

ODIRLEY RODRIGUES CAMPOS

**LIBERAÇÃO DE NITROGÊNIO DA UREIA COM DIFERENTES  
REVESTIMENTOS**

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  
2013

**Ficha catalográfica preparada pela Seção de Catalogação e  
Classificação da Biblioteca Central da UFV**

T

C198L  
2013

Campos, Odirley Rodrigues, 1984-

Liberação de nitrogênio da ureia com diferentes revestimentos / Odirley Rodrigues Campos. – Viçosa, MG, 2013.

xii, 51 f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Inclui anexo.

Orientador: Edson Marcio Mattiello.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.

Inclui bibliografia.

1. Fertilidade do solo. 2. Ureia como fertilizante. 3. Hidrólise. 4. Solos - Lixiviação. I. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de Solos. Programa de Pós-Graduação em Solos Nutrição de Plantas. II. Título.

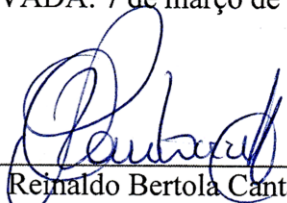
CDD 22. ed. 631.42

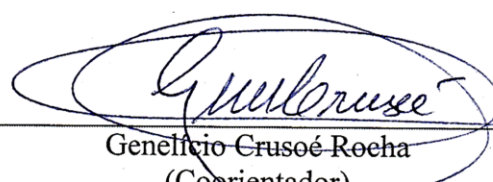
ODIRLEY RODRIGUES CAMPOS

**LIBERAÇÃO DE NITROGÊNIO DA UREIA COM DIFERENTES  
REVESTIMENTOS**


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*.

APROVADA: 7 de março de 2013

  
Reinaldo Bertola Cantarutti  
(Coorientador)

  
Genécio Crusoé Rocha  
(Coorientador)

  
Roberto de Aquino Leite

  
Edson Marcio Mattiello  
(Orientador)

Aos meus pais Gilmar e Anália, exemplos de honestidade e de dedicação ao trabalho.

Aos meus irmãos Fabrício e Gilmara, pelo incentivo e pela amizade.

**DEDICO**

## **AGRADECIMENTOS**

Em primeiro lugar, a Deus, por tudo.

À Universidade Federal de Viçosa e ao Departamento de Solos, por possibilitarem a realização deste curso.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico(CNPq), pelo auxílio financeiro.

Ao professor Edson Marcio Mattiello, pela orientação e amizade.

Aos professores Reinaldo Bertolla Cantarutti, por minha iniciação na pesquisa científica, e Genelício Crusoé Rocha, pela coorientação e pelas sugestões no desenvolvimento do trabalho.

Aos demais professores do Departamento de Solos pela complementação em minha formação acadêmica.

Aos funcionários do Departamento de solos, especialmente Carlos Fonseca, Cláudio Márcio Brustolini, Jorge Orlando e Reginaldo.

Ao Eng. Agroflorestal Giovanni Jurado e aos estudantes de Agronomia Felipe Peres, Natália Mendes, Gabriel Bernardes, Eduardo Soares pela contribuição na condução dos experimentos.

Aos colegas da pós-graduação, especialmente Wedissom Santos, Itamar Filho, Lucas Ávila, Danilo Camelo, Diogo Paiva, Gelton Guimarães e Matheus Fonseca pela amizade e pelos momentos de descontração.

Aos demais colegas do Grupo de Estudos em Fertilizantes (GeFert): Rúbio, Josimar, Sarah, Patrícia, Nádia, Mateus, Andressa, Matheus Barreto, Henrique, José Lucas e outros injustamente não citados.

## **BIOGRAFIA**

ODIRLEY RODRIGUES CAMPOS, filho de Gilmar José Rodrigues e Anália Maria Campos Rodrigues, nasceu em 7 de abril de 1984, em Bom Despacho-MG.

Em 2006, iniciou a graduação em Engenharia Agrônômica pela Universidade Federal de Viçosa, recebeu o título de Eng. Agrônomo em janeiro de 2011.

Em 2011 iniciou o mestrado em Solos e Nutrição de Plantas na Universidade Federal de Viçosa, sob orientação do Professor Edson Marcio Mattiello, concluindo-o em março de 2013.

## SUMÁRIO

RESUMO .....	vii
ABSTRACT .....	ix
INTRODUÇÃO GERAL .....	1
REFERÊNCIAS .....	3
CAPÍTULO 1 .....	4
AJUSTE DO MÉTODO DE CENTRIFUGAÇÃO PARA AVALIAÇÃO DO NITROGÊNIO NA SOLUÇÃO DO SOLO .....	4
RESUMO .....	4
ABSTRACT .....	5
INTRODUÇÃO .....	6
MATERIAL E MÉTODOS .....	7
RESULTADOS .....	8
DISCUSSÃO .....	11
CONCLUSÕES .....	12
REFERÊNCIAS .....	13
CAPÍTULO 2 .....	15
LIBERAÇÃO DE NITROGÊNIO DA UREIA COM DIFERENTES REVESTIMENTOS .....	15
RESUMO .....	15
ABSTRACT .....	17
INTRODUÇÃO .....	19
MATERIAL E MÉTODOS .....	22
RESULTADOS .....	26
LIBERAÇÃO E PERDAS DE NITROGÊNIO POR VOLATILIZAÇÃO .....	26
DINÂMICA DO NITROGÊNIO NO SOLO .....	33
DINÂMICA DO NITROGÊNIO NA SOLUÇÃO DO SOLO .....	36

CONCENTRAÇÃO DE NITROGÊNIO NO SOLO E NA SOLUÇÃO DO SOLO APÓS 1530 h DE INCUBAÇÃO .....	39
DISCUSSÃO .....	43
CONCLUSÕES .....	45
REFERÊNCIAS .....	46
ANEXO .....	49

## RESUMO

CAMPOS, Odirley Rodrigues, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, março de 2013. **Liberação de nitrogênio da ureia com diferentes revestimentos.** Orientador: Edson Marcio Mattiello. Coorientadores: Reinaldo Bertola Cantarutti e Genelício Crusoé Rocha.

A ureia é o fertilizante nitrogenado mais utilizado na agricultura, e sua rápida hidrólise no solo pode levar a perdas expressivas de N por volatilização de amônia ( $N-NH_{3(g)}$ ) ou por lixiviação de nitrato ( $N-NO_3^-$ ). Com o objetivo de reduzir perdas de N, têm surgido no mercado produtos diferenciados, representados pelos fertilizantes revestidos de liberação controlada ou lenta, e fertilizantes estabilizados. Trabalhos desenvolvidos com os fertilizantes tradicionais que se utilizam do monitoramento das perdas de  $N-NH_{3(g)}$  ou das perdas na forma de  $N-NO_3^-$ , não oferecem informações diretas a respeito das taxas de liberação, ou mesmo informações sobre a dinâmica do N no solo. Métodos usuais de avaliação de fertilizantes revestidos baseados na dissolução em água diferem muito daquelas condições encontradas nos cultivos agrícolas, sobretudo pela influência da umidade, temperatura, pH, atividade microbiana e enzimática, matéria orgânica e CTC do solo. Processos de dissolução dos fertilizantes e reações químicas decorrentes podem imprimir mudanças nas características químicas da solução do solo, razão pela qual a avaliação da fase líquida deste pode oferecer informações da liberação de nutrientes dos fertilizantes. Para avaliar a liberação de N em amostras de solo fertilizadas com ureias revestidas foram realizados dois ensaios. No primeiro, adaptações para coleta de solução do solo (SS) pelo método de centrifugação foram feitas avaliando-se doses de N-ureia (1 e 2 g kg<sup>-1</sup>), além de um tratamento sem aplicação de N e força centrífuga relativa (FCR: 1500, 2000, 2500 e 3000 g). Os coletores de solução do solo foram constituídos de tubos de PVC de 70 mm de diâmetro e 100 mm de altura, com uma das extremidades fechada. Internamente, foi posicionado um anel de PVC, onde ficou apoiada uma placa crivada. Sobre a placa crivada, foi colocado durante a centrifugação, o incubador. Os incubadores foram constituídos de recipientes de plástico de 250 mL, com tampa crivada e cerca de 50 perfurações de 3,0 mm de diâmetro. Dentro dos incubadores foi acomodado o solo desde a fase de pré-incubação até a coleta da solução do solo. O volume da SS, o pH, a concentração de N-total e a condutividade elétrica (CE) não foram afetados pela FCR utilizada na ausência do fertilizante. A presença dos fertilizantes alterou o volume de SS coletado, bem como a CE e o teor de N-total. O pH variou com a FCR aplicada nos

tratamentos com dose  $1 \text{ g kg}^{-1}$ , porém foi independente de FCR na dose  $2 \text{ g kg}^{-1}$  ( $\text{pH} = 9,10$ ). A dose  $2 \text{ g kg}^{-1}$  promoveu o maior incremento nas variáveis  $\text{pH}$ , N-total e CE da SS. Quando aplicados  $2 \text{ g kg}^{-1}$  de N-ureia as curvas de resposta para N-total e CE mostraram menor declividade e maior volume coletado próximo a 2500 g. No segundo ensaio, a liberação de N de fertilizantes revestidos e sua dinâmica na solução do solo e no solo foram avaliadas em amostras de um solo de textura franco-arenosa que recebeu  $2 \text{ g kg}^{-1}$  de N-ureia. Após a aplicação dos fertilizantes, o solo foi incubado em tempos que variaram de 1 até 1296 h. Para coleta da SS, utilizou-se o componente descrito anteriormente e FCR de 2500g. Tratamentos adicionais foram mantidos até 1530 h de incubação, neles foi coletada semanalmente a  $\text{NH}_3$  volatilizada, utilizada para estimar as perdas gasosas de N nos tempos de coleta da SS de 1 até 1296 h. Também nestes tratamentos coletou-se a SS e solo, onde avaliou-se a concentração das diferentes formas de N. Os procedimentos de análise incluíram a determinação de N-ureia,  $\text{N-NH}_4^+$  e N-total na SS e no solo, bem como o  $\text{pH}$  da SS. O somatório (N-total da SS + N-total do solo +  $\text{N-NH}_{3(\text{g})}$ ) foi assumido como N liberado. Os tratamentos foram arranjados em um fatorial  $(7+1) \times 9$ , sendo sete fertilizantes (U, UP1, UNBPT, USP2, USP3, USP4 e USP5), um controle sem aplicação de N e nove tempos de incubação que variaram de 1 a 1296 h. Os tratamentos foram distribuídos em blocos casualizados com quatro repetições. Diante dos resultados, os fertilizantes foram classificados em três grupos de padrões de liberação distintos: G1 (U, UP1, UNBPT, com média de 94 % do N liberado até 64 h), G2 (USP2 e USP3, com média de 54 % do N liberado até 382 h) e G3 (USP4 e USP5, com média de 33 % do N liberado até 779 h). A dinâmica do N na SS e no solo foi diferente entre os grupos, observaram-se maiores transformações de N-ureia para  $\text{N-NH}_4^+$ , maiores incrementos no  $\text{pH}$  e nas perdas de  $\text{N-NH}_{3(\text{g})}$  para fertilizantes do G1 seguidos daqueles do G2 e G3. As perdas máximas por volatilização  $\text{N-NH}_{3(\text{g})}$  foram em média de 23 % para o G1, 15 % para o G2 e 3 % para o G3. O fertilizante UP1 apresentou liberação de N e volatilização de  $\text{NH}_3$  similar a ureia perolada, mostrando a ineficiência do revestimento com o polímero. Os fertilizantes apresentaram padrões diferenciados de liberação de N, sendo possível avaliar essas diferenças por meio da análise química da solução do solo.

## ABSTRACT

CAMPOS, Odirley Rodrigues, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, march, 2013. **Release of nitrogen from urea with different coatings.** Adviser: Edson Marcio Mattiello. Co-advisors: Reinaldo Bertola Cantarutti and Genelício Crusoé Rocha.

Urea is the most widely used nitrogen fertilizer in agriculture and its rapid hydrolysis in the soil can lead to significant losses by ammonia volatilization ( $\text{N-NH}_3(\text{g})$ ) or by nitrate leaching ( $\text{N-NO}_3^-$ ). In order to reduce N losses emerged in the market several products represented by the slow or controlled release fertilizers and stabilized fertilizers. Work developed with traditional fertilizers that use monitoring of  $\text{N-NH}_3(\text{g})$  loss or losses as  $\text{N-NO}_3^-$  do not provide direct information about the release rates and information about the N dynamics in soil. Usual methods of assessment coated fertilizers based on dissolution in water conditions differ greatly from those found in agricultural crops, especially by the influences of humidity, temperature, pH, microbial and enzymatic activity, organic matter and cation adsorption capacity of the soil. The dissolution of fertilizers and chemical reactions after the dissolution can print these changes in chemical characteristics of the soil solution, therefore the evaluation of the liquid phase of the soil can provide information regarding the release of nutrients from fertilizers. To evaluate the release of N in fertilized soil samples with coated ureas, we made two trials. In the first trial adaptations were made to collect soil solution (SS) by centrifugation method, we evaluated doses of N-urea (1 and 2  $\text{g kg}^{-1}$ ), one treatment without N application and relative centrifugal force (FCR: 1500, 2000, 2500, 3000 g). Collectors soil solution consisted of PVC pipe 70 mm in diameter, 100 mm high with one end closed. Inside the tube was placed a ring of PVC and this was placed on a perforated plate. The incubators were placed on the plate riddled during centrifugation. The incubators were constituted of recipient with a volume of 250 mL and perforated lid. Soil samples were kept inside incubators of pre-incubation to collect soil solution. The volume of the SS, pH, concentration of total-N and electrical conductivity (CE) were not affected by FCR used in the absence of fertilizer. The presence of fertilizers changed the SS volume collected, the CE and the content of total-N were also changed. The pH varied with FCR applied in treatments with dose 1  $\text{g kg}^{-1}$ , but was independent of the FCR with dose 2  $\text{g kg}^{-1}$  (pH = 9,10). The dose 2  $\text{g kg}^{-1}$  promoted the largest increase in the variables pH, N-total and CE. When applied 2  $\text{g kg}^{-1}$  of N-urea the response curves for N-total and CE showed lower slope and higher volume

collected with FCR of about 2500 g. In the second trial, the release of N from coated fertilizers and its dynamics in the soil solution and soil samples were evaluated in a soil of sandy loam texture, which received  $2 \text{ g kg}^{-1}$  of N-urea. After applying the fertilizer in the soil was incubated times ranging from 1 to 1296 h. To collect the SS used the component described above and FCR of 2500g. Additional treatments were maintained until 1530 h of incubation in them was collected weekly  $\text{NH}_3$  volatilization, used to estimate gaseous losses of N in the other treatments (1 to 1296 h). Also in these treatments was collected and the SS was evaluated soil where the concentration of different forms of N. The analysis procedures included the determination of N-urea,  $\text{N-NH}_4^+$ , N-total and pH of the SS and soil. In the soil was determined concentrations of N-urea,  $\text{N-NH}_4^+$  and N-total. The sum ( $\text{N-total SS} + \text{N-total soil} + \text{N-NH}_3(\text{g})$ ) was assumed to be N released. The treatments were arranged in a factorial  $(7 + 1) \times 9$ , seven fertilizer (U, UP1, UNBPT, USP2, USP3, USP4 and USP5), a control without nitrogen applied and nine incubation times ranging from 1 to 1296 h. Treatments were arranged in randomized blocks with four replications. The fertilizers were classified into three groups of different release patterns: G1 (U, UP1, UNBPT, averaging 94% of the N released until 64 h), G2 (USP2 and USP3, averaging 54% of N released up to 382 h) and G3 (USP4 and USP5, averaging 33% of the N released until 779 h). The dynamics of N in SS and soil was different between the groups, there were major transformations of urea-N to  $\text{N-NH}_4^+$ , greater increases in pH and losses of  $\text{N-NH}_3(\text{g})$  for fertilizers G1 followed by those of G2 and G3. The maximum loss by volatilization ( $\text{N}_{\text{Vol}}$ ) were on average 23% (G1, average time of 717 h), 15% (G2, average time of 1174 h) and 3% (G3, average time of 1296 h). The UNBPT was not effective in reducing losses  $\text{N}_{\text{Vol}}$ , but slowed in about three days the peak volatilization in relation to urea pearly. The UP1 was not effective in reducing N release and reduced losses of  $\text{N-NH}_3(\text{g})$ . The soil solution analysis could differentiate fertilizers in relation to their ability to release N.

## 1. INTRODUÇÃO GERAL

O N é um dos nutrientes de maior demanda pelas plantas, pois é constituinte de clorofila, aminoácidos, amidas, proteínas, ácidos nucleicos, nucleotídeos e coenzimas (Taiz & Zeiger, 2004; Marengo & Lopes, 2009). Para um bom crescimento, consideram-se teores variando de 20 a 50 g kg<sup>-1</sup> de N como adequado para a maioria das culturas (Dechen & Nachtigall, 2007).

O suprimento de N para as culturas é feito, principalmente, pela adição de fertilizantes, com destaque para a ureia. Estimativas de extração de nutrientes pelas culturas no Brasil evidenciam que o suprimento de N tem sido próximo ao limite crítico para atender as necessidades das plantas (Lopes et al., 2007), levando à exaustão gradual da fertilidade dos solos. Por outro lado, há de ser considerada que a eficiência de aproveitamento do N dos fertilizantes pelas plantas é baixa. Em termos globais, a eficiência na absorção de N pelos cereais é de apenas 33 %, estimando-se uma perda anual de US\$ 15,9 bilhões (Raun & Johnson, 1999). Além dos prejuízos econômicos, destacam-se os danos ambientais decorrentes da produção dos fertilizantes e a possibilidade de contaminação da água por nitrato, principalmente.

A eficiência dos fertilizantes depende de fatores ambientais, de caracteres genéticos da espécie vegetal utilizada e de características do próprio fertilizante (Alcarde et al., 1998). Embora seja o fertilizante nitrogenado mais consumido no mundo, a ureia pode apresentar baixa eficiência agrônômica, sobretudo pela volatilização de amônia. As reações de hidrólise da ureia no solo, promovidas pelas ureases, convertem a forma amídica para a amoniacal. Durante esta etapa, de rápida ocorrência, poderá haver a formação de quantidades expressivas de amônia, acentuando as perdas por volatilização. Também poderá ocorrer oxidação do amônio a nitrato (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>), que, devido à sua baixa adsorção no solo, poderá ser facilmente lixiviado para camadas inacessíveis ao sistema radicular das plantas cultivadas (Cantarella, 2007). Dessa forma, o parcelamento da adubação nitrogenada é recomendado, pois a elevada demanda de N pelas culturas é atendida usando fontes de alta solubilidade, de rápida liberação do nutriente dos grânulos, passíveis de importantes perdas.

Na tentativa de reduzir as perdas de N têm surgido no mercado novos fertilizantes com presença de mecanismos de proteção, física ou química, para retardar a liberação de N ou reduzir a velocidade das reações de suas formas no solo. Para os fertilizantes de liberação lenta, os grânulos são revestidos com polímeros sintéticos ou enxofre elementar, a exemplo da

ureia. Assim, a taxa de liberação do nutriente em comparação à ureia tradicional poderá ser reduzida e, conseqüentemente, poderá haver redução das perdas e do número de parcelamento das adubações, reduzindo custos. Já com os fertilizantes estabilizados, como a ureia NBPT (Tiofosfato de N-n-butil triamida) e ureia ou sulfato de amônio DCD (diacianodiamida), ocorre maior estabilização da espécie química no solo, devido ao caráter inibitório da urease ou da nitrificação dos fertilizantes, podendo reduzir perdas por volatilização ou lixiviação.

