M, Cea M, Medina J, González A, Díez M, 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. *Sci Total Environ.* 505:446-453.
- Guareschi RF, Gazolla PR, Perin A, Santini JMK (2011) Adubação antecipada na cultura da soja com superfosfato triplo e cloreto de potássio revestidos por polímeros. *Ciênc Agrotec.* 35:643-648.
- Han X, Chen S, Hu X (2009) Controlled-release fertilizer encapsulated by starch/polyvinyl alcohol coating. *Desalination.* 240:21-26.
- Jarosiewicz A, Tomaszewska M (2003) Controlled-release NPK fertilizer encapsulated by polymeric membranes. *J Agric Food Chem.* 51:413-417.
- Liang R, Liu M, Wu L (2007) Controlled release NPK compound fertilizer with the function of water retention. *React Funct Polym.* 67:769-779.
- Messaa LL, Froesb JD, Souza CF, Faez R (2016) Híbridos de quitosana-argila para encapsulamento e liberação sustentada do fertilizante nitrato de potássio. *Quím Nova.* 39:1215-1220.
- Mulder W, Gosselink R, Vingerhoeds M, Harmsen P, Eastham D (2011) Lignin based controlled release coatings. *Ind Crop Prod.* 34:915-920.
- Novais RF, Smith TJ, Nunes FNP (2007) In: Novais R, Alvarez VVH, Barros NF, Fontes RL, Cantarutti RB, Neves JCL editors. *Fertilidade do solo.* 1ª ed. Viçosa: SBCS. 472-547.
- Nyborg M, Solberg E, Pauly D (1995) Coating of Phosphorus Fertilizers with Polymers Increases Crop Yield and Fertilizer Efficiency. *Better Crops.* 79:8-9.
- Pandey MP, Kim CS (2011) Lignin depolymerization and conversion: a review of thermochemical methods. *Chem Eng Technol.* 34:29-41.
- R Core Team (2016) R: A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. URL <http://www.R-project.org/>.
- Ribeiro VJ, Andrade FV, Souza CHE, Mendonça ES (2016). Volatilization of ammonia in stabilized slow-release nitrogen fertilizer under controlled conditions. *AJCS.* 6:793-798.
- Rodrigues MAC, Buzetti S, Maestrello PR, Lino ACM, Teixeira Filho MCM, Andreotti M, Garcia CMP (2013) Cloreto de potássio revestido em efeito residual no feijoeiro de inverno irrigado na região de cerrado. *Semina: Ciênc Agrár.* 34:1011-1022.

- Roy ED, Richards PD, Martinelli LA, Coletta LD, Rafaela SLM, Vazquez FF, Willig E, Spera SA, Vanwey LK, Porder S (2016) The phosphorus cost of agricultural intensification in the tropics. *Nat Plants*. 2:2-7.
- Santos LPD, Cunha MLP, Clemente JM, Oliveira TF, Aquino PM, Assunção NS (2016) Recovery efficiencies of nitrogen, phosphorus and potassium of the garlic crop. *J Plant Nutr*. 40:624-631.
- Schneider TA, Deladino L, Zaritzky N (2016) Yerba mate (*Ilex paraguariensis*) waste and alginate as a matrix for the encapsulation of N fertilizer. *ACS Sustain Chem Eng*. 4:2449-2458.
- Shaviv A (2005) Controlled release fertilizers. IFA International Workshop on Enhanced-Efficiency Fertilizers, Frankfurt. International Fertilizer Industry Association Paris, France. IFA; 2005.
- Sipponen MH, Rojas OJ, Pihlajaniemi V, Lintinen K, Österberg M (2016) Calcium chelation of lignin from pulping spent liquor for water-resistant slow-release urea fertilizer systems. *ACS Sustain Chem Eng*. 5:1054-1061.
- Souza CF, Faez R, Bacalhau FB, Bacarin MF, Pereira TS (2017) In situ monitoring of a controlled release of fertilizers in lettuce crop. *Eng. Agríc*. 37:656-664.
- Teixeira RDS, Silva IR, Sousa RN, Mattiello EM, Soares EMB (2016) Organic acid coated-slow-release phosphorus fertilizers improve P availability and maize growth in a tropical soil. *J Soil Sci Plant Nutr*. 16:1097- 1112.
- Timilsena YP, Adhikari R, Casey P, Muster T, Gill H, Adhikari B (2015) Enhanced efficiency fertilisers: a review of formulation and nutrient release patterns. *J Sci Food Agric*. 95:1131-1142.
- Trenkel ME (2010) Slow- and controlled-release and stabilized fertilizers: an option for enhancing nutrient use efficiency in agriculture. Paris, France: International Fertilizer Industry Association.

