**Universidade de São Paulo
Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”**

**Fertilizantes nitrogenados de liberação gradual: longevidade e
volatilização em ambiente controlado**

Edson Pereira da Mota

Dissertação apresentada para obtenção do título de
Mestre em Ciências. Área de concentração: Solos e
Nutrição de Plantas

**Piracicaba
2013**

Edson Pereira da Mota
Engenheiro Agrônomo

Fertilizantes nitrogenados de liberação gradual: longevidade e volatilização em ambiente controlado

versão revisada de acordo com a resolução CoPGr 6018 de 2011

Orientador:
Prof. Dr. **GODOFREDO CESAR VITTI**

Dissertação apresentada para obtenção do título de
Mestre em Ciências. Área de concentração: Solos e
Nutrição de Plantas

**Piracicaba
2013**

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
DIVISÃO DE BIBLIOTECA - ESALQ/USP**

Mota, Edson Pereira da

Fertilizantes nitrogenados de liberação gradual: longevidade e volatilização em ambiente controlado / Edson Pereira da Mota. - - versão revisada de acordo com a resolução CoPGr 6018 de 2011. - - Piracicaba, 2013.
104 p: il.

Dissertação (Mestrado) - - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", 2013.

1. Ambiente protegido 2. Estufas 3. Fertilizantes nitrogenados 4. Polímeros - Materiais
5. Uréia I. Título

CDD 631.84
M917f

"Permitida a cópia total ou parcial deste documento, desde que citada a fonte – O autor"

DEDICATÓRIA

Dedico,

A minha família,

minha mãe Cecília Aparecida Pereira da Mota pessoa de coragem e fibra sempre disposta a tudo por seus filhos, um coração incomparável e um amor incomensurável,

meu pai Jário Couto da Mota um exemplo de trabalhador e cidadão, um modelo do qual me orgulho e me espelho, se houvessem mais pessoas como ele o mundo seria, com certeza, um lugar diferente e melhor,

aos meus irmãos Caio César Pereira da Mota e ao pequeno Giovanni Pereira da Mota garotos que tem tudo para seguir com sucesso seus caminhos,

a minha futura esposa Luana Yoneda Coletti alguém da qual palavras não bastam pra mostrar a importância em minha vida e o agradecimento por todos os momentos ao meu lado me dando força pra seguir sempre em frente, alguém que darei até a última gota do meu esforço para ter um sorriso em seu rosto.

Ofereço,

A toda a sociedade brasileira da qual me orgulho em fazer parte e que acredito que um dia todos os brasileiros possam dizer o mesmo.

AGRADECIMENTOS

O final de um ciclo leva a reflexão, memórias nos vêm a cabeça e pensamos em como agradecer a todos que, de alguma maneira, através de gestos simples ou complicados, contribuíram para toda a evolução que obtive nesta etapa da minha vida. Amo a todos os verdadeiros amigos sentindo-me, de certa forma, envergonhado em usar tão simples e curtas palavras para falar a respeito de tão extraordinárias e fantásticas pessoas.

Ainda é desconhecida e/ou subestimada a força de um simples, “acredito em você e na sua força de vontade” ou um “estou aqui do seu lado” ou ainda o singelo “pode contar comigo”, a quaisquer olhos são apenas palavras mas, ao analisarmos profundamente todo o sentimento de amizade e amor embutido ao proferir tais palavras, estas nos levam não só a um conforto na alma mas no afloramento de uma força de proporções inimagináveis capaz de realizar o impossível e chegar ao inalcançável.

Por vezes confesso que fraquejei, me deixei abater pelo desânimo, desacreditei... mas como cair sendo sustentado por tantos braços e pernas amigas evitando minha queda?

Ao meu orientador e amigo, Professor Godofredo Cesar Vitti, um homem sábio com imensidão de conhecimentos, os quais não são maiores que seu coração, por toda a confiança a mim conferida, muito obrigado.

Ao Thiago Moura (Bateria), um visionário, o tipo de profissional que toda equipe almeja em ter e que tive a honra de trabalhar e aprender muito, muito obrigado.

Ao Carlos Antônio (Mestre Baiano), pessoa de princípios, orador nato e futuro grande doutor, muito obrigado.

Ao Eduardo (senhor Zavaschi), um sábio, o perfil de pessoa que a agricultura brasileira precisa, muito obrigado.

A Letícia (Eva) admirável por sua determinação, carisma e pela facilidade em manter um sorriso no rosto nas mais diversas situações, muito obrigado.

A Roberta Clemente Santin, poderia escrever muito aqui tentando demonstrar todo o agradecimento que tenho, não apenas por toda ajuda no decorrer deste trabalho, mas por poder chama-la de amiga, palavra que se enquadra perfeitamente

em todos os aspectos a essa pessoa, alguém para longas conversas, muito obrigado.

A Fernanda Latanze, uma pessoa não só repleta de conhecimento, mas também, alguém que possui uma bondade encontrada em poucos, muito obrigado.

A Silvia, uma pessoa iluminada, com sorriso sincero que nos anima todas as manhãs, muito obrigado.

A Priscila, uma nova amiga que chegou mostrando personalidade, seriedade e que tem muito a oferecer ao mundo acadêmico, muito obrigado.

A Cintia, uma amiga de competência invejável, sincera e com empenho notável, muito obrigado.

Ao Diego, pessoa de alegria e bom humor, um homem bom, muito obrigado.

A Elaine, uma pessoa de personalidade forte e encaminhada para o sucesso, muito obrigado.

Aos amigos e companheiros de malhação Thalita Fermينو, Adênis Ramos, Felipe Pedroso e Divanilde (Diva), muito obrigado.

Ao professor Marcos Kamogawa por TODA a ajuda no desenvolvimento de todo trabalho, com toda a gentileza, companheirismo, conhecimento e carisma, um grande professor, muito obrigado. A toda a equipe do laboratório de fertilizantes e resíduos, me recebendo dias e noites inteiras (literalmente): Professora Wanessa, Lenita, Rita, Jeane, Jeová e todos os demais, muito obrigado.

A empresa Agropianta Indústrias Químicas LTDA. pelo apoio técnico, ao senhor Christovam e seus funcionários Ana Elisa (ótima profissional), Thaís, Paulo, Marcelo e aos demais, muito obrigado.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pela concessão da bolsa de estudos, muito obrigado.

A Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz” - ESALQ/USP, ao departamento de Ciência do Solo e ao Programa de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas, pela oportunidade concedida, muito obrigado.

A todos que tiveram envolvimento para desenvolvimento deste trabalho diretamente ou indiretamente, muito obrigado!

Muito obrigado...

*“Se der certo ou não, não importa
O que importa é que eu tentei
e fui o mais longe que pude”*

Dean Winchester

SUMÁRIO

RESUMO.....	11
ABSTRACT.....	13
LISTA DE FIGURAS	15
LISTA DE TABELAS	19
1 INTRODUÇÃO	21
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	23
2.1 Nitrogênio e fertilizantes nitrogenados	23
2.2 Ureia fertilizante.....	26
2.3 Perdas de nitrogênio por volatilização de amônia	27
2.4 Método para estimar a volatilização da amônia	28
2.5 Fertilizantes de eficiência aumentada	29
3 MATERIAL E MÉTODOS	33
3.1 Local de realização do experimento.....	33
3.2 Caracterização do solo.....	33
3.3 Polímero	33
3.4 Instalação e condução dos experimentos	34
3.4.1 Experimento de volatilização.....	34
3.4.2 Experimento de longevidade	39
3.5 Quantificação do nitrogênio volatilizado	41
3.6 Determinação de liberação do fertilizante no tempo (longevidade)	42
3.7 Análise estatística.....	45
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	47
4.1 Resultados Volatilização	47
4.1.1 Ambiente controlado.....	47
4.1.2 Casa de vegetação.....	52
4.2 Resultados de Longevidade	57
4.2.1 Longevidade do fertilizante em ambiente controlado	57
4.2.1.1 Longevidade do fertilizante em superfície	57
4.2.1.2 Longevidade do fertilizante enterrado	62
4.2.1.3 Comparação Superfície x Enterrado – ambiente controlado	66
4.2.2 Longevidade do fertilizante em casa de vegetação.....	67
4.2.2.1 Longevidade do fertilizante em superfície	67
4.2.2.2 Longevidade do fertilizante enterrado	71

4.2.2.3 Comparação Superfície x Enterrado – casa de vegetação.....	74
4.3 Comparativo do fertilizante em Ambiente controlado x Casa de vegetação	76
4.4 Comparativo Volatilização x Liberação	78
4.4.1 Ambiente controlado	78
4.4.2 Casa de vegetação	80
5 CONCLUSÕES.....	83
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS	85
REFERÊNCIAS	87
APÊNDICES	95
ANEXOS.....	99

RESUMO

Fertilizantes nitrogenados de liberação gradual: longevidade e volatilização em ambiente controlado

O aumento populacional verificado em escala mundial remete a necessidade do aumento da produção de alimentos, fibras e energia e, neste cenário, a prática da adubação como aporte de nutrientes ao solo ganha destaque para atender essas necessidades. Nesse contexto, a adubação nitrogenada, por fornecer nitrogênio, elemento fundamental ao desenvolvimento das plantas e à manutenção e aumento da produtividade, destaca-se com o uso da ureia. A ureia é o principal fertilizante sólido em âmbito mundial, ocupando metade da matriz dos nitrogenados tanto no Brasil como no mundo, possui alta concentração de N e preço mais atrativo por unidade do nutriente, porém esta sujeita a perdas, das quais a volatilização de amônia é o principal fator da baixa eficiência nas adubações. Como alternativa a minimização dessas perdas, tem-se hoje o desenvolvimento de produtos denominados fertilizantes de eficiência aumentada. Dentre esses, uma opção é o recobrimento da ureia com polímeros, resultando em proteção física do insumo. O objetivo foi estudar a dinâmica de fertilizante nitrogenado de liberação gradual avaliando a longevidade e suas perdas por volatilização de amônia. O experimento foi conduzido no município de Batatais- SP, de Novembro de 2011 a Fevereiro de 2012, utilizando Latossolo Vermelho-Amarelo. Foram utilizados 5 tratamentos de ureia recoberta com diferentes porcentagens de resina de poliuretano, mais um tratamento de ureia sem recobrimento para fins de comparação. As porcentagens de recobrimento utilizadas correspondem ao número de dias esperado para a liberação do nutriente sendo: 3,70% (30 dias), 4,55% (60 dias), 5,40% (90 dias), 7,10% (150 dias) e 8,80% (250 dias). Experimentos semelhantes foram instalados em condições laboratoriais de ambiente controlado ($25 \pm 2^\circ\text{C}$), e em casa de vegetação, simulando condições de aplicação em superfície e enterrada. Para o experimento de volatilização, foi utilizado o sistema fechado dinâmico, capturando a amônia volatilizada em coletores contendo solução ácida e, esta solução foi analisada em sistema FIA determinando a quantidade de N perdida. Em relação ao experimento de longevidade, foi desenvolvido sistema de análise destrutiva, colocando os tratamentos em sachês porosos e alocando-os em superfície e enterrados a 5 cm no solo. Para ambos os experimentos foram realizadas coletas periódicas, analisando as amostras e traçando gráficos relativos à volatilização da amônia, a faixas de liberação e potencial de longevidade dos tratamentos. O recobrimento da ureia com polímero de poliuretano apresentou redução na volatilização com porcentagens acima de 7%, além de causar atraso nos picos de volatilização. Quanto à longevidade, o recobrimento do fertilizante resultou em liberação gradual do nutriente com dinâmica exponencial, podendo ser traçadas faixas de liberação e potenciais de longevidade dos tratamentos. A aplicação superficial dos tratamentos obteve melhores resultados de liberação/longevidade. Os fatores temperatura e umidade interferem diretamente na volatilização da amônia, na velocidade de liberação e na longevidade dos fertilizantes recobertos com poliuretano. Pesquisas envolvendo este tipo de tecnologia são necessárias, pois além do estabelecimento de metodologias padrão, aplicáveis a estes produtos ou grupos dos mesmos, em rotinas de laboratório, pode-se obter melhor caracterização, entendimento e classificação desses novos materiais.