Fertilizantes de liberação lenta ou controlada têm sido produzidos e muito usados em países como EUA, Canadá, China, Japão, Israel e alguns países da Europa (Trenkel, 2010). No Brasil, o uso tem sido crescente, porém a falta de informações agrônômicas dos produtos e o custo têm sido entraves importantes.

Uma importante questão a ser colocada em relação a estes novos produtos refere-se a taxa de liberação de nutrientes dos grânulos ao longo do tempo, de modo a atender, de forma sincronizada, à demanda da cultura em questão. Os métodos utilizados para avaliação da taxa de liberação baseiam-se na dissolução dos grânulos dos fertilizantes em água, sob temperatura controlada (25, 40 ou 100 °C) ou em soluções ligeiramente ácidas (Trenkel, 2010; Dai et al., 2008). Embora importantes para o conhecimento relativo da liberação dos nutrientes dos grânulos dos fertilizantes, eles podem não representar a liberação efetiva de nutrientes dos fertilizantes em condições de campo, sabidamente influenciada pelas características edafoclimáticas e das plantas cultivadas. No primeiro caso, destacam-se a umidade, pH e CTC do solo, temperatura e atividade biológica. Em relação à planta, consideram-se as interações com o sistema radicular que podem facilitar a absorção, aumentando a eficiência da fonte utilizada.

Assim, são necessários métodos que representem mais fielmente a taxa de liberação de nutrientes de fertilizantes de liberação lenta ou controlada em condições de campo. Como proposição, neste trabalho avaliou-se a liberação de N de fertilizantes revestidos por meio da quantificação das formas de N, na solução do solo, no solo e no componente atmosférico (N volatilizado).

## 2. REFERÊNCIAS

- ALCARDE, J. C.; GUIDOLIN, J. A. & LOPES, A. S. OS ADUBOS E EFICIÊNCIA DAS ADUBAÇÕES. 3.ed. São Paulo – SP, ANDA, 1998. 35 p. (Boletim Técnico N° 3).
- CANTARELLA, H. Nitrogênio. In: NOVAIS, R. F.; ALVAREZ V., V. H.; BARROS, N. F. de.; FONTES, R. L. F.; CANTARUTTI, R. B. & NEVES, J. C. L., Fertilidade do Solo, 1.ed. Viçosa – MG, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2007. p.375-470.
- DECHEN, A. R. & NACHTIGALL, G. R. Elementos requeridos à nutrição de Plantas. In: NOVAIS, R. F.; ALVAREZ V., V. H.; BARROS, N. F. de.; FONTES, R. L. F.; CANTARUTTI, R. B. & NEVES, J. C. L., Fertilidade do Solo. 1.ed. Viçosa - MG, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2007. p.91-132.
- DAI, J. J., FAN, X. L.; YU, J. G.; LIU, F. & ZHANG, Q. Study on the rapid method to predict longevity of controlled release fertilizer coated by water soluble resin. *Agric. Sci. China*, 7:1127-1132, 2008.
- LOPES, A. S.; BASTOS, A. R. R. & DAHER, E. Fertilizantes nitrogenados no Brasil: Um problema de escassez. IPNI-Brasil. 2007. (Informações Agronômicas, 120).
- MARENCO, R. A. & LOPES, N. F. Fisiologia Vegetal: Fotossíntese, respiração, relações hídricas e nutrição mineral. 3.ed. Viçosa-MG, UFV , 2009. 486p.
- RAUN, W. R. & JOHNSON, G. V. Improving nitrogen use efficiency for cereal production. *Agron. J.*, 91:357-363, 1999.
- TAIZ, L. & ZEIGER, E. Fisiologia vegetal. 3.ed. Porto Alegre – RS, Artemed editora S.A., 2004, 719p.
- TRENKEL, M. E. Slow and controlled-release and stabilized fertilizers: An Option for enhancing nutrient efficiency in agriculture. 2.ed. Paris, France: IFA, 2010. 161p. Disponível em: <<http://www.fertilizer.org>>. Acesso em novembro de 2011.

### 3. CAPÍTULO 1

## AJUSTE DO MÉTODO DE CENTRIFUGAÇÃO PARA AVALIAÇÃO DO NITROGÊNIO NA SOLUÇÃO DO SOLO

### RESUMO

A ureia é o fertilizante nitrogenado mais utilizado na agricultura. As reações de dissolução, transporte e transformação do nutriente dos grânulos, ocorrem em sua maior parte, em meio aquoso. A extração da solução do solo mediante centrifugação é um processo rápido e prático, porém o volume e a concentração de nutrientes da solução do solo coletada (SS) podem ser influenciados pela força centrífuga relativa utilizada (FCR). O objetivo deste trabalho foi avaliar a influência da FCR (1500, 2000, 2500 e 3000 g) e de diferentes doses de N-ureia (0, 1 e 2 g kg<sup>-1</sup>) nas características da SS. Amostras de 180 g de um solo franco arenoso foram adubadas e incubadas por 105 h com umidade entre 80 e 100 % da capacidade de campo (CC) e posteriormente submetidas à centrifugação após reumedecimento até 100 % da CC. Foram avaliados o volume coletado (mL), o pH, a concentração de N-total por destilação Kjeldahl e a condutividade elétrica da SS (CE em  $\mu\text{S cm}^{-1}$ ). Coletaram-se em média 15,0 mL de SS para o tratamento sem aplicação de N. A FCR não influenciou nenhuma das características avaliadas na SS na ausência da aplicação de fertilizante. A aplicação de N-ureia promoveu o aumento do N-total, CE e pH. O aumento no pH promoveu solubilização de ácidos húmicos, levando ao escurecimento da SS. Foram ajustados modelos quadráticos para os volumes coletados em função da FCR para as doses 1 e 2 g kg<sup>-1</sup> porém na ausência de aplicação de N o volume de SS coletada não variou. As curvas para as doses 1 e 2 g kg<sup>-1</sup> se interceptaram para valores de FCR/mL em 1832/12 e 2267/14 e entre o tratamento sem aplicação de N-ureia e a dose 1 g kg<sup>-1</sup> em 2293/15. A dose 2 g kg<sup>-1</sup> de N-ureia apresentou os maiores valores de pH, N-total e CE. O aumento na FCR nem sempre implica em aumento do volume coletado e da concentração de N da SS. Estimou-se uma FCR de 2500 g para obtenção do maior volume de SS e menor variação das características químicas da solução do solo quando utilizada a dose 2 g kg<sup>-1</sup>.

## ADJUSTING THE CENTRIFUGATION METHOD FOR EVALUATION OF NITROGEN IN SOIL SOLUTION

### ABSTRACT

The urea is the mostly used nitrogen fertilizer in agriculture. The reactions of dissolution, transport and transformation of nutrient granules occur mostly in aqueous environment. The extraction of soil solution by centrifugation is quick and convenient, but the volume and concentration of nutrients in the soil solution collected (SS) may be influenced by the relative centrifugal force used (FCR). The objective of this study was to evaluate the influence of FCR (1500, 2000, 2500 and 3000 g) and different doses of urea-N (0, 1 and 2 g kg<sup>-1</sup>) in the SS characteristics. Samples of 180 g of a sandy loam soil were fertilized and incubated for 105 h with humidity between 80 and 100 % of field capacity (CC) and subsequently subjected to centrifugation after wetting up to 100% CC. It was evaluated the collected volume (mL), pH, total N concentration by Kjeldahl distillation and electrical conductivity (CE in mS cm<sup>-1</sup>). It was collected on average 15 mL of soil solution when not applied urea. The FCR is not influenced in any evaluated parameters in SS in the absence of fertilizer application. The N application promoted increase in N-total, CE and pH. The increase in pH promoted the dispersion of soil humic substance. The pH and the dispersion humic substance were proportional to the dose of urea-N applied to the soil. The doses 1 and 2 g kg<sup>-1</sup> of N-urea showed different performance, for these doses were adjusted different equations. Common volumes estimated for doses 1 and 2 g kg<sup>-1</sup> (12 and 14 mL) were obtained for 1832 and 2267 FCR, for doses 0 and 1 g kg<sup>-1</sup> (15 mL) to FCR 2293 g. The dose 2 g kg<sup>-1</sup> showed the highest values for pH, total N and CE. The increased FCR does not always imply increasing of the collected volume and concentration of the N in soil solution. It was estimated a FCR 2500 g to obtain the largest amount of SS and lower variation of the chemical characteristics of the soil solution when used the dose of 2 g kg<sup>-1</sup> of urea-N.

### 3.1. INTRODUÇÃO

A concentração de íons na solução do solo é indicador da dinâmica e da disponibilidade imediata de nutrientes para as plantas. A maioria das reações químicas no solo ocorre em meio aquoso. Portanto a avaliação da solução do solo poderá trazer informações relevantes a respeito da dissolução de fertilizantes, sobretudo daqueles em que os nutrientes apresentam menor interação com a fase sólida, como os nitrogenados.

Entre os fertilizantes nitrogenados destaca-se o maior consumo da ureia, em razão da maior concentração de N e do menor preço por unidade deste nutriente. Após aplicação no solo, a ureia sofre dissolução em meio aquoso, aumentando seu contato com a fase sólida e as reações de hidrólise e de nitrificação. No primeiro caso, haverá produção de carbonato de amônio, que é muito instável e posteriormente  $\text{NH}_4^+$ , com consumo de  $\text{H}^+$  do meio (Cantarella, 2007). A depender das condições do solo, o amônio poderá ser convertido em  $\text{NH}_3$  e perdido por volatilização. O pH do solo em torno do grânulo de ureia pode chegar a 8,8 poucos dias após a adubação (Lopes & Guilherme, 2000), potencializando as perdas por volatilização. No segundo caso, o  $\text{NH}_4^+$  poderá ser oxidado a  $\text{NO}_3^-$  por microrganismos do solo, havendo liberação de  $\text{H}^+$  e aumento do potencial de perdas por lixiviação.

Alguns trabalhos tratam do monitoramento de N no solo pela coleta da solução do solo (Oliveira et al., 2011; Fernandes et al., 2006; Oliveira et al., 2001). Esse procedimento parece ser bem plausível, já que é nessa fase aquosa que ocorre a dissolução e reações subsequentes. O método mais comum para a coleta da solução do solo *in situ* é a utilização de lisímetros (Gomes & Curi, 2006), no entanto, os lisímetros apresentam o inconveniente de retirar água do solo retida apenas a baixa tensão (Pérez, 2002).

Um método rápido e prático de coleta de parte da solução do solo baseia-se no uso da força centrífuga (Gilman, 1976). A força de retenção e a constituição da solução do solo, por outro lado, podem variar fortemente com uma série de fatores abióticos, bióticos e pelo próprio método de extração, incluindo neste último a força centrífuga e o tempo de centrifugação (Gillman, 1976; Pérez & Campos, 2003; Miranda, 1993). O uso de fertilizantes altera as características químicas do solo e, por consequência, da fase líquida nele presente. Neste trabalho, objetivou-se ajustar o método de centrifugação para coleta de solução do solo, com a finalidade de se avaliar a dissolução de fertilizantes nitrogenados à base de ureia.

### 3.2. MATERIAL E MÉTODOS

O ensaio foi realizado no Departamento de Solos da Universidade Federal de Viçosa/MG. Amostras de 180 g de solo seco foram acomodadas em câmaras de incubação, umedecidas até 100 % da capacidade de campo, permanecendo por sete dias para estimular a atividade microbiana. Após este período, foram aplicadas ao solo doses correspondentes a 1 ou 2 g kg<sup>-1</sup> de N na forma de ureia perolada, localizada a 0,5 cm abaixo da superfície do solo, mantendo-se incubado por 105 h. Considerando-se uma aplicação localizada, as doses supracitadas corresponderiam a 109 e 219 kg ha<sup>-1</sup> de N. Manteveram-se também um controle sem aplicação de N. Diariamente a umidade foi repostada até 100 % da CC. A umidade mínima encontrada antes do reumedecimento diário não foi inferior a 80 % da CC. Transcorridas 105 h de incubação coletou-se a solução do solo mediante a aplicação de força centrífuga relativa (1500, 2000, 2500 ou 3000 g). O número de rotações por minuto necessárias para obtenção de cada força centrífuga relativa (FCR) foi obtido pela seguinte equação (Pérez & Campos, 2003):

$$N = (FCR / ((1,118 \times 10^{-5}) \times r))^{1/2}$$

Onde:

N: número de rotações por minuto;

FCR : Força Centrífuga Relativa;

r: distância entre o eixo da centrífuga e a placa perfurada do coletor de solução do solo (cm).

Após a coleta da solução do solo, mediu-se o volume coletado, o pH, o N-total por destilação Kjeldahl (Tedesco et al., 1995) e a condutividade elétrica (CE). O ensaio foi constituído de um fatorial (2 + 1) x 4, correspondente a duas doses de N, um tratamento sem aplicação de fertilizante e quatro FCRs. As câmaras de incubação foram distribuídas de forma casualizada em três repetições. Os dados foram submetidos à análise de variância, avaliando-se o volume, pH, N-total e CE, dentro de cada nível de dose de N, por regressão.

Utilizou-se um Latossolo Vermelho-Amarelo de textura franco-arenosa, 19 dag kg<sup>-1</sup> de argila, 4,0 dag kg<sup>-1</sup> de silte, 0,17 dag kg<sup>-1</sup> de capacidade de campo (Ruiz et al., 2003), 1,57 dag kg<sup>-1</sup> de MO, CTC<sub>pH 7</sub> 4,8 cmol<sub>c</sub> dm<sup>-3</sup> e pH<sub>H2O</sub> 4,8. As câmaras de incubação foram compostas por recipientes de extremidade aberta e fundo perfurado, sobre o qual foi colocado

papel de filtragem lenta (papel de filtro quantitativo, JP42,  $\Phi_{\text{poros}} \approx 8 \mu\text{m}$ ) para evitar a contaminação da solução do solo com argila. Os coletores de solução do solo, desenvolvidos segundo o modelo de Gillman (1976) e modificados por Miranda (1993), são detalhados na figura 1. Foi utilizada uma centrífuga Sorvall Heraeus, refrigerada, rotor “swinging bullet”, com caçamba circular de capacidade 400 mL e  $\text{FCR}_{\text{máxima}}$  de 4618 g



Figura 1. Estrutura do coletor de solução do solo. 1- tubo de PVC de 75 mm de diâmetro por 100 mm de altura; 2- anel interno de 25 mm de altura; 3- placa de Tecnil de 5 mm de espessura e com 72 perfurações de 3,0 mm de diâmetro; 4- incubador de 250 mL com detalhe da tampa crivada; 4.1- incubador de 250 mL preenchido com 180 g de solo; 5- detalhes da disposição dos componentes dentro do tubo coletor; 6- detalhes da alocação dos componentes na caçamba da centrífuga; 7- encaixe da caçamba no eixo da centrífuga.

### 3.3. RESULTADOS

A aplicação de N promoveu alteração no volume, pH, N-total e CE da solução do solo em função da FCR (Figura 2). O volume médio coletado no tratamento controle foi de 15,0 mL. Para a dose  $1 \text{ g kg}^{-1}$  de N-ureia o modelo quadrático ajustado indica aumento do volume da SS com a FCR, enquanto na dose  $2 \text{ g kg}^{-1}$  de N-ureia indica redução do volume da SS nas maiores FCRs (Figura 2, Quadro 2). Com a aplicação de  $1$  e  $2 \text{ g kg}^{-1}$  de N-ureia, nas FRCs de 3000 e 2414 g, foram obtidos volumes máximos de SS de 24 e 14 mL, respectivamente.

O pH da solução do solo sem aplicação do N não variou com o aumento da FCR, sendo de 6,2. Com a aplicação de N-ureia, o pH da solução do solo elevou-se até 9,1, sendo crescente com FCR para dose 1 g kg<sup>-1</sup> e constante para 2 g kg<sup>-1</sup> N-ureia (Figura 2).

Houve aumento linear da concentração de N-total na solução do solo com a FCR quando se aplicou 1 g kg<sup>-1</sup> de N-ureia e foi observado comportamento quadrático para a dose 2 g kg<sup>-1</sup> de N-ureia, com redução da concentração de N-total nas menores FCR e menor variação a partir de 2500 g (Figura 2).

Quanto à CE, foram ajustados modelos quadráticos para as doses 1 e 2 g kg<sup>-1</sup> de N-ureia. Independentemente da FCR utilizada, os valores de N-total e CE foram superiores quando aplicada a dose 2 g kg<sup>-1</sup>, nesta dose as menores variações ocorreram entre 2000 e 3000 FCR (Figura 2).

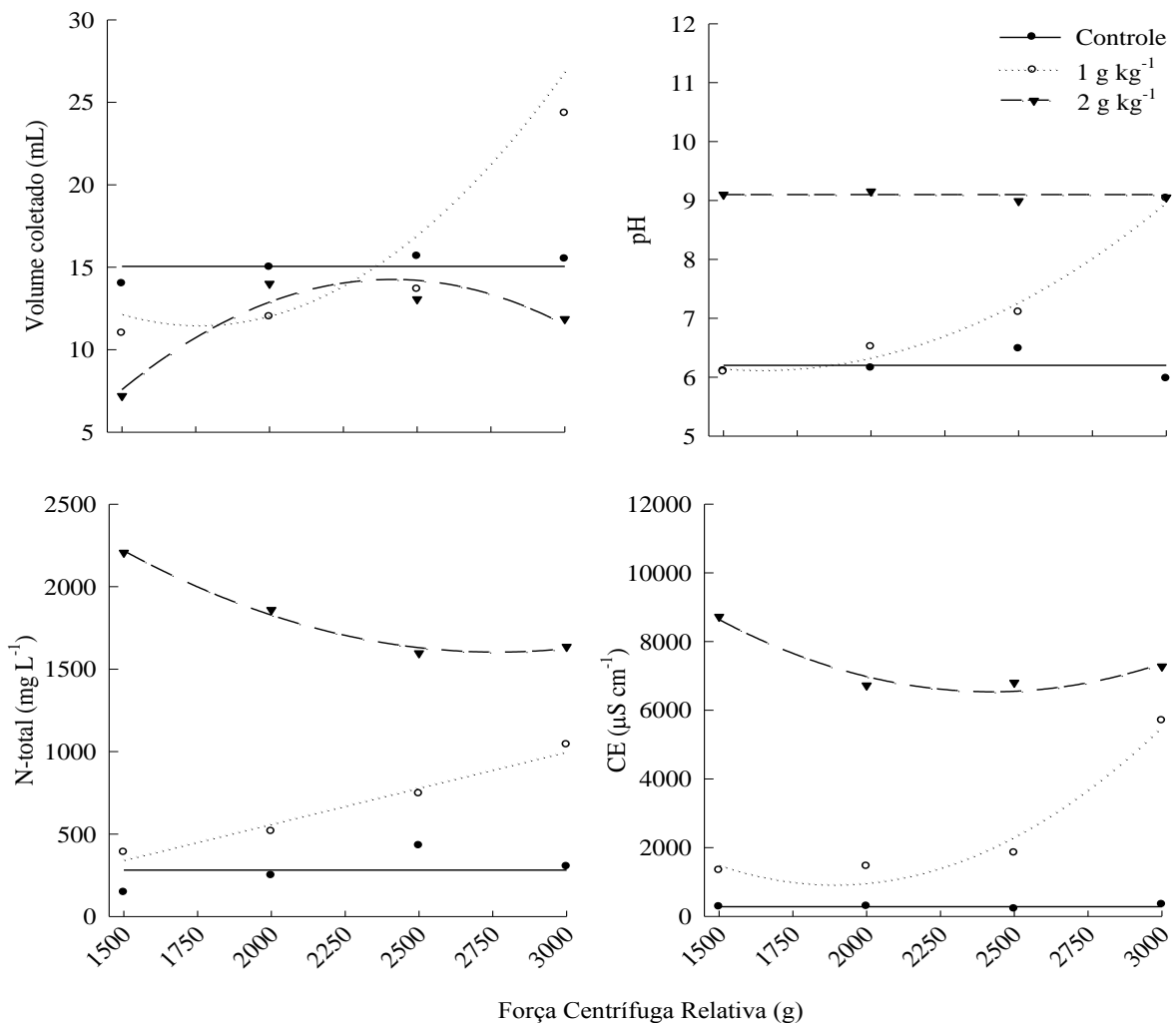


Figura 2. Volume, pH, N-total e condutividade elétrica da solução do solo de amostras de solo, sem e com a adição de N como ureia, extraído de acordo com a força centrífuga relativa.

