

STÉLIO BOAVENTURA PAULINO NUVUNGA

**DINÂMICA DE LIBERAÇÃO DO NITROGÊNIO DA UREIA DE
EFICIÊNCIA MELHORADA**

Dissertação 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 *Magister Scientiae*.

VIÇOSA
MINAS GERAIS – BRASIL
2017

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

T

N989d
2017
Nuvunga, Stélio Boaventura Paulino, 1990-
Dinâmica de liberação do nitrogênio da ureia de eficiência
melhorada / Stélio Boaventura Paulino Nuvunga. – Vicosa, MG,
2017.
vi, 37f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Inclui anexos.

Orientador: Reinaldo Bertola Cantarutti.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.

Inclui bibliografia.

1. Fertilidade do solo. 2. Cobertura de solo. 3. Polímeros.
4. Ureia. 5. Polímeros. 6. Acetato de celulose. 7. Urease.

I. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de Solos.
Programa de Pós-graduação em Solos e Nutrição de Plantas.

II. Título.

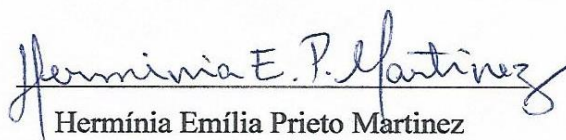
CDD 22 ed. 631.4

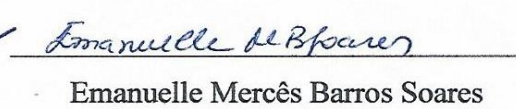
STÉLIO BOAVENTURA PAULINO NUVUNGA


**DINÂMICA DE LIBERAÇÃO DO NITROGÊNIO DA UREIA DE EFICIÊNCIA
MELHORADA**

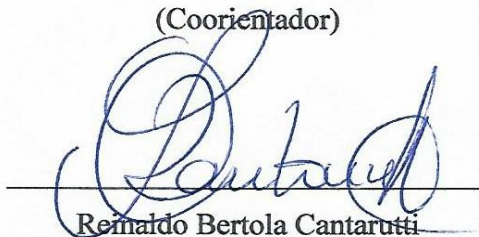
Dissertação a ser apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

APROVADA: 14 de dezembro de 2017.


Hermínia Emília Prieto Martinez


Emanuelle Mercês Barros Soares


Victor Hugo Alvarez Venegas
(Coorientador)


Reinaldo Bertola Cantarutti
(Orientador)

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais Paulino Simião Nuvunga e Leonor Jossias Bila, e aos meus irmãos Isolina, Adelina, Simião, Fernando, Joel, Paulino Júnior, Nélia que me ampararam em todos os momentos difíceis durante a formação, dedico também ao meu irmão Hélio Nuvunga (in memoriam) e ao meu avô Simião Nuvunga (in memoriam).

AGRADECIMENTOS

A Deus pela vida e por iluminar o caminho no meu dia-a-dia.

Aos meus progenitores: Paulino Simião Nuvunga e Leonor Jossias Bila, pela vida, educação carinho e paciência demonstrado em todos momentos da minha vida.

Aos meus irmãos: Isolina, Adelina, Simião, Fernando, Joel, Paulino Júnior, Nélia e Hélio (in memorian), que me ampararam em todos os momentos difíceis.

A toda família pelo afecto, amizade, preocupação que sempre mostrou durante o período da minha formação.

Ao Ministério de Ciência e Tecnologia Ensino Superior Técnico Profissional de Moçambique, pela concessão de bolsa de estudo.

À Universidade Federal de Viçosa, Campus Viçosa, especificamente o Departamento de Solos, pela excelência no ensino e estrutura concedida.

Ao meu orientador, Professor Reinaldo Bertola Cantarutti pela abnegada dedicação diária no trabalho de pesquisa, orientação científica e pela transmissão de conhecimentos para o desenvolvimento pessoal.

Ao meu coorientador, Professor Victor Hugo Alvarez Venegas, que se dedicou de forma incansável no esclarecimento de dificuldades em diversas disciplinas feitas durante o mestrado, assim como durante a realização do presente trabalho.

Ao meu coorientador, Samuel Vasconcelos Valadares, pela orientação, conselhos e apoio durante a realização do projeto.

Aos professores do departamento de solo de forma geral, pela paciência e simplicidade no esclarecimento de dificuldades durante a formação.

Aos Técnicos de Laboratório de fertilidade de solos, física solo e fertilizantes: Cláudio, Carlos, Marcos, Fabiane e Paulo pelo apoio durante formação e durante a realização do presente trabalho. A todos os colegas do curso de solos e nutrição de plantas, em particular ao Eddie, Demétrio, Patrícia, Rayanne, Fernanda, Marcelo, Bruna, Gustavo, Ewerton, Bárbara, Henriques entre outros que sempre trabalhamos em conjunto para superar as dificuldades durante a formação.

Aos conselheiros: Hortêncio Comissal, Carvalho Ecole, Boaventura Nuvunga e Bento Filipe, que sempre se dispuseram para dar apoio social e acadêmico.

E por último agradeço a todos que direta ou indiretamente deram o seu contributo para que o mestrado se tornasse real.

RESUMO

NUVUNGA, Stélio Boaventura Paulino, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, dezembro de 2017. **Dinâmica de liberação do nitrogênio da ureia de eficiência melhorada**
Orientador: Reinaldo Bertola Cantarutti. Coorientador: Victor Hugo Alvarez Venegas.

A ureia é atualmente a principal fonte de N para as culturas, no entanto, apresenta menor eficiência agrônômica, sobretudo nas adubações de cobertura, devido a volatilização da NH_3 . A incorporação e o parcelamento das aplicações da ureia são as principais estratégias de manejo para reduzir a volatilização de NH_3 , no entanto, ambas estratégias requerem custos adicionais. O revestimento da ureia com polímeros é uma estratégia industrial para reduzir a volatilização de NH_3 já usada a bastante tempo, porém, a maioria dos polímeros usados no revestimento da ureia foram recentemente interditados devido a difícil decomposição no solo, daí a necessidade de se procurar alternativas como o acetato de celulose, visto que é um polímero de baixo custo e biodegradável já amplamente utilizado. Dos diversos inibidores, o NBPT é o de maior importância na agricultura, todavia, tem baixa estabilidade nas condições do solo, o que limita a sua eficácia, daí a necessidade de se melhorar a sua eficiência combinando-o com polímeros. A compactação e britagem da ureia em grânulos também está sendo proposta como alternativa para melhorar a sua eficiência. Este trabalho constitui-se em dois capítulos com dois objetivos: (i) caracterizar a dinâmica de volatilização da NH_3 de ureia tratada com polímeros da linha KimcoatN[®] e com acetato de celulose combinado ou não com NBPT e uma nova linha de fertilizantes à base de ureia prensada e (ii) avaliar a dinâmica de liberação de N da ureia tratada com polímeros da linha KimcoatN[®] e a nova linha de ureia prensada por meio do N recuperado pela *Urochloa brizantha*. Para o primeiro capítulo a NH_3 volatilizada foi avaliada em laboratório, utilizando um sistema de câmaras de volatilização conectadas à unidades de captura de NH_3 com solução de H_3BO_3 20 g/L e quantificada indiretamente por titulação potenciométrica. Entre os fertilizantes da linha Kincoat, o KNX proporcionou uma volatilização menor, com a redução de 56 % na quantidade total de NH_3 volatilizada em relação à ureia, enquanto que a UAcC proporcionou a redução de 18 % e aumentou a eficácia do NBPT em 21 %. Entre os fertilizantes da linha compactada a Uc33 proporcionou maior redução de 73 % na quantidade total de NH_3 volatilizada. No segundo capítulo o experimento foi realizado em casa de vegetação quantificando o N acumulado por plantas de *Urochloa brizantha* e o N acumulado foi determinado pelo método *Kejeldhal* e dosado indiretamente por titulação colorimétrica com solução de HCl 50 mmol/L. Entre os fertilizantes da linha Kincoat não houve diferença em relação ao N acumulado, enquanto que entre os fertilizantes da linha compactada a Uc33 apresentou maior quantidades de N acumulado e em média os fertilizantes dessa linha apresentaram maior quantidades de N acumulado do que os da linha Kincoat.

ABSTRACT

NUVUNGA, Stélio Boaventura Paulino, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, December, 2017. **Improved urea nitrogen release dynamics.** Advisor: Reinaldo Bertola Cantarutti. Co-Advisor: Victor Hugo Alvarez Venegas.

Urea is currently the main source of N for crops, however, it has lower agronomic efficiency, especially in cover fertilization due to the volatilization of NH_3 . The incorporation and fragmentation of urea applications are the main management strategies to reduce volatilization of NH_3 , however, both strategies require additional costs. The coating of urea with polymers is an industrial strategy to reduce the volatilization of NH_3 already used for a long time, however, most of the polymers used in the urea coating were recently closed due to difficult soil decomposition, hence the need to look for alternatives such as cellulose acetate, since it is a low cost and biodegradable polymer already widely used. Of the various inhibitors, NBPT is of major importance in agriculture, however, it has low stability in soil conditions, which limits its effectiveness, hence the need to improve its efficiency by combining it with polymers. The compaction and crushing of urea into granules is also being proposed as an alternative to improve its efficiency. This work consists of two chapters with two objectives: (i) to characterize the volatilization dynamics of NH_3 of urea treated with polymers of the KimcoatN® line and with cellulose acetate combined or not with NBPT and a new line of fertilizers based on pressed urea and (ii) to evaluate the dynamics of N-release of the treated urea with the KimcoatN® line polymers and the new N-pressed urea line recovered by *Urochloa brizantha*. For the first chapter the volatilized NH_3 was evaluated in the laboratory using a volatilization chamber system connected to the NH_3 capture units with 20 g/L H_3BO_3 solution and quantified indirectly by potentiometric titration. Among the Kincoat fertilizers, KNX provided a lower volatilization, with a 56 % reduction in the total amount of volatilized NH_3 compared to urea, while the UAcC provided a reduction of 18 % and increased the efficacy of NBPT by 21 %. Among the fertilizers of the compacted line the Uc33 provided smaller the reduction of 73 % in the total amount of volatilized NH_3 . In the second chapter the experiment was carried out in a greenhouse, quantifying the N accumulated by *Urochloa brizantha* plants and the accumulated N was determined by the Kejedhal method and indirectly dosed by colorimetric titration with 50 mmol/L HCl solution. Among the fertilizers of the Kincoat line, there was no difference in relation to the N accumulated, while among the fertilizers of the compacted line the Uc33 presented higher amounts of N accumulated and on average the fertilizers of this line presented higher amounts of N accumulated than those of the Kincoat line.

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO GERAL	1
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	3
CAPITULO I: AVALIAÇÃO DA DINÂMICA DE VOLATILIZAÇÃO DE AMÔNIA EM UREIA DE EFICIÊNCIA MELHORADA	5
RESUMO	5
1-INTRODUÇÃO	8
2- MATERIAIS E MÉTODOS	11
3-RESULTADOS E DISCUSSÃO	13
4-CONCLUSÃO	17
5-REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	17
CAPITULO II: RECUPERAÇÃO DE N EM UREIA DE EFICIÊNCIA MELHORADA PELA <i>UROCHLOA BRIZANTHA</i>.....	20
RESUMO	20
1-INTRODUÇÃO	22
2- MATERIAIS E MÉTODOS	24
2.1-CARACTERIZAÇÃO DOS FERTILIZANTES	24
2.3-EXPERIMENTO EM CASA DE VEGETAÇÃO	25
3-RESULTADOS E DISCUSSÃO	27
4-CONCLUSÃO	31
5-REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	32
CONCLUSÕES GERAIS	34

INTRODUÇÃO GERAL

Para obtenção de uma produtividade de cultivos agrícolas satisfatória uma das variáveis que deve ser considerada é o suprimento balanceado de nutrientes, dos quais o nitrogênio é o maior comprometedor devido a elevadas quantidades demandada pelas culturas (Malavolta, 2006). O nitrogênio participa na divisão e expansão celular, compõe aminoácidos, proteína, clorofila e inúmeras enzimas essenciais e vitais ao crescimento e desenvolvimento da planta (Taiz e Zeiger, 2006).

A baixa capacidade de suprimento de N dos solos limita a produtividade dos cultivos agrícolas. A ureia na forma granulada é atualmente a principal fonte de N para as culturas por causa do elevado teor de N (46 %), que confere ao fertilizante menor custo de aquisição por unidade de N e também menor custo de transporte e de aplicação. De acordo com ANDA (2017) o consumo brasileiro de ureia no ano de 2016 foi de 5,612 Mt. Dessa quantidade 4,597 Mt foram importadas e 1,015 Mt derivaram da produção nacional.

Entre diversos fatores a volatilização é o principal comprometedor da eficiência de adubação nitrogenada com ureia e representa cerca de 50 % de perdas do N significando que, em 2016 cerca de 1,263 Mt de N foram ineficazes devido à estas perdas. Considerando o custo atual de R\$ 800,00 por tonelada de ureia, a quantidade de N perdido por volatilização de amônia em 2016 representou cerca de 1,010 milhões de reais.