Palavras-chave: Ambiente controlado; Casa de vegetação; Recobrimento com polímero; Poliuretano; Ureia

ABSTRACT

Gradual release of nitrogen fertilizers: longevity and volatilization under controlled environment

The worldwide population increase leads to necessity to increase food, fiber and energy production and, under this scenario, fertilizer applications like supply of nutrients to the soil, is highlighted to meet those needs. In this context, nitrogen fertilization, to provide nitrogen, essential element for plant development and maintenance and increased productivity, stands out with the urea use. Urea is the main solid fertilizer worldwide, occupying half of the matrix of nitrogen both in Brazil and in the world, has a high concentration of N and an attractive price per unit of nutrient, but is subject to losses, which the volatilization ammonia is the main factor in the low efficiency of fertilization. As alternative to minimize these losses, currently we have the development of products denominated increased efficiency fertilizer, which focus on urea coatings using polymers resulting in physical protection of the material. The objective was to study the dynamics of nitrogen fertilizer gradual release by means of evaluating their longevity and losses by volatilization. The experiment was conducted in the municipality of Batatais-SP, extending from November 2011 to February 2012, using a Oxisol. Five treatments of coated urea with different percentages of a polyurethane resin were used, as well a urea treatment without coating for comparison purposes was used too, the percentages used remitted expected number of days for the release of the nutrient was: 3.70% (30 days) 4.55% (60 days) 5.40% (90 days) 7.10% (150 days) and 8.80% (250 days). Similar experiments were assembled in a controlled environment ($25 \pm 2^\circ \text{C}$) and under greenhouse conditions simulating application in surface and buried. For the volatilization experiment, we used the closed system dynamic, capturing the volatilized ammonia in collectors containing acidic solution, and this solution was analyzed in FIA system in order to determine the amount of N lost. In relation to the longevity experiment, a destructive analysis system was used, placing the treatments in porous sachets and placing them on the surface and buried 5 cm into the soil. For both experiments samples were collected and analyzed periodically allowing plotting graphs for ammonia volatilization, release bands and potential longevity of the treatments. The urea coating with polyurethane polymer decreased the volatilization with percentages above 7%, besides causing a delay in the peak of volatilization. As for longevity, the fertilizer coating resulted in a gradual release of the nutrient presenting a release dynamic exponential and can be traced release bands and potential longevity treatments. Surface application of the treatments resulted in better results of release / longevity. The factors temperature and humidity affects directly ammonia volatilization, speed and longevity of release fertilizer coated with polyurethane. Additional research in this field is required, in addition to establishing standard methodologies to be used in routine laboratory in order to obtain a better characterization, classification and understanding of these new materials.

Keywords: Environment controlled; Greenhouse; Polymer coating; Polyurethane; Urea

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema da câmara de volatilização.....	35
Figura 2 - Croqui do experimento de volatilização; a = casa de vegetação; b = ambiente controlado.....	36
Figura 3 - Montagem do experimento de volatilização; a = purificação do fluxo de ar; b = montagem do sistema de condução – mangueiras - e regulação do fluxo de ar utilizando pinças de Hoffman; c = passagem do fluxo de ar por solução de ácido bórico 2%, em ambiente controlado; d = passagem do fluxo de ar por solução de ácido bórico 2%, em casa de vegetação; e = sistema de volatilização montado; f = detalhe pinça de Hoffman e pinça de impedimento do fluxo; g = freezer de armazenamento das amostras; h = adaptação da câmara de volatilização para manutenção da umidade do solo.....	38
Figura 4 - Croqui do experimento de longevidade do fertilizante; a = casa de vegetação; b = ambiente controlado.....	40
Figura 5 - Montagem do experimento de longevidade; a = vista frontal experimento de longevidade em ambiente controlado; b = visão geral experimento de longevidade em ambiente controlado; c = vaso; d = detalhe sachê contendo fertilizante; e = termo higrômetro; f = detalhe identificação de unidades de observação por código de cores; g = detalhe sachês enterrados; h = detalhe sachês aplicados em superfície; i = Visão geral experimento de longevidade em casa de vegetação.....	41
Figura 6 - Análise de injeção em fluxo (FIA).....	42
Figura 7 - Materiais e preparo de extratos; a=Materiais para preparo de extrato; b= Desintegrador; c= Detalhe da lâmina do desintegrador; d= Abertura do sachê; e= Retirada do fertilizante; f= Adição de água destilada; g= encaixe do desintegrador no recipiente para desintegração da amostra; h= Detalhe encaixe desintegrador-recipientes para desintegração; i= ruptura das cápsulas de recobrimento do fertilizante; j= Detalhe ruptura das cápsulas de recobrimento – exposição do fertilizante ao meio aquoso; k= Material desintegrado.....	43
Figura 8 - Procedimentos para obtenção do analito. a= tubo falcon 50 mL e papel de filtro; b= filtração do extrato; c= Cápsulas de recobrimento vazias; d=	

Tubo de digestão 70 mL; e= Ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4) e dispensador; f= Blocos digestores para 40 amostras; g = Material em processo de digestão; h= Material digerido – aspecto; i= Sistema de análise em fluxo – FIA.....	44
Figura 9 - Picos de volatilização de amônia - ambiente controlado.....	47
Figura 10 - Comparativo dos picos de volatilização de amônia - ambiente controlado	49
Figura 11 - Curvas de volatilização de amônia acumulada - ambiente controlado...	50
Figura 12 - Picos de volatilização - casa de vegetação	52
Figura 13 - Comparativo dos picos de volatilização - casa de vegetação.....	55
Figura 14 - Curvas de volatilização acumulada - casa de vegetação	56
Figura 15 - Liberação do nitrogênio em superfície - ambiente controlado.....	58
Figura 16 - Ajuste linear da liberação de nitrogênio em superfície - ambiente controlado	61
Figura 17 - Dinâmica da liberação do fertilizante nitrogenado enterrado no solo - ambiente controlado	63
Figura 18 - Ajuste linear da liberação do fertilizante nitrogenado enterrado no solo - ambiente controlado.....	65
Figura 19 - Comparativo de localização de aplicação dos tratamentos - ambiente controlado	67
Figura 20 - Liberação de nitrogênio dos fertilizantes em superfície - casa de vegetação	68
Figura 21 - Ajuste linear da liberação de N do fertilizante enterrado - casa de vegetação	70
Figura 22 - Liberação nitrogênio enterrado no solo - casa de vegetação	71
Figura 23 - Ajuste linear da liberação do N pelo fertilizante, enterrado no solo - casa de vegetação	73
Figura 24 - Comparativo da liberação do N dos fertilizantes em diferente localização da aplicação destes - casa de vegetação	75
Figura 25 - Comparativo da liberação de N dos fertilizantes entre os ambientes (E: fertilizante enterrado); (S: fertilizante em superfície); (AC: ambiente controlado); (CV: Casa de vegetação).....	77
Figura 26 - Comparativo volatilização x liberação dos fertilizantes - ambiente controlado	79

Figura 27 - Comparativo volatilização x liberação dos fertilizantes - casa de vegetação.....	80
---	----

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Número de unidades de observação.....	39
Tabela 2 - Quantidades de NH_3 volatilizado em ambiente controlado e resumo da análise estatística.....	51
Tabela 3 - Valores de temperatura ambiente	54
Tabela 4 - Quantidades de NH_3 volatilizado em casa de vegetação e resumo da análise estatística.....	56
Tabela 5 - Faixa de dias necessários à liberação de 100% dos fertilizantes nitrogenados, superfície – ambiente controlado.....	60
Tabela 6 - Potencial de longevidade, em superfície, ajustado por método linear - ambiente controlado.....	62
Tabela 7 - Faixas de dias necessários à liberação de 100% dos fertilizantes, enterrado – ambiente controlado.....	64
Tabela 8 - Potencial de longevidade do fertilizante nitrogenado enterrado no solo, ajustado por método linear – ambiente controlado.....	66
Tabela 9 - Faixa de dias necessários à liberação de 100% de N dos fertilizantes, enterrado – casa de vegetação	69
Tabela 10 - Potencial de longevidade do fertilizante, em superfície, ajustado por método linear – casa de vegetação.....	70
Tabela 11 - Faixas de dias necessários à liberação de 100% dos fertilizantes, enterrado no solo - casa de vegetação	72
Tabela 12 - Potencial de longevidade do fertilizante, enterrado no solo, ajustado por método linear – casa de vegetação.....	74

1 INTRODUÇÃO

Atualmente, o aumento da população, verificado em escala mundial, resulta na necessidade do aumento das produções de alimentos, fibras e energia. Com isso, cresce concomitantemente a necessidade de maior aporte de nutrientes ao solo sendo a prática da adubação uma das principais vias deste fornecimento, resultando na elevação na demanda por fertilizantes.

Entre os diversos nutrientes necessários ao bom desenvolvimento das culturas agrícolas, pode-se destacar o nitrogênio, elemento fundamental e indispensável nas adubações dos cultivos, atuando fortemente na manutenção e aumento da produtividade.

Esse nutriente é requerido pelas plantas em grandes quantidades por compor inúmeros constituintes vegetais como os aminoácidos e as proteínas, além de participar ativamente em todas as etapas do ciclo de vida vegetal o que reflete em alta exportação do N, ratificando assim, a necessidade de sua reposição principalmente pela adubação.

Nesse contexto, o nitrogênio torna-se continuamente foco de estudos que buscam melhor entendimento sobre suas características, funções na planta, dinâmica no sistema solo-planta-atmosfera e, atualmente, nas maneiras de aumentar o seu aproveitamento como insumo agrícola, principalmente, na forma de fertilizante.

A ureia encontra-se entre os principais fertilizantes nitrogenados, sendo fertilizante de importância fundamental na agricultura, tanto brasileira quanto mundial. A alta concentração de nitrogênio em sua composição é a característica que facilita a logística do processo, tanto pela contração do espaço necessário com estoque e transporte, como também pelo menor custo por unidade do nutriente, o que reflete em sua elevada utilização na matriz nitrogenada compondo cerca de 50% do total do fertilizante aplicado. Embora com todas essas vantagens, a ureia possui elevada propensão às perdas de N por meio do processo de volatilização da amônia, fazendo com que a eficiência seja prejudicada, sendo observadas perdas de até 80% do total do fertilizante aplicado no solo (LARA CABEZAS; KORNDORFER; MOTTA, 1997; MARTHA JR et al., 2004;).

Dessa forma, diversos produtos a base de ureia são desenvolvidos buscando maior eficiência de uso da mesma, acarretando em avanços tecnológicos na área de insumos. Dentre esses avanços, uma vertente de pesquisa em foco são

os fertilizantes recobertos, ou seja, grânulos da ureia revestidos com diversos materiais (resinas, ceras, polímeros, etc.). Com o revestimento busca-se diminuir as perdas por volatilização em consequência da atuação nos mecanismos de contato do fertilizante com a enzima urease presente no solo, o fertilizante estará protegido dentro de sua capsula de recobrimento.

A urease é uma enzima extracelular encontrada no solo produzida por microrganismos actinomicetos, bactérias e fungos e até mesmo nas plantas, que catalisa a hidrólise da ureia em dióxido de carbono e amônia, causando perdas do nitrogênio na forma de gás amônia (LONGO; MELO, 2005; LANNA et al., 2010).

O recobrimento deste fertilizante com polímeros, busca a otimização das fontes disponíveis no mercado e pode, dependendo da característica do polímero, aumentar a eficiência de uso pelo mecanismo de liberação gradual do nutriente. O fertilizante é liberado gradualmente ao solo para utilização pelas plantas, possibilitando, manejos alternativos e estratégias para maximizar a produção resultando, assim, na melhoria do sistema de produção.