Quadro 2. Volume, pH, concentração de N-total e condutividade elétrica (CE) da solução do solo coletada em função da dose de N-ureia e da força centrífuga relativa (x) aplicada

Dose de N-ureia (g kg <sup>-1</sup> )	Volume coletado (mL)	R <sup>2</sup>
0	$\hat{y} = \bar{y} = 15,0$	
1	$\hat{y} = 42,5 - 0,03516^* x + 0,00001^{***} x^2$	0,97
2	$\hat{y} = - 32,3 + 0,03862^* x - 0,000008^* x^2$	0,90
pH		
0	$\hat{y} = \bar{y} = 6,20$	
1	$\hat{y} = 10,1 - 0,00049^{**} x + 0,000002^{***} x^2$	0,99
2	$\hat{y} = \bar{y} = 9,10$	
N-total (mg L <sup>-1</sup> )		
0	$\hat{y} = \bar{y} = 281,8$	
1	$\hat{y} = - 311,7 + 0,437665^* x$	0,97
2	$\hat{y} = 4546,5 - 2,131662^{**} x + 0,000386^* x^2$	0,99
CE (μS cm <sup>-1</sup> )		
0	$\hat{y} = \bar{y} = 283,50$	
1	$\hat{y} = 14235,0 - 14,0844^{***} x + 0,003738^{***} x^2$	0,96
2	$\hat{y} = 21023,6 - 11,96137^{***} x - 0,002469^{***} x^2$	0,95

\*\*\*, \*\*, \*: significativo a 0,1, 1 e 5 % de probabilidade respectivamente pelo teste t.

O efeito do aumento do pH na dispersão dos coloides orgânicos do solo foi observado, este efeito foi proporcional à dose de N-ureia aplicada (Figura 3). A adição de ácido à solução do solo até pH próximo de dois, quando escura, promoveu a precipitação parcial do material disperso, sugerindo ser composto basicamente por ácidos húmicos (precipitado) e uma fração de ácidos fúlvicos (sobrenadante).

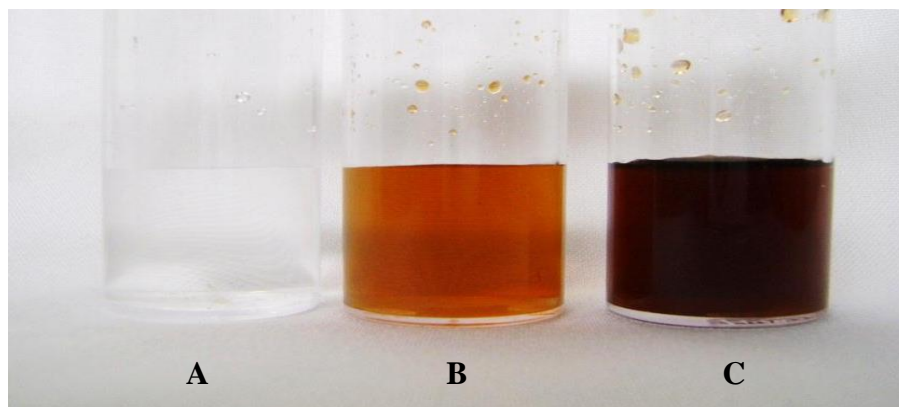


Figura 3. Solução do solo coletada após incubação sem (A) e com aplicação de ureia perolada ( $1 \text{ g kg}^{-1}$  (B) ou  $2 \text{ g kg}^{-1}$  (C)).

### 3.4. DISCUSSÃO

A adição de N-ureia promoveu incrementos nas variáveis pH, N-total e CE da solução do solo. O aumento do pH do solo com a aplicação de ureia é decorrente das reações de hidrólise, as quais, segundo Cantarella (2007) e Longo & Melo (2005), consomem  $\text{H}^+$  para formação de  $\text{NH}_4^+$ . Como consequência, obteve-se aumento no pH do solo proporcional à dose de N aplicada. A elevação do pH, por sua vez, promoveu a solubilização de substâncias húmicas do solo, especialmente ácidos húmicos, razão pela qual a solução do solo coletada apresentara coloração escura quando em pH elevado. A acidificação da solução do solo até pH próximo a dois promoveu a precipitação dos ácidos húmicos dispersos, concordando com relatos de Dick et.al. (2009). O pH do solo que recebeu a dose  $1 \text{ g kg}^{-1}$  foi menos alterado que o do tratamento dose  $2 \text{ g kg}^{-1}$ , conseqüentemente houve menor solubilização de compostos orgânicos do solo para a solução do solo no primeiro caso. A centrifugação promoveu a compactação do solo nas maiores FCR, principalmente na parte inferior do incubador. A aplicação da dose  $1 \text{ g kg}^{-1}$  promoveu menor formação de barreira físico/química na coluna de solo, então a aplicação de maior FCR neste tratamento permitiu o maior arraste de espécies químicas presentes na solução do solo, como  $\text{OH}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{NH}_4^+$  fracamente adsorvidos, comprovado pelos padrões crescentes de pH, N-total e CE da solução do solo. A consequência é o incremento nas variáveis avaliadas com aumento da FCR quando utilizada a dose  $1 \text{ g kg}^{-1}$  N-ureia.

De forma mais intensa, a dispersão dos coloides do solo ocorre com aplicação da dose  $2 \text{ g kg}^{-1}$  de N-ureia. Porém espécies positivamente carregadas ( $\text{N-NH}_4^+$ ) podem ser readsorvidas

quando a solução passa pela barreira mais densa junto ao fundo da estrutura incubadora, justificando a redução do N-total e da CE com o aumento da FCR mesmo após atingido o volume máximo para este tratamento. A dose  $2 \text{ g kg}^{-1}$  de N-ureia apresentou os maiores incrementos nas variáveis pH, N-total e CE da solução do solo. A região das curvas de resposta próximas a 2500 g apresentou menor variação em função da FCR aplicada, sugerindo serem esses valores mais adequados para avaliar fontes de N por meio da coleta da solução do solo pelo método de centrifugação.

### **3.5. CONCLUSÕES**

O volume, o pH e a concentração de N-total da solução do solo são influenciados pela dose de N aplicado e pela força centrífuga relativa utilizada para extração da solução do solo.

O incremento na FCR nem sempre implica aumento na concentração de N recuperado e no volume coletado da solução do solo.

A dose de  $2 \text{ g kg}^{-1}$  de N-ureia e a FCR de 2500 g são apropriadas para avaliar variações da solução do solo com aplicação de ureia.

### 3.6. REFERÊNCIAS

- CANTARELLA, H. Nitrogênio. In: NOVAIS, R. F.; ALVAREZ V., V. H.; BARROS, N. F. de.; FONTES, R. L. F.; CANTARUTTI, R. B. & NEVES, J. C. L. ed. Fertilidade do solo. 1.ed. Viçosa – MG, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2007. p.375-470.
- DICK, P. D.; NOVOTNY, E. H.; DIEKOW, J. & BAYER, C. Química da matéria orgânica do solo. In: MELO, V. F & ALLEONI, L. R. F. ed. Química e Mineralogia do solo, 1.ed., parte 2. Viçosa-MG, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2009. p.1-54
- FERNANDES, F.C.S.; LIBARDI, P.L. & CARVALHO, L.A. Internal drainage and nitrate leaching in a corn-black oat-corn succession with two split nitrogen applications. *Sci. Agric.* 63:483-492, 2006. Disponível em: <<http://www.scielo.br>>. Acesso em janeiro de 2012.
- GILLMAN, G. P. A centrifuge method for obtaining soil solution. Australia, CSIRO, 1976. 6p. (Dv. Soils Rep., 16)
- GOMES, J. B. V. & CURI, N. Fase líquida do solo nos estudos ambientais. 1 ed. Centro de Pesquisa Agropecuária dos Tabuleiros Costeiros, EMBRAPA, 2006, 36p. (Documento 90) Disponível em: <<http://www.cpatc.embrapa.br/publicações>>. Acesso em janeiro de 2012
- LONGO, R. M. & MELO, W. J. Hidrólise da uréia em latossolos: efeito da concentração de uréia, temperatura, pH, armazenamento e tempo de incubação. *Rev. Bras. Ci. Solo*, 29:651-657, 2005.
- LOPES, A. S. & GUILHERME, L. R. G. Uso eficiente de fertilizantes e corretivos agrícolas: aspectos agronômicos. 3.ed. São Paulo-SP, ANDA. 2000, 72p. (Boletim N° 4). Disponível em: <<http://www.anda.org.br>>.
- MIRANDA, J. Caracterização da solução do solo e das propriedades físicas e químicas de um Latossolo Vermelho-Amarelo sob diferentes coberturas vegetais. Viçosa-MG. Universidade Federal de Viçosa, 1993. 65 p. (Tese de Mestrado)
- OLIVEIRA, F. C.; MATTIAZZO, M. E.; MARCIANO, C. R. & MORAES, S. O. Lixiviação de nitrato em um Latossolo-Amarelo distrófico tratado com lodo de esgoto e cultivado com cana-de-açúcar. *Sci. agric.* 58:171-180, 2001.
- OLIVEIRA, F. A.; MEDEIROS, J. F.; DUARTE, S. N.; JÚNIOR, M. J. S. & CAMPELO, C. M. Calibração de extratores providos de cápsula porosa para monitoramento da salinidade e da concentração de íons. *Eng. Agríc.* 31:520-528, 2011. Disponível em: <<http://www.scielo.br/scielo>>.
- PÉREZ, D. V. Avaliação de parâmetros críticos para especiação de Al, Fe e Mn em solução de solos sob diferentes sistemas de uso e manejo. Rio de Janeiro: Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2002. 193p. (Tese de Doutorado)

PÉREZ, D. V. & CAMPOS, R. C. Solução do solo. Importância da extração por centrifugação. 1.ed. Rio de Janeiro-RJ, EMBRAPA, 2003, 36p. (Documento 48) Disponível em: <<http://www.cnps.embrapa.br/publicacoes>>.

RUIZ, H. A.; FERREIRA, G. B. & PEREIRA, J. B. M. Estimativa da capacidade de campo de Latossolos e Neossolos Quartzarênicos pela determinação do equivalente de umidade. Rev. Bras. Ci. Solo, 27:389-393, 2003.

TEDESCO, M. J.; GIANELLO, C.; BISSANI, C. A.; BOHNEN, H. & VOLKWEISS, S. J. Análises de solo, plantas e outros materiais. Porto Alegre, Departamento de Solos, UFRGS, 1995. 174p.

## 4. CAPÍTULO 2

### LIBERAÇÃO DE NITROGÊNIO DA UREIA COM DIFERENTES REVESTIMENTOS

#### RESUMO

A ureia é o fertilizante nitrogenado mais utilizado na agricultura. Apesar da alta concentração de N (44 a 46 %) e do baixo custo por unidade do nutriente, a ureia pode apresentar baixa eficiência agrônômica devido às perdas por volatilização de amônia. No solo, a ureia sofre hidrólise a  $\text{NH}_4^+$ , que pode ser oxidado a  $\text{NO}_3^-$ . Essas duas formas podem ser adsorvidas aos colóides do solo ou absorvidas e imobilizadas pelas plantas e microrganismos. O processo de adsorção, no entanto, é preferencial para o  $\text{NH}_4^+$  e o  $\text{NO}_3^-$  é muito suscetível as perdas por lixiviação. O  $\text{NH}_4^+$  pode ainda ser convertido em  $\text{NH}_3$ , intensificando as perdas por volatilização. Com o surgimento no mercado brasileiro de fertilizantes nitrogenados de liberação lenta e, ou, controlada e de fertilizantes estabilizados, de liberação de N diferenciada em relação às fontes tradicionais, estudos tornam-se necessários para avaliar a dinâmica do N no solo e a disponibilidade para as plantas. Testes de dissolução em água ou soluções ácidas têm sido usados para avaliar fontes de liberação lenta ou controlada. No entanto, as condições de avaliação podem diferir muito daquelas encontradas em campo e não refletir nos padrões de liberação desses fertilizantes nas condições dos cultivos agrícolas. Neste trabalho objetivou-se avaliar a liberação de N de fertilizantes nitrogenados revestidos, em amostras de solo. Para avaliar a liberação de N de ureia revestida e a dinâmica de N em amostras de solo acondicionadas em recipientes adaptados para coleta de solução do solo, foi realizado ensaio em casa de vegetação. Foram aplicados de forma incorporada  $2 \text{ g kg}^{-1}$  de N-ureia. Foram avaliados sete fertilizantes, dos quais um era revestido apenas com polímero (UP1); quatro eram revestidos internamente com enxofre elementar e externamente com diferentes polímeros (USP2, USP3, USP4 e USP5); um com inibidor de urease (UNBPT); uma ureia perolada comum (U); e um tratamento controle, sem aplicação de N. O sistema de coleta foi dividido em três compartimentos: solução do solo extraída por centrifugação (SS), solo pós-centrifugação e compartimento aéreo, onde foram monitoradas as perdas gasosas de  $\text{N-NH}_{3(g)}$ . Foram realizadas nove coletas, variando de 1 a 1296 h após incubação com os fertilizantes. Para a coleta da solução do solo, utilizou-se o método de centrifugação e FCR igual a 2500 g.

Avaliou-se as quantidades relativas recuperadas (%) das diferentes formas de N (N-ureia, N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) e o N-total (destilação Kjeldahl) na SS e no solo, além do pH da SS (correspondente ao pH do solo). O somatório (N-total da SS + N-total solo + N-NH<sub>3(g)</sub>) foi assumido como N liberado. Os fertilizantes foram classificados em três grupos de padrões de liberação distintos: G1 (U, UP1 e UNBPT, com média de 94 % do N liberado até 64 h), G2 (USP2 e USP3, com média de 54 % do N liberado até 383 h) e G3 (USP4 e USP5, com média de 33 % do N liberado até 779 h). A dinâmica de N alterou-se com a aplicação dos fertilizantes, destacando-se as maiores transformações de N-ureia em N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> e posteriormente em N-NH<sub>3(g)</sub> para fertilizantes do G1, seguido de G2 e G3. As perdas máximas por volatilização foram em média, da ordem de 24 % (G1, com 739 h), 15 % (G2, com 1174 h) e 3 % (G3, com 1296 h). O UNBPT não foi eficiente na redução das perdas de N-NH<sub>3(g)</sub>, mas retardou em dois dias o pico de volatilização em relação a ureia perolada. O UP1 apresentou liberação de N e perdas de N-NH<sub>3(g)</sub> semelhantes as da ureia perolada. O método mostrou-se eficiente para distinguir fertilizantes nitrogenados quanto à liberação de N e dinâmica de N no solo.

## RELEASE OF NITROGEN FROM UREA WITH DIFFERENT COATINGS

### ABSTRACT

Urea is the most widely used nitrogen fertilizer in agriculture. Despite the high concentration of N (44 - 46%) and low cost per unit of nutrient, urea can have low agronomic efficiency at the expense of high losses of N. In the soil urea is hydrolyzed to  $\text{NH}_4^+$  and then it can be oxidized to  $\text{NO}_3^-$ . These two forms can be adsorbed on soil colloids and immobilized or absorbed by plants and soil microorganisms. The adsorption process is preferred for  $\text{NH}_4^+$  and  $\text{NO}_3^-$  is very susceptible to leaching losses. The  $\text{NH}_4^+$  can still be converted to  $\text{NH}_3$  and lost by volatilization. The Brazilian fertilizer market slow or controlled release and stabilized fertilizers is still young but is growing, however, little is known about the rates of nutrient release of products or stability of these fertilizers in the soil. Dissolution tests in water or acidic solutions can differ greatly from conditions encountered in the field. Therefore, may not reflect the patterns of release of these fertilizers in the conditions of agricultural crops. The objective of this study was to evaluate, in soil samples, the N release nitrogen fertilizer coated. In soil sandy loam texture were applied  $2 \text{ g kg}^{-1}$  of N-urea. Seven fertilizers were used, these were four fertilizers with elemental sulfur coated internally and externally with various polymers (USP2, USP3, USP4 and USP5), one coated with polymer only (UP1), one inhibitor of urease (UNBPT), one urea pearly (U), and one control without application of N. The collection system was divided into three compartments: soil solution extracted by centrifugation (SS), soil after centrifugation and overhead compartment which were monitored gaseous losses of  $\text{N-NH}_{3(\text{g})}$ . Samples were collected from one to 1296 h of incubation and used FCR equal to 2500 g. We evaluated the relative amounts recovered (%) of different forms of nitrogen (urea-N,  $\text{NH}_4^+$ -N,  $\text{NO}_3^-$ -N) and total N (Kjeldahl distillation) of the SS and the ground, and the pH of the SS. The sum (total SS-N + total soil-N +  $\text{NH}_{3(\text{g})}$ -N) was assumed to be N released. The fertilizers were classified into three groups of different patterns of release: G1 (U, UP1, UNBPT, averaging 94 % of the N released until 64 h), G2 (USP2 and USP3, averaging 54 % of the N released until 383 h) and G3 (USP4 and USP5, averaging 33 % of the N released until 779 h). The patterns of N dynamics were different among the groups of fertilizers used, major changes occurred in N-urea to  $\text{N-NH}_4^+$  and then  $\text{N-NH}_{3(\text{g})}$  for fertilizer G1 followed by G2 and G3. The maximum losses by volatilization

were on average 24 % (G1, 739 h) 15 % (G2, 1174 h) and 3 % (G3, 1296 h). The UNBPT not efficient in reducing losses of N-NH<sub>3(g)</sub>, but the volatilization peak was delayed in two days compared to pearly urea. The coating UP1 was not effective in reducing the release of N and N-NH<sub>3(g)</sub> loss. The collection and analysis of soil solution allowed the separation of fertilizers in relation to their ability to N release.