De acordo com o ritmo atual de crescimento demográfico, para a satisfação mundial das necessidades alimentares até 2050, a produção mundial de alimentos deverá crescer 60 % (FAO, 2013). Entre os diversos fatores limitantes para a satisfação da demanda de alimentos, a ineficiência das adubações com ureia é um dos principais comprometedor da produtividade e é um dos nutrientes que mais onera o custo de aquisição de fertilizantes.

Entre os diversos fatores a hidrólise da ureia é a principal causa da intensa volatilização da amônia (Sangoi, 2003; Krajewska, 2009; Malhi et al., 2003). Algumas horas depois de aplicação da ureia no solo, inicia a hidrólise da ureia que é catalisada pela enzima urease, o que resulta na formação de carbamato de amônio. Como o carbamato de amônio é instável, converte-se em NH₃ e CO₂ conforme a reação:



A amônia por sua vez reduz a atividade de H⁺ para formação do NH₄⁺ conforme a reação: NH₃ + H⁺ \rightleftharpoons NH₄⁺, o que resulta na elevação de pH na região próxima

aos grânulos, assim aumentando a possibilidade de volatilização da NH_3 (Watson, 2000; Lindsay, 1979).

A intensa hidrólise da ureia pode ser reduzida controlando a atividade da enzima urease, através da estabilização da ureia com inibidores de urease, ou então através do revestimento da ureia com polímeros que reduzem a solubilidade dos grãos, e conseqüentemente possibilitam uma liberação do N gradativamente ao longo do ciclo da cultura. As estratégias de manejo consistem em incorporação da ureia e parcelamento das aplicações, contudo, estas oneram custos adicionais, são dependentes de mão-de-obra, e das condições meteorológicas (Girardi e Filho, 2003; Yang et al., 2011).

O maior desafio para a indústria de fertilizante é que a maioria dos polímeros utilizados no revestimento da ureia foram recentemente interditados devido a difícil decomposição química ou biológica no solo e por constituírem potenciais poluentes ambientais. A Alemanha, um dos principais produtores de fertilizantes no mundo, por exemplo, interditou a partir de 2013 o uso de polímeros sintéticos não degradáveis para o processo de revestimento de fertilizantes (Cramer, 2005, Kolybaba et al., 2003).

O elevado custo e a escassez da matéria-prima renováveis e biodegradáveis também constitui um dos principais desafios para a indústria destes fertilizantes, daí a necessidade de se pensar em alternativas como a celulose devido a sua abundância (1,500 Mt de produção anual global) e também devido a biodegradabilidade (Klemm et al., 2005).

O N- (n-butil) triamida tiofosfórica (NBPT) é, segundo Trenkel, (2010), atualmente o inibidor de urease mais importante na agricultura. Contudo, a acelerada degradação do NBPT após o tratamento da ureia limita o seu armazenamento e a sua eficiência na redução de volatilização, daí a necessidade de pesquisas com o propósito de aumentar o tempo de vida útil e a sua eficiência na redução de volatilização de NH_3 .

Este trabalho está dividido em dois capítulos, sendo que no primeiro capítulo caracterizou-se a dinâmica de volatilização da NH_3 de ureia tratada com polímeros da linha KimcoatN[®] e com acetato de celulose combinado ou não com NBPT e uma nova linha de fertilizantes à base de ureia prensada. O segundo capítulo avaliou-se a dinâmica de liberação de N da ureia tratada com polímeros da linha KimcoatN[®] e a nova linha de ureia prensada por meio do N recuperado pela *Urochloa brizantha*.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Malavolta, E. Manual de nutrição mineral de plantas. São Paulo: Agronômica Ceres, 2006. 638p.
- Associação nacional para difusão de adubos (ANDA) estatística 2016. Disponível em <http://www.anda.org.br>. Acesso em: 04 de dezembro de 2017.
- Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura (FAO), informe de perspectivas alimentares 2013. Disponível em <http://www.fao.org/giews/english/fo/index.htm> Acesso em 16 de dezembro de 2017.
- Cramer, F. Registration of Fertilizers in Germany and in the European Union. Germany. IFA International Workshop on Enhanced-Efficiency Fertilizers, Frankfurt, International Fertilizer Industry Association, Paris, France. 2005.
- Girardi EA, Filho FAAM. Emprego de fertilizantes de liberação lenta na formação de pomares de citros. Laranja, Cordeirópolis. 2003; 24:507-518.
- Klemm D, Heublein B, Fink HP, and Bohn A. Cellulose: Fascinating Biopolymer and Sustainable Raw Material. *Angewandte Chemie International Edition*, 2005; 44:3358–3393.
- Kolybaba M, Tabil LG, Panigrahi S, Crerar WJ. Powell T, Wang B. Biodegradable Polymers. Past, Present and Future. Annual Intersectional Meeting, Fargo, North Dakota, 2003.
- Krajewska B. Urease I. Functional, catalytic and kinetic properties: A review. *Journal of molecular catalysis B: Enzymatic*, 2009; 59:9-21.
- Lindsay WL. Chemical equilibria in soil. John Wiley and Sons, New York, NY, 1979.
- Malhi SS, Oliver E, Mayerle G, Kruger G, Gill KS. Improving effectiveness of seed row-placed urea with urease inhibitor and polymer coating for durum wheat and
- Sangoi L, Ernani PR, Lech VA, Rampazzo C. Volatilização de N-NH₃ em decorrência da forma de aplicação de ureia, manejo de resíduos e tipo de solo, em laboratório. *Ci. Rural*. 2003; 33:87-692.
- Taiz L, Zeiger E. Bioquímica e metabolismo. p. 137-309. In Taiz L, Zeiger E. *Fisiologia vegetal*. 3.ed. Porto Alegre, Artmed, 2006. 722p.
- Trenkel ME. Slow – and Controlled-Release and Stabilized Fertilizers: An Option for Enhancing Nutrient Efficiency in Agriculture. Second edition, IFA, Paris, France, 2010.
- Watson CJ. Urease activity and inhibition – principles and practice. *Proceedings 454*, International Fertiliser Society, York, 2000; p 40.

Yang YC, Zhang M, Zheng L, Cheng DD, Liu M, Geng YQ. Controlled Release Urea Improved Nitrogen Use Efficiency, Yield, and Quality of Wheat. *Agronomy Journal*. 2011; 103:479-485.

CAPÍTULO I: AVALIAÇÃO DA DINÂMICA DE VOLATILIZAÇÃO DE AMÔNIA EM UREIA DE EFICIÊNCIA MELHORADA

RESUMO

NUVUNGA, Stélio Boaventura Paulino, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, dezembro de 2017. **Avaliação da dinâmica de volatilização de amônia em ureia de eficiência melhorada.** Orientador: Reinaldo Bertola Cantarutti. Coorientador: Víctor Hugo Alvarez Venegas.

A volatilização de NH_3 compromete a eficiência agronômica da ureia. Entre outras alternativas industriais, o revestimento com polímeros atenua a solubilização da ureia e contribui para menores perdas. Os polímeros são, usualmente, poliuretanos e poliolefinas, de difícil decomposição química ou biológica no solo. O acetato de celulose é um polímero de baixo custo e biodegradável, já amplamente utilizado e pode ser uma alternativa no revestimento dos grãos de ureia. O uso de inibidores de urease é outra alternativa já consagrada, no entanto a baixa estabilidade dos inibidores nas condições do solo limita sua eficácia. A combinação dos inibidores com polímeros poderá melhorar a sua eficácia. A compactação física da ureia está sendo proposta como alternativa para melhorar a sua eficiência. Neste contexto, este trabalho apresenta indicadores da dinâmica de volatilização de NH_3 de quatro fertilizantes da Kimberlit Agrociências: dois são ureia revestida com polímeros da linha “Kincoat-N[®]” (NX 40 % de N e KNX 41 % de N) e dois outros à base de ureia (Uc33 32 % de N) e ureia com cloreto de potássio (Uc101 21 % de N, 24 % K_2O), sendo produzidos por compressão e britados até grânulos. Foi incluído, ainda, a ureia revestida com acetato de celulose (UAcC) e com o acetato de celulose misturado com N-(n-butil) tiofosfórico triamida (UAcCNBPT). Foram utilizados como fertilizantes referências a ureia *prill* (U 42 % N) e a ureia combinada com NBPT (UNBPT). A volatilização de NH_3 foi avaliada em laboratório utilizando um sistema composto de uma câmara de incubação contendo 200 cm^3 de solo conectado a uma unidade de captura de NH_3 com solução de H_3BO_3 20 g/L e sujeito a um fluxo de ar para arraste do NH_3 . Sobre a superfície do solo foi aplicado quantidades dos fertilizantes que veicularam 100 mg de N. A NH_3 produzida até 6, 12, 24, 48, 72, 96, 120, e a 168 h após a aplicação dos fertilizantes foram quantificadas indiretamente por titulação potenciométrica com solução de HCl 80 mmol/L até o pH 4,82. Entre os fertilizantes da linha Kincoat, o KNX proporcionou uma volatilização menor, com a redução de 56 % na quantidade total de NH_3 volatilizada em relação à ureia e atingiu o pico de volatilização 130 h depois de aplicação. A UAcC proporcionou a redução na volatilização; de 18 % em relação a U. Entretanto, ambos atingem o pico de volatilização 45 h depois de aplicação. Os fertilizantes da linha compactada (Uc33 e Uc101) reduziram a volatilização de NH_3 em cerca de 47 e 73 %, respectivamente em relação a ureia e foram em média mais eficazes que os da linha kincoat. O

acetato de celulose aumentou a eficácia do NBPT na redução da volatilização em cerca de 21 %, e ambos atingiram o pico de volatilização em torno de 100 h depois de aplicação.

Palavra-chave: *Polímeros; NBPT; acetato de celulose; ureases.*

CHAPTER I: EVALUATION OF THE DYNAMICS OF VOLATILIZATION OF AMMONIA IN UREA OF IMPROVED EFFICIENCY

ABSTRACT

NUVUNGA, Stélio Boaventura Paulino, M. Sc., Universidade Federal de viçosa, December 2017. **Evaluation of the dynamics of ammonia volatilization in urea of improved efficiency.** Advisor: Reinaldo Bertola Cantarutti. Co-Advisor: Víctor Hugo Alvarez Venegas.

The volatilization of NH_3 compromised the agronomic urea. Among other industrial alternatives, the coating with attenuated polymers of urea solubilisation and contributions to lower losses. The polymers are usually polyurethanes and polyolefins, difficult to chemically or biologically decompose not only. Cellulose acetate is a low cost, biodegradable polymer, already widely used and may be an uncoated alternative to urea grains. The use of urease inhibitors and another alternative already consecrated, however, the low stability of inhibitors in soil conditions limits its effectiveness. Combining the inhibitors with polymers and improving their effectiveness. The physical compaction of urea is being proposed as an alternative to improve its efficiency. In this context, this work presents indicators of the NH_3 volatilization dynamics of four fertilizers from Kimberlit Agro Sciences: two are urea coated with polymers of the Kincoat-N® line (NX 40 % N and KNX 41 % N) and two others (Uc33 32 % N) and urea with potassium chloride (Uc101 21 % N, 24% K_2O), being produced by compression and crushed to granules. A urea coated with cellulose acetate (UAcC) and cellulose acetate mixed with N- (n-butyl) thiophosphoric triamide (UAcCNBPT) was also included. References to prill urea (U 42 % N) and urea combined with NBPT (UNBPT) were used as fertilizer. Volatilization of NH_3 was evaluated in the laboratory using a system composed of an incubation chamber containing 200 cm^3 of soil connected to an NH_3 capture unit with 20 g/L H_3BO_3 solution and subjected to an air flow to entrain NH_3 . On the surface of the soil were applied amounts of fertilizers that delivered 100 mg of N. The NH_3 produced up to 6, 12, 24, 48, 72, 96, 120 and 168 h after fertilizer application were quantified indirectly by potentiometric titration with 80 mmol/L HCl solution to pH 4,82. Among Kincoat fertilizers, KNX provided lower volatilization, with a 56 % reduction in the total amount of volatilized NH_3 relative to urea and reached the peak of volatilization 130 h after application. UAcC provided the reduction in volatilization; of 18 % with respect to U. However, both reach the volatilization peak 45 h after application. The compacted line fertilizers (Uc33 and Uc101) reduced the volatilization of NH_3 by 47 and 73 %, respectively, in relation to urea and were on average more effective than the kincoat line. Cellulose acetate increased the efficacy of NBPT in reducing volatilization by about 21 %, and both reached the peak of volatilization around 100 h after application.

Keyword: *Polymers; NBPT; cellulose acetate; urease.*

1. INTRODUÇÃO

A ureia na forma granulada é, atualmente, a principal fonte de N para cultivos agrícolas por causa do elevado teor de N (46 %), menor custo de transporte e menor higroscopicidade, o que viabiliza a sua mistura com outros fertilizantes e também o armazenamento. No entanto, a ureia pode apresentar menor eficiência agrônômica do que outros fertilizantes nitrogenados, sobretudo nas adubações de cobertura, devido a volatilização da NH_3 . A hidrólise da ureia é a principal causa dessa intensa volatilização (Krajewska, 2009, Malhi et al., 2003). Esta reação é favorecida pela intensa atividade da enzima urease, o que resulta na formação de carbamato de amônio e elevação de pH na região próxima aos grânulos, assim aumentando a possibilidade de volatilização da NH_3 .