A necessidade por pesquisas com fertilizantes afetam diretamente, não somente a produção, como toda a cadeia produtiva de alimentos e matéria-prima, refletindo na alimentação da sociedade e no bom funcionamento de todo o sistema socioeconômico.

Dessa forma foram formuladas as seguintes hipóteses:

H 1: O recobrimento da ureia com polímero a base de poliuretano auxilia na redução das perdas por volatilização de amônia;

H 2: O recobrimento da ureia com polímero a base de poliuretano auxilia na liberação gradual do fertilizante, aumentando, assim, sua longevidade;

O objetivo foi estudar a dinâmica de fertilizantes nitrogenados de liberação gradual quando aplicados em superfície e de forma enterrada, em condições laboratoriais de ambiente controlado e em casa de vegetação e, avaliar a longevidade alcançada pelo fertilizante e suas perdas por volatilização.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Nitrogênio e fertilizantes nitrogenados

O nitrogênio ocupa posição de destaque dentre os elementos essenciais ao desenvolvimento das espécies vegetais (GRASSI FILHO, 2010). Na alimentação, os seres humanos dependem da ingestão de dez aminoácidos essenciais (arginina, fenilalanina, histidina, isoleucina, leucina, lisina, metionina, treonina, triptofano, valina), todos formados em torno de um átomo de nitrogênio, para sintetizar as proteínas de que o corpo necessita para crescimento e manutenção dos tecidos. A vasta maioria desses aminoácidos essenciais vem de produtos agrícolas, ou de produtos derivados de animais alimentados com eles. Se seu fornecimento for inadequado, o desenvolvimento mental e físico será deficiente. O nitrogênio, em suma, é fator determinante da disponibilidade de alimentos básicos para a humanidade e da nutrição humana como um todo (PIRES, et. al, 2006; STANDAGE, 2010).

O nitrogênio é um dos elementos mais difundidos na natureza representando 78% dos gases da atmosfera, sendo esta a fonte primária deste elemento (DUZI, 2005). Porém, devido sua alta estabilidade em função da tripla ligação em condições naturais, tem-se a escassez do nutriente, já que este não se encontra em formas reativas que são disponíveis às plantas (SOUZA; FERNANDES, 2006). Nos solos, não figura como constituinte das rochas terrestres, exceto em algumas regiões áridas como o salitre do Chile (NaNO_3) no Chile, Bolívia e Peru e, o salitre de Bengala (KNO_3) nos desertos da Índia, Irã, Iraque e Egito (DUZI, 2005; VITTI, 2010).

O nitrogênio é o elemento mineral exigido pelas plantas em maiores quantidades, servindo como constituinte de muitos componentes da célula vegetal, incluindo aminoácidos, proteínas e ácidos nucleicos (TAIZ; ZEIGER, 2009). O N está presente em cada etapa da vida da planta, da germinação da semente ou da brotação da estaca até a maturação do fruto ou a senescência colorida das folhas no outono e se apresenta desde compostos nitrogenados (como a amônia) às mais complexas enzimas, passando por hormônios aos compostos do metabolismo secundário (MALAVOLTA; MORAES, 2007). É o nutriente que com maior frequência limita a nutrição de plantas, visto que, com exceção de alguns solos recém-desmatados, a grande parte dos solos cultivados apresentam escassez deste elemento (FERNANDES, 2010).

O N tem alto dinamismo no solo, sofrendo diversas transformações químicas e biológicas (LANGE, 2002). Apresenta grande versatilidade nas reações de oxirredução e está presente em vários estados de oxidação, desde formas bastante reduzidas, como o amônio, até oxidadas, como o nitrato, o que lhe confere especial importância nos ciclos biogeoquímicos e no metabolismo das plantas (CANTARELLA, 2007).

Existem dois mecanismos naturais que garantem o suprimento de N no solo. O primeiro se dá através da conversão do nitrogênio atmosférico em óxidos pelas descargas elétricas. Dessa maneira tem-se a conversão desses óxidos em ácido nítrico que, através do transporte pelas águas das chuvas, infiltram-se no solo tornando-se disponível às plantas na forma de nitratos. A outra via natural é a fixação biológica do N presente no ar que desempenha importante papel no aporte de Nitrogênio nos sistemas agrícolas, microrganismos como fungos, algas e bactérias, denominados também como fixadores ou diazotróficos, principalmente as bactérias do gênero *Rizobium*, *Azobactere Beijerinckia*, captam o N atmosférico (N_2), estável e abundante na atmosfera, transformando-o em formas assimiláveis às plantas (RAIJ, 1991; CANTARELLA, 2007).

Outro método de adição de nitrogênio ao solo, não de forma natural, é através da fertilização mineral ou orgânica (MALAVOLTA, 2006). A adubação nitrogenada é feita em maior quantidade, e com maior frequência que os demais nutrientes, devido ao seu baixo efeito residual e sua alta exigência pelas culturas (LANGE, 2002). Estes fatos são refletidos no consumo mundial do elemento em fertilizantes, superando há muito, as quantidades de fósforo (P_2O_5) ou potássio (K_2O) (RAIJ, 1991).

Dados de Dobermann (2007) mostraram que o consumo médio mundial de fertilizantes nitrogenados é de 85 milhões de toneladas métricas na última década, com aproximadamente 60% aplicado em cereais.

A obtenção do nitrogênio é a mais cara, sendo que sua forma inerte, o N_2 , necessita da “quebra” da tripla ligação covalente e sua combinação com o gás hidrogênio (H_2), o qual é obtido de combustíveis fósseis, principalmente gás natural e do petróleo. Outra forma de obtenção é via hidrólise da água por meio de energia elétrica, uma fonte pouco competitiva aos preços atuais, para a formação de amônia (NH_3). O custo energético dessa reação é elevado, pois envolve altas temperatura e pressão e a presença de catalisadores (REIS JUNIOR, 2007; VITTI; HEIRINCHS,

2007). O processo de síntese da amônia foi desenvolvido no início do século XX por Fritz Haber e Carl Bosch marcando o início da agricultura moderna (CANTARELLA, 2007).

Os fertilizantes nitrogenados são produzidos principalmente a partir de combustíveis fósseis, não renováveis (fonte de hidrogênio). Quando utilizado em quantidades excessivas ou condições desfavoráveis, o nitrogênio pode ser perdido e, ao ser transferido para outros locais ou ecossistema, pode converter-se em poluente de águas superficiais ou subterrâneas e da atmosfera (CANTARELLA, 2007). Cabe citar que, em algumas partes do mundo, como Europa, já existem permissões quanto à quantidade liberada desse nutriente para o ambiente, limitando o seu uso (KOCHBA; GAMBASH; AVNIMELECH, 1990).

As pesquisas científicas atuais estão voltadas para a utilização econômica de fertilizantes, sendo de máxima importância a avaliação de fatores que interferem nos processos do ciclo do nitrogênio assim como os fatores associados à tecnologia de uso das fontes nitrogenadas, para minimizar as perdas do sistema solo-planta (LARA CABEZAS, 1987; CANTARELLA, 2007).

À medida que a agricultura se intensifica e as produtividades aumentam, o consumo do nutriente deverá aumentar, como já vem acontecendo para várias culturas e regiões do país (RAIJ, 1991; ANDA, 2011). Na maioria dos sistemas de produção mundiais, as adubações nitrogenadas contribuem essencialmente para elevar o nível de produção e incrementar o retorno econômico (STRONG, 1995).

Como cerca de metade da responsabilidade pelo aumento de produtividade agrícola, de acordo com a FAO, se deve aos fertilizantes, o adequado suprimento e uso dos fertilizantes nitrogenados se tornam primordiais para que o país possa se tornar grande produtor mundial (FRANCO, SARAIVA NETO, 2007).

Cabe a indústria desenvolver produtos menos agressivos ao ambiente, com redução dos custos para o consumidor final e que permitam maior retorno econômico nas adubações (LOPES; BASTOS; DAHER, 2007).

Especificamente em relação às culturas que constituem a cesta básica, há necessidade premente de ações que levem a um incremento substancial no uso eficiente do nitrogênio, mas, principalmente, de ações que permitam maior implementação de tecnologias que propiciem maior eficiência das adubações nitrogenadas. Isto é fundamental quando se almeja aumentar a produtividade com

sustentabilidade, permitindo, assim, que a vocação agrícola brasileira possa ser exercida em sua plenitude (LOPES; BASTOS; DAHER, 2007).

2.2 Ureia fertilizante

No Brasil, os fertilizantes nitrogenados mais utilizados são a ureia, o nitrato e o sulfato de amônio, sendo a ureia o principal fertilizante sólido utilizado em âmbito mundial (CANTARELLA, 2007). É uma das fontes de nitrogênio mais comumente utilizada na adubação das culturas (FERNANDES, 2010).

A ureia é caracterizada como fertilizante sólido granulado com concentração por volta de 45% de nitrogênio na forma amídica $[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]$, apresenta formato de pérolas (1 – 2 mm) ou de grãos (2 – 4 mm) (MELGAR; CAMOZZI; FIGUEROA, 1999; FRANCO; SARAIVA NETO, 2007).

Este fertilizante é produzido a partir da reação da amônia com o principal subproduto da sua síntese, o gás carbônico, tendo a vantagem não envolver reações com ácidos, que requerem materiais e equipamentos especiais (CANTARELLA, 2007). Pode-se mencionar, também, o menor custo com transporte, armazenagem e aplicação, apresenta alta solubilidade, baixa corrosividade e facilidade de mistura com outras fontes. Por essa razão, é a primeira opção do ponto de vista industrial e o fertilizante sólido com o menor custo por unidade de nitrogênio (MELGAR, 1999).

A ureia possui maior teor de nitrogênio que as outras fontes a custo menos oneroso, tal fato proporciona preço mais atrativo por tonelada de nitrogênio (FRANCO; SARAIVA NETO, 2007). Esse também é o motivo da maior escolha da ureia por parte do produtor (LARA CABEZAS; KORNORFER; MOTTA, 1997). Relatos mostram que, a participação da ureia em 2006 na matriz dos fertilizantes nitrogenados tanto no Brasil como no mundo, alcançou 52%, embora sua participação típica nos últimos anos se situe entre 50 e 55% (FRANCO; SARAIVA NETO, 2007).

Apesar das vantagens e facilidades da ureia, possui alta higroscopicidade sendo fonte com grande propensão a perdas de N por volatilização de amônia (NH_3) (MELGAR; CAMOZZI; FIGUEROA, 1999). Em condições adversas à absorção do amônio (NH_4^+) e favoráveis à volatilização da NH_3 , a perda do fertilizante nitrogenado pode chegar a 80 % (MARTHA JR et al., 2004).

Lopes, Bastos e Daher (2007) expõem que, como a ureia é a fonte que representa cerca de 50% do nitrogênio utilizado no Brasil, com tendência de aumento desse valor. Com isso, será de fundamental importância maior divulgação de tecnologias do uso desse fertilizante, que minimizem as possíveis perdas por volatilização. Além de esforços das indústrias produtoras quanto ao desenvolvimento de processos de fabricação que possam minimizar as possíveis perdas por volatilização, lixiviação e desnitrificação (BREDA et al., 2010).

2.3 Perdas de nitrogênio por volatilização de amônia

O processo de volatilização de amônia é definido como a transferência da amônia gasosa do solo para a atmosfera (DIEST, 1988). Para que esse processo ocorra é necessário que haja suprimento de amônia próximo à superfície do solo (MARTHA JR et al., 2004). Fertilizantes com alto conteúdo de amônio ou ureia quando aplicados na superfície do solo, podem apresentar baixa eficiência da aplicação, atingindo perdas de até 80% do nitrogênio aplicado (HANSEN, 1995; LARA CABEZAS et al., 1997; SANGOI et al., 2003).