#### 4.1. INTRODUÇÃO

A ureia é o fertilizante nitrogenado mais utilizado na agricultura. Possui as vantagens de ter maior concentração de N (cerca de 45 %), menor preço por unidade do nutriente e baixa corrosividade. Por outro lado, pode apresentar baixa eficiência agrônômica em condições que favorecem as perdas de N. De modo simplificado, a dinâmica do N-ureia aplicado na forma de fertilizante envolve sua dissolução do grânulo de fertilizante e difusão para o meio circundante (I), reações químicas de hidrólise (II), reações bioquímicas de nitrificação (III), perdas principalmente por lixiviação (IV) e volatilização (V), adsorção no solo (VI), absorção e assimilação por plantas e microrganismos (VII), como ilustrado na figura 1:

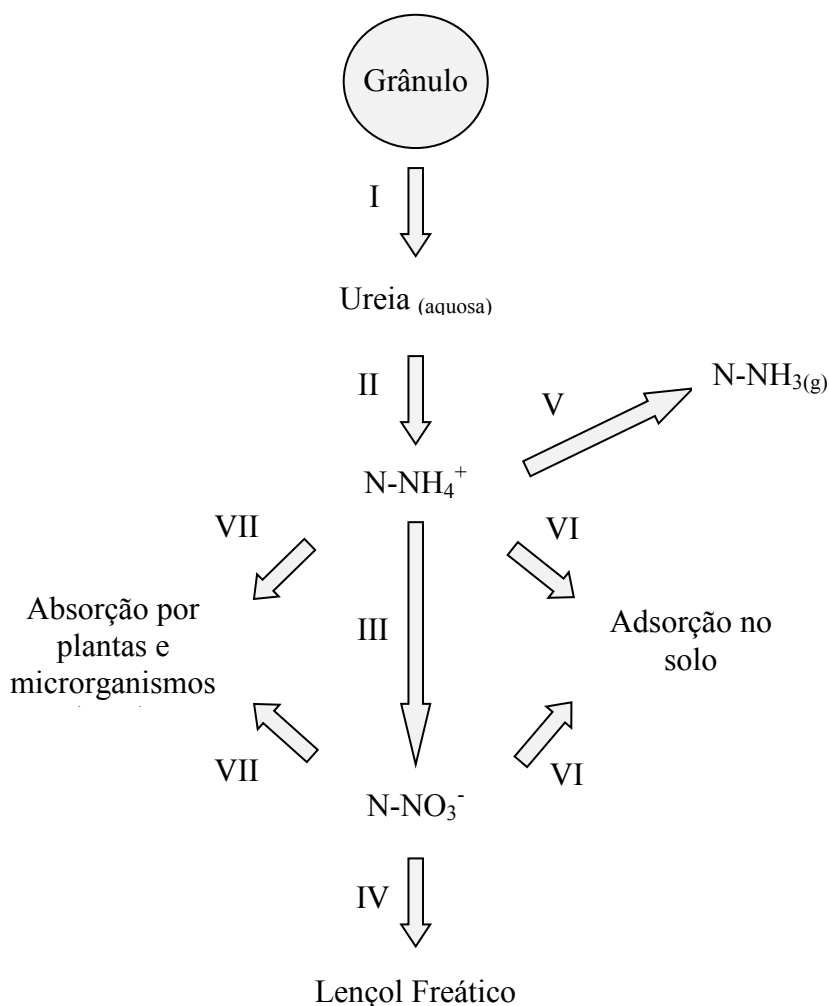


Figura 1. Fluxograma resumido da dinâmica do N fertilizante no solo. Transformações ilustradas não necessariamente ocorrem em apenas um sentido. Dissolução (I), hidrólise (II), nitrificação (III), lixiviação (IV), volatilização (V), adsorção aos colóides do solo (VI) e absorção e assimilação por plantas e microrganismos (VII).

A dissolução do grânulo de fertilizante e sua difusão para o meio externo promovem maior contato com o solo e seus constituintes. No solo, a ureia rapidamente sofre hidrólise pela ação da enzima uréase, produzindo amônio ( $\text{NH}_4^+$ ), o qual poderá sofrer oxidação e ser convertido em nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ). Essas duas formas podem ser adsorvidas ao solo, porém devido ao caráter mais eletronegativo das camadas superficiais dos solos, a adsorção do cátion é predominante e o ânion facilmente lixiviado para camadas inacessíveis ao sistema radicular das plantas cultivadas (Cantarella, 2007). Dessa forma, o parcelamento da adubação nitrogenada é recomendado, pois a elevada demanda de N pelas culturas é atendida usando fontes de alta solubilidade e de rápida liberação do nutriente dos grânulos, passíveis de importantes perdas por volatilização e lixiviação.

Com intuito de reduzir as perdas de N, nos últimos anos têm surgido no mercado produtos diferenciados, caracterizados pelos fertilizantes revestidos de liberação lenta, controlada e por fertilizantes estabilizados (Trenkel, 2010). Fertilizantes de liberação lenta são aqueles nos quais existe algum mecanismo que retarda sua liberação para meio externo, sua taxa de liberação do nutriente é mais lenta em relação à de um fertilizante padrão. O padrão e a duração da dissolução dos fertilizantes de liberação lenta ainda não são bem conhecidos e manipuláveis no processo de fabricação. Fertilizantes de liberação controlada são aqueles em que os fatores dominantes, como taxa, padrão e duração da liberação, são bem conhecidos, havendo domínio sobre os processos de produção que permitem maior controle da liberação (Shaviv, 2005). Fertilizante estabilizado é aquele ao qual foi adicionado uma substância que estende o componente de tempo do fertilizante na forma química em que foi aplicado, seja ela ureia,  $\text{NH}_4^+$  ou  $\text{NO}_3^-$ .

De modo geral, os fertilizantes de liberação lenta e controlada utilizam de mecanismos de proteção física que atuam diretamente no processo I do esquema supracitado. Os fertilizantes estabilizados, por outro lado, fazem o uso de mecanismos químicos de proteção. Apesar de o nutriente ser liberado, as transformações químicas às quais estaria sujeito não ocorrem devido à ação direta ou indireta de agentes químicos adicionados ao fertilizante. Dependendo do produto utilizado junto ao fertilizante, podem ser inibidas as etapas II (inibidores de urease), III (inibidores de nitrificação) e V (produtos acidificantes) indicadas na figura 1.

Nos grupos dos produtos de liberação lenta e controlada, os que contêm enxofre elementar apresentam o menor preço por unidade de N, quando comparados a outros produtos

do mesmo grupo (Trenkel, 2010; Shaviv, 2005). Quando comparados à N-ureia convencional, esses custos, no entanto, chegam a ser cerca de três vezes mais altos (Cantarella, 2007). O S, além de ser um macronutriente, possui a vantagem de gerar acidez ao ser oxidado no solo a sulfato (Horowitz & Meurer, 2007). Trabalhos realizados com S sublimado, conduzidos por Volk (1959) e Nommik (1973), citados por Cantarella, (2007), falharam na redução da volatilização de  $\text{NH}_3$ . Tal fato, entretanto, pode ser atribuído à pequena espessura do revestimento, que pode apresentar rachaduras e trincas. Empresas têm contornado esses problemas com aplicação de uma segunda camada, constituída de material com características hidrofóbicas, como cera ou outros materiais constituídos de polímeros sintéticos (Hays, 1987). A aplicação de um segundo revestimento, por sua vez, eleva os custos do fertilizante.

O uso de fertilizantes amoniacais de reação ácida, como os sulfatos e nitrato de amônio, causam pouca ou nenhuma perda de  $\text{NH}_{3(g)}$  (Lara Cabezas et al., 1997; Costa et al., 2003; Lara Cabezas & Souza, 2008). O fato de ser mantida ou aumentada a atividade de  $\text{H}^+$  na região de aplicação favorece a permanência do N na forma de  $\text{NH}_4^+$ . Por motivo semelhante, o uso de ureia em solução líquida promove maior mobilidade das moléculas para o interior do solo, sendo reduzida alteração do pH da região vizinha, comparativamente à aplicação superficial. Também a menor saturação das superfícies coloidais tende a reduzir as perdas de  $\text{NH}_{3(g)}$  (Tasca et al., 2011). Nesse mesmo sentido, justifica-se a incorporação da ureia por meio da água de irrigação.

A produção de fertilizantes estabilizados com uso de inibidores de urease, a exemplo do NBPT (tiofosfato de N-n-butiltriamida ou N-n-butiltriamida do ácido tiofosfórico), tem se mostrado eficiente, e muitos desses produtos já são comercializados para realização de misturas com fertilizantes (Cantarella, 2007; Trenkel, 2010). Essa eficiência foi comprovada em trabalhos que utilizaram ureia sólida em diferentes temperaturas, 18 e 35° C, e nas doses do fertilizante de 100 e 190 kg ha<sup>-1</sup> de N-ureia, com aplicação superficial e incorporada ao solo (Tasca et al., 2011). Trabalho simulando o sistema de colheita de cana-de-açúcar com e sem despalha a fogo também obteve redução na volatilização de  $\text{NH}_{3(g)}$  com o uso do NBPT. Ainda nesse trabalho foi avaliado o uso de inibidor de urease NBPT conjuntamente ao inibidor de nitrificação dicianodiamida (DCD), comprovando-se que o último reduz a eficiência do primeiro, porém o uso do NBPT não interfere na eficiência do DCD. A maior volatilização de  $\text{NH}_{3(g)}$  com o uso do DCD se deve à redução do processo de nitrificação. Uma vez desfavorecida a transformação do  $\text{NH}_4^+$  em formas oxidadas do N e reduzindo-se o

efeito da nitrificação na redução do pH do solo, fica a forma amoniacal mais sujeita a ser convertida em  $\text{NH}_3(\text{g})$  (Barth, 2009).

A maioria dos trabalhos desenvolvidos com os fertilizantes tradicionais monitoram as perdas de  $\text{N-NH}_3(\text{g})$  derivado da ureia (Lara cabeças & Souza, 2008; Tasca et al., 2011; Cantarella et al., 2008; Costa et al., 2003). Para avaliar as perdas de  $\text{N-NO}_3^-$ , por outro lado, alguns trabalhos são embasados na coleta de solução do solo e no monitoramento das concentrações de N, bem como de sua mobilidade no perfil de solo (Azam et al., 2001; Zaman et al. 2007; Kaiser et al., 2010). A avaliação das perdas gasosas e das concentrações de  $\text{N-NO}_3^-$  não oferece informações diretas a respeito das taxas de liberação, ou mesmo informações a respeito da dinâmica do N no solo, já que ele pode ser liberado e preservado no solo em formas diferentes do  $\text{NO}_3^-$  ou mesmo  $\text{N-NH}_3$ . Por sua vez, a avaliação da solução do solo pode trazer informações relevantes da dinâmica do N, visto que é na fase aquosa que ocorrem a maioria das reações químicas do solo (Pérez & Campos, 2003).

O aumento do uso de fertilizantes nitrogenados protegidos tem levado à busca por métodos de avaliação da liberação dos nutrientes. Em países que são grandes produtores e consumidores desses produtos, como Canadá, EUA, Japão, China, Israel e alguns países da Europa, as avaliações são feitas monitorando-se sua dissolução em água ou soluções ácidas, em definidas temperaturas (Trenkel, 2010; Shaviv, 2005; Dai et al., 2008). Métodos de avaliação baseados nas taxas de liberação em água, apesar de oferecerem informações relativas das taxas de liberação, podem diferir muito daquelas condições encontradas nos cultivos agrícolas. Após a aplicação do fertilizante nitrogenado no solo, as taxas de liberação e dinâmica do N podem ser influenciadas por fatores não inerentes ao fertilizante, como umidade e variação de temperatura, pH, atividade microbiana e enzimática, matéria orgânica e CTC do solo (Shaviv, 2000). Neste trabalho, objetivou-se avaliar a liberação de N de fertilizantes nitrogenados revestidos, em amostras de solo.

## 4.2. MATERIAL E MÉTODOS

Amostras de 180 g de solo foram acomodadas em recipientes de polipropileno adaptados para coleta de solução do solo por centrifugação e pré-incubadas durante sete dias para estimular a atividade microbiana. Após a pré-incubação foi aplicada, de forma localizada, dose correspondente a  $2 \text{ g kg}^{-1}$  de N-ureia das fontes apresentadas no quadro 1. Tratamentos

sem a aplicação do fertilizante foram mantidos como controle.

Quadro 1. Fontes de N utilizadas no ensaio

Identificação	Fertilizante	N	S
		(%)	
U	Ureia perolada	45	-
UNBPT	Ureia com inibidor de urease (NBPT)	45	-
UP1	Ureia revestida com polímero 1	36,7	-
USP2	Ureia revestida com S elementar e polímero 2	34	24
USP3	Ureia revestida com S elementar e polímero 3	39	16
USP4	Ureia revestida com S elementar e polímero 4	38	13,3
USP5	Ureia revestida com S elementar e polímero 5	37	11

Utilizou-se um Latossolo Vermelho-Amarelo de textura franco-arenosa, 19 dag kg<sup>-1</sup> de argila, 4,0 dag kg<sup>-1</sup> de silte, 0,17 dag kg<sup>-1</sup> de capacidade de campo (Ruiz et al., 2003), 1,57 dag kg<sup>-1</sup> de MO, CTC<sub>pH 7</sub> 4,8 cmol<sub>c</sub> dm<sup>-3</sup> e pH<sub>H2O</sub> 4,8. As câmaras de incubação foram compostas por recipientes de extremidade aberta e fundo perfurado, sobre o qual foi colocado papel de filtragem lenta (papel de filtro quantitativo, JP42,  $\Phi_{\text{poros}} \approx 8 \mu\text{m}$ ), para evitar a contaminação da solução do solo com argila. Os coletores de solução do solo são detalhados na figura 2. Foi utilizada uma centrífuga Sorvall Heraeus, refrigerada, rotor “swinging bullet”, com caçamba circular de capacidade de 400 mL e FCR<sub>máxima</sub> de 4618 g.

Os tratamentos, num arranjo fatorial (7 + 1) x 9, sendo sete fertilizantes, conforme quadro 1 (U, UNBPT, UP1, USP2, USP3, USP4 e USP5), um controle sem aplicação de N e nove tempos de incubação, que variaram de 1 a 1296 h, foram distribuídos em blocos ao acaso com quatro repetições. O tempo de incubação foi ajustado de acordo com a liberação de N dos fertilizantes, sendo menor para os fertilizantes de rápida liberação.

Após cada período, as câmaras de incubação com solo foram acomodadas em um sistema preparado para extração da solução do solo mediante centrifugação, segundo Gillman (1976), modificado por Miranda (1993).



Figura 2. Estrutura do coletor de solução do solo. 1- tubo de PVC de 75 mm de diâmetro por 100 mm de altura; 2- anel interno, 25 mm de altura; 3- placa de Tecnil de 5 mm de espessura e 72 perfurações de 3,0 mm de diâmetro; 4- incubador de 250 mL com detalhe da tampa crivada; 4.1- incubador de 250 mL preenchido com 180 g de solo; 5- detalhes da disposição dos componentes dentro do tubo coletor; 6- detalhes da alocação dos componentes na caçamba da centrífuga; 7- encaixe da caçamba no eixo da centrífuga.

Para as amostras incubadas de solo até 1530 h também coletou-se a SS e solo. Neste caso, foi adotado um arranjo simples com sete fertilizantes e uma tratamento controle sem aplicação de N, distribuídos em um delineamento em blocos ao acaso e quatro repetições.

Na fração coletada da solução do solo (SS) foi determinado o pH e nela acrescentado 0,05 mL de uma solução com inibidor de urease “phenyl mercuric acetate” (PMA) 500 mg L<sup>-1</sup>. Após receber o inibidor de uréase, o material foi acondicionado em recipientes de polipropileno de 10 mL e armazenado em temperaturas menores que 0 °C. Na SS, foi determinado N-total e N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> segundo Tedesco et al. (1995). Da SS também foi retirada uma alíquota de 0,5 mL a qual foi acondicionada em tubos plásticos, e acrescentado 1,5 mL de HCl 1,0 mol L<sup>-1</sup>, suficiente para reduzir o pH da mistura para valores próximos a dois. Após a acidificação, o material foi submetido à centrifugação por 10 min a 3000 g. Do sobrenadante foi coletada uma alíquota, na qual foi determinada a concentração de N-ureia pelo método colorimétrico (Douglas & Bremner, 1970).

O solo de onde foi extraída a solução do solo foi homogeneizado e armazenado em temperaturas abaixo de 0° C. Pesou-se uma fração de solo, ainda úmido, de aproximadamente 5 g, livre de grânulos de fertilizantes aparentemente intactos. O material pesado foi

acomodado em elenmeyers de 125 mL e acrescentados 50 mL de uma solução com KCl 2 mol L<sup>-1</sup> e PMA 5 mg L<sup>-1</sup>. O material foi submetido a agitação por 1 h em agitador horizontal e posteriormente filtrado em papel de filtragem lenta (papel de filtro quantitativo, JP42,  $\Phi_{\text{poros}} \approx 8 \mu\text{m}$ ). No filtrado, foram determinadas as concentrações de N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> segundo Tedesco et. al. (1995) e também a concentração de N-ureia por colorimetria (Douglas & Bremmer, 1970). A determinação de N-total (Tedesco et al., 1995) no solo foi feita utilizando-se 1,5 g de solo ainda úmido, livre de grânulos. Para obtenção da massa seca de solo utilizada nas determinações supracitadas considerou-se a quantidade adicionada de água na amostra e a extraída pela centrifugação.

A quantidade relativa de N recuperado (N<sub>Rec.</sub>) foi calculado pelas seguintes relações:

$$N_{\text{Recuperado}} = \frac{(\sum N_{\text{Tratamentos fertilizados}}) - (\sum N_{\text{Controle}})}{N_{\text{aplicado}}} \times 100$$

Em que:

N<sub>Recuperado</sub> = Quantidade de N recuperada em relação ao N aplicado (%);

$\sum N$  = N-total<sub>SS</sub> + N-total<sub>SR</sub> + N-NH<sub>3(g)</sub> (mg); e

N-aplicado = 360 mg.

A quantidade relativa de N volatilizado (N<sub>Vol.</sub>) foi calculada pelas seguintes relações:

$$N_{\text{Volatilizado}} = \frac{(N\text{-NH}_{3(g)\text{Tratamentos fertilizados}}) - (N\text{-NH}_{3(g)\text{Controle}})}{N_{\text{aplicado}}} \times 100$$

Em que:

N<sub>Volatilizado</sub> = Quantidade de N volatilizado em relação ao N aplicado (%);

N-NH<sub>3(g)</sub> = N volatilizado na forma de amônia (mg); e

N-aplicado = 360 mg.

A quantidade relativa de N em diferentes formas (N-ureia, N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> e N-NH<sub>3(g)</sub>) foi calculada pelas seguintes relações:

$$N-x = \frac{N-x_{\text{Acumulado}}}{N\text{-aplicado}} \times 100$$

Em que:

$N-x$  = Quantidade relativa de N- ureia,  $N-NH_4^+$  ou  $N-NH_{3(g)}$  (%);

$N-x_{\text{Acumulado}}$  = N-ureia,  $N-NH_4^+$  ou  $N-NH_{3(g)}$  (mg); e

$N\text{-aplicado}$  = 360 mg.

Os dados foram submetidos a testes de normalidade e homogeneidade e realizadas transformações Box-Cox para normalização e estabilização das variâncias (Box & Cox, 1964). Para representar os padrões de liberação ( $N_{\text{Rec}}$ ), e de volatilização ( $N_{\text{Vol}}$ ), foram feitos ajustes de modelos não lineares. Os resultados das formas de  $N-x$  foram plotados nos gráficos como médias e respectivos erros-padrão, representando a dinâmica das formas de N nos diferentes compartimentos do sistema.

Os dados referentes às unidades incubadas até 1530 h foram submetidos à análise de variância, avaliando-se as formas de N no solo e na solução do solo pelo teste de Tukey a 5 % de probabilidade.