Como estratégia industrial para aumentar a eficiência na adubação com ureia, diversas tecnologias são utilizadas tais como a estabilização da ureia com inibidores da urease, estabilização da ureia com inibidores da nitrificação e o revestimento da ureia com polímeros. Segundo Trenkel, (2010) estes fertilizantes tem liberação gradativa do N ao longo do ciclo da cultura, o que aumenta o aproveitamento do nutriente pelas plantas, quando comparados com outros fertilizantes normais como o nitrato de amônio, ureia, fosfato de amônio etc.

Os polímeros utilizados para o revestimento dos grãos dos fertilizantes são, usualmente, à base de polivinilidencloreto, poliuretano poliolefina, polietileno, acetato de etileno-vinilo, poliésteres, resina de ureia-formaldeído e resinas do tipo alquídico (Trenkel, 2010). Outra forma de controlar a taxa de liberação é o revestimento híbrido, que consiste na combinação de mais de um método (Fujita & Shoji, 1999). Muitos desses produtos são de difícil decomposição química ou biológica no solo e constituem potenciais poluentes ambientais.

O revestimento da ureia com polímeros insolúveis em água, semipermeáveis ou impermeáveis com poros atenua as perdas de N por que cria uma barreira física à penetração da água e diminui a taxa de solubilização do fertilizante, criando assim, melhor sincronia com as necessidades das plantas (Trenkel, 2010). Os fertilizantes cuja solubilização evolui seguindo uma tendência linear ou sigmoideal, o que indica um certo tempo de latência, são mais eficientes para sincronizar a liberação do nutriente com a absorção pelas plantas (Shaviv, 2005; Fujita et al., 1983). A taxa de liberação de nutrientes pode ser controlada variando o tipo e a espessura do revestimento, bem

como por alteração da proporção de diferentes materiais de revestimento (Shaviv, 2005).

O elevado custo e a escassez do material com características desejáveis, provenientes de fontes renováveis e biodegradáveis, para a produção de polímeros constituem uma limitação para a indústria produtora destes fertilizantes. A celulose representa cerca de 1,5 Mt da produção anual global de biomassa e é considerada uma das fontes de matéria prima de polímeros biodegradável mais abundante (Klemm et al., 2005). A baixa fusibilidade de celulose dificulta o seu processamento, daí a necessidade de conversão em seus derivados, sendo de maior importância os ésteres termoplásticos como o acetato de celulose (AcC), o propionato de celulose e o butirato de celulose (Fridman & Sorokina, 2006; Gutiérrez et al., 2014; Quintero et al., 2014).

O AcC é o derivado da celulose mais utilizado industrialmente para a fabricação de produtos, como: películas ópticas, filmes fotográficos transparentes, fibras têxteis, filtros de cigarro, revestimentos para medicamentos, alimentos (Quintero et al., 2014). Além do baixo custo, as vantagens do AcC são devido às suas propriedades físico-químicas: biodegradável, polímero neutro, capacidade de formação de filmes transparentes e elevado grau de substituição (Senna et al., 2011).

O grau de substituição (GS) no acetato de celulose é o número médio de grupos acetila que substituem as hidroxilas por unidade glicosídica e varia de 1 a 3 (Fischer et al., 2008; Senna et al., 2011). Esta propriedade confere grande vantagem ao acetato de celulose, comparativamente com outros derivados de celulose, porque permite obter materiais com diferentes características quanto a cristalinidade do polímero, o potencial de biodegradabilidade, a solubilidade em diferentes solventes etc (Fridman & Sorokina, 2006). Com o GS= 0, por exemplo, o acetato de celulose é insolúvel na maioria dos solventes, com $GS \approx 1$ ele torna-se solúvel em água, com $GS \approx 2$ é solúvel em tetraidrofurano ou acetona e com $GS \approx 3$ o acetato de celulose torna-se solúvel por diclorometano ou clorofórmio (Fischer et al., 2008; Puls et al., 2011). Apesar da ampla faixa de graus de substituição, o acetato de celulose é comumente produzido no $GS \approx 2,5$, em que as suas propriedades conferem elevada solubilidade com solventes comuns e tem ótima fusibilidade (Fischer et al., 2008). Apesar de suas potencialidades ainda não há pesquisas com AcC na área de fertilizantes.

A ureia combinada com substâncias capazes de inibir a transformação seja da ureia ou do amônio é classificada como ureia estabilizada (AAFCO, 1997). Estes fertilizantes estabilizados são divididos em três classes: com inibidores de urease, com

inibidores de nitrificação ou com a combinação de ambos. Os inibidores de urease são de três tipos: substâncias do grupo sulfidril que bloqueiam o sítio ativo da urease, substâncias que inibem a urease de forma competitiva por serem análogas ou similares a ureia e substâncias que inibem a urease por reagirem com o níquel presente na estrutura da enzima (AAFCO, 1997; Benini et al., 2004; Krajewska, 2009).

O N- (n-butil) triamida tiofosfórica (NBPT) na sua formulação comercial com denominação de Agrotain® é ainda a mais difundida. Pode ser usado como estabilizante quando adicionado em ureia fundida antes da granulação, ou aplicado na superfície do grânulo ou em mistura com fertilizantes líquidos (Trenkel, 2010). A inibição da urease é efetivada pelo seu análogo de oxigênio fosfato de N-n-bultitriamida (NBPTO), que tem características estruturais, de solubilidade e difusão semelhantes à uréia e bloqueia fortemente três pontos ativos da molécula urease (Carmona et al., 1990; Manunza et al., 1999; Watson, 2000). Nos solos bem aerados o NBPT é rapidamente convertido em NBPTO (Watson, 2000). A ação do NBPT é específica para enzima urease, sendo capaz de reduzir em 68 % a volatilização de NH₃ com uma dose de 580 mg/kg (Kiss & Simihăian, 2002). Estudos realizados no Brasil obtiveram uma redução de 52 % com uma dose de 530 mg/kg (Cantarella, 2007; Cantarella et al. 2008). Uma redução de 30 % de volatilização de NH₃ na adubação com ureia-NBPT implicou no aumento de 0,35 t/ha de grãos de milho, em comparação à ureia não tratada com NBPT (Cantarella et al. 2009).

O NBPT após agregado à ureia perde a sua eficiência com o tempo, o que limita o armazenamento. A degradação de NBPT é mais acelerada nas condições de clima tropical, onde o tempo de meia-vida é cerca de 10 semanas quando armazenado a 25 °C. Para o NBPT combinado com a ureia na granulação o tempo da meia-vida do NBPT pode ser duplicado (Watson et al., 2008). De acordo com as especificações do fabricante (Agrotain, 2010) a ureia tratada com Agrotian pode ser armazenada até seis semanas entre 0 e 38 °C sem degradação significativa. Embora ainda não tenha sido pesquisado, a combinação com polímeros pode aumentar o tempo de vida útil do NBPT após aplicado à ureia.

O objetivo deste trabalho foi caracterizar a dinâmica de volatilização da NH₃ de ureia tratada com polímeros da linha KimcoatN®, com acetato de celulose combinado ou não com NBPT e de uma nova linha de fertilizantes à base de ureia prensada.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Foram avaliados quatro fertilizantes com a concepção de eficiência melhorada fornecidos pela empresa Kimberlit Agrociências, Olímpia, São Paulo. Dois pertencem à linha Kincoat-N[®], que consiste no revestimento da ureia com polímeros e foram identificados como NX e KNX. Dois outros são à base de ureia (Uc33) e ureia com cloreto de potássio (Uc101) e são produzidos por compressão e posteriormente britados até grânulos. Também foram avaliadas ureia *prill* revestida com acetato de celulose (UAcC), com o acetato de celulose misturado com N-(n-butil) tiofosfórico triamida (UAcCNBPT) e apenas com o NBPT (UNBPT). A ureia *prill* (U), também fornecida pela Kimberlit, foi utilizada como fertilizante de referência. Amostras obtidas por quarteamento foram utilizadas para a caracterização do teor de N total através do método Kejeldhal. Subamostras com granulometria menor que 0,84 mm foram digeridas com ácido sulfúrico na presença da liga Raney-Ni com aquecimento em bloco digestor até 250 °C e submetidas a destilação sendo o N dosado por titulação colorimétrica (MAPA, 2014). Os teores de N obtidos foram: U (42 %), NX (40 %), KNX (41 %), Uc33 (32 %), Uc101 (21 %), UAcC (41 %), UAcCNBPT (41 %) e UNBPT (42 %). Uma subamostra do fertilizante Uc101 foi solubilizada em água e o teor de K foi dosado por espectrofotometria de emissão de chama (MAPA, 2014), apresentando o teor de 20 % de K (24 % K₂O).

Para o revestimento da ureia com acetato de celulose (UAcC) foi preparada uma solução filmogênica utilizando acetona como solvente na proporção de 100 g/L. A solução filmogênica foi mantida em repouso por 24 h em temperatura ambiente. Em seguida a massa de 2,6348 g de U, com diâmetro entre 2,8 – 2,0 mm, predominante da amostra da ureia, foram imersos na solução filmogênica. Em seguida foram retirados com uma espátula, rolados sobre uma placa de vidro para remover o excesso da solução e deixados em repouso para evaporação do solvente. Pela diferença das massas, antes e depois de recobrimento da ureia, foi estimado que 30 g/kg de acetato de celulose aderiu aos grãos de ureia.

Para o revestimento da UAcCNBPT a solução filmogênica foi preparada como descrito acima. A 15 mL da solução filmogênica foi acrescentado 30 mg de NBPT p.a., que de acordo com a estimativa de AcC aderida aos grânulos, seria o suficiente para obter a ureia com 600 mg/kg de NBPT. Em seguida a mistura foi agitada por

30 min e o revestimento dos grãos de ureia foi de acordo com o mesmo método descrito acima. A UNBPT foi obtida tratando a U com 600 mg/kg de NBPT.

A volatilização de NH_3 foi avaliada em laboratório utilizando amostra (< 2 mm) de um Argissolo Vermelho-Amarelo de pastagem coletada nos 5 cm superficiais e contém atividade de urease de 70 mg/kg h de N-ureia hidrolisado, previamente determinada por Guimarães et. al, (2016). O solo apresentou pH em H_2O de 5,92, P e K disponíveis em Mehlich-1 de 5,7 e 97,0 mg/dm³ respectivamente, Ca^{2+} , Mg^{2+} extraídos em KCl 1 mol/L de 6,82 e 2,28 cmol_c/dm³ respectivamente, 5,0 cmol_c/dm³ de H+Al em acetato de cálcio 0,5 mol/L pH 7, teor de matéria orgânica (Walkley Black) de 72,32 g/kg, P-rem de 29,2 mg/L, índice de saturação por bases de 65 %, capacidade de troca catiônica a pH 7 e efetiva de 14,36 e 9,36 cmol_c/dm³ respectivamente, 38,5, 8,7 e 52,8 % de argila, silte e areia, respectivamente e capacidade de campo de 0,2035 m³/m³, estimada a partir do equivalente de umidade.

Os tratamentos corresponderam aos oito fertilizantes (NX, KNX, Uc33, Uc101, UAcC, UNBPT, UAcCNBPT e U, acrescidos de um tratamento adicional correspondendo ao solo sem fertilização nitrogenada (Solo). O delineamento experimental foi inteiramente casualizado com quatro repetições.

O experimento foi conduzido em sistema constituído de câmaras de incubação (recipientes vidro de 1,00 dm³) que foram conectados à unidades de captura de NH_3 (erlenmeyers com 40 mL de uma solução 20 g/L de H_3BO_3 com indicadores verde de bromocresol e vermelho de metila e com pH 4,82). O sistema recebe um fluxo de ar de aproximadamente 300 cm³/min, que é previamente borbulhado em H_2SO_4 1,0 mol/L para remoção de NH_3 e em água deionizada para umedecimento. O fluxo de ar renova a atmosfera da câmara de incubação e carrega a NH_3 produzida para a unidade de captura. Foram colocados nas câmaras de incubação 200 cm³ de solo e umedecido até 80 % da capacidade de campo 24 h antes da aplicação dos tratamentos. Quantidade dos fertilizantes equivalentes a 100 mg de N foram aplicados na superfície do solo e as câmaras de incubação foram imediatamente vedadas e acionado o fluxo de ar, dando início ao período experimental.

As unidades coletoras de NH_3 foram removidas a 6, 12, 24, 48, 72, 96, 120, e a 168 h e trocadas por novas unidades, exceto na última amostragem. A amônia volatilizada e capturada foi dosada, indiretamente, por titulação potenciométrica com HCl 80,00 mmol/L até o pH 4,82.



Fonte: Autor

Figura 1. Foto do sistema de câmaras de volatilização conectadas à unidades de captura de NH_3 .