## CAPÍTULO 2

### FERTILIZANTE FOSFATADO COM POLÍMEROS NATURAIS NA SUCESSÃO DE CULTURAS

#### 1. RESUMO

Novas tecnologias em fertilizantes foram desenvolvidas e amplamente utilizadas para minimizar perdas e aumentar a eficiência, como no caso dos fertilizantes de liberação gradual. Com isso, objetivou-se neste trabalho, avaliar a eficiência agrônômica do MAP revestido com diferentes polímeros naturais em cultivos sucessivos milho-soja-milho-milheto, em condições de casa de vegetação. Os tratamentos foram fontes de P (Fosfato monoamônio - MAP; Fosfato monoamônio revestido com acetato de celulose a 2 % - MAP<sub>CA100</sub>; Fosfato monoamônio revestido com licor negro Kraft a 2 % - MAP<sub>BL100</sub>; Misturas de 50 % de MAP com 50 % de MAP<sub>CA100</sub> - MAP<sub>CA50</sub>; Misturas de 50 % de MAP mais 50 % de MAP<sub>BL100</sub> - MAP<sub>BL50</sub>) equivalente a 100 kg ha<sup>-1</sup> de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e organizados em delineamento de blocos casualizados (DBC), com quatro repetições. Não houve diferença significativa na produção de massa de matéria seca da parte aérea (mMSPA) entre os tratamentos. Entretanto, houve aumento médio de 19,00 % no conteúdo e de 3,95 % na taxa de recuperação de P pelas plantas quando foram aplicadas as fontes com revestimento. A aplicação de MAP revestido com polímeros naturais apresentou pequenos ganhos de eficiência, que podem ser importantes considerando a escala de uso dos fertilizantes fosfatados.

**PALAVRAS-CHAVE:** revestimento, tecnologia, MAP

## 1. ABSTRACT

New fertilizer technologies have been developed and widely used to minimize losses and increase efficiency, such as in the case of slow release fertilizers. The objective of this work was therefore to evaluate the agronomic efficiency of MAP coated with different natural polymers in successive corn-soy-corn-millet crops in winter conditions. Treatments P sources (monoammonium phosphate - MAP; monoammonium phosphate coated 2 % with cellulose acetate - MAP<sub>CA100</sub>; monoammonium phosphate coated 2 % with black liquor - MAP<sub>BL100</sub>; Blends of 50 % MAP with 50 % of MAP<sub>CA100</sub> - MAP<sub>CA50</sub>; Blends of 50 % MAP with 50 % of MAP<sub>BL100</sub> - MAP<sub>BL50</sub>) equivalent 100 kg ha<sup>-1</sup> de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and organized in a random block (RB), with four repeat. There was no significant difference in shoot dry matter (sDMM) mass production between treatments. However, there was an average increase of 19.00 % in content and 3.95 % in P recovery rate by plants when coated sources were applied. The application of MAP coated with natural polymers showed small efficiency gains, which may be important considering the scale of use of phosphate fertilizers.

**KEYWORDS:** coating, technology, MAP.

## 2. INTRODUÇÃO

O aumento da produtividade agrícola para atender a demanda por alimentos, fibras e produção de energia tem impulsionado o aumento do uso de insumos como fertilizantes minerais. Altas doses de fertilizantes solúveis são necessárias para suprir as necessidades nutricionais das plantas cultivadas em solos com baixa fertilidade natural.

Vários estudos estão sendo realizados no Brasil com a utilização de fertilizantes com maior eficiência. Existem diferentes tipos de tecnologias de fertilizantes, as quais recebem diversas denominações, tais como: *slow-release fertilizers*, que são compostos que apresentam baixa solubilidade em água (Chalk et al., 2015); *controlled-release fertilizers* (González et al., 2015), que consiste em revestir grânulos altamente solúveis com material insolúvel em água (Chalk et al., 2015); os “*enhanced efficiency fertilizers*” (EEFs), que são uma junção dos grupos denominados ‘*slow-release*’ e ‘*controlled-release*’ materiais (Timilsena et al., 2015). De uma maneira geral todos esses grupos podem ser chamados de “*environmentally friendly fertilizers*” (EFFs) que é uma denominação para os fertilizantes que visam reduzir as perdas de nutrientes, retardando ou mesmo controlando a liberação de nutrientes no solo (Chen et al., 2018). Resultados positivos têm sido relatados por diversos autores (Serrano, et al., 2010; Brondani, et al., 2008; Scivittaro, et al., 2004; Chu, et al., 2005), indicando a eficiência no uso de grânulo protegido que atua na liberação dos nutrientes.

Existem relatos da maior eficiência das fontes revestidas com polímeros em culturas como soja (*Glycine max*), algodão (*Gossypium sp.*) (Tindall, 2007; Guareschi, et al., 2011), e milho (*Zea mays*) (Tindall, 2007; Ribeiro et al., 2011). Entretanto, outros autores não observaram diferenças entre fontes convencionais e revestidas em feijão (*Phaseolus vulgaris*) e milho (Valderrama et al., 2011; Braccini, et al., 1999).

Entre essas tecnologias, destaca-se o uso de materiais, de origem natural ou sintética, revestidos à massa dos fertilizantes, que retardam a liberação do nutriente para o solo. O objetivo é promover uma sincronia entre a liberação do nutriente e a demanda da planta, evitando assim, que o P disponibilizado pelo fertilizante seja rapidamente adsorvido à partícula do solo. O incremento de material orgânico a fertilizantes tem sido alvo recente de pesquisas (Purnomo et al., 2018; Sharkawi et al., 2018).