### 4.3. RESULTADOS

#### 4.3.1. LIBERAÇÃO E PERDAS DE NITROGÊNIO POR VOLATILIZAÇÃO

As fontes apresentaram características de liberação de N que permitiram distinguir três grupos: grupo 1 (G1), de liberação rápida, representado pelas fontes U, UNBPT e UP1; grupo 2 (G2), de liberação intermediária, representado pelas fontes USP2 e USP3 e; o grupo 3 (G3), de liberação mais lenta, representado pelas fontes USP5 e USP4 (Figura 3)

No G1, a UP1 e a UNBPT apresentam padrões de liberação de N semelhantes aos da ureia perolada. Neste grupo, observou-se que a liberação de N da ureia, UP1 e UNBPT foi de 89, 93 e 100 % nos tempos de 64, 62 e 67 h, respectivamente (Quadros 3 e 3.1). Em média, os fertilizantes do G1 liberaram 94 % do N em 64 h de incubação. Em relação ao polímero usado no UP1, observou-se baixa eficiência na redução da liberação de N dos grânulos e, conseqüentemente, em minimizar as transformações do N no solo. Para este fertilizante, após 34 h de incubação foi possível observar, durante o destorroamento do solo, que muitos

grânulos apresentavam apenas o revestimento externo, com total dissolução do material interno (Figura 4).

Para o grupo G2, as fontes USP2 e USP3 apresentaram padrões de liberação de N diferentes dos padrões da ureia perolada, retardando a liberação do nutriente no solo. A liberação foi de 55 e 52 % do N aplicado como USP2 e USP3, nos tempos de 411 e 354 h, respectivamente (Quadros 3 e 3.1).

Os fertilizantes do G3 foram os mais eficientes na redução da liberação de N. A liberação máxima foi de 35 e 30 % do N aplicado como USP4 e USP5, após 972 e 587 h de incubação, respectivamente.

A separação entre os grupos se deu de forma quantitativa, pois fertilizantes do G2 apresentaram liberação máxima intermediária entre fertilizantes do G1 e G3, em média o N liberado máximo foi 25 % inferior ao do G1 e 39 % superior ao do G3. Dentro do G2, a USP3 apresentou liberação máxima cerca de dois dias antes e 6 % inferior à da USP2.

O grupo G3 apresentou liberação máxima, em média, 65 % inferior à do G1, correspondendo a 32 % do N aplicado. A intensidade variou cerca de 13 % entre os fertilizantes deste grupo, porém a distribuição foi bem diferenciada, pois o N liberado máximo foi atingido aos 24 e 40 dias após a aplicação para USP5 e USP4, respectivamente (Figura 3).

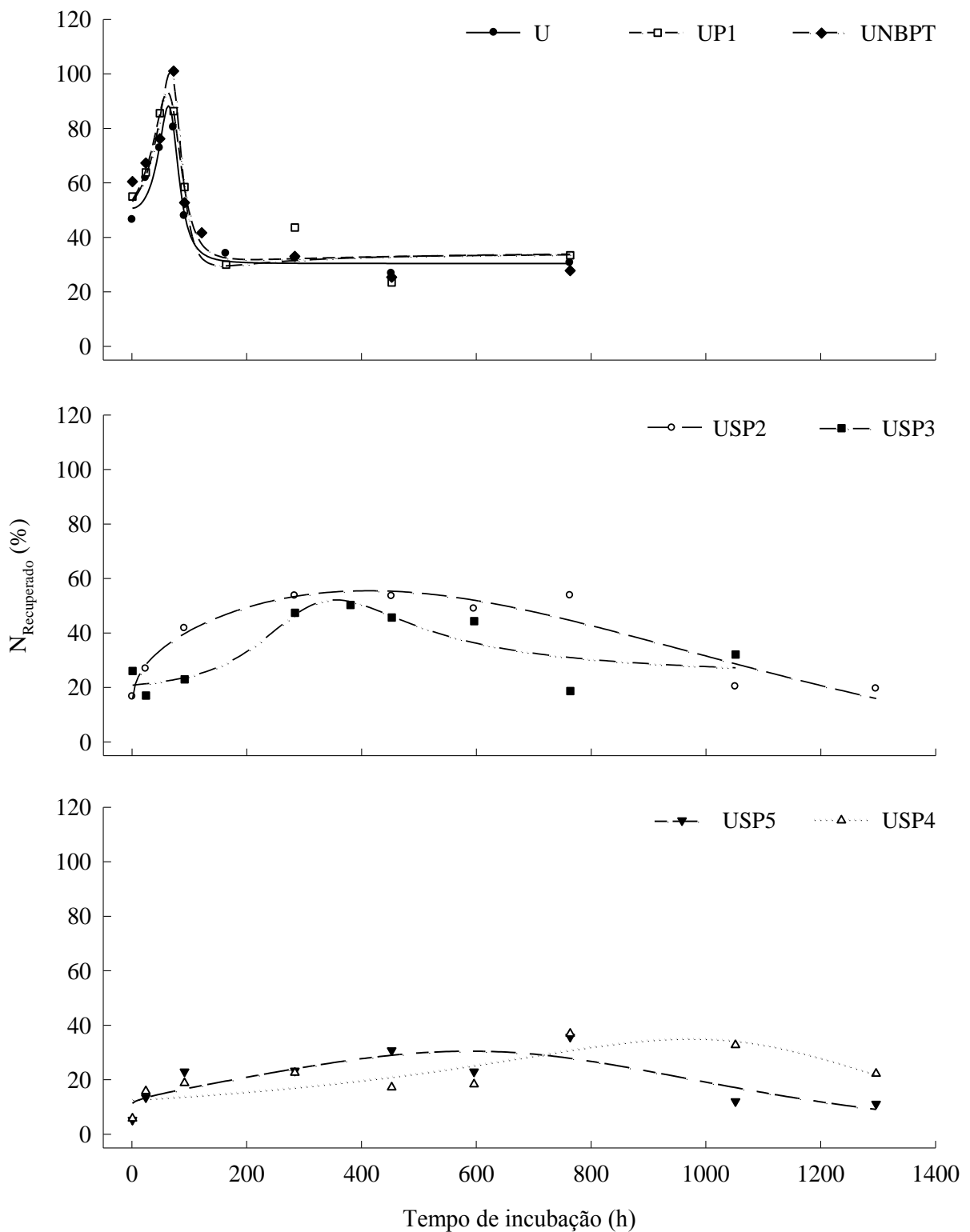


Figura 3. Percentagem de N-recuperado após aplicação de diferentes fertilizantes (U - ureia perolada, UP1- ureia revestida com polímero 1; UNBPT - ureia com inibidor de urease NBPT; USP2 - ureia revestida com S elementar e polímero sintético 2; USP3 - ureia revestida com S elementar e polímero 3; USP4 - ureia revestida com S elementar e polímero 4; USP5 - ureia revestida com S elementar e polímero 5) e incubação por diferentes períodos de tempo.

Quadro 3. Modelos ajustados para a recuperação de N em função do tempo de incubação com os fertilizantes, máxima liberação de N total ( $N_{Rec.max}$ ) e seu respectivo tempo de incubação

Fertilizante	Tempo	Modelo ajustado	$N_{Rec. Máx.}$
	h		%
UNBPT	67	$\hat{y} = (a + cx + ex^2)/(1 + bx + dx^2)$	100
UP1	62	$\hat{y} = (a + cx + ex^2)/(1 + bx + dx^2)$	93
U	64	$\hat{y} = (a + cx^2 + ex^4)/(1 + bx^2 + dx^4)$	89
USP2	411	$\hat{y} = (a + c \ln x)/(1 + b \ln x + d(\ln x)^2)$	55
USP3	354	$\hat{y} = (a + cx^{0.5} + ex)/(1 + bx^{0.5} + dx)$	52
USP4	972	$\hat{y} = (a + cx)/(1 + bx + dx^2)$	35
USP5	587	$\hat{y} = (a + cx^{0.5})/(1 + bx^{0.5} + dx)$	30

UNBPT - ureia com inibidor de urease NBPT; UP - ureia revestida com polímero 1; U - ureia perolada; USP2 - ureia revestida com S elementar e polímero 2; USP3 - ureia revestida com S elementar e polímero 3; USP4 - ureia revestida com S elementar e polímero 4; USP5 - ureia revestida com S elementar e polímero 5. Modelos ajustados são do tipo não linear, em que  $\hat{y}$  é  $N_{Recuperado}$  em (%) e x é o tempo de incubação (h).

Quadro 3.1. Coeficientes de regressão para equações ajustadas de  $N_{Rec.}$  (%), em função do tempo de incubação (h) dos fertilizantes

	UNBPT	UP1	U	USP2	USP3	USP4	USP5
a	10,93	12,66	50,69	52,87	20,77	15,90	53,38
b	$-6,11 \times 10^{-2}$	$-1,5 \times 10^{-3}$	$-3,20 \times 10^{-4}$	$-2,41 \times 10^{-2}$	-0,105	$-2,76 \times 10^{-1}$	$-2,43 \times 10^{-2}$
c	$-2,49 \times 10^{-1}$	$-6,6 \times 10^{-3}$	$-9,84 \times 10^{-3}$	-1,004	-2,113	-2,138	$-9,78 \times 10^{-1}$
d	$1,09 \times 10^{-3}$	$6,8 \times 10^{-7}$	$3,91 \times 10^{-8}$	$1,6 \times 10^{-4}$	$2,9 \times 10^{-3}$	1,969	$1,8 \times 10^{-4}$
e			$1,19 \times 10^{-6}$	$5,69 \times 10^{-3}$	$6,243 \times 10^{-2}$		$6,1 \times 10^{-3}$

UNBPT - ureia com inibidor de urease NBPT; UP1 - ureia revestida com polímero 1; U - ureia perolada; USP2 - ureia revestida com S elementar e polímero 2; USP3 - ureia revestida com S elementar e polímero 3; USP4 - ureia revestida com S elementar e polímero 4; USP5 - ureia revestida com S elementar e polímero 5.



Figura 4. Imagem de grânulo do fertilizante revestido com polímero 1 (UP1) após 23 h de incubação. Após a abertura da “carapaça”, observa-se o interior do grânulo vazio, indicando a rápida dissolução da ureia revestida com esse material.

Na avaliação da volatilização de amônia proveniente da ureia ( $N_{Vol}$ ) os fertilizantes foram classificados semelhantemente a liberação de N (G1, G2 e G3), os resultados são apresentados na figura 5 e nos quadros 4 e 4.1. Os resultados mostram a efetividade dos fertilizantes revestidos com polímeros na redução da volatilização de  $NH_3$ , exceção feita ao fertilizante revestido com polímero 1 (UP1).

Os fertilizantes UP1 e UNBPT, pertencentes a G1, apresentaram curvas de volatilização de amônia semelhantes às da ureia perolada (U). Foram observadas perdas de N ( $N_{Vol}$ ) de até 27 % (com 764 h), 23 % (com 691 h) e 22 % (com 764 h) para UP1, U e UNBPT, respectivamente (Quadro 4). Em média, a perda de N por volatilização neste grupo foi de 24 % do N aplicado até 739 h. O fertilizante com inibidor de urease utilizado (UNBPT) apresentou redução do  $N_{Vol}$  de menos de 3 %, comparado à ureia perolada (U). O tempo para atingir a  $N_{Vol\ Máx}$ , no entanto, foi acrescido de cerca de 10 %, atingindo a volatilização máxima acumulada aproximadamente três dias após a U (691 h). O tempo de armazenagem do produto, três meses, pode ter sido responsável pela baixa eficiência do fertilizante observada neste ensaio.

Os fertilizantes do grupo G2 (USP2 e USP3) apresentaram perdas 54 e 15 % inferiores a ureia comum. Valores do  $N_{Vol\ Máx}$  corresponderam a cerca de 20 e 11 % da quantidade aplicada de N-ureia (Quadro 4). O tempo para ser atingida a máxima volatilização também foi aumentado em 88 e 52 % em relação a U. Para o fertilizante USP2, a ocorrência da máxima volatilização acumulada no maior tempo de amostragem (1296 h) sugere a possibilidade de incremento na volatilização, caso fosse considerada a incubação por maior tempo.

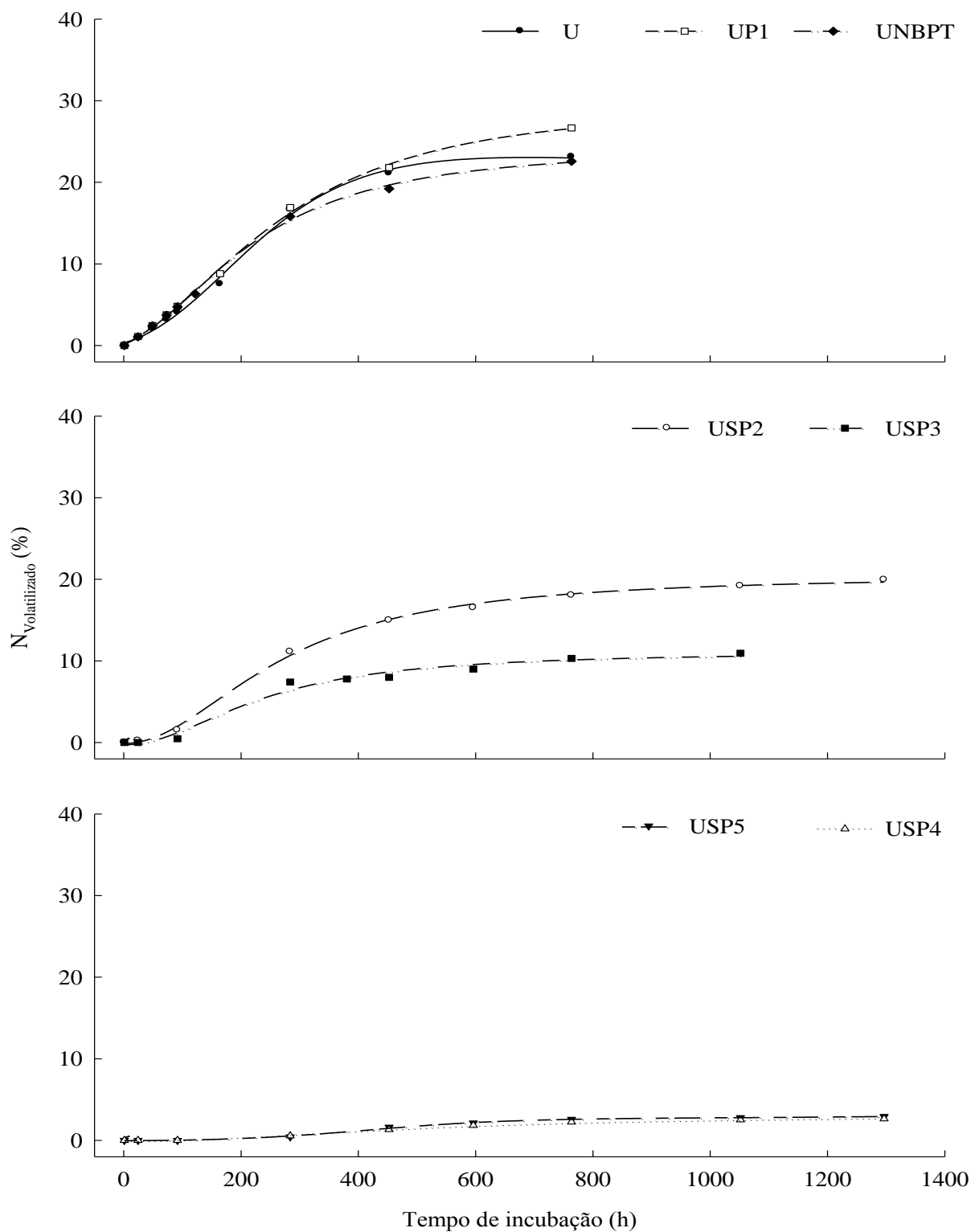


Figura 5. Nitrogênio volatilizado ( $N_{Vol}$ ) após aplicação de diferentes fertilizantes (U - ureia perolada; UP1- ureia revestida com polímero 1; UNBPT - ureia com inibidor de urease NBPT; USP2 - ureia revestida com S elementar e polímero 2; USP3 - ureia revestida com S elementar e polímero 3; USP4 - ureia revestida com S elementar e polímero 4; USP5 - ureia revestida com S elementar e polímero 5) e incubação por diferentes períodos de tempo.

Quadro 4. Modelos ajustados para a volatilização acumulada de N, em função do tempo de incubação com os fertilizantes, máxima volatilização de amônia ( $N_{Vol. Máx.}$ ) e seu respectivo tempo de incubação

Fertilizante	Tempo h	Modelos ajustados	$N_{Vol. Máx.}$ %
UP1	764	$\hat{y} = (a + cx + ex^2)/(1 + bx + dx^2)$	27
U	691	$\hat{y} = (a + cx + ex^2)/(1 + bx + dx^2)$	23
UNBPT	764	$\hat{y} = (a + cx + ex^2)/(1 + bx + dx^2)$	22
USP2	1296	$\hat{y} = (a + cx^2)/(1 + bx^2)$	20
USP3	1052	$\hat{y} = (a + cx^2)/(1 + bx^2)$	11
USP4	1296	$\hat{y} = (a + cx^2)/(1 + bx^2)$	3
USP5	1296	$\hat{y} = (a + cx^2 + ex^4)/(1 + bx^2 + dx^4 + fx^6)$	3

UP1 - ureia revestida com polímero 1; U - ureia perolada; UNBPT - ureia perolada com inibidor de urease NBPT; USP2 - ureia revestida com S elementar e polímero 2; USP3 - ureia revestida com S elementar e polímero 3; USP4 - ureia revestida com S elementar e polímero 4; USP5 - ureia revestida com S elementar e polímero 5. Modelos ajustados são do tipo não linear, em que  $\hat{y}$  é o  $N - N_{Vol}$  em (%) e  $x$  é o tempo de incubação (h).

Quadro 4.1. Coeficientes de regressão para equações ajustadas de  $N_{Vol}$  (%), em função do tempo de incubação (h) dos fertilizantes

	UP1	U	UNBPT	USP2	USP3	USP4	USP5
a	$-5,35 \times 10^{-2}$	$2,910 \times 10^{-1}$	$-2,43 \times 10^{-2}$	$1,191 \times 10^{-1}$	$-2,756 \times 10^{-1}$	$-1,236 \times 10^{-1}$	$1,126 \times 10^{-1}$
b	$3,74 \times 10^{-6}$	$-1,93 \times 10^{-3}$	$-2,40 \times 10^{-7}$	$6,73 \times 10^{-4}$	$1,76 \times 10^{-5}$	$1,36 \times 10^{-5}$	$3,57 \times 10^{-4}$
c	$1,18 \times 10^{-5}$	$2,147 \times 10^{-1}$	$5,73 \times 10^{-6}$	$2,845 \times 10^{-2}$	$1,96 \times 10^{-4}$	$2,79 \times 10^{-4}$	$3,45 \times 10^{-2}$
d		$8,21 \times 10^{-6}$	$9,87 \times 10^{-12}$	$1,47 \times 10^{-5}$			$8,36 \times 10^{-6}$
e		$1,41 \times 10^{-4}$	$2,05 \times 10^{-11}$	$3,51 \times 10^{-4}$			$2,35 \times 10^{-4}$
f			$-1,14 \times 10^{-18}$				

UP1 - ureia revestida com polímero 1; U - ureia perolada; UNBPT - ureia perolada com inibidor de urease NBPT; USP2 - ureia revestida com S elementar e polímero 2; USP3 - ureia revestida com S elementar e polímero 3; USP4 - ureia revestida com S elementar e polímero 4; USP5 - ureia revestida com S elementar e polímero 5.

No grupo G3 foi observada menor perda de N por volatilização, corroborando a menor liberação de N observada (Figura 3). As perdas por volatilização de amônia foram de 3 % do N aplicado, com redução de 88 % em relação a ureia perolada (Quadro 4).