As quantidades de N-NH_3 volatilizadas foram submetidas a análise de variância com o *software Statistix* de acordo com o fatorial $(1 + 1 + 3 + 2 + 2) \times 8$, que corresponde ao solo sem fertilizante, ureia, três fertilizantes (UNBPT, UAcC e UAcCNBPT), dois fertilizantes (NX e KNX) e dois fertilizantes (Uc33 e Uc101) o solo sem fertilizante e as oito coletas, que foram analisadas como medidas repetidas no tempo. As quantidades totais de N-NH_3 volatilizadas foram comparadas por meio de contrastes ortogonais e contrastes adicionais de interesse. As quantidades N-NH_3 volatilizadas por coleta foram relacionadas com o tempo de amostragem por meio de regressão, a partir das quais foi estimada a quantidade máxima volatilizada ($N_{V_{\max}}$) e o tempo ($t_{V_{\max}}$) em que ela ocorreu, utilizando o *software Tablecurve 2D v5.01.02*.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os fertilizantes NX e KNX proporcionaram, em média, volatilização menor do que a U (Quadro 1, contraste C_1) e do que a UAcC (Quadro 1, contraste C_4). O KNX proporcionou volatilização média menor do que o NX (Quadro 1, contraste C_2) e representou a redução de 56 % na quantidade total de NH_3 volatilizada em relação à ureia, enquanto que, para NX essa redução foi de 3 % (Quadro1). O fertilizante KNX proporcionou efeitos que reduziram o pico da volatilização de NH_3 ($N_{V_{\max}}$) e

prolongaram o tempo ($t_{v_{max}}$) em que ele ocorreu em comparação com a U, NX e UAcC (Quadro 2 e Figura 2A).

A volatilização de NH_3 com o KNX foi intensificada a partir de 72 h depois da aplicação, distinguindo-se do NX cuja volatilização foi intensificada a partir de 24 h (Figura 2A). Com a U e a UAcC a volatilização foi acentuada a partir de 12 h (Figura 2A). O prolongado período de latência com menor volatilização da NH_3 reflete uma menor liberação de N no KNX, o que pode favorecer uma melhor sincronia com a absorção de N pelas plantas. De acordo com informações da empresa Kimberlit o fertilizante KNX é uma alteração do NX, o que resultou em alterações significativas nos indicadores $N_{v_{max}}$ e $t_{v_{max}}$, que caracterizam a cinética de volatilização de NH_3 (Quadro 2, Figura 2A).

Quadro 1. Contrastes (C_k) com respectivos coeficientes (C_{ik}) e os valores dos contrastes médios, quantidades médias (\bar{y}_i) e totais (T_i) de N- NH_3 volatilizado e redução da volatilização (RV) em relação a ureia de acordo com os fertilizantes.

Fertilizante ¹	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇ C _{ik}	C ₈ ²	C ₉ ²	\bar{y} cg/kg de N	T _i	RV %
U	-1	0	-1	0	-1	0	0	-1	0	4,21	33,66	-
NX	0,5	-1	0	-0,5	0	0	-0,5	0	0	4,09	32,76	3
KNX	0,5	1	0	-0,5	0	0	-0,5	0	0	1,86	14,92	56
UAcC	0	0	1	1	0	0	0	0	0	3,44	27,54	18
Uc33	0	0	0	0	0,5	-1	0,5	0	0	1,14	9,08	73
Uc101	0	0	0	0	0,5	1	0,5	0	0	2,23	17,83	47
UNBPT	0	0	0	0	0	0	0	0,5	-1	1,95	15,63	54
UAcCNBPT	0	0	0	0	0	0	0	0,5	1	1,04	8,36	75
Contraste médio ³	-1.23**	-2.23**	-0.77**	0.46*	-2.53**	1.09**	-1.30**	-2.71**	-0.91**			

** , * = Significância a 1% e 5% probabilidade respectivamente;

¹ Sulfato de amônio (SA), ureia (U); ureia revestida com polímeros da linha Kincolt-N® da Kimberlit (NX, KNX) e, ureia compactada da Kimberlit (Uc33, Uc101); ureia revestida com acetato de celulose (UAcC); ureia revestida com o NBPT (UNBPT); ureia revestida com acetato de celulose, misturado com NBPT (UAcCNBPT) e solo sem adubação nitrogenada (Solo).

² Contrastes ortogonais.

³ Calculados através da multiplicação dos coeficientes (C_{ik}) dos contrastes (C_k) com as quantidades médias de N volatilizado de acordo com o fertilizante. Para cálculo do contraste médio $C_k = \sum_i C_{ik} \bar{y}_i$ é necessário que $\sum_i |C_{ik}| = 2$ (Alvarez e Alvarez, 2006).

A UAcC proporcionou uma volatilização média significativamente menor do que a U (Quadro 1, contraste C₃) e em termos acumulado a volatilização foi 18 % menor. Embora a UAcC e a U tenham atingido o pico de volatilização ao mesmo tempo (45 h), a combinação com acetato de celulose reduziu o pico de volatilização expressivamente (Quadro 2 e Figura 2A). O efeito do polímero de celulose persistiu

até 96 h após a aplicação do fertilizante, porque a partir daí a evolução da volatilização foi semelhante à da ureia (Figura 2A).

Os fertilizantes Uc33 e Uc101 proporcionaram, em média, uma volatilização significativamente menor do que a U (Quadro 1, contraste C₅) e do que a volatilização média do (NX e KNX) (Quadro 1, contraste C₇). Entre os dois fertilizantes obtidos por compactação da ureia a Uc33 proporcionou uma volatilização média significativamente menor (Quadro 1, contraste C₆). Em relação a U, a Uc33 proporcionou a redução de 73 % na quantidade total de NH₃ volatilizadas, enquanto que na Uc101 esta redução foi de 47 % (Quadro 1).

Quadro 2. Equações de regressões para o N-NH₃ volatilizado em função de oito coletas realizados entre seis e 168 h depois da aplicação dos fertilizantes, coeficientes de determinação (R²), pico de máxima volatilização (N_{vmax}) e o tempo em que ele ocorreu (t_{vmax}), de acordo com o fertilizante.

Fertilizante ¹	Equação	R ²	N _{vmax} cg/kg de N	t _{vmax} h
Solo	$\hat{y} = \bar{y} = 0,65$			
U	$\hat{y}^{-1} = 2,30 + 0,018*x - 0,80*\ln x$	0,943	19,42	45
NX	$\hat{y}^{-1} = -0,62 + 0,018*x^{0,5}\ln x + (476^{\circ}/x^2)$	0,970	16,47	51
KNX	$\hat{y} = (0,42 + 4,52^{ns}x^2) / (1 - 0,0001**x^2 + 3,31*x^4)$	0,978	7,43	130
UAcC	$\hat{y}^{-1} = (-2,30) + (0,08*x / \ln x) + (9,38* / x^{0,5})$	0,950	15,42	45
Uc33	$\hat{Y}^{-1} = (0,19 + 0,0007^{\circ}x) / (1 - 0,02*x + 0,0001**x^2)$	0,934	3,27	92
Uc101	$\hat{y} = (0,68 - 0,26*x^{0,5} + 0,03*x) / (1 - 0,28*x^{0,5} + 0,02*x)$	0,991	4,35	59
UBPT	$\hat{y} = 0,83 - 0,0005^{ns}x^2 + 2,55*x^4 - 2,05*x^6 + 4,34*x^8$	0,973	4,78	103
UAcCNBPT	$\hat{y} = (0,002 + 0,0016^{ns}x) / (1 - 0,02**x + 0,0001**x^2)$	0,948	3,75	97

** , * , ° = significativo a 1, 5 e 10% de probabilidade respectivamente; ^{ns} = não significativo.

¹ Sulfato de amônio (SA), ureia (U); ureia revestida com polímeros da linha Kincolt-N® da Kimberlit (NX, KNX); ureia compactada da Kimberlit (Uc33, Uc101); ureia revestida com acetato de celulose (UAcC); ureia revestida com o NBPT (UNBPT) e ureia revestida com acetato de celulose, misturado com NBPT (UAcCNBPT).

Os Fertilizantes com ureia compactada proporcionaram efeitos que reduziram o pico de volatilização (N_{vmax}) e prolongaram o tempo em que ele ocorreu (t_{vmax}) em comparação com a U (Quadro 2, Figura 2B). A cinética de volatilização de NH₃ da Uc33 acentuou-se a partir de 48 h, distinguindo-se da Uc101 que foi mais expressiva a partir de 24 h da aplicação (Figura 2B). Esses prolongados períodos de latência de volatilização combinados com o menor N_{vmax} e maior t_{vmax} (Quadros 2 e Figura 2B) conferem aos fertilizantes compactados, sobretudo ao Uc33, uma característica de solubilização que favorece melhor sincronia entre a disponibilidade de N e a sua absorção pelas plantas.

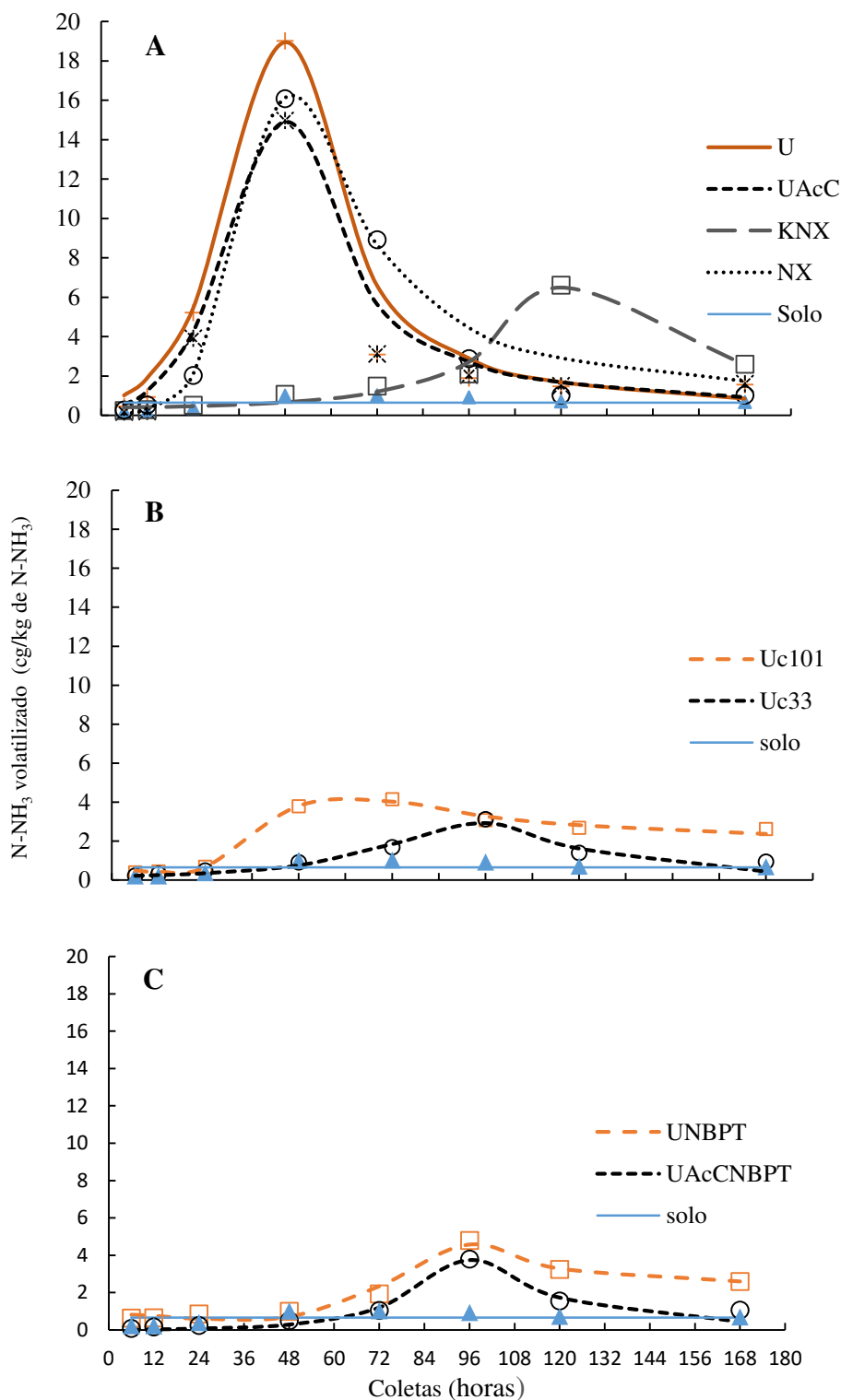


Figura 2. Quantidade de N volatilizado após oito coletas, entre seis e 168 h desde aplicação da (A) ureia (U), ureia revestida com acetato de celulose (UAcC); ureia revestida com polímeros da linha Kincolt-N® da Kimberlit (NX, KNX); (B) ureia compactada da Kimberlit (Uc33, Uc101); (C) ureia revestida com o NBPT (UNBPT), ureia revestida com acetato de celulose, misturado com NBPT (UAcCNBPT) e solo sem adubação nitrogenada (Solo).

Os fertilizantes UNBPT e UAcCNBPT reduziram significativamente a volatilização de NH_3 em relação a U (Quadro 1, contrastes C_8). Em termos da volatilização acumulada o NBPT proporcionou uma redução de 53 e a UAcCNBPT de 75 % (Quadro 2). A UNBPT e UAcCNBPT retardaram o início da volatilização em 48 h e atingem o pico de volatilização em torno de 100 h após a aplicação (Quadro 2, Figura 2C). No entanto, a UAcCNBPT, proporcionou uma volatilização média significativamente menor que a UNBPT (Quadro 1, contraste C_9). Aparentemente, além do AcC criar uma barreira à dissolução da ureia ele acentuou o efeito inibidor no NBPT, haja vista, que a UAcCNBPT atenuou a volatilização mais que o NBPT após o pico de volatilização (Figura 2C). A película de AcC, seguramente, retardou o contato do NBPT com a umidade do solo retardando a sua conversão para a forma ativa (NBPTO), assim como preservando-o da degradação microbiana, resultando no aumento da vida útil do inibidor.