Objetivou-se neste trabalho, avaliar a eficiência agronômica do fertilizante fosfatado MAP revestido com diferentes polímeros naturais em cultivos sucessivos milho-soja-milho-milheto, em condições de casa de vegetação.

### 3. MATERIAL E MÉTODOS

#### 3.1 Produção dos fertilizantes

Utilizaram-se grânulos de fosfato monoamônio (MAP) como matriz para revestimento, com pesos de  $\pm 32$  mg por grânulo, os quais foram secos a  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$  até o peso constante. Estes foram colocados em prato granulador rotativo (Figura 1) com inclinação de ( $45^{\circ}$ ) com aquecedor ( $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), para garantir que a adição em massa nos grânulos fosse devidamente aos materiais sólidos aderentes aplicados via microspray e não à umidade da solução aplicada.

Para produção do revestimento, o licor negro Kraft (BL) foi seco em estufa a  $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ , por 24 h e posteriormente passado em peneira de  $100\text{ }\mu\text{m}$ , em seguida, dissolvido em água na proporção 1:10 (m/v), para ser pulverizado os grânulos. O acetato de celulose (CA) foi obtido da Sigma-Aldrich. Para pulverização sobre os grânulos, utilizou 3 g de CA dissolvidos em 250 mL de  $\text{CH}_3(\text{CO})\text{CH}_3$ .

O revestimento foi concluído quando o produto final alcançou 2 % (m/m) dos aditivos (BL, CA).



**Figura 1:** Prato granulador com pistola aquecedora e microspray para revestimento do fertilizante.

### 3.2 Características do solo

Para montagem deste experimento utilizaram-se amostras subsuperficiais (20 - 40 cm) de um Latossolo Vermelho-Amarelo, textura muito argilosa, coletado na região de Viçosa – MG (Tabela 1). O material coletado foi seco ao ar, destorroado e passado em peneira de 2,0 mm para obtenção de terra fina seca ao ar (TFSA).

**Tabela 1** - Caracterização física e química do Latossolo Vermelho-Amarelo textura muito argilosa, coletado na profundidade de 20-40 cm em Viçosa-MG

Característica	
Argila (%) <sup>1/</sup>	79,90
Silte (%) <sup>1/</sup>	0,80
Areia (%) <sup>1/</sup>	19,30
Densidade (g cm <sup>-3</sup> ) <sup>2/</sup>	1,10
M.O. (g kg <sup>-1</sup> ) <sup>3/</sup>	10,60
pH-H <sub>2</sub> O <sup>4/</sup>	6,10
Al <sup>3+</sup> (cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> ) <sup>5/</sup>	0,00
H + Al <sup>3+</sup> (cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> ) <sup>7/</sup>	1,30
Ca <sup>2+</sup> (cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> ) <sup>5/</sup>	1,23
Mg <sup>2+</sup> (cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> ) <sup>5/</sup>	0,35
K <sup>+</sup> (mg dm <sup>-3</sup> ) <sup>6/</sup>	10,00
P (mg dm <sup>-3</sup> ) <sup>6/</sup>	0,40
P-Rem (mg L <sup>-1</sup> )	30,40
SB (cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> )	1,61
CTC <sub>(t)</sub> (cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> )	1,61
CTC <sub>(T)</sub> (cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> )	2,91
V %	55,30

<sup>1/</sup> Método da pipeta (Almeida et al, 2012); <sup>2/</sup> Método da proveta; <sup>3/</sup> Yeomans e Bremner (1988); <sup>4/</sup> Relação solo-água 1:2,5; <sup>5/</sup> Extrator KCl 1 mol/L; <sup>6/</sup> Extrator Mehlich-1; <sup>7/</sup> Extrator Acetato de Cálcio 0,5 mol L<sup>-1</sup> - pH 7, 0.

### 3.3 Delineamento experimental

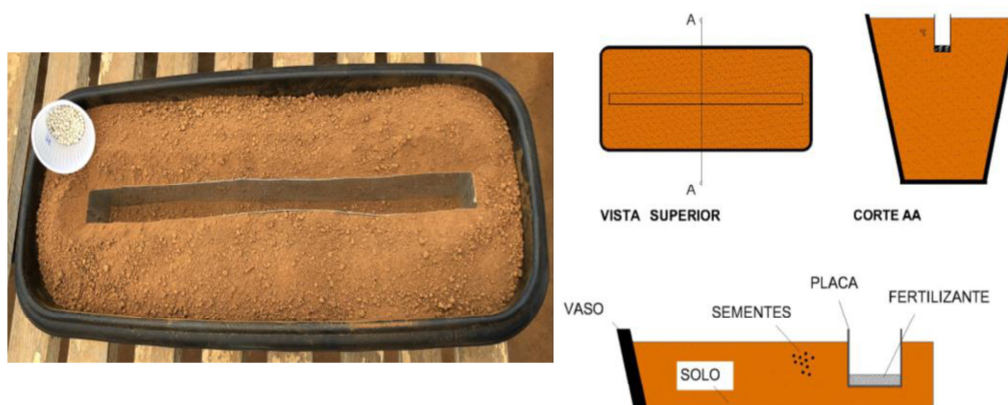
Os tratamentos foram fontes de P equivalente a  $100 \text{ kg ha}^{-1}$  de  $\text{P}_2\text{O}_5$  aplicados a 3 cm de profundidade no solo e organizados em delineamento de blocos casualizados (DBC), com quatro repetições.