O sistema envolve, inicialmente, a hidrólise da ureia por meio da enzima urease, resultando na formação de carbonato de amônio (Equação 1). A urease é uma enzima extracelular produzida por bactérias, actinomicetos e fungos do solo ou, ainda, de origem em restos vegetais (LONGO; MELO, 2005; LANNA et al., 2010). A ureia aplicada pode ser rapidamente hidrolisada em 2 ou 3 dias, dependendo da temperatura e umidade do solo, quantidade e forma pela qual a ureia é aplicada (REYNOLDS; WOLF; ARMBRUSTER, 1987).

Com a formação do carbonato de amônio resultante da hidrólise da ureia, por não ser estável, desdobra-se em NH_3 , CO_2 e água (RAIJ, 1991). Parte da NH_3 formada reage com íons H^+ da solução do solo e com íons H^+ dissociáveis do complexo coloidal, resultando no cátion NH_4^+ (Equação 2). Entretanto, a neutralização da acidez trocável determina a elevação do pH, que pode atingir valores acima de 7 na região próxima aos grânulos do fertilizante aplicado (RODRIGUES; KIEHL, 1992). Esse aumento no pH do solo em torno do grânulo aumenta a possibilidade da ocorrência da reação do amônio (NH_4^+) com o OH^- ocasionando as perdas de NH_3 para a atmosfera (Equação 3). Quantidades significativas de perdas de amônia variando de 1,7 a 56% do N aplicado foram

influenciadas pela temperatura do solo, umidade, pH, velocidade do vento, matéria orgânica do solo (relação C/N) e tipo de fertilizante (OVERREIN, 1968; VLEK; CRASWELL, 1979; LARA CABEZAS et al., 1999; GIOACCHINI et al., 2002; FERNANDES, 2010).

A redução das perdas por volatilização pode ser alcançada mediante incorporação da ureia ao solo, adição de ácidos e de sais de K, de Ca e de Mg, alteração na granulometria ou transformação, para ocorrer liberação lenta (ALVES et. al, 2007).

2.4 Método para estimar a volatilização da amônia

O sistema fechado dinâmico de volatilização baseia-se em uma câmara fechada contendo, em seu interior, solo peneirado e o tratamento a base de fertilizante nitrogenado. Através de uma corrente de ar que passa previamente em água e em solução ácida, para evitar a contaminação de NH_3 do ar, ocorre o transporte do gás amônia volatilizado para o borbulhamento em um coletor contendo solução ácida. Essa solução captura a amônia convertendo-a em uma forma mais estável para a análise. Periodicamente, realiza-se a retirada do coletor contendo ácido para a análise dessa solução, determinando a quantidade de nitrogênio que foi perdida pela forma de amônia (OVERREIN; MOE, 1967; OVERREIN, 1969; FENN; KISSEL, 1973).

Existem diversas variações desse método, desde o uso mais convencional utilizado em laboratório, até métodos onde o dimensionamento e a montagem do sistema foram realizados a campo. Overrein (1968) utilizou lisímetro para coleta do gás volatilizado sobre o solo. Kissel, Brewer e Arkin (1977), utilizaram de bomba de vácuo com motor elétrico para criar o fluxo de ar do sistema. Vlek e Crasswell(1979), montaram um sistema contendo em seu interior o próprio vaso com plantas de arroz

e, a movimentação do ar era realizada por meio de pequenos ventiladores elétricos. Stumple, Vlek e Lindsay (1984), utilizaram câmara de acrílico que permitia o crescimento de plantas em vasos, e assim realizaram as avaliações. Bouwmeester, Vlek e Stumpe (1985) desenvolveram um sistema de maiores proporções compondo um túnel de vento de 15 metros de comprimento por 1 metro de altura, podendo esse sistema ser utilizado para avaliações de volatilização em solos alagados.

Marshall e Debell (1980), comparando 4 métodos diferentes para avaliar a volatilização da amônia (fechado estático, semiaberto estático, balanço de massa ^{15}N em campo e fechado dinâmico em laboratório) em solo de floresta que possui 50 anos de idade, aplicaram $220 \text{ kg ha}^{-1} \text{ N}$ na forma de ureia e realizaram amostragens sucessivas do solo. Os autores concluíram que o método fechado dinâmico foi o que melhor estimou as perdas sendo mais representativo que os demais.

2.5 Fertilizantes de eficiência aumentada

A aplicação de ureia possui algumas desvantagens as quais refletem em baixa eficiência de sua utilização tanto em culturas quanto em sistemas de pastagem se comparada a outros fertilizantes nitrogenados. De tal forma, grande porcentagem do fertilizante aplicado se perde, e não é direcionada a produção agrícola (BLENNERHASSETT et al., 2007).

Cantarella (2007) relata que, uma das maneiras de aumentar a eficiência de aproveitamento dos fertilizantes nitrogenados é o uso de fertilizantes de liberação lenta ou controlada, ou com inibidores para evitar a rápida transformação do nitrogênio contido no fertilizante em formas de nitrogênio menos estáveis em determinados ambientes. Estes fertilizantes têm como característica, a agregação de tecnologias com a finalidade de reduzir as perdas de nutrientes para o sistema solo-atmosfera, e consequentemente aumentar o aproveitamento destes pelas culturas.

Através do uso de formulações específicas de fertilizantes para a liberação do nitrogênio em sincronia com o crescimento da planta, é possível providenciar nitrogênio suficiente em uma única aplicação para atender aos requerimentos da planta, e ainda conservar muito baixas as concentrações de nitrogênio mineral nos solos por toda temporada de crescimento (PEOPLES; FRENEY; MOSIER, 1995). Tem-se também a redução das perdas por lixiviação, desnitrificação, imobilização e volatilização, a minimização dos gastos com mecanização, na distribuição desse

fertilizante na área, uma vez que tem-se a diminuição da entrada de implementos na área para essa aplicação, pois o nitrogênio na maioria das culturas é distribuído de maneira parcelada durante o desenvolvimento das plantas.

Além dessas, tem-se ainda maior enfoque ecológico para a atividade agrícola evitando que as perdas sofridas para o ambiente tornem-se poluidoras, como a contaminação de águas subterrâneas e superficiais (SHAVIV, 2001).

Segundo Trenkel (1997), não há diferenciação oficial entre fertilizantes de liberação controlada e liberação lenta. De acordo com Blaylock (2007), os fertilizantes de liberação lenta ou controlada fazem parte de um grupo maior de produtos denominados genericamente de fertilizantes de eficiência aprimorada. Vários produtos, antigos ou novos, estão sendo vistos com amplo interesse devido a modificações recentes no contexto agrônomo e ambiental.

Shaviv (2005) expõe que o termo “fertilizante de liberação controlada” é aceitável quando os fatores dominantes, como a taxa, o padrão e a duração da liberação, são bem conhecidos e controláveis durante a preparação do fertilizante. Já os fertilizantes de liberação lenta envolvem a liberação do nutriente em ritmo mais lento do que é habitual, mas o padrão, a taxa e duração da liberação não estão bem definidos.

Esses fertilizantes, de liberação controlada ou de liberação lenta, retardam a disponibilidade inicial dos nutrientes ou incrementam a sua disponibilidade no tempo através de diferentes mecanismos. Entretanto, os produtos de degradação microbiana, como ureia-formaldeído e outras ureia-aldeídos são comercialmente designados como fertilizantes de liberação lenta (“slow-release fertilizer”). Aqueles que são revestidos por películas de enxofre ou polímeros de natureza diversa são designados de fertilizantes de liberação controlada (“controlled release fertilizer”) (TRENKEL, 1997).

Fertilizantes de liberação lenta são definidos como aqueles que contêm o nutriente numa forma que, após a sua aplicação, retarda a sua disponibilidade de absorção e uso pelas plantas, ou ainda, que estendem a sua disponibilidade à planta significativamente mais do que os convencionais (ureia, fosfato de amônio ou cloreto de potássio). O atraso na disponibilidade inicial ou no tempo prolongado da disponibilidade do adubo pode ocorrer por 3 fatores:

- Variedade de mecanismos que incluem solubilidade controlada do material em água através dos revestimentos com materiais de proteína semipermeáveis ou outras formas químicas;
- Hidrólise lenta de compostos hidrossolúveis de baixo peso molecular;
- Por outros meios desconhecidos.

Os fertilizantes estabilizados são definidos como aqueles que contêm mecanismo estabilizador que mantém o nutriente na forma em que foi aplicado (TRENKEL, 2010).

Os fertilizantes revestidos ou encapsulados consistem na utilização de produtos ou compostos que, misturados a fontes de nitrogênio, formam fertilizantes com recobrimento de permeabilidade baixa, liberando o nitrogênio de forma mais lenta (VITTI; HEIRINCHS, 2007). São produtos com nitrogênio na forma tradicional, porém revestidos, o que propicia barreira física contra a exposição do nutriente (BLAYLOCK, 2007).

Tais fertilizantes não se restringem apenas aos nitrogenados, visto que há diversas formulações que contêm um ou mais nutrientes no interior do grânulo. Porém, em virtude da maior mobilidade e possibilidades de perdas de nitrogênio no solo, o controle da liberação desse nutriente é o alvo da maioria dos produtos aprimorados (CANTARELLA, 2007).

Nos fertilizantes revestidos com polímeros usam-se membranas impermeáveis ou semi-impermeáveis com poros finos (poliuretanos, poliésteres, resinas). A maior parte dos polímeros decompõe-se muito lentamente. O material utilizado no revestimento (tipo de polímero) e a técnica de revestimento é variável entre as empresas que fabricam esse tipo de fertilizante.

A liberação de nutrientes fica dependente da temperatura e da permeabilidade da membrana à água, muitos deles geram resíduos no solo, pois os materiais de suas cápsulas são de difícil biodegradação, o que torna também importante a busca por materiais de mais fácil degradação no solo. São produtos que tem tendência de apresentarem custos mais elevados que os convencionais. O processo de encapsulação influi diretamente no mecanismo e intensidade do processo de liberação. A espessura e a natureza química da resina de recobrimento, a quantidade de microfissuras em sua superfície e, o tamanho do grânulo de fertilizante também contribuem para determinar a curva de liberação de nutrientes ao longo do tempo (TRENKEL, 1997).

Os compostos que podem ser utilizados como cápsulas são: enxofre, polímeros, látex, ceras, fosfatos de magnésio e amônio, fosfatos de potássio e magnésio, gesso agrícola, fosfato de rocha e turfa (VITTI; HEIRINCHS, 2007).

Cabe ressaltar que, apesar de todas as definições e termos utilizados visando alocar os fertilizantes de eficiência aumentada em categorias, não há um consenso bem definido quanto à classificação destes insumos hoje no mercado.

Conforme visto, a importância das novas tecnologias em fertilizantes remete a necessidade de estudos a respeito tanto da disponibilidade, como das perdas sofridas pelo fertilizante e, também, de metodologias para que a validação da eficiência desses produtos tornem-se fundamentais.

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Local de realização do experimento

O experimento foi conduzido no município de Batatais, Estado de São Paulo (20°54'03" S e 47°36'29" O) com altitude de 892 m. O clima local segundo a classificação de Köppen -Geiger é Cwa – tropical ameno com inverno seco e com período de chuvas de novembro a março.

O período de realização do experimento foi de Novembro de 2011 a Fevereiro de 2012.

3.2 Caracterização do solo

O solo utilizado para o desenvolvimento do experimento foi coletado no município de Batatais – SP sendo retirado da camada de 0 – 20 cm, sendo um Latossolo vermelho-amarelo (EMBRAPA, 1999), de textura argilosa com 533 g kg⁻¹ de areia, 83 g kg⁻¹ de silte e 383 g kg⁻¹ de argila (CAMARGO; MONIZ; VALADARES, 1986), Foram secas ao ar e passadas em peneiras de malha de 2 mm e as propriedades químicas foram determinadas de acordo com métodos analíticos descritos por Raij et al. (2001), onde tem-se pH (CaCl₂) = 5,6, matéria orgânica de 23 g dm⁻³, P = 68 mg dm⁻³, K = 2,1, Ca = 72, Mg = 34, H+Al = 28, SB = 107,3 e CTC = 135 em mmol_c dm⁻³ e saturação por bases (V%) de 79%.