4. CONCLUSÃO

Os polímeros da linha Kincoat, sobre tudo o KNX, é eficaz para reduzir as perdas por volatilização de amônia da ureia.

O polímero acetato de celulose reduz a volatilização, mas é menos eficaz do que KNX.

As formas de ureia compactada da Kimberlit reduzem a volatilização, e são mais eficazes que a ureia da linha Kincoat.

O acetato de celulose aumenta a eficácia inibidora do NBPT.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Agrotain. International Product Information Guidebook and Trial Database, 2010.
- Association of American Plant Food Control Officials (AAPFCO). Official Publication No. 50. Association of American Plant Food Control Officials, Inc., West Lafayette, Indiana, USA. 1997.
- Benini S, Rypniewski WR, Wilson KS, Mangani S, Ciurli S. Molecular details of urease inhibition by boric acid: insights into the catalytic mechanism. *Journal of American Chemistry Society*, 2004; 2:3714-3715.

Cantarella H, Bolonhezi D, Gallo PB, Martins ALM, Marcelino R. Ammonia volatilization and yield of maize with urea treated with urease inhibitor. 16th Nitrogen Workshop, Turin, Italy, 2009.

Cantarella H, Trivelin PCO, Contin TLM, Dias, FLF, Rossetto R, Marcelino R, Coimbra RB, Quaggio JA. Ammonia volatilisation from urease inhibitor-treated urea applied to sugarcane trash blankets. *Scientia Agricola*, 2008; 65:397-401.

Cantarella H. Nitrogênio. p. 375-470. In: Novais RF, Alvarez VVH, Barros NF, Fontes RLF, Cantarutti RB, Neves JCL. (Ed.). *Fertilidade do Solo*. Viçosa, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo. 2007. 1017p.

Carmona G, Christiansen CB, and Byrnes BH. Temperature and low concentration effects of the urease inhibitor N-(n-butyl) thiophosphoric triamide (nBTPT) on ammonia volatilisation from urea. *Soil Biology & Biochemistry*, 1990; 22:933-937.

Fischer S, Thummle K, Volkert B, Hettrich K, Schmidt I, Fischer K. Properties and application of cellulose acetate. *Macromolecular Symposia*, 2008; 262:89-96.

Fridman OA, Sorokina AV. Criteria of efficiency of cellulose acetate plasticization. *Polymer Science*, 2006; 48:233-236.

Fujita T, Shoji S. Kinds and properties of Meister fertilizers. In: *Meister controlled release fertilizer – Properties and Utilization*. Shoji S. (ed). Konno Printing Company Ltd. Sendai, Japan; 1999. pp.13-34.

Fujita T, Takahashi C, Ushioda T, And Shimizu H. Coated granular fertilizer capable of controlling the effects of temperature upon dissolution-out rate. *United States Patent*, 1983; 4:881-963.

Guimarães GGF, Mulvaney RL, Cantarutti RB, Teixeira BC e Vergütz L. Value of copper, zinc, and oxidized charcoal for increasing forage efficiency of urea N uptake. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 2016; 224:157–165.

Gutiérrez MC, Paoli MA, Felisberti MI. Cellulose acetate and short curauá fibers biocomposites prepared by large scale processing: Reinforcing and thermal insulating properties. *Industrial Crops and Products*, 2014; 52:363-372.

Kiss S, & Simihaian M. *Improving Efficiency of Urea Fertilizers by Inhibition of Soil Urease Activity*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, 2002.

Klemm D, Heublein B, Fink HP, and Bohn A. Cellulose: Fascinating Biopolymer and Sustainable Raw Material. *Angewandte Chemie International Edition*, 2005; 44:3358–3393.

- Krajewska B. Urease I. Functional, catalytic and kinetic properties: A review. *Journal of molecular catalysis B: Enzymatic*, 2009; 59:9-21.
- Malhi SS, Oliver E, Mayerle G, Kruger G, Gill KS. Improving effectiveness of seed row-placed urea with urease inhibitor and polymer coating for durum wheat and canola. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 2003; 34:1709-1727.
- Manunza B, Deyana S, Pintore M, Gessa C. The binding mechanism of urea, hydroxamic acid and N-(n-butyl)-phosphoric triamide to the urease active site. A comparative molecular dynamics study. *Soil Biology & Biochemistry*, 1999; 31:789-796.
- Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA). Manual de métodos analíticos oficiais para fertilizantes minerais, orgânicos, organominerais e corretivos. Secretaria de Defesa Agropecuária. Brasília, 2014; p220.
- Puls J, Wilson SA, Holter D. Degradation of cellulose acetate-based materials: a review. *Journal of Polymer and the Environment*, 2011; 19:152-165.
- Quintero RI, Galotto MJ, Rodriguez F, Guarda A. Preparation and characterization of cellulose acetate butyrate/organoclay nanocomposites produced by extrusion. *Packaging Technology and Science*, 2014; 27:495-507.
- Senna AM, Menezes J, Botaro VR. Estudo da densidade de ligações cruzadas em géis superabsorventes obtidos do acetato de celulose. *Polímeros*, 2011; 23:59-64.
- Shaviv A. Controlled Release Fertilizers. IFA International Workshop on Enhanced-Efficiency Fertilizers, Frankfurt. International Fertilizer Industry Association Paris, France, 2005.
- Trenkel ME. Slow – and Controlled-Release and Stabilized Fertilizers: An Option for Enhancing Nutrient Efficiency in Agriculture. Second edition, IFA, Paris, France, 2010.
- Watson CJ, Akhonzada NA, Hamilton JTG, Matthews DI. Rate and mode of application of the urease inhibitor N-(n-butyl) thiophosphoric triamide on ammonia volatilization from surface-applied urea. *Soil Use and Management*, 2008.
- Watson CJ. Urease activity and inhibition – principles and practice. *Proceedings 454, International Fertiliser Society, York*, 2000; p 40.

CAPÍTULO II: RECUPERAÇÃO DE N EM UREIA DE EFICIÊNCIA MELHORADA PELA *UROCHLOA BRIZANTHA*

RESUMO

NUVUNGA, Stélio Boaventura Paulino, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, dezembro de 2017. **Recuperação de N em ureia de eficiência melhorada pela *Urochloa brizantha*.** Orientador: Reinaldo Bertola Cantarutti. Coorientador: Víctor Hugo Alvarez Venegas.

A eficiência da adubação com ureia é intensamente comprometida pela volatilização de NH_3 . A incorporação da ureia no solo é a principal estratégia de manejo para reduzir a volatilização de NH_3 . Entre alternativas industriais é frequente o revestimento da ureia com polímeros na tentativa de reduzir a sua solubilização, o que contribui para minimizar as perdas de N por volatilização. Por outro lado, a compressão e britagem, da ureia em grânulos está sendo proposta como alternativa para melhorar a sua eficiência. Neste contexto, este trabalho apresenta os indicadores da dinâmica de liberação de N de quatro fertilizantes da Kimberlit Agrociências: dois são ureia revestida com polímeros da linha “Kincoat-N[®]” (NX 40 % de N e KNX 41 % de N) e dois outros à base de ureia (Uc33 32 % de N) e ureia com cloreto de potássio (Uc101 21 % de N, 24 % K_2O), sendo produzidos por compressão e britados até grânulos. Foram utilizados como tratamentos referência a ureia prill (U 42 % N) também fornecida pela Kimberlit e sulfato de amônio (SA 21 % de N) reagente químico p.a. Os tratamentos consistiram da combinação fatorial $(1 + (1 + 1 + 2 + 2) \times 2)$ correspondentes ao solo sem fertilização nitrogenada (Solo), ureia, sulfato de amônio, dois fertilizantes da linha Kincoat, dois fertilizantes da nova linha de compressão e duas formas de aplicação (superficial – sup e incorporado – inc). A liberação de N foi avaliada em casa de vegetação quantificando o N acumulado por plantas de *Urochloa brizantha* cultivadas em vasos contendo 4 dm^3 de solo. Quantidade de fertilizantes que veicularam 100 mg/dm^3 de N foi aplicada na superfície ou incorporada ao solo após um corte de uniformização das plantas. Aos 5, 10, 20, 30, 40 d depois da aplicação de tratamentos, foram realizados cortes da parte aérea das plantas a 5 cm do solo, quantificando o tecido vegetal rebrotado. O N acumulado foi determinado pelo método *Kejeldhal* que consistiu em digestão sulfúrica, destilação e dosado indiretamente por titulação colorimétrica com solução de HCl 50 mmol/L. A incorporação dos fertilizantes aumentou significativamente a eficiência de acumulação de N. Os fertilizantes da linha Kincoat não apresentaram diferença significativa em relação ao N acumulado, assim como ambos não alteraram a máxima quantidade de N acumulado (N_{max}) nem o tempo em que ele ocorreu (t_{max}) em comparação com a U. Os fertilizantes da linha compactada da Kimberlit apresentaram quantidades de N acumulado maior do que os fertilizantes da linha Kincoat. A

Uc33 em comparação com a U aumento significativamente, em média, tanto o (N_{max}) de 81,50 para 138,46 mg/vaso, assim como o (t_{max}) de 20 para 28 d depois de aplicação.

Palavra-chave: *Polímeros; ureia compactada; volatilização.*

CHAPTER II: RECOVERY OF N IN RELEASE UREA OF IMPROVED EFFICIENCY BY THE *UROCHLOA BRIZANTHA*

ABSTRACT

NUVUNGA, Stélio Boaventura Paulino, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, December 2017. **Recovery of N in release ureia of improved efficiency by the *Urochloa brizantha*.** Advisor: Reinaldo Bertola Cantarutti. Co-advisor: Víctor Hugo Alvarez V. and Samuel Vasconcelos Valadares.

The efficiency of urea fertilization is intensely compromised by the volatilization of NH_3 . The incorporation of urea into the soil is the main management strategy to reduce volatilization of NH_3 . Among industrial alternatives it is frequent to coat the urea with polymers in an attempt to reduce its solubilisation, which contributes to minimize N losses by volatilization. On the other hand, the compression and crushing of urea into granules is being proposed as an alternative to improve its efficiency. In this context, this work presents the indicators of the dynamics of N release of four fertilizers from Kimberlit Agro-Sciences: two are urea coated with polymers of the Kincoat-N® line (NX 40 % N and KNX 41 % N) and two (Uc33 32 % N) and urea with potassium chloride (Uc101 21 % N, 24 % K_2O), being produced by compression and crushed to granules. The treatments consisted of the factorial combination $(1 + (1 + 1 + 2 + 2) \times 2)$ corresponding to the soil without nitrogen fertilization (soil), urea, ammonium sulphate, two fertilizers of the Kincoat line, two fertilizers of the new compression line and two forms of application (superficial - sup and incorporated - inc). The N release was evaluated in greenhouse by quantifying the N accumulated by *Urochloa brizantha* plants grown in pots containing 4 dm^3 of soil. Amount of fertilizers that delivered 100 mg/dm^3 of N was applied to the surface or incorporated into the soil after a cut of uniformity of the plants. At 5, 10, 20, 30, 40 days after the application of treatments, shoots were cut at 5 cm from the soil, quantifying the regrowth plant tissue. The accumulated N was determined by the *Kejeldhal* method which consisted of sulfur digestion, distillation and indirectly dosed by colorimetric titration with 50 mmol/L HCl solution. The incorporation of the fertilizers significantly increased the accumulation efficiency of N. The fertilizers of the line Kincoat did not present significant difference in relation to the accumulated N, neither as they did not alter the maximum amount of N accumulated (N_{max}) nor the time in which it occurred (t_{max}) compared to U. Kimberlit's compacted line fertilizers had higher accumulated N amounts than the Kincoat fertilizers. The Uc33 compared to the U significantly increased, on average, both the (N_{max}) from 81,50 to 138,46 mg/pot , as well as the (t_{max}) from 20 to 28 d after application.

Keyword: *Polymers; compacted urea; volatilization.*

1. INTRODUÇÃO

A baixa disponibilidade de N muitas vezes limita a produtividade dos cultivos agrícolas por ser demandado em grande quantidade pelas culturas. A ureia é, atualmente, o principal fertilizante nitrogenado. Quando comparado com outros fertilizantes nitrogenados, a ureia apresenta vantagem devido ao elevado teor de N (46 %), que confere a este fertilizante menor custo de aquisição por unidade de N, e também reduz o custo de transporte. Na forma granulada tem menor higroscopicidade, o que viabiliza a mistura com outros fertilizantes e também o armazenamento. Apesar das vantagens e facilidades a ureia é muito propensa a perdas de N por volatilização de NH_3 , o que compromete sua eficiência.