- Fosfato monoamônio - **MAP**;
- Fosfato monoamônio revestido com acetato de celulose a 2 % - **MAP<sub>CA</sub>**;
- Fosfato monoamônio revestido com licor negro Kraft a 2 % - **MAP<sub>BL</sub>**;
- Misturas de 50 % de MAP com 50 % de MAP<sub>CA100</sub> - **MAP<sub>CA50</sub>**;
- Misturas de 50 % de MAP mais 50 % de MAP<sub>BL100</sub> - **MAP<sub>BL50</sub>**.

### 3.4 Preparo e condução do experimento

Amostras de solo ( $6 \text{ dm}^3$ ) foram dispostas em sacos plásticos para realização da calagem, pelo método da neutralização do  $\text{Al}_3^+$  e elevação dos teores de  $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$  (Alvarez V. e Ribeiro, 1999). Em seguida, a umidade do solo foi ajustada para 80 % da capacidade de campo, determinada pelo extrator de placa porosa a uma tensão de 10 kPa (Reichardt, 1988). Após 21 dias de incubação, o solo foi seco ao ar, destorroado e passado em peneira de 2 mm (TFSA).

Amostras de solo (TFSA) equivalentes a  $6 \text{ dm}^3$  foram pesadas acondicionadas em vasos com capacidade de  $7 \text{ dm}^3$  (Figura 2).



**Figura 2:** Modelo da montagem do experimento em vaso conduzido em casa de vegetação.

Para a primeiro cultivo, foram semeadas seis sementes de milho (Biomatrix BM709 PR02) por vaso, a 2 cm de profundidade. Após 7 dias foi realizado o desbaste deixando apenas 4 plantas por vaso. Uma solução multi-nutriente sem P foi adicionada aos 10, 20 e 30 dias após a semeadura segundo Novais et al. (1991).

A umidade do solo foi controlada diariamente para manter a capacidade de campo em torno de 80 %. Após 40 dias de cultivo, as plantas de milho foram seccionadas a 0,5 cm do solo, posteriormente foram acondicionadas em sacos de papel e levados à estufa de circulação forçada de ar à temperatura de 65 °C, (até peso constante) para determinação da massa de matéria seca da parte aérea (mMSPA). Em seguida, as amostras foram moídas e digeridas em solução nitroperclórica (Embrapa, 2009) para obtenção dos teores e conteúdo de P por colorimétrica segundo Tedesco et al. (1995).

Dois dias após a colheita do milho, seis sementes de soja (M6210 IPRO) foram semeadas, a 2 cm de profundidade, inoculadas com *Bradyrhizobium sp.* Após 7 dias foi realizado o desbaste deixando apenas 4 plantas por vaso. Uma solução contendo Zn, Cu, Mn e Mo foi adicionada aos 10, 20 e 30 dias após a semeadura, fornecendo 4,5, 1,3, 5,4 e 0,15 mg dm<sup>-3</sup>, respectivamente. Aos 40 dias, as plantas de soja foram seccionadas a 0,5 cm do solo. Em seguida, foi adotado o mesmo procedimento de determinação de mMSPA, teor e conteúdo de P citado anteriormente.

Três dias após a colheita da soja foi realizada a aplicação de 100 kg ha<sup>-1</sup> de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> em cada tratamento. Em seguida foram semeadas sementes de milho, seguindo os procedimentos do primeiro cultivo, (implantação, colheita e determinação do teor e conteúdo de P). Após a colheita do milho foi foram semeadas sementes de milheto, seguindo os procedimentos do primeiro cultivo, (implantação, colheita e determinação do teor e conteúdo de P).

### 3.5 Variáveis analisadas

O conteúdo de P na planta foi obtido multiplicando-se os teores dos nutrientes pelos respectivos valores de massa de matéria seca da parte aérea (Equação 1):

$$C = \text{mMSPA} \times T / 1000 \quad (\text{Eq. 1})$$

Em que:

C = conteúdo do nutriente (mg vaso<sup>-1</sup>);

mMSPA = massa de matéria seca da parte aérea (g vaso<sup>-1</sup>);

T = teor do nutriente (g kg<sup>-1</sup>).

Foi realizado o cálculo de taxa de recuperação (TR) de P (Equação 2):

$$TR (\%) = (CPT - CPC)/(QPA) * 100 \quad (\text{Eq. 2})$$

Em que:

CPT: conteúdo de P na parte aérea do tratamento fertilizado (mg vaso<sup>-1</sup>);

CPC: conteúdo de P na parte aérea do tratamento controle (mg vaso<sup>-1</sup>);

QPA: quantidade de P adicionada (mg vaso<sup>-1</sup>).