### 4.3.2. DINÂMICA DO NITROGÊNIO NO SOLO

As análises das diferentes formas de N (N-ureia e  $N-NH_4^+$ ) no solo e do pH da solução do solo revelam diferenças em função do tempo e dos fertilizantes nitrogenados (Figuras 6, 7, 8 e 9).

Os fertilizantes do grupo G1 (U, UP1 e UNBPT) apresentaram-se caracterizados pela alta recuperação de N-ureia nas primeiras horas de incubação, com valores entre 73 e 100 % da quantidade aplicada de N (Figuras 6 e 7). A partir da primeira hora de incubação para U e de 23 e 48 h, respectivamente, para UP1 e UNBPT, a fração recuperada de N-ureia reduziu acentuadamente, atingindo valores próximos a zero quando transcorridas 164 h após aplicação. Concomitantemente, houve acréscimo de  $N-NH_4^+$ , atingindo o máximo em 92 h, quando foram recuperados cerca de 62 % do N aplicado. Posteriormente o  $N-NH_4^+$  decresceu até valores recuperados próximos de 23 % com 763 h de incubação (Figuras 6 e 7).

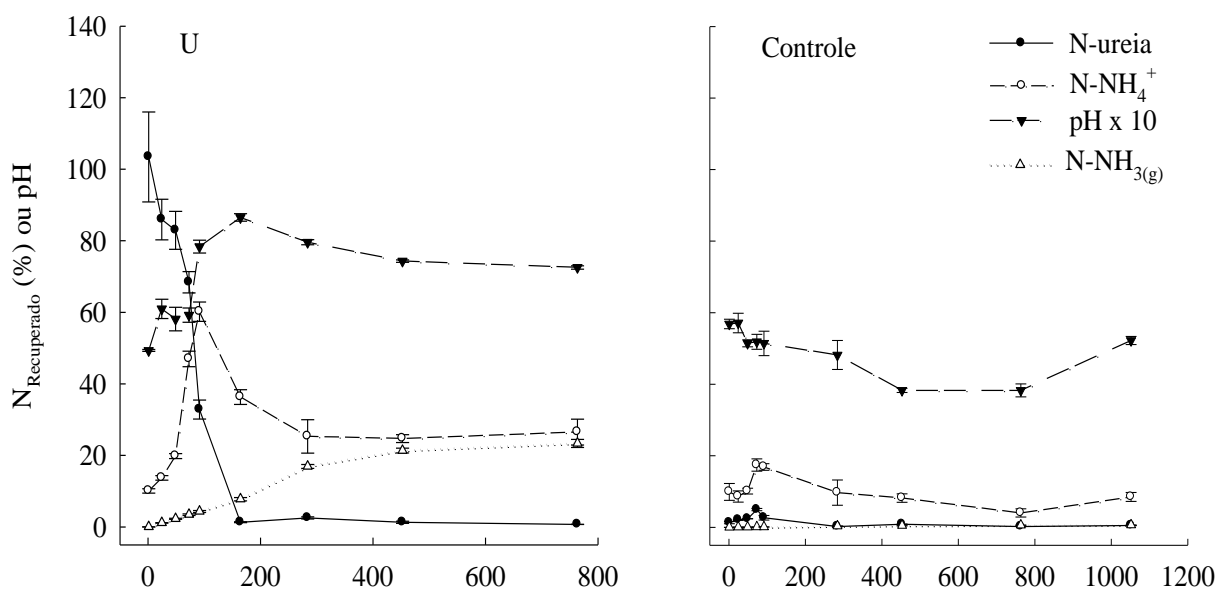


Figura 6. Diferentes formas de N recuperado no solo, pH e  $N-NH_{3(g)}$  volatilizado, considerando o tempo de incubação do solo com ureia perolada (U) e controle sem aplicação de N. Barras verticais finas referem-se ao erro-padrão da média.

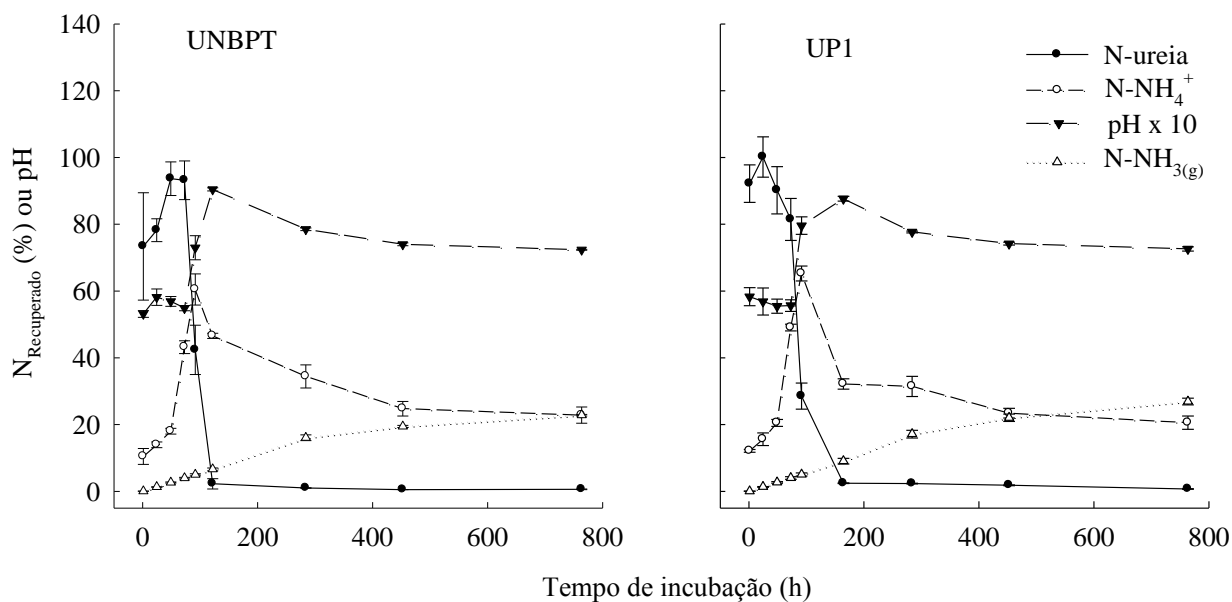


Figura 7. Diferentes formas de N recuperado no solo, pH e N-NH<sub>3(g)</sub> volatilizado, considerando o tempo de incubação do solo com ureia com inibidor de urease NBPT (UNBPT) e ureia revestida com polímero 1(UP1). Barras verticais finas referem-se ao erro-padrão da média.

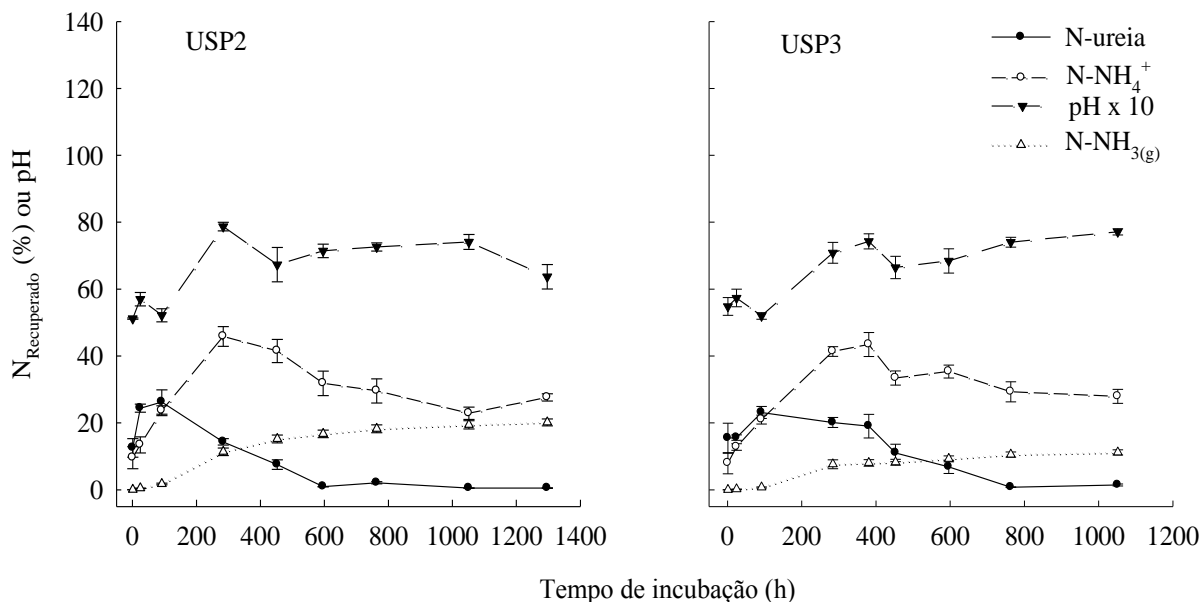


Figura 8. Diferentes formas de N recuperado no solo, pH e N-NH<sub>3(g)</sub> volatilizado, considerando o tempo de incubação do solo com ureia revestida com enxofre elementar e polímero 2 (USP2) e ureia revestida com enxofre elementar e polímero 3(USP3). Barras verticais finas referem-se ao erro-padrão da média.

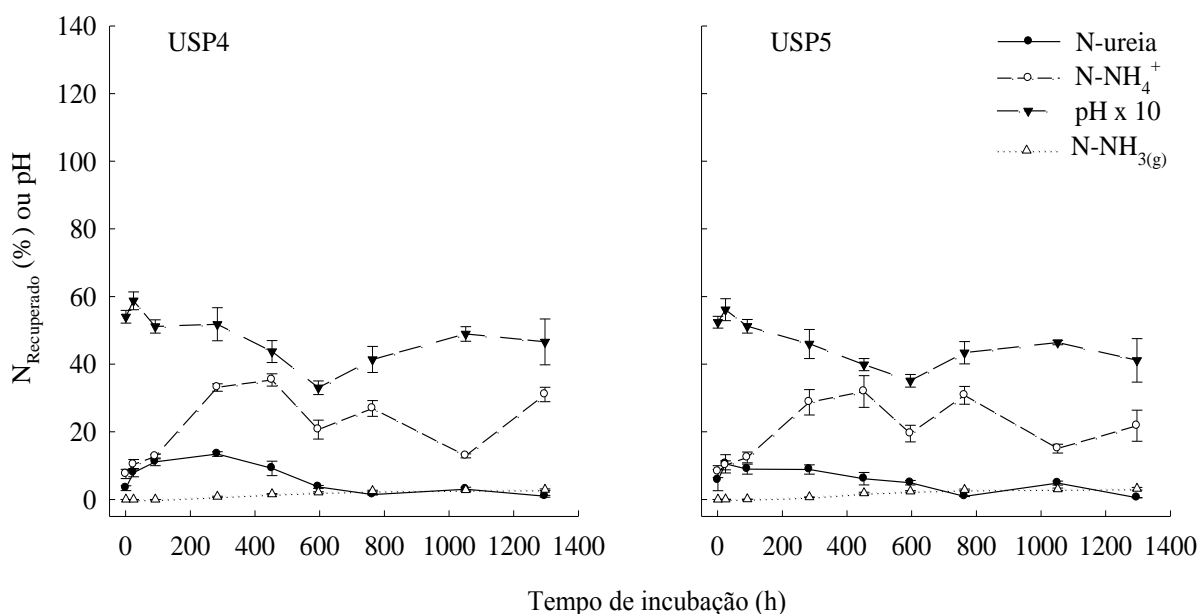


Figura 9. Diferentes formas de N recuperado no solo, pH e N-NH<sub>3(g)</sub> volatilizado considerando o tempo de incubação do solo com ureia revestida com enxofre elementar e polímero 4 (USP4) e ureia revestida com enxofre elementar e polímero 5 (USP5). Barras verticais finas referem-se ao erro-padrão da média

Os fertilizantes do grupo G2 (USP2 e USP3) apresentaram recuperação relativamente mais baixa de N-ureia em relação aos do G1. Os maiores valores observados ocorreram com 92 h de incubação, correspondendo a 26 e 23 % do N aplicado (Figura 8). Esses valores ocorreram em tempo bem anterior aos tempos estimados para máxima liberação desses fertilizantes (411 e 354 h), sugerindo que outras formas, além do N-ureia, contribuem para os picos do N. Regiões de recuperação máxima de N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> para USP2 e USP3 ocorreram com 283 e 380 h após aplicação e com percentagem recuperada de aproximadamente 45 e 43 % do N aplicado, reforçando a ideia de que o amônio participa com grande contribuição no N quantificado, principalmente entre 200 e 600 h de incubação. Os picos de N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> são seguidos por decréscimo dessa fração recuperada, possivelmente em virtude da sua conversão em outras formas de N, entre elas em N-NH<sub>3</sub>, que é perdido por volatilização (Figura 8).

Os fertilizantes do G3 (USP4 e USP5) apresentaram menores valores recuperados de N-ureia, com máximo observado de 11% (24 h) e 13 % (288 h) respectivamente para USP5 e USP4. N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> máximo ocorreu após 452 h de incubação, com intensidades de 32 e 35 %, como indicado na figura 9.

Com a evolução do tempo de incubação e liberação de N dos fertilizantes, desenvolveu-se na superfície do solo uma coloração escura. Os solos mais escuros quando muito secos apresentaram dificuldade de penetração de água, aspecto observado diariamente durante a irrigação. O desenvolvimento da cor ocorreu de forma gradual nas unidades experimentais que receberam fertilizantes do G1 e G2, porém em menor tempo e com maior intensidade para aquelas com fertilizantes de liberação rápida (G1).

As quantidades máximas de  $N-NH_4^+$  (SS + solo) em  $cmol_c$  foram equivalentes a 2,21, 1,59, 1,21 e 0,62 vezes a  $CTC_{pH7}$  do solo anterior a incubação, respectivamente para G1, G2, G3 e o tratamento controle. Depreende-se daí a importância da proteção física do N no grânulo ou dos mecanismos de proteção química do N após sua liberação no solo.

#### **4.3.3. DINÂMICA DO NITROGÊNIO NA SOLUÇÃO DO SOLO**

As características da solução do solo foram influenciadas pelos fertilizantes utilizados. A classificação dos fertilizantes segundo os padrões da dinâmica do  $N_{SS}$  foi feita da mesma forma que para  $N_{liberado}$  e  $N_{Vol}$ . Os padrões de N-ureia na solução do solo foram caracterizados por apresentar maior intensidade até 92 h de incubação para fertilizantes de liberação mais rápida (G1: U, UP1 e UNBPT). Para os fertilizantes de liberação intermediária (G2: USP2 e USP3), observou-se o aumento gradual de N-ureia na SS e para os de liberação mais lenta (G3: USP5 e USP4) a variação de N-ureia na solução do solo foi semelhante à do tratamento controle.

Os padrões que caracterizam a dinâmica do N na solução do solo mostram que os valores máximos recuperados na fase aquosa coletada do solo não ultrapassaram 4 % do N-aplicado (Figuras 10, 11, 12 e 13).

Embora represente pequena fração do N recuperado, a análise da solução do solo foi suficiente para separar os fertilizantes de acordo os padrões de dinâmica do N obtidos e características da solução coletada (Figura 14).

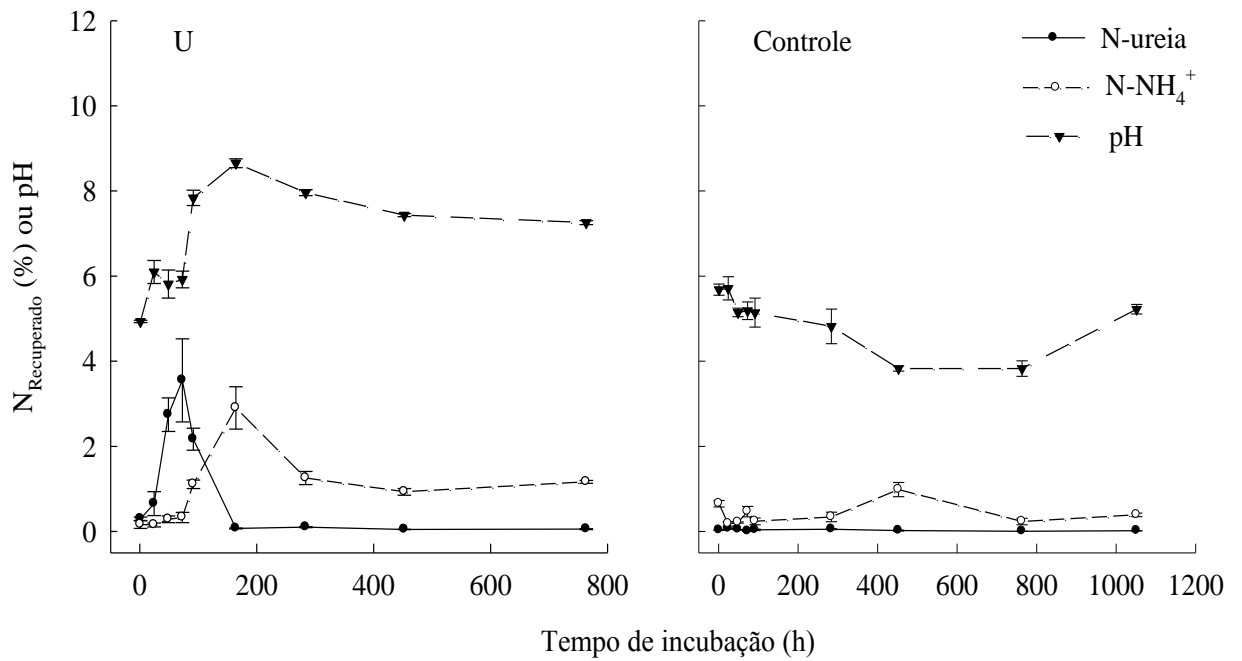


Figura10. Diferentes formas de N recuperado na solução do solo e pH, considerando o tempo de incubação do solo com ureia perolada (U) e um tratamento controle sem aplicação de N. Barras verticais finas referem-se ao erro-padrão da média.

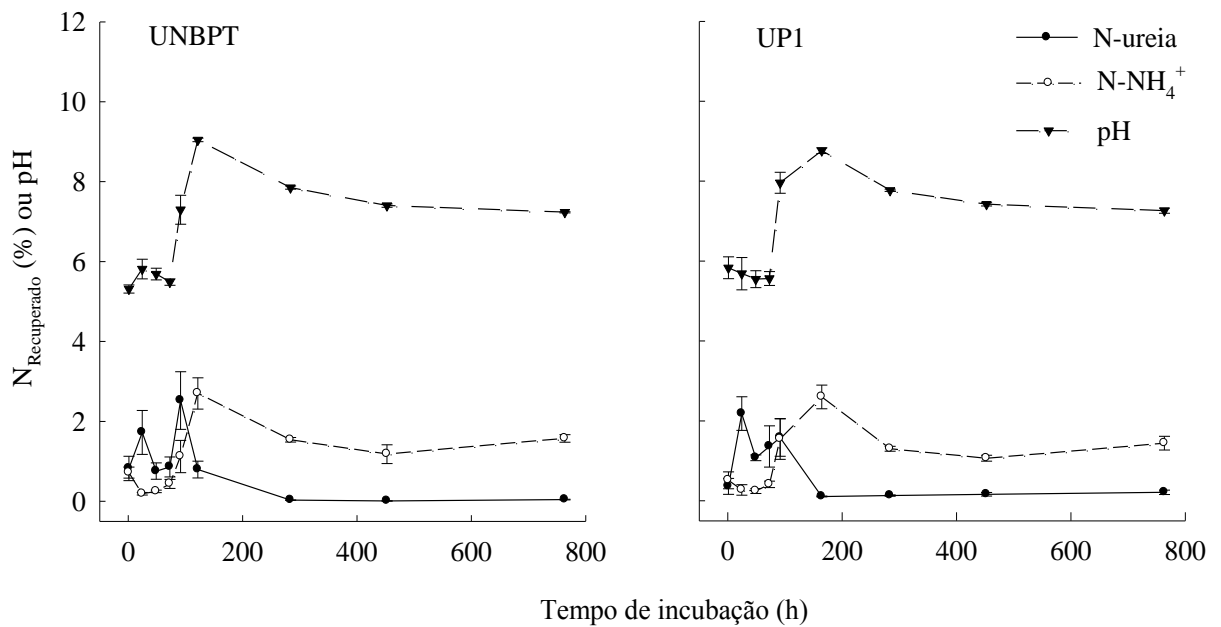


Figura 11. Diferentes formas de N recuperado na solução do solo e pH , considerando o tempo de incubação do solo com ureia com inibidor de urease (UNBPT) e ureia revestida com polímero 1 (UP1). Barras verticais finas referem-se ao erro-padrão da média.