A hidrólise da ureia é a principal causa da volatilização da amônia (Sangoi, 2003). Esta reação é favorecida pela excessiva atividade da enzima urease, o que resulta na formação de carbamato de amônio e elevação de pH na região próxima aos grânulos, assim aumentando a possibilidade de volatilização da NH_3 (Watson, 2000; Lindsay, 1979). Em pH 7 a 25 °C a formação de NH_3 é de 0,5 %, enquanto que em pH 9,2 a 25 °C essa formação é de 50 %, entretanto no solo as condições do equilíbrio (pK) entre NH_3 e NH_4^+ são alteradas pelas diversas interações que ocorrem e favorecem maior formação de NH_3 em pH \approx 7 (Lindsay, 1979; Sommer et al., 2004), por exemplo o aumento da temperatura de 25 para 35 °C diminui 0,3 unidades do pK, e resulta no aumento da formação de NH_3 no mesmo pH (Lindsay, 1979).

A matéria orgânica do solo condiciona maior CTC do solo que é responsável pela retenção de NH_4^+ , assim reduzindo as perdas por volatilização de NH_3 (Inbar, et al., 1990; He et al., 2002). Solos de textura argilosa tem maior poder tampão e consequentemente tem maior resistência na alteração do pH, o que é imprescindível para a manutenção de N- NH_4^+ e redução da volatilização (Costa et al., 2004).

Na tentativa de aumentar a eficiência da adubação com ureia são utilizadas frequentemente várias estratégias de manejo tais como, a incorporação e o parcelamento das doses de ureia aplicadas. A incorporação diminui perdas por volatilização pois ao se difundir no solo a NH_3 encontra regiões com pH mais baixo do que nas proximidades do grânulo e é novamente convertida em NH_4^+ (Krajewska, 2009). O parcelamento tem por objetivo evitar o excesso de NH_3 no solo, o que favorece a volatilização (Sangoi et al., 2003; Shaviv, 2005). Por outro lado, quanto

mais antecipada for a formação de NH_4^+ mais intensa a nitrificação (Moreira & Siqueira, 2006), e em condições de chuvas intensas o nitrato está sujeito a lixiviação (Fernandes et al., 2006). Tanto o parcelamento assim como a incorporação necessitam de custos adicionais e a viabilidade da aplicação depende das condições meteorológicas e de campo, daí existe o risco de faltar uma oportunidade para a aplicação de fertilizantes (Grant, 2005).

Dentre alternativas industriais para aumentar a eficiência da adubação com ureia é frequente o revestimento dos grânulos do fertilizante com polímeros na tentativa de controlar a penetração de água e a taxa de solubilização da ureia, através da membrana semipermeáveis ou impermeáveis com poros (Trenkel, 2010). Estes fertilizantes possuem inúmeras vantagens, dentre elas: fornecimento do N de acordo com as necessidades das culturas, redução das perdas de N por volatilização e lixiviação de NH_4^+ e NO_3^- , redução da frequência de aplicação, redução no risco de intoxicação causada pela elevada concentração de NH_4^+ e ainda a redução da poluição ambiental (Girardi e Filho, 2003; Yang et al., 2011). A compressão e britagem da ureia em grânulos é uma outra alternativa industrial em via de desenvolvimento e está sendo proposta pela *Kimberlit* para aumentar a eficiência da adubação com ureia.

O presente trabalho teve por objetivo avaliar a dinâmica de liberação de N de fertilizantes a base ureia, dois dos quais são revestidos com polímero e outros dois são comprimidos e britados em grânulos, por meio do N recuperado pela *Urochloa brizantha*.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Caracterização dos fertilizantes

Os fertilizantes trabalhados foram fornecidos pela empresa Kimberlit Agrociências, Olímpia, São Paulo. Dois deles, identificados como NX e KNX pertencem à linha Kincoat-N[®], que é fundamentada na tecnologia de revestimento da ureia com polímeros. Os outros dois, identificados com Uc101 e Uc33, são à base ureia, sendo que o Uc101 também tem cloreto de potássio. Em ambos os fertilizantes são comprimidos e posteriormente britados em grânulos. Utilizou-se, ainda, ureia *prill* (U) também fornecida pela Kimberlit e sulfato de amônio (SA) reagente químico p.a. Amostra de cerca de 250 g de cada fertilizante fornecido pela Kimberlit, obtida por quarteamento foram utilizadas para a caracterização química. O N- NH_3 foi recuperado

pelo método Kejeldhal: amostras com granulometria menor que 0,84 mm foram submetidas a digestão sulfúrica na presença da liga Raney-Ni com aquecimento em bloco digestor até 250 °C, destiladas e dosados indiretamente por titulação colorimétrica (MAPA, 2014). Os teores de N obtidos foram: U (42 %), SA (21 %), NX (42 %), KNX (41 %), Uc33 (32 %) e Uc101 (21 %). Subamostras do fertilizante Uc101 foram solubilizados em água e o teor de K foi dosado por espectrofotometria de emissão de chama (MAPA, 2014), apresentando um teor de 20 % de K (24 % K₂O).

2.3. Experimento em casa de vegetação

Para o experimento foi utilizado um Latossolo Vermelho Amarelo pH H₂O 6,05, P e K disponíveis em Mehlich-1 de 10,7 e 112,0 mg/dm³ respectivamente Ca²⁺, Mg²⁺ extraídos em KCl 1 mol/L de 2,88 e 0,99 cmol_c/dm³, 1,8 cmol_c/dm³ de H+Al em acetato de cálcio 0,5 mol/L pH 7, matéria orgânica (WalkleyBlack) de 45,6 g/kg e P-rem de 42,6 mg/L. Como não apresentou acidez trocável e a saturação por base era de 70 % não foi necessária a correção da acidez. A análise granulométrica indicou 22,1, 1,8 e 76,1 % de argila, silte e areia, respectivamente, o que o qualifica com a classe textural franco argilo arenoso. O equivalente de umidade de solo foi de 0,088 m³/m³ e foi utilizado para calcular o volume de água de 280 ml/vaso correspondente a 80 % de capacidade de campo na irrigação do solo.

Os tratamentos consistiram da combinação fatorial (1 + (1 + 1 + 2 + 2) x 2) x 5 correspondentes ao solo sem fertilização nitrogenada (Solo), ureia, sulfato de amônio, dois fertilizantes da linha Kincoat, dois fertilizantes da nova linha de compressão, duas formas de aplicação (superficial – sup e incorporado – inc) e cinco cortes. O delineamento experimental foi de blocos casualizados com quatro repetições. Cada unidade experimental foi constituída por um vaso plásticos contendo 4 dm³ do solo e cultivado com seis plantas de *Urochloa brizantha* (sin, *Brachiaria brizantha*).

O volume de solo de cada vaso recebeu a adubação correspondente a 350 mg/dm³ de P na forma CaHPO₄ . 2H₂O em pó e 100 mL de solução que continha 20 mg/dm³ de N ((NH₄)₂SO₄), 150,0 mg/dm³ de K (K₂SO₄), 40 mg/dm³ de S na forma dos diferentes sais, 1,017,03 mg/dm³ de Ca (Ca HPO₄ . 2H₂O), 209,33 mg/dm³ de Mg (MgCl₂ . 6H₂O), 3,66 mg/dm³ de Mn (MnCl₂ . 4H₂O), 4 mg/dm³ de Zn (ZnSO₄ . 7H₂O), 1,33 mg/dm³ de Cu (CuSO₄ . 5H₂O), 1,55 mg/dm³ Fe-EDTA, 0,81 mg/dm³ de B (H₃BO₃), 0,15 mg/dm³ de Mo (Na₂MoO₄ . 2H₂O) conforme recomendações de Novais

et al, (1991). O fertilizante em pó e a alíquota da solução foram homogeneizados com todo o volume de solo de cada vaso. Foi espalhado na superfície do solo de cada vaso 100 cm³ de solo de pastagem, previamente caracterizado com elevada atividade urease (Guimarães et. al, (2016).

Oito plântulas pré-germinadas em substrato foram transplantadas em cada vaso, distribuindo-as em círculo afastado cerca de 3 cm da borda. Aos 7 d após o transplante foi realizado desbaste, deixando-se as seis plantas mais uniformes em cada vaso. Aos 15 d após transplante as plantas foram cortadas a 5 cm acima do solo e deu-se início ao período experimental. Quantidades dos fertilizantes equivalentes à 100 mg/dm³ de N foram aplicados em círculo afastado das plantas cerca de 2 cm sendo colocados na superfície (forma de aplicação sup) ou no fundo de sulco com 1 - 2 cm de profundidade e coberta com solo (forma de aplicação inc). Durante o período experimental a perda de água foi monitorada por meio da variação de peso dos vasos e a reposição foi feita com água deionizada. A partir da aplicação dos tratamentos, a água de irrigação foi aplicada por meio de tubos de PVC de 32 mm de diâmetro instalado no centro de cada vaso, para evitar a percolação do N solubilizado dos fertilizantes, conforme ilustra a figura 1.



Foto 1A

Foto 1B

Fonte: autor

Figura 1. Foto de vasos contendo 4 dm³ de solo, tubos de PVC de 32 mm de diâmetro instalado no centro de cada vaso numa profundidade de 3 cm e fertilizantes aplicados na superfície (foto 1A), e incorporados (foto 1B), após o corte de uniformização das plantas de *Urochloa brizantha* 15 d depois de transplante.

Aos 5, 10, 20, 30, 40 d depois da aplicação de tratamentos, foram realizados cortes da parte aérea das plantas a 5 cm do solo, quantificando o tecido vegetal rebrotado. O material vegetal coletado foi lavado com água destilada e seco em estufa de circulação forçada a 65 °C por 72 h, seguido de pesagem da massa seca e trituração em moinho. O N-NH₃ foi recuperado pelo método Kejeldhal: 0,2 g de amostras do tecido vegetal foram submetidas à digestão sulfúrica na presença da mistura digestora em bloco digestor com aquecimento até 250 °C, destiladas e dosado indiretamente por titulação colorimétrica. O conteúdo de N acumulado na parte aérea rebrotada das plantas por vaso foi estimada multiplicando-se o peso da massa de tecido vegetal pelo respectivo teor de N.

As quantidades de N acumuladas por vaso foram submetidas a análise de variância através do *software Statistix* de acordo com o fatorial 1 + (1 + 1 + 2 + 2) x 2. As quantidades totais de N acumulado nas plantas por vaso foram comparadas por meio de contrastes ortogonais e adicionais de interesse. Os conteúdos de N acumuladas por corte (tempo) foram analisados de acordo com o fatorial (1 + (1 + 1 + 2 + 2) x 2) x 5, considerando os cortes (5) como medidas repetidas no tempo. Os efeitos foram avaliados por meio de regressões a partir das quais foram estimadas as quantidades máximas acumuladas e o tempo em que elas ocorreram utilizando o *software Tablecurve 2D v5,01,02*.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As quantidades de N acumuladas nas plantas no solo sem adubação nitrogenada foram significativamente menores ($p < 0,01$). Este resultado prova que o solo utilizado tinha baixa capacidade de suprimento de N, o que é uma condição importante para um estudo de resposta a N. A análise de variância também indicou que a aplicação incorporada dos fertilizantes favoreceu, em média, maior conteúdo de N nas plantas ($p < 0,05$) do que a aplicação superficial. A incorporação da ureia faz com que a NH₃ se difunda e encontre solo com valor de pH mais baixo do que aqueles existentes ao redor do grânulo, o que condiciona a sua transformação para NH₄⁺, reduzindo a perda por volatilização e aumentando a disponibilidade de N para as plantas (Sangoi et al., 2003; Shaviv, 2005; Grant, 2005; Krajewska, 2009).

As quantidades de N acumulada nos cinco cortes nas plantas adubadas com a U nas duas formas de aplicação não diferiram significativamente das quantidades

acumuladas com a ureia revestida com polímeros (NX e KNX) (Quadro 1, contraste C₁). Tanto o NX como o KNX não alteraram a máxima quantidade de N acumulado (N_{max}) nem o tempo em que ele ocorreu (t_{max}) em comparação com a U (Figura 2A e B, Quadro 2). Estes dois índices que caracterizam a curva de acumulação de N na planta, sugerem que a ureia com polímeros apresentou o mesmo padrão de liberação de N semelhante ao da ureia.

O KNX que é, segundo informação da Kimberlit, uma alteração do NX, não proporcionou aumentos significativa nas quantidades médias do N acumulado nas plantas (Quadro 1, contraste C₂). A similaridade da curva de acumulação e das quantidades totais do N acumulado nas plantas adubadas por estes fertilizantes mostram claramente que a alteração do NX foi pouco eficaz (Quadro 2, Figura 2A e B). Por outro lado, a significância entre o sulfato de amônio em relação a ureia aplicado sob forma superficial (Quadro 1, contraste C₄) evidencia a pouca eficácia dos polímeros e a importância da sua incorporação para reduzir a volatilização de NH_3 (Sangoi et al., 2003).

Com aplicação da ureia incorporada no corte de 10 dias após a adubação ocorreu redução no N acumulado nas plantas (Figura 2B). Este efeito negativo pode ser atribuído à elevada concentração de NH_4^+ em razão da intensa hidrólise da ureia. De acordo com Marques et al. (1983) e Marengo & Lopes (2005) o acúmulo excessivo de NH_4^+ nos tecidos causa toxidez nas plantas, visto que reduz a produção de ATP nos cloroplastos e nas mitocôndrias. Oliveira et. al, (2013) observaram redução no crescimento das raízes com o aumento das doses de ureia, o que comprometeu a absorção do N e, por conseguinte, o crescimento das plantas.