### 3.6 Análise estatística

Os resultados foram submetidos à análise de variância com auxílio do software R© versão 3.5.3 (R Core Team, 2016) e as médias foram comparadas pelo teste de Tukey a 5 % de probabilidade.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O revestimento do MAP e suas misturas não influenciaram estatisticamente na produção de mMSPA dos cultivos (Tabela 2). Mostrando, assim, que o MAP revestido não se sobressaiu em relação ao MAP convencional. Também não houve diferença significativa ao somatório da mMSPA dos quatro cultivos.

**Tabela 2** - Produção de massa de matéria seca da parte aérea (mMSPA (g vaso<sup>-1</sup>)) das diferentes fontes de P revestido dos cultivos sucessivos, milho, soja, milho e milheto.

Fontes	mMSPA (g vaso <sup>-1</sup> )				
	Milho	Soja	Milho	Milheto	Soma
<b>MAP</b>	8,97 a*	29,66 a	28,61 a	29,16 a	96,41 a
<b>MAP<sub>CA</sub></b>	9,33 a	29,98 a	27,39 a	32,29 a	98,98 a
<b>MAP<sub>BL</sub></b>	8,36 a	27,99 a	28,02 a	30,18 a	94,54 a
<b>MAP<sub>CA50</sub></b>	10,46 a	28,72 a	24,96 a	30,58 a	94,71 a
<b>MAP<sub>BL50</sub></b>	9,58 a	28,37 a	23,28 a	31,76 a	92,99 a

**MAP** - Fosfato monoamônio; **MAP<sub>CA</sub>** - Fosfato monoamônio revestido com acetato de celulose a 2 %; **MAP<sub>BL</sub>** - Fosfato monoamônio revestido com licor negro Kraft a 2 %; **MAP<sub>CA50</sub>** - Misturas de 50 % de MAP com 50 % de MAP<sub>CA</sub>; **MAP<sub>BL50</sub>** - Misturas de 50 % de MAP mais 50 % de MAP<sub>BL</sub>. \* As médias seguidas pela mesma letra nas colunas não diferem significativamente uma da outra pelo teste de Tukey a 5 % de probabilidade.

Os dados referentes ao conteúdo de P dos cultivos e o somatório destes com MAP com e sem revestimento, mostraram que o MAP revestido com polímero e suas misturas foram mais eficazes na promoção do conteúdo de P (Tabela 3). A aplicação do MAP com revestimento obteve significativamente ( $p < 0,05$ ) maior conteúdo de P no primeiro cultivo com milho e no somatório dos cultivos. O somatório dos conteúdos de P dos cultivos que receberam os fertilizantes com revestimento foram em média 19,00 % maior do que o tratamento com MAP sem revestimento.

**Tabela 3** – Conteúdo de P ( $\text{mg vaso}^{-1}$ ) das diferentes fontes de P revestido dos cultivos sucessivos, milho, soja, milho e milheto.

Fontes	Conteúdo de P ( $\text{mg vaso}^{-1}$ )				
	Milho	Soja	Milho	Milheto	Soma
<b>MAP</b>	25,45 a	21,78 a	48,64 a	64,86 a	160,72 a
<b>MAP<sub>CA</sub></b>	47,06 b	24,92 a	53,34 a	79,90 a	205,22 b
<b>MAP<sub>BL</sub></b>	51,59 b	19,43 a	44,71 a	70,38 a	186,11 b
<b>MAP<sub>CA50</sub></b>	50,80 b	17,04 a	52,00 a	73,36 a	193,20 b
<b>MAP<sub>BL50</sub></b>	47,41 b	37,73 a	47,88 a	76,28 a	209,31 b

**MAP** - Fosfato monoamônio; **MAP<sub>CA</sub>** - Fosfato monoamônio revestido com acetato de celulose a 2 %; **MAP<sub>BL</sub>** - Fosfato monoamônio revestido com licor negro Kraft a 2 %; **MAP<sub>CA50</sub>** - Misturas de 50 % de MAP com 50 % de **MAP<sub>CA</sub>**; **MAP<sub>BL50</sub>** - Misturas de 50 % de MAP mais 50 % de **MAP<sub>BL</sub>**. \* As médias seguidas pela mesma letra nas colunas não diferem significativamente uma da outra pelo teste de Tukey a 5 % de probabilidade.

O uso de EFFs é uma tecnologia emergente para aumentar a eficiência do uso de P das culturas. Tais fertilizantes liberam nutrientes lentamente, impedindo a absorção imediata de P ao solo (Lindsay et al., 1989; Wang e Alva 1996; Dou e Alva 1998; Ruark 2012). Fertilizantes minerais revestidos com polímeros naturais são exemplo de EFFs (Subbarao et al., 2013; Chen et al., 2018). O uso de diferentes PCFs melhorou significativamente o crescimento e o rendimento de diferentes culturas (Shoji et al., 2001; Wen et al., 2001; Tindall 2007). Fertilizantes fosfatados, incluindo MAP, são solúveis em água e os ânions de fosfato são fixados rapidamente ao solo e conseqüentemente a recuperação pela planta é muito baixa (Nyborg et al., 1995). Isso limita a produtividade das culturas. A absorção de P pelas culturas pode ser melhorada, com a redução da reação com os constituintes do solo através da liberação gradativa de P com revestimento de polímero. A aplicação de fertilizante fosfatado revestido com polímeros pode aprimorar as formas solúveis de P no solo (Jacobs, 2005; Mooso et al., 2013) e prolongando sua disponibilidade, o que resulta em maior absorção de P pelas plantas.