3.3 Polímero

O polímero utilizado para o recobrimento da ureia caracteriza-se como poliuretano, polímero constituído pela da união de vários grupos uretânicos (-NHCO-O) usualmente formados através da reação entre grupos isocianato e hidroxila.

A aplicação deste sobre o fertilizante foi realizado em camadas com objetivo em fornecer crescentes proteções aos grânulos da ureia.

As camadas foram feitas acrescentando o polímero em quantidades baseadas no peso da ureia: ureia sem recobrimento (Ureia), ureia com 3,70% de recobrimento em massa, o qual se estipula cerca de 30 dias de liberação (N1), ureia com 4,55% de recobrimento em massa, o qual se estipula 60 dias de liberação (N2),

ureia com 5,40% de recobrimento em massa, o qual se estipula 90 dias de liberação (N3), ureia com 7,10% de recobrimento em massa, o qual se estipula 150 dias de liberação (N4) e ureia com 8,80% de recobrimento em massa (N5), o qual se estipula 250 dias de liberação.

3.4 Instalação e condução dos experimentos

Dois experimentos foram realizados simultaneamente em condições laboratoriais de ambiente controlado (temperatura a $25^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$) e em casa de vegetação (temperatura variável), iniciados em 23/11/2011.

Em cada um destes locais foram montados experimentos para avaliação da volatilização de amônia (NH_3) (item 3.4.1) e de longevidade (item 3.4.2) simulando condições de aplicação dos fertilizantes em superfície e enterrada.

3.4.1 Experimento de volatilização

O ensaio de volatilização foi desenvolvido conforme o sistema fechado dinâmico (Adaptado de MILLS; BARKER; MAYNARD, 1974). A incubação do solo foi feita em câmaras de volatilização constituídas por recipientes de vidro contendo solo compondo as unidades experimentais. As câmaras possuíam tubos adaptados na parte superior para a entrada e saída de circulação de ar e, uma adaptação na parte inferior para a manutenção da umidade do solo (Figura 1).

Foi utilizada graxa branca para facilitar a conexão das mangueiras aos bocais de vidro, atentando-se para não utilizar em grandes quantidades, evitando desta forma, o desprendimento da mangueira por excesso de lubrificação.

Figura 1 - Esquema da câmara de volatilização

O experimento foi organizado em seis tratamentos (item 3.3) com três repetições dispostos de acordo com o delineamento inteiramente casualizado (Figura 2), contando com adição de um tratamento “branco” (sem solo) e um tratamento controle (solo sem fertilizante) para verificar possíveis interferências provenientes do fluxo de ar utilizado.

Figura 2 - Croqui do experimento de volatilização; a = casa de vegetação; b = ambiente controlado

Em cada unidade experimental, aplicou-se 5 g do fertilizante nitrogenado (ureia) recoberto ou não, na superfície do solo. As câmaras receberam injeção de ar gerada por compressor do tipo reservatório até o borbulhamento do ar em solução ácida.

Primeiramente, o fluxo de ar percorria através de mangueiras de borracha passando por recipientes contendo solução de ácido sulfúrico (H_2SO_4) 0,025 M e, em seguida, em recipiente contendo água destilada, para fins de purificação do

mesmo (Figura 3a). Após esse processo, o fluxo de ar se dividia passando pela tubulação de borracha e através de peças de vidro em formato “T” e então, direcionado as 24 câmaras de volatilização (Figuras 3b e 3e) com vazão do ar regulada com pinças de Hoffman (Figura 3d e 3f).

Nas câmaras, foi realizado o arraste do gás amônia volatilizado a um recipiente contendo 150 ml de ácido bórico 2%, resultando em uma solução estável de borato de amônio ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{BO}_3$) (Figuras 3c, 3d).

A solução ácida contida nos coletores foi trocada periodicamente (coletas) sendo feitas da seguinte forma: as quatro primeiras coletas foram realizadas a cada dois dias após a instalação do experimento perfazendo oito dias. Em seguida, houve uma coleta aos 14 dias e, então, as coletas seguintes foram realizadas semanalmente até 97 dias após instalação do experimento.

Após cada coleta, as soluções foram levadas ao laboratório e transferidas para garrafas plásticas com capacidade para 250 mL e, armazenadas em “freezer” para preservação das amostras (Figura 3g).

A umidade do solo foi mantida a 80% da capacidade de campo, com irrigação através da conexão inferior adaptada a câmara de volatilização (Figura 3h).

Figura 3 - Montagem do experimento de volatilização; a = purificação do fluxo de ar; b = montagem do sistema de condução – mangueiras - e regulação do fluxo de ar utilizando pinças de Hoffman; c = passagem do fluxo de ar por solução de ácido bórico 2%, em ambiente controlado; d = passagem do fluxo de ar por solução de ácido bórico 2%, em casa de vegetação; e = sistema de volatilização montado; f = detalhe pinça de Hoffman e pinça de impedimento do fluxo; g = freezer de armazenamento das amostras; h = adaptação da câmara de volatilização para manutenção da umidade do solo

3.4.2 Experimento de longevidade

O experimento foi elaborado a partir de sistema de análise destrutiva. Cada unidade experimental era composta de unidades de observação, que variaram de 8 até 17, dependendo do tratamento (Tabela 1). Realizou essa variação para atender aos tempos de liberação estipulados para cada porcentagem de recobrimento, considerando um acréscimo de alguns dias, para verificar possíveis materiais residuais ainda não liberados.

O experimento foi composto por seis tratamentos com três repetições organizados em delineamento de blocos ao acaso, em que cada tratamento foi avaliado a longevidade em duas condições, na superfície do solo e enterrada a 5 cm de profundidade.

A distribuição das unidades experimentais (Figura 4) foi realizada de acordo com os dois ambientes (controlado e casa de vegetação). Em ambiente controlado, os blocos estavam dispostos em prateleiras sobrepostas (Figura 5a) e, em casa de vegetação estavam dispostos em bancadas (Figura 5b e 5i).

Tabela 1 - Número de unidades de observação

Produtos	Repetição	Local	Tratamento	Coletas	Total
Uréia	3	2	2	9	108
N1	3	2	2	9	108
N2	3	2	2	13	156
N3	3	2	2	17	204
N4	3	2	2	17	204
N5	3	2	2	17	204
Total					984

Figura 4 - Croqui do experimento de longevidade do fertilizante; a = casa de vegetação; b = ambiente controlado

Para cada unidade de observação foi utilizado um vaso de PVC contendo 1 kg de solo (Figura 5c). A identificação dos ensaios e dos tratamentos foi desenvolvida com um sistema de etiquetas de 2 x 2 cm utilizando um código de cores, em que cada tratamento possuía uma cor distinta (Anexo 1) (Figuras 5g e 5f).

Para a aplicação dos tratamentos utilizou-se sachê poroso de dimensões 6 x 6 cm feito a partir de uma tela de poliéster de 18 fios e de malha 40 (Figura 5d). Foram pesados 5 g do fertilizante e colocados no interior destes sachês e, então, alocados nos vasos (superfície ou enterrados) (Figura 5g e 5h). A irrigação foi realizada mantendo a umidade do solo em 80% da capacidade de campo.

As coletas foram feitas simultaneamente ao experimento de volatilização, sendo as quatro primeiras coletas realizadas a cada dois dias após a instalação do experimento perfazendo 8 dias, logo após houve uma coleta aos 14 dias e, então, as coletas seguintes foram realizadas semanalmente (Anexo B).

O material coletado foi colocado em saco plástico, vedado e armazenado em freezer para conservação das amostras até o momento da análise.

Durante toda a condução do experimento foram medidos, diariamente, a temperatura e umidade do ar utilizando termo higrômetro digital (Figura 5e).

Figura 5 - Montagem do experimento de longevidade; a = vista frontal experimento de longevidade em ambiente controlado; b = visão geral experimento de longevidade em ambiente controlado; c = vaso; d = detalhe sachê contendo fertilizante; e = termo higrotermômetro; f = detalhe identificação de unidades de observação por código de cores; g = detalhe sachês enterrados; h = detalhe sachês aplicados em superfície; i = Visão geral experimento de longevidade em casa de vegetação

3.5 Quantificação do nitrogênio volatilizado

A quantificação do nitrogênio volatilizado foi determinada no sistema FIA (“Flow Injection Analysis”) por espectroscopia (Figura 6), no qual, o material foi injetado no aparelho através de tubos capilares, entrando em contato com hidróxido de sódio (NaOH) 0,5 M e, fazendo com que a porção amônio (NH_4^+) passasse a forma de amônia (NH_3), que levado a um difusor gasoso entra em contato com solução indicadora de Bromocresol púrpura, com mudança na cor da solução que é

levada ao leitor para a determinação da quantidade de nitrogênio na solução (mg L^{-1}).

O material com a solução de borato de amônio proveniente do experimento de volatilização foi retirado do “freezer” e totalmente descongelado. Posteriormente, foram realizadas diluições com a finalidade de atingir concentrações compreendidas na faixa de quantificação do de leitura do aparelho FIA.

Figura 6 - Análise de injeção em fluxo (FIA)

As curvas padrão para determinação do N pelo FIA foi feita com soluções padrões de nitrogênio com as concentrações: 0, 10, 20, 50, 100 mg L^{-1} . As amostras diluídas foram lidas no aparelho de modo que as leituras se localizassem entre os extremos da curva padrão, assim, foram analisadas todas as amostras e traçadas curvas com os picos de volatilização de cada produto.

3.6 Determinação de liberação do fertilizante no tempo (longevidade)

Após descongelamento dos sachês do experimento de longevidade, estes foram abertos (Figura 7d) e o conteúdo restante de fertilizante submetido à desintegração física (Figura 7a, b e c) em meio aquoso (água destilada) (Figura 7e, 7f, 7g e 7h), em que os grânulos ainda inteiros, tiveram suas capas retiradas e seu conteúdo solubilizado no meio de desintegração (Figura 7i, 7j e 7k).

Figura 7 - Materiais e preparo de extratos; a=Materiais para preparo de extrato; b= Desintegrador; c= Detalhe da lâmina do desintegrador; d= Abertura do sachê; e= Retirada do fertilizante; f= Adição de água destilada; g= encaixe do desintegrador no recipiente para desintegração da amostra; h= Detalhe encaixe desintegrador-recipiente para desintegração; i= ruptura das cápsulas de recobrimento do fertilizante; j= Detalhe ruptura das capsulas de recobrimento – exposição do fertilizante ao meio aquoso; k= Material desintegrado

Após essa etapa, o material desintegrado foi submetido à filtragem para a retirada do excesso de material proveniente das cápsulas de recobrimento.

Posteriormente, o material foi diluído em água completando volume para 50 mL e armazenado em “freezer” para posterior determinação da quantidade de nitrogênio total do extrato por meio de digestão sulfúrica (NOGUEIRA; SOUZA, 2005).

A digestão sulfúrica foi realizada em tubos digestores com capacidade de 70 mL, a partir de uma alíquota de 0,5 mL do extrato adicionada de 0,7 g de Liga de Raney (catalizador e responsável pela conversão de todo N-amídico em N-amoniaco), seguido da adição de 25 mL de água destilada e, por fim, 5 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado.

Os tubos foram aquecidos em bloco digestor inicialmente a 120°C tendo aumentos sucessivos da temperatura até 300°C até a finalização da digestão. Os tubos foram retirados do bloco digestor no momento em que as amostras emitiam fumos brancos, restando em seu interior apenas volume equivalente à quantidade de ácido adicionada, tempo total de digestão de duas a três horas.