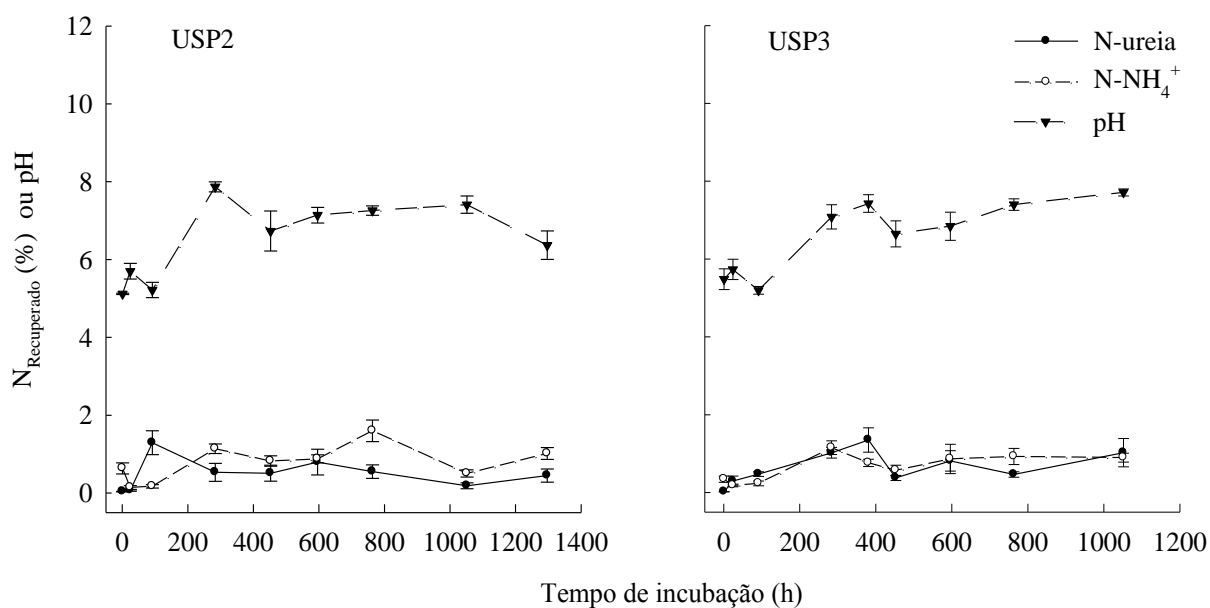


Figura 12. Diferentes formas de N recuperado na solução do solo e pH, considerando o tempo de incubação do solo com ureia revestida com enxofre elementar e polímero 2 (USP2) e ureia revestida com enxofre elementar e polímero 3 (USP3). Barras verticais finas referem-se ao erro-padrão da média.

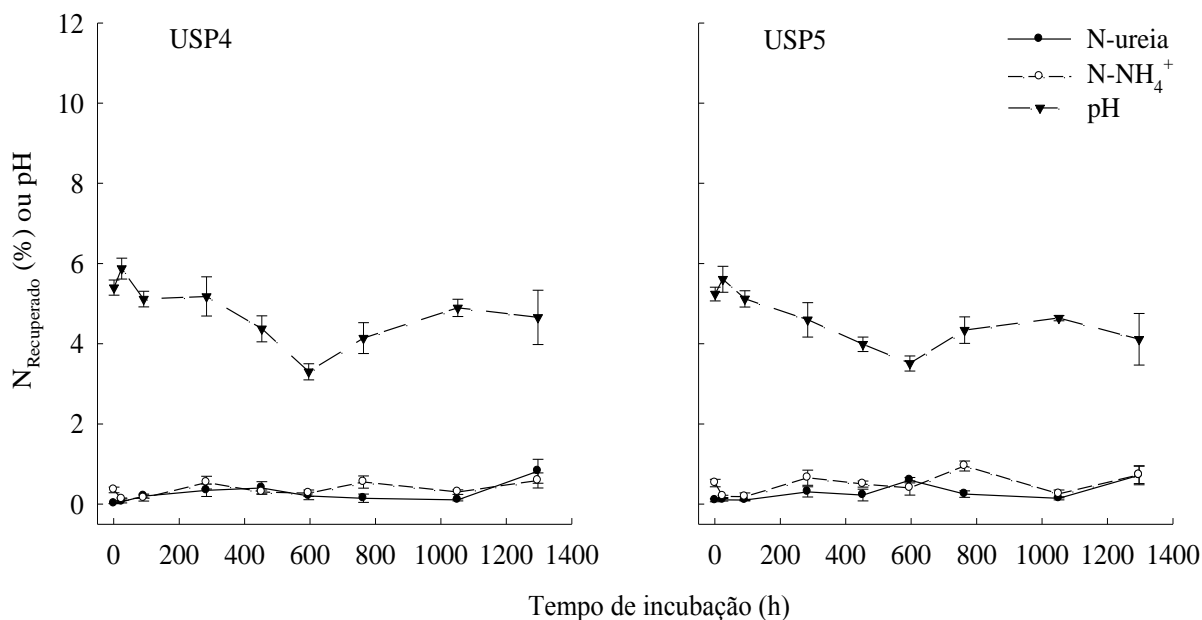


Figura 13. Diferentes formas de N recuperado na solução do solo e pH, considerando o tempo de incubação do solo com ureia revestida com enxofre elementar e polímero 4 (USP4) e ureia revestida com enxofre elementar e polímero 5 (USP5). Barras verticais finas referem-se ao erro-padrão da média.

O pH foi influenciado pelas reações de hidrólise da ureia e certamente pela dinâmica do equilíbrio entre  $\text{NH}_4^+$  e  $\text{NH}_3$  e possivelmente pelas reações de nitrificação. Na fase inicial, as reações de hidrólise elevaram o pH e, posteriormente, ocorreu suave redução e aparente estabilização. Valores de pH acima de 8,0 foram encontrados para os tratamentos que receberam fertilizantes de liberação rápida (G1). Na solução do solo, onde o pH foi mais alto, observou-se características típicas da dispersão de substâncias húmicas do solo (Figura 14).

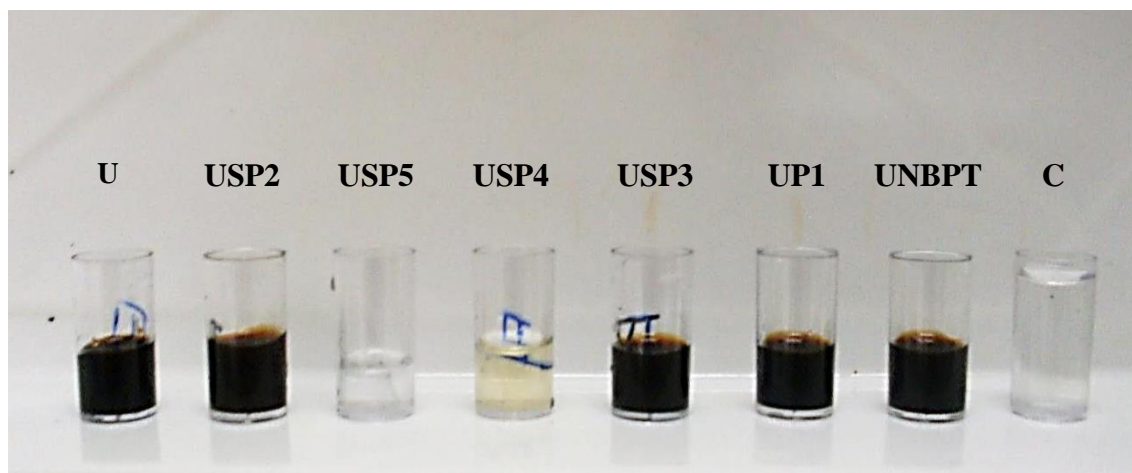


Figura 14. Aspecto da solução do solo após 283 h de incubação. Os tratamentos referem-se à ureia perolada (U), ureia revestida com enxofre elementar e polímero 2 (USP2), ureia revestida com enxofre elementar e polímero 5 (USP5), ureia revestida com enxofre elementar e polímero 4 (USP4), ureia revestida com enxofre elementar e polímero 3 (USP3), ureia revestida com polímero 1 (UP1), ureia com inibidor de urease NBPT (UNBPT) e tratamento sem aplicação de N (C).

#### 4.3.4. CONCENTRAÇÃO DE NITROGÊNIO NO SOLO E NA SOLUÇÃO DO SOLO APÓS 1530 h DE INCUBAÇÃO

Para o solo, a abordagem de apenas um tempo não possibilitou utilizar as mesmas classificações usadas para os padrões de liberação de N com várias avaliações no tempo. Quanto à  $\text{N-NH}_4^+$ , verificaram-se incrementos para todos os fertilizantes em relação ao controle. A superioridade do N-total determinado, em relação às demais formas, confirma a participação de formas de N que não são N-ureia ou  $\text{N-NH}_4^+$  no solo. Fertilizantes USP4 e UNBPT assemelharam-se ao tratamento controle, talvez pelo fato de o primeiro ter liberado muito pouco N e o segundo ter perdido grande parte do N liberado na forma de amônia.

A análise de N-total, N-ureia, N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> e pH da solução do solo também não conduziu a classificação, tal como abordado anteriormente para os padrões de liberação de N. Destaca-se a maior contribuição do fertilizante USP3 para N-total. O fertilizante USP2 com 1530 h de incubação apresentou concentrações estatisticamente iguais às do UP1 para N-ureia e igual a UP1 e UNBPT para N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>. A aplicação da ureia perolada (U) apresentou concentração de N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> na SS estatisticamente igual à dos tratamentos USP5 e USP4. A concentração de N-total na SS foi superior para os fertilizantes de liberação intermediária (USP2 e USP3), seguidos pelos de liberação rápida (U, UP1 e UNBPT) e lenta (USP5 e USP4), com pequena contribuição do tratamento controle. O pH foi destacadamente mais alto naqueles fertilizantes que já haviam liberado grande parte do N-ureia, como U, UP1 e UNBPT, incluindo-se também o USP2, que dentre os intermediários foi o que apresentou maiores perdas de N por volatilização de amônia.

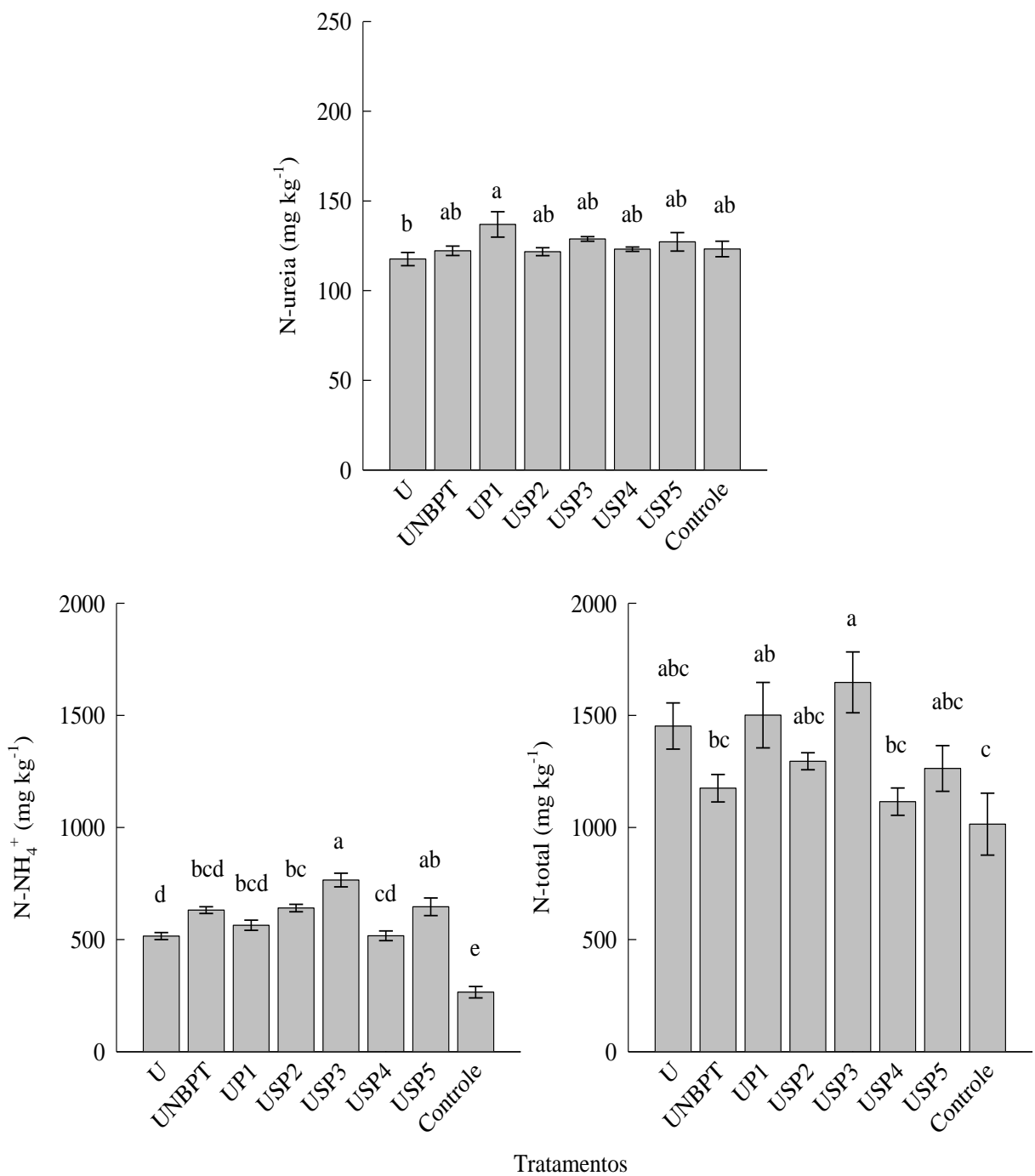


Figura 17. N-ureia, N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> e N-total no solo após a aplicação de fertilizantes (U - ureia perolada, UNBPT - ureia com inibidor de urease NBPT; UP1 - ureia revestida com polímero 1; USP2 - ureia revestida com enxofre elementar e polímero 2; USP3 - ureia revestida com enxofre elementar e polímero 3; USP4 - ureia revestida com enxofre elementar e polímero 4; USP5 - ureia revestida com enxofre elementar e polímero 5; C - tratamento sem aplicação de N) e incubação por 1530 h. Tratamentos seguidos de letras iguais, dentro de cada gráfico, não diferem estatisticamente entre si pelo teste de Tukey a 0,05 de probabilidade. Barras finas verticais referem-se ao erro-padrão da média.

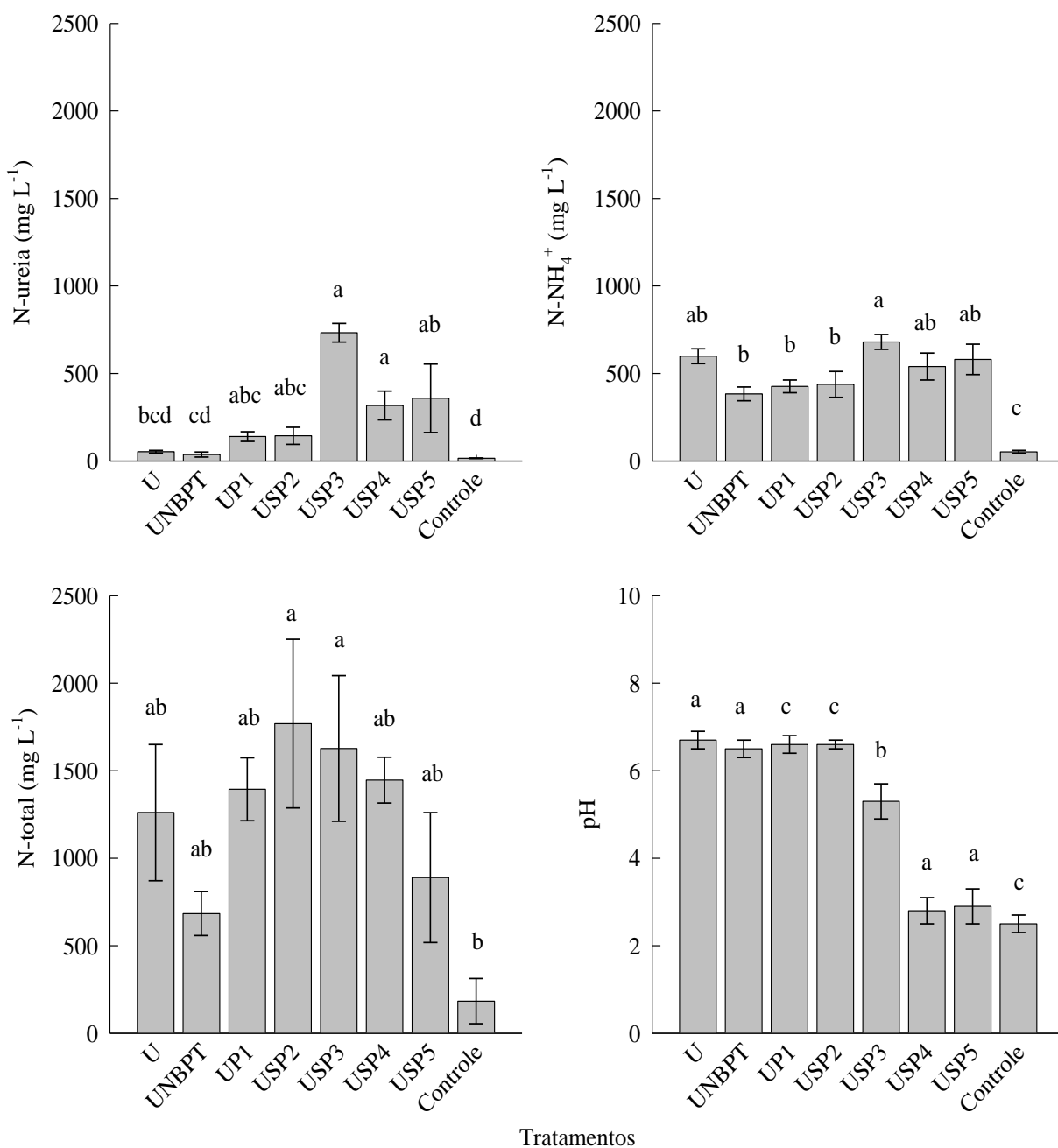


Figura 18. N-ureia, N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> e N-total e pH da solução do solo após a aplicação de fertilizantes (U - ureia perolada; UNBPT - ureia com inibidor de urease NBPT; UP1 - ureia revestida com polímero 1; USP2 - ureia revestida com enxofre elementar e polímero 2; USP3 - ureia revestida com enxofre elementar e polímero 3; USP4 - ureia revestida com enxofre elementar e polímero 4; USP5 - ureia revestida com enxofre elementar e polímero 5; C - tratamento sem aplicação de N) e incubação por 1530 h. Tratamentos seguidos de letras iguais, dentro de cada gráfico, não diferem estatisticamente entre si pelo teste de Tukey a 0,05 de probabilidade. Barras finas verticais referem-se o erro-padrão da média.