**Tabela 4** – Taxa de recuperação de P (%) das diferentes fontes de P revestido dos cultivos sucessivos, milho, soja, milho e milheto.

Fontes	Taxa de Recuperação de P (%)				
	Milho	Soja	Milho	Milheto	Soma
<b>MAP</b>	2,61 a	2,43 a	2,76 a	3,71 a	11,52 a
<b>MAP<sub>CA</sub></b>	5,34 b	2,79 a	3,03 a	4,58 a	15,74 b
<b>MAP<sub>BL</sub></b>	5,86 b	2,16 a	2,54 a	4,03 a	14,59 b
<b>MAP<sub>CA50</sub></b>	5,77 b	1,89 a	2,96 a	4,20 a	14,81 b
<b>MAP<sub>BL50</sub></b>	5,38 b	4,26 a	2,72 a	4,37 a	16,73 b

**MAP** - Fosfato monoamônio; **MAP<sub>CA</sub>** - Fosfato monoamônio revestido com acetato de celulose a 2 %; **MAP<sub>BL</sub>** - Fosfato monoamônio revestido com licor negro Kraft a 2 %; **MAP<sub>CA50</sub>** - Misturas de 50 % de MAP com 50 % de MAP<sub>CA</sub>; **MAP<sub>BL50</sub>** - Misturas de 50 % de MAP mais 50 % de MAP<sub>BL</sub>. \* As médias seguidas pela mesma letra nas colunas não diferem significativamente uma da outra pelo teste de Tukey a 5 % de probabilidade.

Para taxa de recuperação de P dos cultivos e o somatório destes com MAP com e sem revestimento, mostraram que o MAP revestido com polímero e suas misturas foram mais eficazes na recuperação de P (Tabela 4). A aplicação do MAP com revestimento obteve maior taxa de recuperação de P significativamente ( $p < 0,05$ ) no primeiro cultivo com milho e no somatório de todas as taxas. O somatório das taxas de recuperação de P dos cultivos que receberam os fertilizantes com revestimento foram em média 3,95 % maior do que o tratamento com MAP sem revestimento.

Nyborg et al. (1995) relataram que a aplicação de MAP revestido com polímero na cevada aumentou a recuperação de P em até 60 % em comparação com a MAP comercial. Ao revestir os grânulos com polímeros, a atividade de P com minerais do solo é reduzida e novos minerais não são formados. A não formação desses novos minerais aumenta a eficiência da adubação fosfatada (Chagas et al., 2015).

Essas tecnologias provaram ser fontes alternativas promissoras para os caros fertilizantes fosfatados, bem como melhoraram a baixa eficiência de uso, mas ainda não foram adotadas em larga escala. Além disso, o recente desenvolvimento de sistemas inteligentes de fertilizantes ou a nova geração de fertilizantes é uma boa alternativa aos fertilizantes fosfatados disponíveis comercialmente para melhorar a eficiência do uso e aumentar a utilização de recursos (Cruz et al., 2017; Marcela et al., 2018).

## 5. CONCLUSÕES

O P é um dos nutrientes que mais limitam a produção agrícola nos Latossolos tropicais. Portanto, o conhecimento da captação de P pelas culturas durante o ciclo de crescimento é um aspecto importante para maximizar a eficiência de P e reduzir o custo da produção das culturas. Sua disponibilidade para as plantas pode ser aumentada usando fertilizantes fosfatados revestidos com polímeros naturais, com ganhos pequenos, porém importantes.

As aplicações de MAP revestido com polímero e suas misturas não proporcionaram diferenças significativas na produção de mMSPA, porém houve aumento do conteúdo e da taxa de recuperação de P pela planta.

## 6. AGRADECIMENTOS

Ao CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico), pela bolsa de estudos e auxílio financeiro que possibilitou a dedicação integral ao programa de pós-graduação e a operacionalização do estudo.

## 7. REFERÊNCIAS

- Almeida BG, Donagemma GK, Ruiz HA, Braida JA, Viana JHM, Reichert JMM, Oliveira LB, Ceddia MB, Wadt PS, Fernandes RB, Passos RR, Dechen SCF, Klein VA, Teixeira WG (2012) Padronização de Métodos para Análise Granulométrica no Brasil. Rio de Janeiro: Embrapa, (Comunicado técnico 66).
- Alvarez VVH, Ribeiro AC (1999) Calagem. In: Ribeiro AC, Guimarães PTG, Alvarez VVH, eds. Recomendação para o uso de corretivos e fertilizantes em Minas Gerais. 5ª aproximação. Viçosa, MG, CFSEMG,. 359p.
- Braccini MCL, Lucca A, Foloni JM, Silva JRT (1999) Produção de biomassa seca e teor de nutrientes do milho em resposta a doses e localização de Osmocote em amostras de latossolo vermelho-escuro e areia quartzosa. *Acta Sci.* 21:497-503.
- Brondani GE, Silva AJA, Rego SS, Grisi FA (2008) Fertilização de liberação controlada no crescimento inicial de angico-branco. *Sci. Agric.* 9:167-176.
- Chagas WFT, Emrich EB, Guelfi DR, Caputo ALC, Faquin V (2015) Productive characteristics, nutrition and agronomic efficiency of polymer coated MAP in lettuce crops. *Rev. Ciênc. Agron.* 46:266-76.