A ureia e sulfato de amônio apresentaram uma curva de acumulação de N pelas plantas que aumentou até atingir o pico máximo entre os 22 e 25 d desde a aplicação (Figura 2A e Quadro 2). Para a ureia aplicada de forma incorporada o pico de acumulação ocorreu aos 17 d (Quadro 2), evidenciando a intensa disponibilização de N nos primeiros dias depois de aplicação.

Quadro 1. Quantidade média de N acumulado (Nac) na parte aérea em cinco cortes da *Urochloa brizantha* de acordo com a aplicação superficial ou incorporada dos fertilizantes, contrastes (C_k) ortogonais e adicionais com respectivos coeficientes (C_{ik}) e os valores dos contrastes médios para os efeitos médios, com as suas respectivas significâncias.

Fertilizante ¹	Nac	----- Ortogonais ----			-----Adicionais -----		
		C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆
	mg/vaso	C _{ik}					
Aplicação superficial							
U	241,7	-1	0	0	-1	-1	0
SA	323,2	0	0	0	1	0	0
NX	270,8	0,5	-1	0	0	0	-0,5
KNX	310,1	0,5	1	0	0	0	-0,5
Uc33	445,8	0	0	1	0	0,5	0,5
Uc101	319,0	0	0	-1	0	0,5	0,5
Contraste médio ²		48,75 ^{ns}	-39,30 ^{ns}	126,8*	81,5 ⁰	140,7**	91,95*
Aplicação incorporada							
U	303,4	-1	0	0	-1	-1	0
SA	351,5	0	0	0	1	0	0
NX	326,8	0,5	-1	0	0	0	-0,5
KNX	376,5	0,5	1	0	0	0	-0,5
Uc33	460,9	0	0	1	0	0,5	0,5
Uc101	363,2	0	0	-1	0	0,5	0,5
Contraste médio ²		48,25 ^{ns}	-49,70 ^{ns}	97,7*	48,1 ^{ns}	108,65*	60,4*

** , * e ⁰ = significativo a 1, 5 e 10 % de probabilidade, respectivamente; ^{ns} = não significativo.

¹ Sulfato de amônio (SA), ureia (U); ureia revestida com polímeros da linha Kincolt-N® da Kimberlit (NX, KNX) e, ureia comprimida da Kimberlit (Uc33, Uc101).

² Calculados através da multiplicação dos coeficientes (C_{ik}) dos contrastes (C_k) com as quantidades médias de N acumulado na parte aérea da *Urochloa brizantha* de acordo com o fertilizante. Para cálculo do contraste médio $C_k = \sum_i C_{ik} \bar{y}_i$ é necessário que $\sum_i |C_{ik}| = 2$ (Alvarez e Alvarez, 2006).

Tanto na aplicação superficial assim como na aplicação incorporada os fertilizantes Uc33 e Uc101, apresentaram em média quantidades de N acumulada nas plantas significativamente maiores do que U (Quadro 1, contraste C₅) e do que (NX, KNX) (Quadro 1, contaste C₆). A Uc101 continha cerca de 100 mg/dm³ de K adicionais junto com o N já que este produto tinha 20 % de K, entretanto os resultados sugerem que não houve efeito à este K, o que pode ser explicado pela adubação básica efetivada. Em comparação com U, a aplicação superficial deste fertilizante aumentou a máxima quantidade de N acumulado (N_{max}) de 64,5 para 110,25, entretanto não alterou o tempo em que ele ocorreu (t_{max}) (Quadro 2), enquanto que a Uc33 também em comparação com a U aumento significativamente, em média, tanto o (N_{max}) de 81,50 para 138,46 mg/vaso, assim como o (t_{max}) de 20 para 28 d.

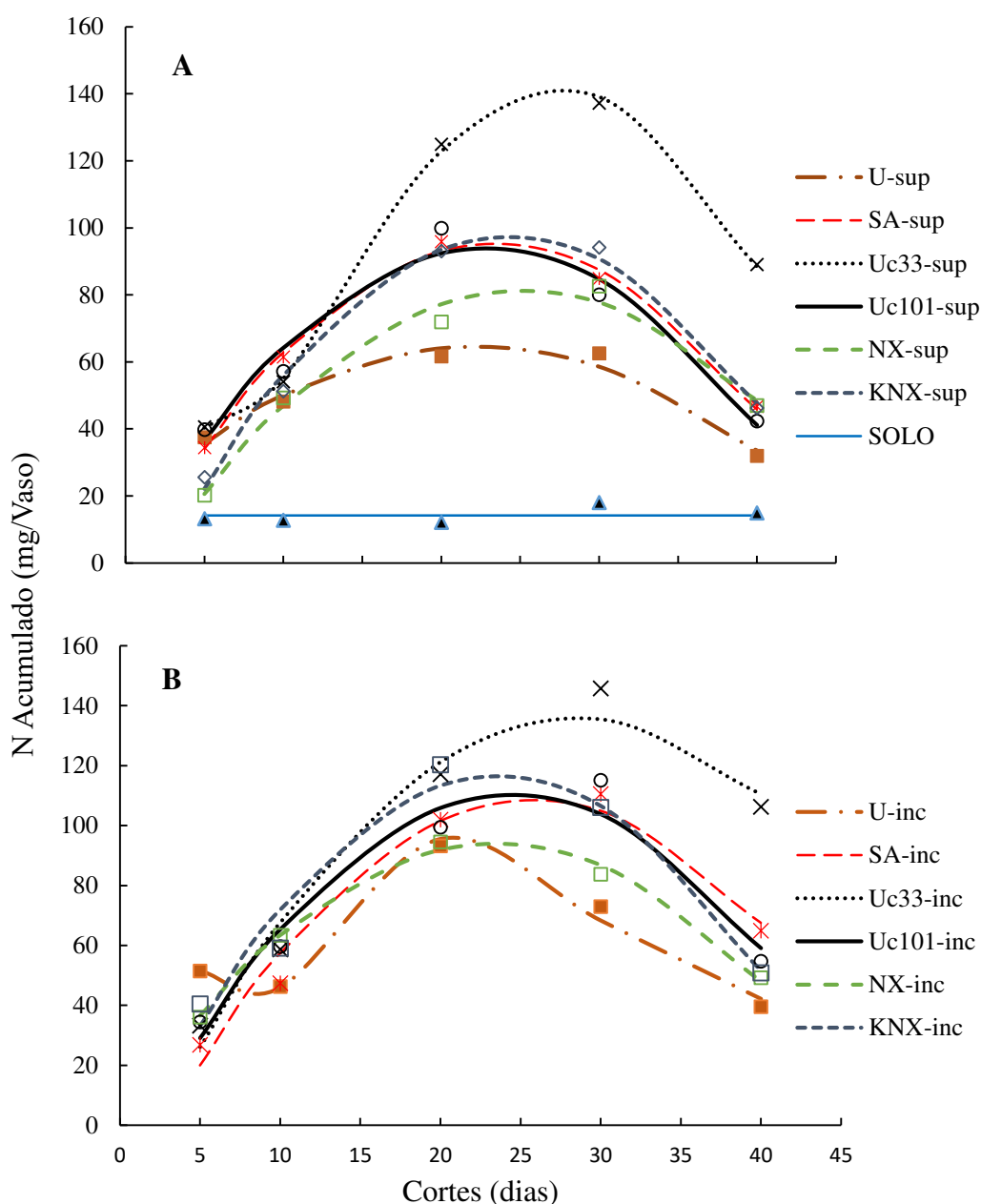


Figura 2. Quantidade de N acumulado na parte aérea de *Urochloa brizantha* rebrotada após cinco cortes a 5 cm do solo, entre cinco e 40 d desde aplicação superficial (sup) (A) e incorporada (inc) (B) da ureia (U), sulfato de amônio (SA); ureia comprimida da Kimberlit (Uc33, Uc101); ureia revestida com polímeros da linha Kincolt-N® da Kimberlit (NX, KNX) e solo sem adubação nitrogenada (Solo).

A Uc33 apresentou quantidades médias de N acumulada significativamente maiores do que as quantidades de N acumulada nas plantas adubadas com a Uc101 (Quadro 1, contraste C₃). O maior tempo para atingir o pico de acumulação (t_{max}) aliado a menor diferença nas quantidades de N acumulado entre aplicação incorporada e superficial da Uc33 evidenciam a sua eficiência para reduzir a volatilização de NH₃, em comparação com os demais fertilizantes.

Quadro 2. Equações de regressões para o N acumulado na parte aérea de *Urochloa brizantha* (mg/vaso) em função do tempo de crescimento em cinco cortes realizados entre cinco e 40 d depois da aplicação dos fertilizantes, coeficientes de determinação (R^2), máxima quantidade de N acumulado (N_{max}) e tempo em que ela ocorreu (t_{max}), de acordo com o fertilizante e a aplicação superficial (sup) ou incorporada ao solo (inc).

Fertilizante ¹	Equação	R^2	N_{max} mg/vaso	t_{max} d
Solos	$\hat{y} = \bar{y} = 14,2$ mg/vaso	-	-	-
Aplicação superficial				
AS	$\hat{y} = - 3,51 + 8,42^{**}x - 0,18^{**}x^2$	0,994	95,19	23
U	$\hat{y} = 16,38 + 4,34*x - 0,09*x^2$	0,960	64,50	22
NX	$\hat{y} = - 13,15 + 7,49*x - 0,15*x^2$	0,975	81,16	25
KNX	$\hat{y} = - 21,73 + 9,79*x - 0,20^{**}x^2$	0,987	97,24	24
Uc33	$\hat{y} = - 177,17^* + 20,67^{**}x - 0,36^{**}x^2 + 615,87^*/x$	0,999	141,10	27
Uc101	$\hat{y} = - 17,89 + 10,46*x - 0,21*x^2$	0,944	110,25	24
Aplicação incorporada				
AS	$\hat{y} = - 27,55 + 10,53*x - 0,20x^2$	0,964	108,49	25
U	$\hat{y} = - 98 + 7690,47/x - 90305,93^*/x^2 + 277949,38^*/x^3$	0,983	98,49	17
NX	$\hat{y} = 1,41 + 7,88^{**}x - 0,17^{**}x^2$	0,992	93,94	23
KNX	$\hat{y} = - 17,70 + 11,37*x - 0,24*x^2$	0,947	116,46	23
Uc33	$\hat{y} = - 25,11 + 11,24*x - 0,20*x^2$	0,967	135,81	28
Uc101	$\hat{y} = 0,10 + 8,20*x - 0,18*x^2$	0,948	93,84	22

******, ***** = significativo a 1 e 5 % de probabilidade, respectivamente.

¹ Sulfato de amônio (SA), ureia (U); ureia revestida com polímeros da linha Kincoat-N® da Kimberlit (NX, KNX) e, ureia compactada da Kimberlit (Uc33, Uc101).

4. CONCLUSÃO

A incorporação dos fertilizantes à base de ureia é eficaz para aumentar a recuperação de N pelas plantas.

A ureia da linha KincoatN® não supera a ureia quanto a recuperação de N pelas plantas.

A ureia KNX não supera a ureia da linha KincoatN® (NX) quanto recuperação de N pelas plantas.

A ureia compactada da Kimberlit, sobre tudo a Uc33 supera a ureia quanto á recuperação de N pelas plantas e é mais eficaz que a ureia da linha Kincoat.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Costa ACS, José CF, Edleusa PS, Cássio AT, José CP. Perdas de nitrogênio por volatilização da amônia em três solos Argilosos tratados com uréia. *Acta Scientiarum. Agronomy Maringá*, 2004; 26:467-473.
- Fernandes FCS, Libardi PL, Carvalho LA. Internal drainage and nitrate leaching in corn-black oatcorn succession with two split nitrogen applications. *Sci. Agric.* 2006; 63:483-492.
- Girardi EA, Filho FAAM. Emprego de fertilizantes de liberação lenta na formação de pomares de citros. Laranja, Cordeirópolis. 2003; 24:507-518.
- Grant C. Policy aspects related to the use of enhanced-efficiency fertilizers: Viewpoint of the scientific community. IFA International Workshop on Enhanced Efficiency Fertilizers, Frankfurt. International Fertilizer Industry Association, Paris, France, 2005.
- Guimarães GGF, Mulvaney RL, Cantarutti RB, Teixeira BC e Vergütz L. Value of copper, zinc, and oxidized charcoal for increasing forage efficiency of urea N uptake. *Agriculture, Ecosystems and Environment*. 2016; 224:157–165.
- He ZL, Calvert DV, Alva AK, Li YC, Banks DJ. Clinoptilolite zeolite and cellulose amendments to reduce ammonia volatilization in a calcareous sandy soil. *Plant and Soil*. 2002; 247:253-260.
- Inbar Y, Chen Y, Hadar Y. Humic substances formed during the composting of organic matter. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 1990; 54: 1316-1323.
- Krajewska B. Urease I. Functional, catalytic and kinetic properties: A review. *Journal of molecular catalysis B: Enzymatic*. 2009; 59:9-21.
- Lindsay WL. *Chemical equilibria in soil*. John Wiley and Sons, New York, NY, 1979.
- Marengo RA, Lopes NF. *Fisiologia Vegetal: fotossíntese, respiração, relações hídricas e nutrição mineral*. Viçosa, MG: Editora UFV, 2005; 451.
- Marques IA, Oberholzer MJ, Erismann KH. Effects of different nitrogen sources on photosynthetic carbon metabolism in primary leaves of nonnodulated *Phaseolus vulgaris* L. *Plant Phys*, 1983; 71: 555-561.
- Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA). *Manual de métodos analíticos oficiais para fertilizantes minerais, orgânicos, organominerais e corretivos*. Secretaria de Defesa Agropecuária. Brasília, 2014; p220.
- Moreira FMS, Siqueira JO. *Microbiologia e bioquímica do solo*. 2ª ed. Lavras; UFLA, 2006.