Após o resfriamento dos tubos, acrescentou água destilada e completou o volume para 50 mL. Com o material completamente digerido, foi determinada sua quantidade total do nitrogênio no equipamento FIA. Devido a alta concentração de ácido no extrato foi necessário o uso do hidróxido de sódio (NaOH) com concentração 3,6 M para a realização das leituras pelo aparelho FIA.

Figura 8 - Procedimentos para obtenção do analito. a= tubo falcon 50 mL e papel de filtro; b= filtragem do extrato; c= Cápsulas de recobrimento vazias; d= Tubo de digestão 70 mL; e= Ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4) e dispensador; f= Blocos digestores para 40 amostras; g = Material em processo de digestão; h= Material digerido – aspecto; i= Sistema de análise em fluxo – FIA

A determinação do tempo de liberação dos tratamentos foi realizada através de curvas de liberação. As curvas foram traçadas com os resultados obtidos no aparelho FIA, onde o decaimento do total de fertilizantes aplicados aos sachês, ocorrido com a liberação destes no decorrer do experimento, pode fornecer a dinâmica de liberação dos tratamentos.

3.7 Análise estatística

As análises estatísticas foram realizadas com o auxílio do pacote estatístico SAS® (SAS INSTITUTE, 2001), sendo os dados de volatilização de NH_3 ao longo do tempo correlacionados com as capas de proteção, submetidos a análises de variância (ANOVA). As médias dentro de cada experimento foram comparadas entre si pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade. Para o experimento de longevidade, os dados foram submetidos à análise estatística descritiva e foram feitas regressões com os dados.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Resultados Volatilização

4.1.1 Ambiente controlado

O efeito da purificação do fluxo de ar utilizado, não foi fator de causa de alteração nos resultados podendo ser verificado através dos tratamentos controle e branco (Figura 9).

Figura 9 - Picos de volatilização de amônia - ambiente controlado

O tratamento ureia sem recobrimento polimérico apresentou alta perda de nitrogênio nos primeiros dias do experimento, tendo seu pico localizado no quarto dia (Figura 9). Estes resultados corroboram com dados encontrados na literatura (OVERREIN; MOE, 1967; WATKINS et al., 1972; MILLS; BARKER; MAYNARD, 1974; STUMPLE; VLEK; LINDSAY, 1984; LARA CABEZAS; KORNDORFER; MOTTA, 1997; SANGOI et al., 2003; COSTA; VITTI; CANTARELLA, 2003; DA ROS; AITA; GIACOMINI, 2005; ALVES et al., 2007; PEREIRA et al., 2009; BERNARDI et al., 2010), ocorrendo devido ao fornecimento de condições favoráveis à volatilização como temperatura (OVERREIN; MOE, 1967), umidade (COSTA; VITTI; CANTARELLA, 2003; DA ROS; AITA; GIACOMINI, 2005) e ao fato da ureia estar em superfície que também é fator determinante à volatilização (LARA CABEZAS; KORNDORFER; MOTTA, 1997).

O tratamento N1 (3,70% de polímero), assim como o tratamento N2 (4,55% de polímero) e o tratamento N3 (5,40% de polímero), apresentaram picos máximos de perda de nitrogênio por volatilização da amônia aos 20 dias de teste, atenta-se que para N1 e N3 houve um pico de perda menor, ocorrida aos 6 dias do experimento. Relativo aos tratamentos N4 (7,10% de polímero) e N5 (8,80% de polímero), tiveram picos máximos de perda mais tardiamente, se comparados aos demais, localizados aos 28 dias após implantação do experimento (Figura 9).

Pode se inferir nesses resultados que, os picos encontrados refletem o rompimento de parte cápsulas poliméricas, ou seja, houve a exposição da ureia ao solo e, assim, com a perda de sua proteção, o fertilizante expõe-se aos fatores ambientais, fazendo com que a ureia seja hidrolisada pela enzima uréase. De acordo com Kissel, Cabrera e Fergunson (1988), este mecanismo pode causar a conversão do N amídico para N amoniacal aumentando o pH ao redor da região hidrolisada e causando a liberação do nitrogênio na forma de amônia.

Os atrasos nos pontos máximos de perda encontrados podem ser traduzidos em possível vantagem estratégica, pois no caso da presença de cultura agrícola, este tempo possibilitaria maior desenvolvimento da planta, tanto parte aérea como raiz, possibilitando dessa forma maiores chances da captura do nitrogênio pela cultura, trazendo possível redução nas perdas do nutriente pela volatilização.

Com a sobreposição dos picos de todos os tratamentos (Figura 10) nota-se não só o atraso dos pontos máximos de perda em relação à ureia sem recobrimento, mas, também, as magnitudes das amplitudes atingidas por esses pontos. O pico de maior magnitude dentre os tratamentos foi o do tratamento ureia sem recobrimento atingindo $337 \text{ mg } 150\text{mL}^{-1}$ de N volatilizado seguido dos tratamentos N3, N2 e N1 com valores de 231, 206 e 204 $\text{mg } 150\text{mL}^{-1}$ respectivamente. Os tratamentos com picos de menor intensidade, ou seja, N4 e N5 atingiram valores de 135 e 93 $\text{mg } 150\text{mL}^{-1}$, respectivamente.

Em relação à volatilização do nitrogênio na forma acumulada, as curvas são encontradas na figura 11.

Figura 10 - Comparativo dos picos de volatilização de amônia - ambiente controlado

Figura 11 - Curvas de volatilização de amônia acumulada - ambiente controlado

Pode ser observado que, a ureia atingiu alto valor no percentual acumulado das perdas chegando a 47% da quantidade de nitrogênio utilizada; valores semelhantes foram encontrados por Sangoi et al. (2003) e Lara Cabezas, Korndorfer e Motta (1997).

Os produtos N1 e N2 volatilizaram 45 – 50% do nitrogênio total e o produto N3 atingiu o maior valor em porcentagem chegando a 56% do total de nitrogênio utilizado. Estatisticamente, a ureia e os produtos N1, N2 e N3 mostram-se semelhantes em termos de volatilização, sem diferença entre recobrir ou não, a ureia com este polímero com porcentagens de até 5,40%, para volatilização, a menos que o objetivo do recobrimento esteja voltado ao atraso dos picos de volatilização visando estratégias de manejo.

Pode ser inferido para esses produtos que, além da possibilidade da insuficiência na quantidade de polímero para o recobrimento (tornando-o mais susceptível as perdas), deve ser considerado que o enfoque se direciona a uma proteção puramente física do fertilizante. Neste caso, ao apresentar rachaduras ou imperfeições no produto que levem a uma menor espessura da camada de recobrimento, ou mesmo a pequena exposição do fertilizante, este estará sujeitos às

mesmas perdas que a ureia sem recobrimento. Fato que ocorre devido à alta solubilidade desse material e a saída prematura da capsula polimérica, que ao entrar em contato com o solo e com os fatores que propiciam a volatilização, destacando-se assim a importância de um recobrimento completo e ausente de imperfeições.

Em relação aos produtos N4 e N5 estes se mostraram mais eficientes, pois, além do atraso para ocorrência da volatilização, houve redução na quantidade de nitrogênio perdida por volatilização onde encontra-se 26,4 e 19,6% do total volatilizado respectivamente. Isso mostra que o recobrimento com 7,10% de polímero já é eficiente em reduzir as perdas por volatilização, tal fato é afirmado pela não diferenciação estatística (Tukey 5%) entre os tratamentos N4 e N5. A análise estatística entre os tratamentos, assim como as porcentagens de N volatilizado com os valores totais no final do experimento, são apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2 - Quantidades de NH_3 volatilizado em ambiente controlado e resumo da análise estatística

	Tratamento							
	Branco	Controle	Ureia	N1	N2	N3	N4	N5
mg 150ml ⁻¹ *	2,39	1,65	1058,04	1072,55	979,61	1185,81	551,52	402,98
% N	-	-	47,0	49,5	45,6	55,7	26,4	19,6
Tukey 5%	C	C	A	A	A	A	B	B

N1 = 3,70% de recobrimento; N2 = 4,55% de recobrimento; N3 = 5,40% de recobrimento; N4 = 7,10% de recobrimento; N5 = 8,80% de recobrimento. *Médias com letras semelhantes não diferem estatisticamente entre si pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

4.1.2 Casa de vegetação

O efeito da purificação do fluxo de ar utilizado, com sua passagem pela água e solução ácida, assim como em ambiente controlado, não foi fator relevante na alteração dos resultados podendo ser verificado através dos tratamentos controle e branco (Figura 12).

Figura 12 - Picos de volatilização - casa de vegetação

Apesar da diferenciação de ambientes, a dinâmica apresentada pela ureia sem recobrimento foi semelhante ao ambiente controlado onde tem-se um pico de volatilização por volta da primeira semana do experimento, como relatado em diversos dados na literatura (OVERREIN; MOE, 1967; COSTA; VITTI; CANTARELLA, 2003; PEREIRA et al., 2009) e vários outros autores, porém ao observar o ponto máximo atingido pela curva (valor) nota-se menor amplitude do que a encontrada no experimento em ambiente controlado.

Tal fato pode ter ocorrido, pois, o turno de rega das câmaras, na casa de vegetação, foi menor do que em ambiente controlado. As temperaturas atingidas nesse ambiente foram mais elevadas fazendo com que a secagem do solo fosse mais rápida e, sendo a ureia dependente da existência de umidade para a ocorrência da hidrólise (RAO; BATRA, 1983; TISDALE; NELSON; BEATON, 1984; DA ROS; AITA; GIACOMINI, 2005), tem-se que as condições de umidade desfavoreceram a volatilização refletindo em um menor pico de perda de NH_3 .

Em relação aos produtos recobertos, encontramos em N1 o primeiro pico de volatilização aos 6 dias, e um segundo, de maior intensidade, aos 13 dias após implantação do ensaio, situação que se repetiu com N2, porém com segundo pico de maior intensidade aos 20 dias. O produto N3 obteve apenas um pico de volatilização de maior intensidade aos 6 dias. Com relação a N4 e N5, estes apresentaram picos máximos ambos ocorridos aos 13 dias após a implantação do estudo.

Ao observar todas as liberações, exceto a ureia sem recobrimento e o produto N2, houve um adiantamento nos picos de volatilização comparados aos picos do ambiente controlado, fato que pode ser explicado pelas diferentes temperaturas entre os dois ambientes. No ambiente controlado temos predominantemente temperaturas mais amenas do que as encontradas na casa de vegetação (Tabela 3) e, sendo o polímero a base de poliuretano, este pode sofrer influências pelo fator temperatura (RODRIGUES, 2004), assim, tem-se maior sensibilização da malha devido à dilatação do polímero ocasionando o adiantamento citado.

Tabela 3 - Valores de temperatura ambiente

	Ambiente controlado	Casa de vegetação
Semana	Temperatura média diária (°C)	
1	23,3	31,8
2	23,5	32,0
3	23,6	24,9
4	24,1	30,8
5	23,8	30,6
6	23,1	27,8
7	22,4	27,0
8	21,9	22,5
9	22,1	23,0
10	23,0	34,4
11	23,2	39,4
12	23,1	31,9
13	23,2	35,3
14	24,3	36,7
Média período	23,2	30,6

Observando a sobreposição das curvas de volatilização de todos os tratamentos (Figura 13), verifica-se pequeno atraso no pico de volatilização de todos os tratamentos recobertos, salvo N3, comparando com a ureia não revestida, enfatizando-se que esse atraso é menos acentuado do que o encontrado no ambiente controlado. Em valores, a ureia sem revestimento atingiu um pico de 199 mg 150mL⁻¹ de nitrogênio volatilizado, sendo muito semelhante ao pico encontrado em N3 com 198 mg 150mL⁻¹ de magnitude, o que aconteceu também com N1 e N4 com picos semelhantes de 162 mg 150mL⁻¹ e 163 mg 150mL⁻¹ respectivamente.