- Chalk PM, Craswell ET, Polidoro JC, Chen D (2015) Fate and efficiency of <sup>15</sup>N-labelled slow- and controlled-release fertilizers. *Nutr. Cycl. Agroecosys.* 102:167-178.
- Chen J, Lü S, Zhang Z, Zhao X, Li X, Ning P, Liu M (2018) Environmentally friendly fertilizers: A review of materials used and their effects on the environment. *Sci. Total Environ.* 613:829-839.
- Chu HY, Hosen Y, Yagi K (2005) Soil microbial biomass and activities in a Japanese Andisol as affected by controlled release and application depth of urea. *Biol. Fertil. Soils.* 42:89-96.
- Cruz DF, Santos RB, Guimaraes GGF, Polito WL, Ribeiro C (2017) Role of polymeric coating on the phosphate availability as a fertilizer: Insight from phosphate release by castor polyurethane coatings *J. Agric. Food Chem.* 65:5890-5895.
- Dou H, Alva AK (1998) Nitrogen uptake and growth of two citrus rootstock seedlings in a sandy soil receiving different controlled-release fertilizer sources. *Biol. Fertil. Soils.* 26:169-72.
- González M, Cea M, Medina J, González A, Diez M, 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. *Sci. Total Environ.* 505:446-453.
- Guareschi RF, Gazolla PR, Perin A, Santini JMK (2011) Adubação antecipada na cultura da soja com superfosfato triplo e cloreto de potássio revestidos por polímeros. *Ciênc. Agrotec.* 35:643-648.
- Jacobs DF (2005) Variation in nutrient release of polymer-coated fertilizers. *Proceedings of Fort Collins, USDA Forest Service, Rocky Mountain Research Station* 35:113-118.
- Lindsay WL, Vlek PLG, Chien SH (1989) Phosphate minerals. In *Minerals in Soil Environment*, eds. Dixon JB, Weed SB, Dianuer RC, 1089-1130. Madison, WI: Soil Science Society of America.
- Manual de Análises químicas de solos, plantas e fertilizantes (2009) Editor técnico, Silva FC. 2 ed. rev. ampl. Brasília, DF: Embrapa Informação Tecnológica.
- Marcela CF, Jorge M, Cornelia R, Leo MC, Marcela H, Marc D, Maria LM (2018) Chapter Three - Smart fertilizers as a strategy for sustainable agriculture. *Adv. Agron.* 147:119-157.
- Mooso G, Tindall TA, Hettiarachchi G (2013) Phosphorus use efficiency in crop production. *Proceedings of Western Nutrient Management Conference* 10:87-91.
- Novais RF, Neves JCL, Barros NF (1991) Ensaio em ambiente controlado. In: Oliveira AJ, Garrido WE, Araújo JD, Lourenço S. *Métodos de pesquisa em fertilidade do solo.* Embrapa, Brasília, p.189-254.