Novais RF, Neves JCL, Barros NF. Ensaio em ambiente controlado. In: Oliveira AJ, Garrido WE, Araújo JD, Lourenço S. Métodos de pesquisa em fertilidade do solo. Embrapa-SAE, Brasília. 1991; p189-254.

Oliveira JR. Adubação Nitrogenada com ureia de liberação controlada na semeadura do milho. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) UFV, Viçosa, MG, 2013;55p.

Sangoi L, Ernani PR, Lech VA, Rampazzo C. Volatilização de N-NH₃ em decorrência da forma de aplicação de ureia, manejo de resíduos e tipo de solo, em laboratório. Ci. Rural. 2003; 33:87-692.

Shaviv A. Controlled Release Fertilizers. IFA International Workshop on Enhanced-Efficiency Fertilizers, Frankfurt. International Fertilizer Industry Association Paris, France, 2005.

Sommer SG, Shjoerring JK, Denmead OT. Ammonia emission from mineral fertilizers and fertilized crops. Advances in Agronomy. 2004; 82:557-622.

Trenkel ME. Slow – and Controlled-Release and Stabilized Fertilizers: An Option for Enhancing Nutrient Efficiency in Agriculture. Second edition, IFA, Paris, France, 2010.

Watson CJ. Urease activity and inhibition. Principles and practice. The International Fertilizer Society Meeting. London, The International Fertilizer Society Proceedings, 2000; p39.

Yang YC, Zhang M, Zheng L, Cheng DD, Liu M, Geng YQ. Controlled Release Urea Improved Nitrogen Use Efficiency, Yield, and Quality of Wheat. Agronomy Journal. 2011; 103:479-485.

CONCLUSÕES GERAIS

Os polímeros da linha Kincoat, sobre tudo o KNX, é eficaz para reduzir as perdas por volatilização de amônia da ureia, mas é pouco eficaz para aumentar a recuperação de N pelas plantas.

O polímero acetato de celulose reduz a volatilização, mas é menos eficaz do que KNX.

As formas de ureia compactada da Kimberlit reduzem a volatilização de NH_3 e recuperação de N pelas plantas, e sobre tudo a Uc33 é eficaz que a ureia da linha Kincoat,

O acetato de celulose aumenta a eficácia inibidora do NBPT.

ANEXOS

Quadro 1A. Quantidade médias e totais de N volatilizado após oito coletas realizadas entre cinco entre seis e 168 h desde aplicação da ureia (U), sulfato de amônio (SA); ureia compactada da Kimberlit (Uc33, Uc101); ureia revestida com polímeros da linha Kincolt-N® da Kimberlit (NX, KNX); ureia revestida com acetato de celulose (UAcC); ureia revestida com o NBPT (UNBPT); ureia revestida com acetato de celulose, misturado com NBPT (UAcCNBPT) e solo sem adubação nitrogenada (Solo).

Fertilizante	Coletas (horas)								Média	Total
	6	12	24	48	72	96	120	168		
	cg/kg de N									
Solo	0,22	0,21	0,39	1,01	1,02	0,92	0,72	0,68	0,65	5,17
U	0,46	0,94	5,22	19,01	3,10	1,89	1,48	1,56	4,21	33,66
UAcC	0,16	0,19	3,92	14,98	3,12	2,05	1,51	1,60	3,44	27,54
KNX	0,24	0,29	0,51	1,07	1,48	2,11	6,61	2,60	1,86	14,92
NX	0,27	0,53	2,02	16,08	8,92	2,88	1,03	1,02	4,09	32,76
Uc101	0,39	0,45	0,69	3,78	4,16	3,07	2,68	2,62	2,23	17,83
Uc33	0,22	0,32	0,49	0,91	1,68	3,12	1,39	0,94	1,14	9,08
UNBPT	0,63	0,64	0,85	0,99	1,92	4,79	3,23	2,59	1,95	15,63
UAcCNBPT	0,07	0,15	0,22	0,49	1,03	3,79	1,54	1,06	1,04	8,36

Quadro 2A. Análise de variância de N volatilizado após oito coletas realizadas entre cinco entre seis e 168 h desde aplicação da ureia (U), sulfato de amônio (SA); ureia compactada da Kimberlit (Uc33, Uc101); ureia revestida com polímeros da linha Kincolt-N® da Kimberlit (NX, KNX); ureia revestida com acetato de celulose (UAcC); ureia revestida com o NBPT (UNBPT); ureia revestida com acetato de celulose, misturado com NBPT (UAcCNBPT) e solo sem adubação nitrogenada (Solo).

FV	GL	SQ	QM	F	P
Fert	8	452,64	56,58	53,08	0,0000
Error Fert*Rep	27	28,78	1,07		
Coleta	7	957,28	136,75	220,72	0,0000
Fert*Coleta	56	1958,57	34,97	56,45	0,0000
Coletad/Fert (Solo)	7	3,18503	0,46	0,73	0,6430
Coletad/Fert (KNX)	7	123,414	17,63	28,46	0,0000
Coletad/Fert (NX)	7	875,769	125,11	201,93	0,0000
Coletad/Fert (U)	7	1063,84	151,98	245,29	0,0000
Coletad/Fert (UNBPT)	7	62,8132	8,97	14,48	0,0000
Coletad/Fert (UAcC)	7	654,939	93,56	151,01	0,0000
Coletad/Fert (UACNBPT)	7	42,1567	6,02	9,72	0,0000
Coletad/Fert (Uc101)	7	64,5296	9,22	14,88	0,0000
Coletad/Fert (Uc33)	7	25,2027	3,60	5,81	0,0000
Error Fert*Rep*Coleta	189	117,1	0,62		
Total	287	3514,36			
Média	2,291				
CV %	34,36				

Quadro 3A. Análise de variância dos contrastes do N volatilizado após oito coletas realizadas entre cinco e seis e 168 h desde aplicação da ureia (U), sulfato de amônio (SA); ureia compactada da Kimberlit (Uc33, Uc101); ureia revestida com polímeros da linha Kincolt-N® da Kimberlit (NX, KNX); ureia revestida com acetato de celulose (UAcC); ureia revestida com o NBPT (UNBPT); ureia revestida com acetato de celulose, misturado com NBPT (UAcCNBPT)

	FV	GL	SQ	QM	F	P
C1	U vs (NX & KNX)	1	32,1717	32,1717	30,18	0,0000
C2	NX vs KNX	1	79,5609	79,5609	74,64	0,0000
C3	U vs UAcC	1	9,3762	9,3762	8,80	0,0062
C4	(NX & KNX) vs UAcC	1	4,5635	4,5635	4,28	0,0482
C5	U vs (Uc33 & Uc101)	1	136,0421	136,0421	127,63	0,0000
C6	Uc33 vs Uc101	1	19,1449	19,1449	17,96	0,0002
C7	(NX & KNX) vs (Uc33 & Uc101)	1	53,8507	53,8507	50,52	0,0000
C8	U vs (UNBPT & UAcCNBPT)	1	156,4787	156,4787	146,80	0,0000
C9	UNBPT vs UAcCNBPT	1	13,2182	13,2182	12,40	0,0015
Erro		27	28,7800	1,0659		
Total		287	3514,36			
Media	2,291					
CV %	45,07					

Quadro 4A. Quantidade médias e totais de N acumulado na parte aérea de Urochloa brizantha rebrotada após cinco cortes a 5 cm do solo, entre cinco e 40 d desde aplicação superficial (sup) e incorporada (inc) do sulfato de amônio (AS); ureia (U); ureia revestida com polímeros da linha Kincolt-N® da Kimberlit (NX, KNX); ureia compactada da Kimberlit (Uc33, Uc101) e solo sem adubação nitrogenada (Solo).

Fertilizante	Forma de aplicação	Cortes (dias)					Média	Total
		5	10	20	30	40		
mg/vaso de N								
Solo	-	13,1	12,7	12,1	18,0	14,9	14,2	70,8
AS	Sup	34,4	61,5	95,9	84,9	46,7	64,6	323,2
	Inc	40,4	59,0	120,2	106,0	50,8	75,3	376,5
U	Sup	37,5	48,1	61,6	62,5	31,9	48,3	241,7
	Inc	51,4	46,2	93,2	72,9	39,6	60,7	303,4
NX	Sup	20,1	49,3	71,9	82,6	47,0	54,2	270,8
	Inc	36,1	63,4	94,5	83,7	49,1	65,4	326,8
KNX	Sup	25,5	51,3	93,1	94,1	46,2	62,0	310,1
	Inc	26,8	47,4	101,9	110,5	64,9	70,3	351,5
Uc33	Sup	40,6	54,0	124,9	137,2	89,0	89,2	445,8
	Inc	33,3	58,7	117,1	145,7	106,2	92,2	460,9
Uc101	Sup	39,7	57,1	99,8	80,0	42,3	63,8	319,0
	Inc	34,5	59,6	99,4	115,0	54,7	72,6	363,2

Quadro 5A. Análise de variância do N acumulado na parte aérea de *Urochloa brizantha* rebrotada após cinco cortes a 5 cm do solo, entre cinco e 40 d desde aplicação superficial (sup) e incorporada (inc) do sulfato de amônio (AS); ureia (U); ureia revestida com polímeros da linha Kincolt-N® da Kimberlit (NX, KNX); ureia compactada da Kimberlit (Uc33, Uc101) e solo sem adubação nitrogenada (Solo).

FV	GL	SQ	QM	F	P
BL	3	76833,00	25611,00	5,53	0,00316510
CONTROLO	1	268873	268873,00	58,01	0,00000001
FA	1	24605,00	24605,00	5,31	0,02709827
Fertilizante	5	152867,00	30573,40	6,60	0,00018844
Fertilização	12	88493,00	7374,42	1,59	0,13830858
FA x fertilizante	1	4921,00	4921,00	1,06	0,30968716
Fert d/ FA-inc	5	59062,00	11812,40	2,55	0,04493899
Fert d/ FA-sup	5	97864,00	19572,80	4,22	0,00401368
FAd/FertU	1	1522,60	1522,60	0,33	0,57009611
FAd/FertU33	1	91,70	91,70	0,02	0,88892243
FAd/FertU101	1	782,10	782,10	0,17	0,68366279
FAd/FertSA	1	319,20	319,20	0,07	0,79448369
FAd/FertNX	1	1254,00	1254,00	0,27	0,60613746
FAd/FertKNX	1	1763,20	1763,20	0,38	0,54125432
Erro (a)	36	166851,00	4634,75		
Corte	4	142803,00	35700,75	43,35	0,00000049
Erro (b)	12	9883,00	823,58		
Corte x Fertilização	48	43154,00	899,04	3,46	0,00000001
Erro (c)	144	37428,00	259,92		
Total	259				
Média	64,02				
CV %	25,18				

Quadro 6A. Análise de variância dos contrastes do N acumulado na parte aérea de *Urochloa brizantha* rebrotada após cinco cortes a 5 cm do solo, entre cinco e 40 d desde aplicação superficial (sup) e incorporada (inc) do sulfato de amônio (AS); ureia (U); ureia revestida com polímeros da linha Kincolt-N® da Kimberlit (NX, KNX); e ureia compactada da Kimberlit (Uc33, Uc101).

FV	GL	SQ	QM	F	P
Aplicação superficial					
C1 U vs (NX & KNX)	1	6337,50	6337,50	1,37	0,2499
C2 NX vs KNX	1	3088,98	3088,98	0,67	0,4197
C3 Uc33 vs Uc101	1	32156,48	32156,48	6,94	0,0124
C4 U vs SA	1	13284,50	13284,50	2,87	0,0991
C5 U vs (Uc33 & Uc101)	1	52790,64	52790,64	11,39	0,0018
C6 (NX & KNX) vs (Uc33 & Uc101)	1	33819,21	33819,21	7,30	0,0105
Aplicação incorporada					
C1 U vs (NX & KNX)	1	6208,17	6208,17	1,34	0,2547
C2 NX vs KNX	1	4940,18	4940,18	1,07	0,3088
C3 Uc33 vs Uc101	1	19090,58	19090,58	4,12	0,0498
C4 U vs SA	1	4627,22	4627,22	1,00	0,3244
C5 U vs (Uc33 & Uc101)	1	31479,53	31479,53	6,79	0,0132
C6 (NX & KNX) vs (Uc33 & Uc101)	1	14592,64	14592,64	3,15	0,0845
Erro	36	166851	4634,75		
Total	51	694087			
Media	320,33				
CV %	21,25				