O tratamento N2 foi o de maior magnitude atingindo 205 mg 150mL⁻¹ de N, já o tratamento N5 este foi o menor em magnitude atingindo valor de 149 mg 150mL⁻¹ de N perdido por volatilização. Contudo, num panorama geral, vê-se que a intensidade de todos os picos se equivale.

Figura 13 - Comparativo dos picos de volatilização - casa de vegetação

Quando se analisa a liberação total do nitrogênio em casa de vegetação, de forma acumulada (Figura 14), assim como a análise estatística dos tratamentos (Tabela 4), verifica-se que o maior valor de volatilização foi encontrado no tratamento N3, atingindo 46,7% de perda por volatilização da amônia, não diferindo estatisticamente, pelo teste de Tukey a 5% de significância, de N2 e N4 os quais atingiram valores de perda de 43,1 e 40,5% respectivamente e, diferindo dos demais tratamentos.

Os produtos N2 e N4, por sua vez, não diferiram de N1 com índice de perda de 36,6%, mas N2 diferiu de N5 e da ureia não recoberta, as quais apresentaram perdas da ordem de 31,5%. O produto N4 não diferiu estatisticamente da ureia não recoberta, e de N5.

Figura 14 - Curvas de volatilização acumulada - casa de vegetação

Tabela 4 - Quantidades de NH_3 volatilizado em casa de vegetação e resumo da análise estatística

	Tratamento							
	Branco	Controle	Ureia	N1	N2	N3	N4	N5
mg 150ml ⁻¹ *	1,60	1,99	703,29	792,64	926,48	994,81	845,64	655,42
% N	-	-	31,3	36,6	43,1	46,7	40,5	31,9
Tukey 5%	D	D	C	BC	AB	A	ABC	C

N1 = 3,70% de recobrimento; N2 = 4,55% de recobrimento; N3 = 5,40% de recobrimento; N4 = 7,10% de recobrimento; N5 = 8,80% de recobrimento. *Médias com letras semelhantes não diferem estatisticamente entre si pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

Algumas inferências podem ser feitas a respeito dos valores atingidos nesse experimento, primeiramente expõe-se que no tratamento N3, os valores apresentados, tanto em ambiente controlado como em casa de vegetação, podem indicar problema no momento da produção deste material. Entretanto, não foi possível identificar os reais mecanismos envolvidos que resultaram nestes resultados discrepantes, causando dificuldade na interpretação dos resultados.

Relata-se também problema no aspecto da irrigação, onde a adaptação na câmara de volatilização para manutenção da irrigação (Figura 3h) foi insuficiente para atender aos curtos turnos de rega necessários na casa de vegetação forçando

irrigação pela parte superior da câmara. Se considerarmos maior número de irrigações, ocorridas na casa de vegetação, devido ao menor turno de rega e, adicionando a isso o local da irrigação (parte superior da câmara de volatilização), pode-se inferir na ocorrência da incorporação da ureia, resultando não só em valor abaixo do esperado de perda por volatilização da ureia sem revestimento, como, nulidade do efeito causado pela temperatura, já citado, na cápsula polimérica onde, apesar de situação mais propícia a perdas pelo enfraquecimento da proteção física, o material liberado pode também ter sido incorporado. Como se vê em Espironelo et al. (1987) e Trivelin et al. (2002), a incorporação da ureia constitui estratégia muito eficiente na diminuição das perdas de nitrogênio pela volatilização da amônia.

Dessa forma, tem-se que em casa de vegetação os tratamentos recobertos com o polímero de poliuretano resultaram em atraso nos picos de volatilização, podendo isso ser usado como possível estratégia para redução de perdas pela volatilização de nitrogênio.

4.2 Resultados de Longevidade

4.2.1 Longevidade do fertilizante em ambiente controlado

4.2.1.1 Longevidade do fertilizante em superfície

A liberação do nitrogênio pelas cápsulas poliméricas apresentou dinâmica exponencial. No início do experimento as liberações foram mais acentuadas do fertilizante e, no decorrer do tempo, diminuíram sua intensidade. Porém a ureia sem recobrimento, pela alta solubilidade (MALAVOLTA; MORAES, 2009), foi dissolvida logo nos primeiros dias do experimento, o que remete a uma dinâmica linear de liberação (Figura 15).

O tratamento N1, o qual se estipulava 30 dias para liberação do nutriente, ao final de suas unidades de observação, 41 dias, ainda apresentava 18% de fertilizante não liberado. O tratamento N2 (60 dias) possuía ao final de suas unidades de observação (69 dias de experimento) um total de 12% de fertilizante residual. Os tratamentos N3 (90 dias) e N4 (150), ao final de 97 dias continham residual de 9% de ureia recoberta. O tratamento N5 (250 dias) ao final dos 97 dias do experimento possuía 14,7% do fertilizante não liberado (Figura 15).

Figura 15 - Liberação do nitrogênio em superfície - ambiente controlado

Com essa cinética de liberação exponencial pode-se calcular um índice relativo à liberação percentual dos tratamentos, denominada Velocidade média (Vm). Esse índice estipula, através da média de todos os valores de liberação e seus desvios padrão, o quanto de liberação de fertilizante ocorre diariamente e, assim, o tempo necessário para que haja a liberação total, ou seja, 100% de N liberado dos fertilizantes. O modelo matemático utilizado é apresentado a seguir:

$$\text{Média tratamento (por coleta)} = \frac{\sum \text{Tratamento}}{\text{número de tratamentos}} \quad [1]$$

$$\frac{\Delta \text{ Média dos tratamentos}}{\Delta \text{ Dias}} = \frac{\text{Média tratamento coleta 1} - \text{Média tratamento coleta 2}}{\text{Dias coleta 1} - \text{Dias coleta 2}} \quad [2]$$

$$\text{Média desvios padrão do tratamento (por coleta)} = \frac{\sum \text{Desvios padrão dos tratamentos}}{\text{número de desvios padrão dos tratamentos}} \quad [3]$$

$$\frac{\Delta \text{ Média dos desv. pad dos tratamentos}}{\Delta \text{ Dias}} = \frac{\text{Média desv. pad do trat. coleta 1} - \text{Média desv. pad trat. coleta 2}}{\text{Dias coleta 1} - \text{Dias coleta 2}} \quad [4]$$

$$\text{Média geral dos tratamentos} = \frac{\frac{\sum \Delta \text{ Média dos tratamentos}}{\Delta \text{ Dias}}}{\text{número total de coletas realizadas}} \quad [5]$$

$$\text{Média geral dos desv. pad dos tratamentos} = \frac{\frac{\sum \Delta \text{ Média dos desv. pad dos tratamentos}}{\Delta \text{ Dias}}}{\text{número total de coletas realizadas}} \quad [6]$$

$$\text{Velocidade média (Vm)} = \frac{-100}{(\text{Média geral dos tratamentos} \pm \text{Média geral dos desv. pad dos tratamentos})} \quad [7]$$

Calcula-se [1] a média aritmética para os valores das repetições de cada tratamento por coleta a partir dos dados das quantidades de fertilizante liberado. Em seguida, calcula-se [2] a variação da média dos tratamentos em função dos dias pela subtração dos dados obtidos na primeira e segunda coleta e divide-se pela subtração do número de dias corridos na primeira coleta menos o número de dias na segunda coleta, a mesma metodologia se repete para as demais coletas. Para as equações [3] e [4] relativas aos desvios padrão, realiza-se o mesmo procedimento utilizado para as equações [1] e [2].

Aplica-se o resultado da equação [2] em [5] e da equação [4] em [6] obtendo um valor bruto único em porcentagem da quantidade média liberada e do desvio padrão. Por fim, para o cálculo da velocidade média, realiza-se a divisão de 100 (% total do fertilizante) pelo resultado da média geral dos tratamentos, valor este adicionado primeiramente da média geral dos desvio padrão e, após, subtraído da média geral dos desvios padrão encontrando dois valores, um mínimo e um máximo, compondo faixa média de dias necessária à finalização da liberação do fertilizante. Atentar para os sinais contidos nas equações.

A partir dos cálculos de velocidade média, obteve-se as faixas de liberação apresentadas na tabela 5:

Tabela 5 - Faixa de dias necessários à liberação de 100% dos fertilizantes nitrogenados, superfície – ambiente controlado

Tratamento	Número de dias	
	Limite inferior	Limite superior
Uréia	0,0	0,0
N1	28,4	36,8
N2	44,2	68,4
N3	34,4	91,7
N4	54,7	66,7
N5	62,6	78,4

A ureia sem recobrimento, pelo método da velocidade média, teve expectativa de liberação de 5 a 6 dias. O tratamento N1 apresentou faixa de 25 a 43 dias para liberar 100% do nutriente e N2 37 a 45 dias, respectivamente. Para o tratamento N3 a faixa de liberação foi de 59 a 64 dias. A faixa de liberação para N4 foi 53 a 57 dias e, para N5, de 46 a 60 dias. As variações ocorridas entre os resultados foram decorrentes aos desvios padrão encontrados em cada tratamento.

Este índice serve como fator de orientação à longevidade dos fertilizantes. Entretanto, nota-se que a liberação dos tratamentos apresentou valores subestimados em comparação aos valores encontrados (ANEXOS C e D). Desta forma, pode-se utilizar um artifício matemático para extrapolar os valores encontrados ao final do experimento até o ponto final da longevidade dos tratamentos.

Os valores apresentados, exceto a ureia, se enquadram em padrão exponencial, no qual aplicou logaritmo neperiano aos valores para obter padrão linear de liberação (Figura 16).

Figura 16 - Ajuste linear da liberação de nitrogênio em superfície - ambiente controlado

A partir das equações geradas pelas dispersões do ajuste linear, foi calculado o momento final da liberação, ou seja, o momento do cruzamento da curva gerada com eixo das abscissas ($y=0$) (Tabela 6).

Tabela 6 - Potencial de longevidade, em superfície, ajustado por método linear - ambiente controlado

Tratamento	Número de dias
Uréia	6,5
N1	111,8
N2	151,4
N3	168,5
N4	186,6
N5	235,0

A ureia por ser muito solúvel, permanece com um curto período de longevidade se comparada aos demais tratamentos recobertos, não ultrapassando 7 dias de liberação. Para todos os tratamentos, pelo ajuste linear, os valores de liberação para N1 foi de 112 dias e para N2 151 dias. Os tratamentos N3 e N4 alcançaram 169 e 187 dias de liberação, respectivamente. O tratamento N5 por ter maior recobrimento, atingiu longevidade de 235 dias de liberação.

Observou-se para este método que, como os valores encontrados atenderam dinâmica exponencial e esta por característica, nunca cruzará o eixo das abscissas (x), os valores das ordenadas sempre serão superiores a zero, ou seja, houve considerável acréscimo na longevidade dos fertilizantes. Porém, esse acréscimo se deve à porcentagem final do fertilizante, refletindo na inclinação da reta do ajuste linear.

Desta forma, torna-se importante considerar os dois métodos realizados (Velocidade média e ajuste para modelo linear), pois a velocidade média, embora apresente valores subestimados, traz de informação o número de dias onde ocorre grande parte da liberação. Enquanto, o ajuste para função linear, matematicamente, informa, além da melhor visualização da dinâmica de liberação, o potencial de longevidade atingido pelos tratamentos.

A escolha desses métodos fica a critério de cada situação que o utilizará como ferramenta, para adotar faixas de valores de longevidade que se ajustem melhor as necessidades.

4.2.1.2 Longevidade do fertilizante enterrado

A liberação do nitrogênio ocorrida no experimento do fertilizante enterrado no solo apresentou dinâmica exponencial. A liberação de maior intensidade ocorreu

nas primeiras coletas do experimento atenuada ao final do trabalho (Figura 17). A ureia sem recobrimento se encontrou completamente dissolvida logo na primeira coleta, ou seja, 100% do fertilizante foi liberado. Devido os fertilizantes estarem enterrados no solo e, devido á manutenção da umidade do solo, os tratamentos ficaram constantemente expostos à umidade, a qual explica a rápida dissolução dos fertilizantes sem revestimento.