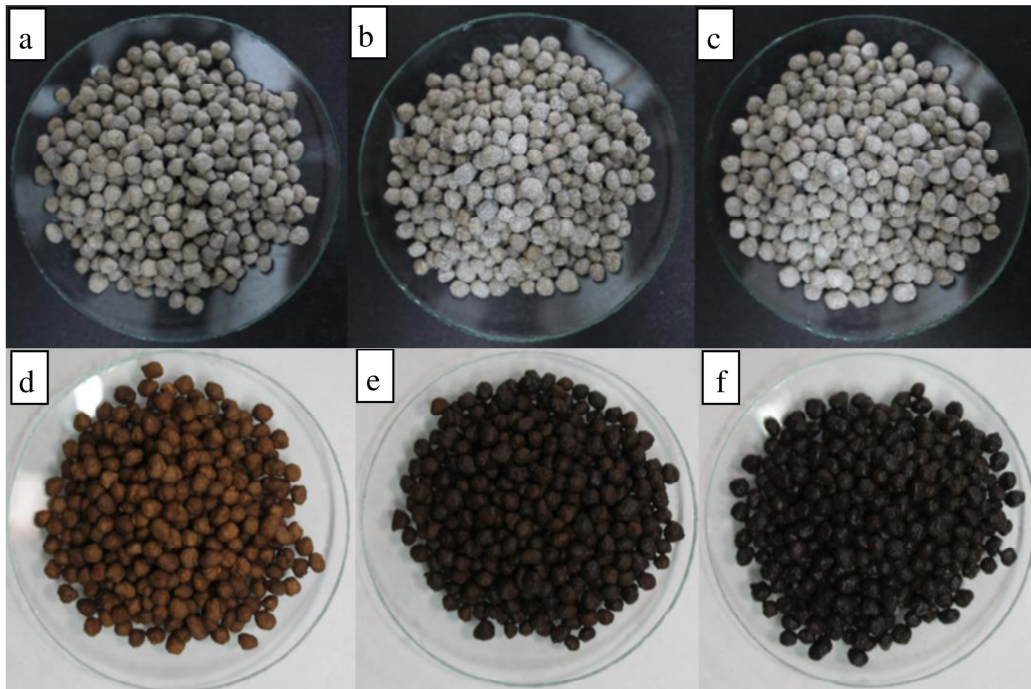
- Nyborg M, Solberg ED, Pauly DG (1995) Coating of phosphorus fertilizer with polymers increase crop yield and fertilizer efficiency. *Better Crops*. 79:8-9.
- Purnomo CW, Respito A, Sitanggang EP, Mulyono P (2018) Slow release fertilizer preparation from sugar cane industrial waste. *Environ Technol Inno*.10:275-280.
- R Core Team (2016) R: A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. URL <http://www.R-project.org/>.
- Reichardt K (1988) Capacidade de campo. *RBCS*. 12:211-216.
- Ribeiro VJ, Souza CHE, Caixeta CG, Souza LF, Castro JS (2011) Avaliação da produção de milho sequeiro adubado com MAP polimerizado na região de Patos de Minas-MG. *Anais... XXXIII Congresso brasileiro de ciência do solo*.
- Ruark M (2012) Advantages and disadvantages of controlled release fertilizers. Department of Soil Science, University of Wisconsin-Madison, WI FFVC, 1-33.
- Scivittaro WB, Oliveira RP, Radmann EB (2004) Doses de fertilizante de liberação lenta na formação do porta-enxerto ‘Trifoliata’. *Rev Bras Fruticultura*. 26:520-523.
- Serrano LAL, Cattaneo LF, Ferregueti GA (2010) Adubo de liberação lenta na produção de mudas de mamoeiro. *Rev Bras Fruticultura*. 32:874-883.
- Sharkawi HME, Tojo S, Chosa T, Malhat FM, Youssef AM (2018) Biochar-ammonium phosphate as an uncoated-slow release fertilizer in sandy soil. *Biomass Bioenergy*. 117:154-160.
- Shoji S, Delgado J, Mosier A, Miura Y (2001) Use of controlled release fertilizers and nitrification inhibitors to increase nitrogen use efficiency and to conserve air and water quality. *Communication in Soil Science and Plant Analysis*. 32:1051-1070.
- Subbarao CV, Kartheek G, Sirisha D (2013) Slow release of potash fertilizer through polymer coating. *Int J Bcat Chaos*. 11:25-30.
- Tedesco MJ, Gianello C, Bissani CA, Bohnen H, Volkweiss SJ (1995) Análise de solo, plantas e outros materiais. 2.ed. Porto Alegre, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 147p. (Boletim Técnico, 5)
- Timilsena YP, Adhikari R, Casey P, Muster T, Gill H, Adhikari B (2015) Enhanced efficiency fertilisers: a review of formulation and nutrient release patterns. *J Sci Food Agr*. 95:1131-1142.
- Tindall TA (2007) Recent Advances in P Fertilizer Technologies Polymer Coatings and Avail Technology. *Simpósio sobre Informações Recentes para Otimização da Produção Agrícola*. IPNI.
- Valderrama M, Buzetti S, Benett CGS, Andreotti M, Teixeira Filho MCM (2011) Fontes e doses de NPK em milho irrigado sob plantio direto. *Pesqui. Agropecu. Trop*. 41:254-263.

Wang FL, Alva AK (1996) Leaching of nitrogen from slow-release urea sources in sandy soils. *Soil Sci Soc Am J.* 60:1454-1458.

Wen G, Mori T, Yamamoto T, Chikushi J, Inoue M (2001) Nitrogen recovery of coated fertilizers and influence on peanut seed quality for peanuts grown on sandy soil. *Communication in Soil Science and Plant Analysis.* 32:3121-40.

Yeomans JC, Bremner JM (1988) A rapid and precise method for routine determination of carbon in soil. *Communications in Soil Science and Plant Analysis.* 19:1467-1476.

## 8. ANEXOS



**Figura 1A.** Fertilizantes fosfatado utilizados nos experimentos de liberação em meio acosso e na sucessão de culturas em casa de vegetação. <sup>a/</sup> MAP revestido com 0,5 % de acetato de celulose; <sup>b/</sup> MAP revestido com 1,0 % de acetato de celulose; <sup>c/</sup> MAP revestido com 2,0 % de acetato de celulose; <sup>d/</sup> MAP revestido com 0,5 % de licor negro Kraft; <sup>e/</sup> MAP revestido com 1,0 % de licor negro Kraft; <sup>f/</sup> MAP revestido com 2,0 % de licor negro Kraft.



**Figura 2A.** Aplicação dos fertilizantes em linha a 3 cm de profundidade em vasos tipo jardineira.



**Figura 3A.** Implantação e condução dos experimentos em casa de vegetação.