#### 4.4. DISCUSSÃO

Admitido o  $N_{\text{Rec. Máx.}}$  (%) como a quantidade máxima liberada, os grupos apresentaram quantidades distintas de N. Os fertilizantes do grupo G1, a princípio, teriam mecanismos de proteção diferenciados (UNBPT: proteção química, UP: proteção física e U: ausência de mecanismo de proteção).

A semelhança da liberação e dinâmica de N dentro do grupo 1 mostra que os mecanismos de proteção, físico (UP1) e químico (UNBPT), não atuaram de forma a retardar a liberação ou as transformações do N aplicado. A intensidade e o tempo para ser atingida a  $N_{\text{Vol Máx}}$  foram pouco incrementados para o UNBPT (cerca de 10 % e três dias). Esses resultados são concordantes com os obtidos por Tasca et al. 2011, em que o uso de inibidor de urease retardou em dois dias a máxima taxa de volatilização. Resultados mais expressivos em relação à redução da volatilização foram obtidos por Cantarella et al. (2008), com reduções de até 78 % na volatilização quando utilizada a ureia tratada com NBPT e por Gioacchini et al. (2002) com redução de cerca de 89 % da volatilização quando incubado por 80 d em solo franco-arenoso. Vale ressaltar que a amostra do produto utilizada no presente trabalho ficou armazenada por tempo além do recomendado pelo fabricante, o que pode ter reduzido a eficiência do inibidor na estabilização da ureia. Soma-se a isso o longo período de incubação e, amostragem em intervalos relativamente grandes, que diminuem a sensibilidade das curvas de resposta, pois normalmente estes inibidores atuam por períodos curtos no solo (Cantarella, 2009).

O fertilizante UP1 foi ineficiente em retardar a liberação de N e mostrou que, embora o revestimento se preserve no solo, a difusão da ureia ocorreu sem nenhuma barreira física. Falhas no revestimento são citadas por Hays (1987) como causa da ineficiência de fertilizantes revestidos com S sublimado em reduzir a liberação de N. Uma vez liberado no solo, e não havendo mecanismos de estabilização, o N fica sujeito às transformações químicas que podem conduzir a perdas de amônia. Por consequência, os padrões da dinâmica do N do fertilizante UP1 foram muito semelhantes aos padrões da ureia perolada, caracterizados pela grande participação de N-ureia na fase inicial de incubação, mas que rapidamente sofreu hidrólise a  $N\text{-NH}_4^+$ , com concomitante aumento do pH e das perdas de  $N\text{-NH}_3(\text{g})$ . Segundo Longo & Melo (2005), a atividade da urease é aumentada em pH próximo à neutralidade e maior disponibilidade de substrato (N-ureia). Também o efeito da hidrólise no consumo de prótons  $\text{H}^+$  potencializa as perdas gasosas de  $N\text{-NH}_3(\text{g})$ . Resultados semelhantes foram

encontrados por Sengik et al. (2001) e Tasca et al. (2011) para pH e perdas de amônia após aplicação de N-ureia.

Os fertilizantes dos grupos G2 e G3 possuíam em comum revestimento interno com S elementar, e externamente, com polímeros de características hidrofóbicas. A presença do polímero externo reduziu a penetração da água no grânulo, o que por sua vez alterou os processos de dissolução e difusão do N-ureia para o meio externo ao grânulo. Conseqüentemente, obteve-se menor liberação de N dos grânulos. Para estes fertilizantes os padrões de pH foram mantidos mais próximos do pH inicial do solo. A manutenção ou o menor incremento do pH da solução do solo nestes grupos foi determinante para menor volatilização de amônia proveniente da ureia. A menor liberação de N dos fertilizantes reduz a intensidade das reações de hidrólise da ureia, promovendo menor variação do pH em torno dos grânulos. Ademais, a oxidação do S dessas fontes poderá reduzir ou manter o pH em torno dos grânulos, reduzindo as perdas por volatilização de amônia. Contudo não foi possível identificar ou quantificar neste trabalho a atuação desses mecanismos.

O aumento do pH da solução do solo promoveu solubilização de substâncias húmicas do solo, especialmente de ácidos húmicos, promovendo o escurecimento da solução do solo e da sua superfície. A evolução da cor escura relacionou-se com a liberação de N dos fertilizantes, sendo mais intensa para os de liberação rápida (G1) e pouco perceptível para os de liberação mais lenta (G3). Métodos de fracionamento de substâncias húmicas estão baseados na capacidade de diferentes frações serem solubilizadas em soluções de pH alcalino (ácidos húmicos) e pH ácido (ácidos fúlvicos) em detrimento da fração húmica insolúvel em qualquer pH (Mendonça & Matos, 2005). No presente trabalho a acidificação da solução do solo promoveu a precipitação de uma fração escura, porém permaneceram ainda em suspensão outra fração de compostos de coloração amarelada, sugerindo serem essas correspondentes às frações ácidos húmicos e fúlvicos, respectivamente. A acidificação e centrifugação reduziu a interferência do material orgânico disperso nas leituras do espectrofotômetro de absorção molecular nas análises de N-ureia na solução do solo.

Os resultados dos tratamentos incubados apenas até 1530 h não apresentaram tendências claras para as concentrações de nitrogênio no solo ou SS. Não foi possível agrupar os fertilizantes tal como feito anteriormente em G1, G2 e G3. A avaliação dos fertilizantes em apenas um tempo de coleta não se mostrou um bom indicativo de sua capacidade de liberação.

#### 4.5. CONCLUSÕES

A análise da solução do solo e do solo permite separar quantitativamente os fertilizantes.

A avaliação da dinâmica do N é necessária para entendimento dos mecanismos de proteção dos fertilizantes e sua efetividade.

O fertilizante revestido com o polímero 1 é ineficiente na redução da liberação de N.

Os fertilizantes apresentam padrões distintos de liberação de nitrogênio dos grânulos, classificados na seguinte ordem decrescente de liberação: U  $\approx$  UNBPT  $\approx$  UP1 > USP2  $\approx$  USP3 > USP4  $\approx$  USP5.

#### 4.6. REFERÊNCIAS

- ALFAIA, S. S. Caracterização e distribuição das formas do nitrogênio orgânico em três solos da Amazônia. *Acta Amaz.* 36:135-140, 2006.
- AZAM, F., G. B.; MÜLLER, C.; & OTTOW J. Release, movement and recovery of 3,4-dimethylpyrazole phosphate (DMPP), ammonium, and nitrate from stabilized nitrogen fertilizer granules in a silty clay soil under laboratory conditions. *Biol. Fertil. Soils*, 34:118-125, 2001.
- BARTH, G. Inibidores de urease e de nitrificação na eficiência de uso de adubos nitrogenados. Piracicaba-SP. Universidade de São Paulo, Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", 2009. 78p. (Tese de Doutorado)
- BOX, G. E. P.; COX, D. R. Analysis of transformations (with discussion). *Journal of the Royal Statistics Society, Brighton*, 26:211-252, 1964.
- CANTARELLA, H. Nitrogênio. In: NOVAIS, R. F.; ALVAREZ V., V. H.; BARROS, N. F. de.; FONTES, R. L. F.; CANTARUTTI, R. B. & NEVES, J. C. L., *Fertilidade do solo*, 1.ed. Viçosa-MG, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2007. p.375-470.
- CANTARELLA, H. Uso de inibidor da urease para aumentar a eficiência da uréia. In: Yamada T.; ABDALLA, S. R. S. I. IPNI, 2007. (Informações agronômicas nº 117)
- CANTARELLA, H.; TRIVELIN, P. C. O.; CONTIN, T. L. M.; DIAS, F. L. F.; ROSSETTO, R.; MARCELINO, R.; COIMBRA, R. B. & QUAGGIO, J. A. Ammonia volatilisation from urease inhibitor-treated urea applied to sugarcane trash blankets. *Sci. Agric.*, 65:397-401, 2008.
- COSTA, M. C. G.; VITTI, G. C. & CANTARELLA, H. Volatilização de N-NH<sub>3</sub> de fontes nitrogenadas em cana-de-açúcar colhida sem despalha a fogo. *Rev. Bras. Ci. Solo*, 27:631-637, 2003.
- DAI, J. J., FAN, X. L.; YU, J. G.; LIU, F. & ZHANG, Q. Study on the rapid method to predict longevity of controlled release fertilizer coated by water soluble resin. *Agric. Sci. China*, 7:1127-1132, 2008.
- DICK, P. D.; NOVOTNY, E. H.; DIEKOW, J. & BAYER, C. Química da matéria orgânica do solo. In: MELO, V. F & ALLEONI, L. R. F. *Química e mineralogia do solo*, 1.ed., Parte 2, Viçosa-MG, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2009. p.1-54
- DIECKOW, J.; MIELNICZUK, J.; KNICKER, H.; BAYER, C.; DICK, D. P & KÖGEL-KNABNER, I. Comparison of carbon and nitrogen determination methods for samples of a Paleudult subjected to no-till cropping systems. *Scientia Agricola*, 64:532-540, 2007.

- DOUGLAS, L. A.; BREMNER, J. M.; 1970. Extration and colorimetric determination of urea in soils. In: Methods of soil analysis. Part 2. Chemical and microbiological properties. 2.ed. Madison, Wisconsin, USA. 1982. p.702-703.
- GIOACCHINI, P.; NASTRI, A.; MARZADORI, C.; GIOVANNINI, C.; ANTISARI, L. V. & GESSA, C. 2002. Influence of urease and nitrification inhibitors on N losses from soils fertilized with urea. *Biol. Fertil. Soils*, 36:129-135, 2002.
- GILLMAN, G. P. A centrifuge method for obtaining soil solution. Australia, CSIRO, 1976. 6p. (Dv. Soils Rep., 16)
- HAYS, J. T. Controlled release nitrogen fertilizers. In: NIELSSON, F. N. Manual of fertilizer processing. Fertilizer science and technology series. New York, 1987. p.421-435.
- HOROWITZ, N. & MEURER, E. J. Relação entre atributos de solos e oxidação de enxofre elementar em quarenta e duas amostras de solos do Brasil. *Rev. Bras. Ci. Solo*, 31:455-463, 2007.
- KAISER, D. R.; REINERT, D. J.; REICHERT, J. M.; STRECK, C. A. & PELLEGRINI, A. Nitrato e amônio na solução do solo em sistemas de manejo para cultura do fumo. *Rev. Bras. Ci. Solo*, 34:379-388, 2010.
- LARA-CABEZAS, W. A. R.; KORNDORFER, G. H. & MOTTA, S. A. Volatilização de nitrogênio da amônia na cultura de milho: I. Efeito da irrigação e substituição parcial da ureia por sulfato de amônio. *Rev. Bras. Ci. Solo*, 21:481-487, 1997
- LARA CABEZAS, W. A. R. & SOUZA, M. A. Volatilização de amônia, lixiviação de nitrogênio e produtividade de milho em resposta à aplicação de misturas de ureia com sulfato de amônio ou com gesso agrícola. *Rev. Bras. Ci. Solo*, 32:2343-2353, 2008.
- LONGO, R. M. & MELO, W. J. Hidrólise da ureia em Latossolos: efeito da concentração de uréia, temperatura, pH, armazenamento e tempo de incubação. *Rev. Bras. Ci. Solo*, 29:651-657, 2005.
- MENDONÇA, E, S; MATOS, E. S. Matéria orgânica do solo: Métodos de análises. Viçosa-MG, UFV, 2005. 107p.
- MIRANDA, J. Caracterização da solução do solo e das propriedades físicas e químicas de um Latossolo Vermelho-Amarelo sob diferentes coberturas vegetais. Viçosa-MG, Universidade Federal de Viçosa, 1993. (Tese de Mestrado)
- PÉREZ, D. V. & CAMPOS, R. C. Solução do solo. Importância da extração por centrifugação. 1.ed. Rio de Janeiro-RJ, EMBRAPA, 2003. 36p. (Documento 48). Disponível em:<<http://www.cnpq.embrapa.br/publicações>>. Acesso em novembro de 2011.

- RUIZ, H. A., FERREIRA, G. B.; & PEREIRA, J. B. M. Estimativa da capacidade de campo de Latossolos e Neossolos Quartzarênicos pela determinação do equivalente de umidade. *Rev. Bras. Ci. Solo*, 27:389-393, 2003.
- SENGIK, E.; KIEHL, J. C.; SILVA, M. A. G.; PALANGANA, D. C. & KLIEMANN, H. J. Perdas de amônia em solo e de resíduos orgânicos autoclavados e tratados com uréia. *Acta Sci., Agron.*, 23:1099-1105, 2001.
- SHAVIV, A. Advances in controlled release fertilizers. *Adv. Agron.*, 71:1-49, 2000.
- SHAVIV, A. Environmental friendly nitrogen fertilization. *Sci. China Ser. C*, 48:937-947, 2005.
- TASCA, F. A.; ERNANI, P. R.; ROGERI, D. A.; GATIBONI, L. C. & CASSOL, P. C. Volatilização de amônia do solo após a aplicação de ureia convencional ou com inibidor de urease. *Rev. Bras. Ci. Solo*, 35:493-502, 2011.
- TEDESCO, M. J.; GIANELLO, C.; BISSANI, C. A.; BOHNEN, H. & VOLKWEISS, S. J. Análises de solo, Plantas e Outros materiais. Porto Alegre, Departamento de Solos, UFRGS, 1995, 174 p.
- TRENKEL, M. E. Slow and controlled-release and stabilized fertilizers: An option for enhancing nutrient efficiency in agriculture. 2.ed. Paris, France: IFA, 161p, 2010. Disponível em: < [www.fertilizer.org](http://www.fertilizer.org) >. Acesso em novembro de 2011.
- VALLE A., M. A. Nitrificação heterotrófica sob influência do uso e da acidez do solo. Viçosa-MG, Universidade Federal de Viçosa. 2003. 54 p. (Tese de Mestrado)
- ZAMAN, M.; NGUYEN, M. L.; BLENNERHASSETT, J. D. & QUIN, B. F. 2007. Reducing NH<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O and N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> losses from a pasture soil with urease or nitrification inhibitors and elemental S-amended nitrogenous fertilizers. *Biol. Fertil. Soils*, 44:693-705, 2007.

## 5. ANEXO

Quadro 1.1. Análise de variância do volume, pH, N-total e condutividade elétrica (CE) da solução do solo, considerando dose de N-ureia e força centrífuga relativa (FCR)

FV	GL	Volume	pH	N-total	CE
		QM	QM	QM	QM
Dose	2	52,345 <sup>***</sup>	25,891 <sup>***</sup>	7721192 <sup>***</sup>	157363377 <sup>***</sup>
FCR	3	63,709 <sup>**</sup>	1,449 <sup>***</sup>	22012 <sup>ns</sup>	4818126 <sup>***</sup>
Dose*FCR	6	39,470 <sup>**</sup>	1,893 <sup>***</sup>	250496 <sup>***</sup>	5406658 <sup>***</sup>
FCR dentro controle	3	1,687 <sup>ns</sup>	0,1393 <sup>ns</sup>	41851 <sup>ns</sup>	8057 <sup>***</sup>
FCR dentro dose 1	3	113,639 <sup>***</sup>	5,081 <sup>ns</sup>	246673 <sup>***</sup>	13052689 <sup>***</sup>
FCR dentro dose 2	3	27,323 <sup>*</sup>	0,0145 <sup>*</sup>	234479 <sup>***</sup>	2570694 <sup>***</sup>
Resíduo	24	9,012	0,0985	20286	208084
CV (%)		21,5	4,2	15,4	13,3
Média		13,9	7,5	926,6	3416,7

\*\*\*, \*\*, \*, ns: significativo a 0,1, 1 e 5 % de probabilidade e não significativo a 5 %, respectivamente.

Quadro 2.1. Análise de variância do volume (mL) e concentrações de N-ureia, N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> e N-total (mg L<sup>-1</sup>) na solução do solo após 1530 h de incubação. N-ureia e N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> foram submetidas a transformação para satisfazer os pré-requisitos da análise de variância. Utilizou-se as equações  $(([N\text{-ureia}]^{-0,107645})-1)/(-0,107645)$  e  $(([N\text{-NH}_4^+]^{0,292128})-1)/(0,292128)$

FV	Volume		N-ureia		N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	
	GL	QM	GL	QM	GL	QM
Bloco	3	3,0 <sup>ns</sup>	3	0,0099 <sup>ns</sup>	3	35778,2 <sup>*</sup>
Fertilizante	7	11,4 <sup>***</sup>	7	2,33 <sup>***</sup>	7	150028,6 <sup>***</sup>
Resíduo	21	2,2133	21	0,1873	21	9448,9
CV(%)		18,7		74,8		21,0
Média		7,9		224,6		462,4
	pH		N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>		N-total	
	GL	QM	GL	QM	GL	QM
Bloco	3	0,3501 <sup>ns</sup>	3	665125,9 <sup>ns</sup>	3	711499,8 <sup>ns</sup>
Fertilizante	7	14,6 <sup>***</sup>	7	3049450,8 <sup>**</sup>	7	1136626,6 <sup>*</sup>
Resíduo	21	0,2495	21	764888,6	21	341894,0
CV(%)		10,0		58,8		50,5
Média		4,98		852,2		1156,6

\*\*\*, \*\*, \*, ns: significativo a 0,1, 1 e 5 % de probabilidade e não significativo a 5 %, respectivamente.

Quadro 2.2. Análise de variância da N-ureia, N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> e N-total (mg kg<sup>-1</sup>) no solo após 1530 h de incubação

FV	N-ureia		N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>		N-total	
	GL	QM	GL	QM	GL	QM
Bloco	3	133,5 <sup>ns</sup>	3	280,7 <sup>ns</sup>	3	114705,5*
Fertilizante	7	137,7*	7	86503,9***	7	180388,4**
Resíduo	21	51,7	21	2730,0	21	34267,9
CV (%)		5,7		9,2		14,1
Média		125,1		568,4		1308,1

\*\*\*, \*\*, \*, <sup>ns</sup>: significativo a 0,1, 1 e 5 % de probabilidade e não significativo a 5 %, respectivamente.

Quadro 2.5. Cronograma de coleta da solução do solo e, do solo após centrifugação, além das unidades coletoras de N-NH<sub>3(g)</sub>

Tempo de incubação (h)	Tratamentos coletados								
	Todos	U	UNBPT	UP1	USP2	USP3	USP4	USP5	Controle
	Material coletado								
	NH <sub>3(g)</sub>	Solução do solo e Solo remanescente							
1		x	x	x	x	x	x	x	x
23		x	x	x	x	x	x	x	x
49		x	x	x					x
73		x	x	x					x
92		x	x	x	x	x	x	x	x
122			x						
164		x		x					
193	x								
274	x								
284		x	x	x	x	x	x	x	x
380						x			
442	x								
452		x	x	x	x	x	x	x	x
596					x	x	x	x	
610	x								
754	x								
763		x	x	x	x	x	x	x	x
922	x								
1052					x	x	x	x	x
1114	x								
1282	x								
1296					x		x	x	
1530	x	x	x	x	x	x	x	x	x

‘x’ referem-se as unidades coletadas.