Figura 17 - Dinâmica da liberação do fertilizante nitrogenado enterrado no solo - ambiente controlado

Todos os tratamentos recobertos apresentaram conteúdo residual de fertilizante ao final de suas respectivas coletas. O tratamento N1 (30 dias) apresentou 10% de fertilizante não liberado aos 41 dias do projeto. O tratamento N2 (60 dias) obteve 6% de fertilizante aos 69 dias do experimento. O tratamento N3 (90 dias) apresentou 6,5% de fertilizante aos 97 dias de trabalho. E em relação a N4 (150 dias) e N5 (250 dias), ambos, aos 97 dias de pesquisa, apresentaram residual de 12,5% de fertilizante sem liberação.

Utilizando-se do método de velocidade média de liberação calcularam-se as seguintes faixas longevidade para os tratamentos (Tabela 7):

A ureia sem recobrimento não apresentou resultados de longevidade, devido a sua alta solubilidade, o intervalo de tempo entre instalação e primeira coleta não foi suficiente para encontrar uma dinâmica de liberação. O tratamento N1 apresentou faixa de longevidade de 22 a 35 dias, os tratamentos N2 e N3 obtiveram faixa de 48 a 80 e 62 a 84 dias de liberação respectivamente. Em relação a N4 e N5, estes apresentaram, respectivamente, faixas de liberação de 100 a 133 dias e de 78 a 90 dias. Observou-se nestes resultados desvios nas faixas devido aos desvios padrão encontrados.

Com a aplicação do logaritmo neperiano aos resultados e seus padrões lineares de liberação, encontrou-se as equações que determinaram o potencial de longevidade a ser alcançado pelos fertilizantes (Figura 18).

Tabela 7 - Faixas de dias necessários à liberação de 100% dos fertilizantes, enterrado – ambiente controlado

Tratamento	Número de dias	
	Limite inferior	Limite superior
Uréia	0,0	0,0
N1	21,5	34,8
N2	47,8	80,0
N3	61,6	84,1
N4	100,1	133,4
N5	78,1	89,5

Figura 18 - Ajuste linear da liberação do fertilizante nitrogenado enterrado no solo - ambiente controlado

O tratamento ureia sem revestimento também não apresentou dados suficientes à realização da equação gráfica e sua respectiva longevidade. Os tratamentos N1 e N2 atingiram 74 e 117 dias de longevidade, respectivamente. O tratamento N3 apresentou potencial de 156 dias de liberação, enquanto N4 e N5 teve limite de longevidade em 183 e 178 dias, respectivamente (Tabela 8).

Tabela 8 - Potencial de longevidade do fertilizante nitrogenado enterrado no solo, ajustado por método linear – ambiente controlado

Tratamento	Número de dias
Uréia	0,0
N1	74,4
N2	117,3
N3	155,7
N4	183,4
N5	178,0

Embora os tratamentos recobertos atinjam altos valores de longevidade (Tabela 8), estes se devem a pequena porção final na liberação do nutriente.

4.2.1.3 Comparação Superfície x Enterrado – ambiente controlado

Comparando os resultados de liberação da ureia entre os tratamentos, no ambiente controlado, como o fertilizante em superfície e enterrado, verificou-se que todos os tratamentos enterrados tiveram liberações mais rápidas e acentuadas quando comparados aos tratamentos em superfície (Figura 19). A ocorrência deste fato pode ser explicada devido a maior número de condições adversas sofridas pelos tratamentos em que o fertilizante estava enterrado, os polímeros de poliuretano são sensíveis ao ataque microbiológico causando sua degradação (FERRAROLI, 2003). Sepúlveda (2010), cita como exemplos de fungos que degradam os poliuretanos *Curvularia senegalensis*, *Fusarium solani*, *Aureobasidium pullulans* e *Cladosporium sp.*, todos estes podendo ser encontrados nos solos cultivados.

A constante umidade, a qual foi submetida os tratamentos com os fertilizantes enterrados, pode também ser considerada fator de aceleração da liberação dos fertilizantes, comprometendo o potencial de longevidade (Tabelas 8 e 6).

Figura 19 - Comparativo de localização de aplicação dos tratamentos - ambiente controlado

Dessa forma, observou-se que em termos de localização, a alocação dos fertilizantes recobertos com poliuretano em superfície resulta em liberação mais lenta se comparado à aplicação enterrada, além da aplicação em superfície refletir em um maior potencial de longevidade dos tratamentos.

4.2.2 Longevidade do fertilizante em casa de vegetação

4.2.2.1 Longevidade do fertilizante em superfície

A liberação do nitrogênio contido no fertilizante, em casa de vegetação, também apresentou dinâmica exponencial. Com exceção da ureia sem recobrimento, devida sua alta solubilidade, ocorreu rápida dissolução do tratamento (Figura 20).

Figura 20 - Liberação de nitrogênio dos fertilizantes em superfície - casa de vegetação

O tratamento N1 (30 dias), ao final de 41 dias de experimento apresentou 18,5% de fertilizante não liberado. O tratamento N2 (60 dias) ao final de suas coletas aos 69 dias teve 21% de fertilizante residual, porém devido à ocorrência de severos desvios, este tratamento não apresentou valor tão alto de determinação ($R^2=0,52$) (Figura 20).

O tratamento N3 (90 dias), com a finalização das unidades de observação aos 97 dias de trabalho, continha 10% de material residual dentro das cápsulas de recobrimento. O tratamento N4 (150 dias), ao final do experimento resultou em 25% de fertilizante não liberado, mas observou alto desvio ocorrido ao último ponto de coleta. Da mesma forma, o tratamento N5 (250 dias) apresentou valor de 5,6% de fertilizante residual, porém, como para N4, deve-se atentar para o alto desvio

ocorrido na última coleta, o que gera a possibilidade da ocorrência de valores superiores ao apresentado.

A partir dos cálculos do índice de velocidade média de liberação de nitrogênio dos fertilizantes, obteve a faixa de dias necessários para liberar 100% do nitrogênio (Tabela 9):

A ureia sem recobrimento, por este método, apresentou variação de 0 a 6 dias de liberação. A faixa para os tratamentos N1 e N2 foi de 34 a 36 dias e de 34 a 53 dias de liberação, respectivamente. Para N4, a faixa de variação de liberação se estendeu de 65 a 154 dias. O tratamento N5, apresentou faixa de 65 a 96 dias para liberação do N contido no fertilizante.

A partir do ajuste linear das curvas exponenciais e as equações geradas pelo ajuste (Figura 21), observou que o tratamento não recoberto, devido sua solubilidade, não ultrapassou 4 dias do experimento. O tratamento N1 obteve potencial de longevidade de 119 dias. O tratamento N2 teve 254 dias de liberação, mas com média determinação dos dados ($R^2=0,52$). Para os tratamentos N3, N4 e N5, obteve potencial de longevidade de 254, 237 e 119 dias, respectivamente (Tabela 10).

Tabela 9 - Faixa de dias necessários à liberação de 100% de N dos fertilizantes, enterrado – casa de vegetação

Tratamento	Número de dias	
	Limite inferior	Limite superior
Uréia	0,0	6,2
N1	34,0	36,0
N2	34,0	53,3
N3	53,0	68,2
N4	64,5	154,0
N5	64,4	95,5

Figura 21 - Ajuste linear da liberação de N do fertilizante enterrado - casa de vegetação

Tabela 10 - Potencial de longevidade do fertilizante, em superfície, ajustado por método linear – casa de vegetação

Tratamento	Número de dias
Uréia	4,0
N1	118,8
N2	254,0
N3	226,4
N4	236,5
N5	198,9

Lembrando que o método linear remete ao potencial de liberação, sendo uma pequena porção residual, responsável por grande número de dias.

4.2.2.2 Longevidade do fertilizante enterrado

A liberação do nutriente pelos tratamentos, seguindo pelo padrão exponencial, não apresentou valores para a ureia sem revestimento, pois a velocidade de sua dissolução foi maior do que o tempo estipulado para as primeiras coletas, dessa forma, não houve resultados que permitissem traçar sua liberação (Figura 22).

Figura 22 - Liberação nitrogênio enterrado no solo - casa de vegetação

Em todos os tratamentos em que se realizou o recobrimento, houve porcentagens residuais de fertilizante não liberado. Para o tratamento N1 (30 dias), ao final do seu período de avaliação, restava 5,6% de fertilizante não liberado. O tratamento N2 (60 dias) apresentou 1,9% de fertilizante residual ao final de seus 69 dias de avaliação. O tratamento N3 (90 dias) ainda possuía 6,7% de material não liberado aos 97 dias de experimento. Com relação aos tratamentos N4 (150 dias) e N5 (250 dias), ao final dos 97 dias de pesquisa continham 4,4 e 8,7% de fertilizante não liberado, respectivamente.

Com a aplicação do método da velocidade média, encontraram-se as seguintes faixas de liberação dos tratamentos (Tabela 11):

Como explicado, a ureia não recoberta não forneceu dados que permitissem o cálculo de sua faixa de liberação. O tratamento N1 apresentou faixa de liberação de 28 a 37 dias. A faixa de liberação para o tratamento N2, foi de 44 a 68 dias. Para o tratamento N3, apresentou de 34 a 92 dias de liberação, mas o coeficiente de determinação para este tratamento foi médio ($R^2=0,60$) podendo causar alterações nos resultados. O tratamento N4 apresentou faixa de liberação do nutriente de 55 a 67 dias e o tratamento N5, 63 a 78 dias.

O ajuste linear da liberação do N pelo fertilizante enterrado no solo, em casa de vegetação, foi obtido a partir da aplicação do logaritmo neperiano nas curvas exponenciais de liberação dos tratamentos (Figura 23):

Tabela 11 - Faixas de dias necessários à liberação de 100% dos fertilizantes, enterrado no solo - casa de vegetação

Tratamento	Número de dias	
	Limite inferior	Limite superior
Uréia	0,0	0,0
N1	28,4	36,8
N2	44,2	68,4
N3	34,4	91,7
N4	54,7	66,7
N5	62,6	78,4

Figura 23 - Ajuste linear da liberação do N pelo fertilizante, enterrado no solo - casa de vegetação

Os tratamentos N1 (57 dias) e N2 (74 dias) apresentaram os menores potenciais de longevidade em relação aos tratamentos N3, N4 e N5 que apresentaram potencial de liberação de 132, 131 e 157 dias, respectivamente (Tabela 12).

Tabela 12 - Potencial de longevidade do fertilizante, enterrado no solo, ajustado por método linear – casa de vegetação

Tratamento	Número de dias
Uréia	0,0
N1	57,0
N2	74,0
N3	131,7
N4	131,1
N5	156,6

4.2.2.3 Comparação Superfície x Enterrado – casa de vegetação

Analisando os resultados encontrados em ambos os locais de alocação dos tratamentos, superfície e enterrado, verificou-se que todos os tratamentos enterrados, tiveram liberação maior, mais rápida, e mais intensa comparados aos tratamentos em superfície (Figura 24).

Figura 24 - Comparativo da liberação do N dos fertilizantes em diferente localização da aplicação destes - casa de vegetação

O fenômeno ocorrido pode ser explicado pelos mesmos fatores ocorridos no ambiente controlado (item.4.2.1.3) As condições adversas ao polímero, como a sensibilidade ao ataque por diversos microrganismos encontrados no solo (FERRAROLI, 2003; SEPÚLVEDA, 2010), fragilizam a proteção dos grânulos de ureia facilitando a exposição do fertilizante e, conseqüente, causando a rápida solubilização, refletindo em aceleração da liberação do nitrogênio do tratamento.

A constante condição de umidade, a qual foi submetida os tratamentos enterrados, também pode ser usada como fator para justificar as maiores liberações apresentadas. A este fator, pode-se adicionar as condições de maiores temperaturas encontradas na casa de vegetação, pois a transmissão do calor ambiente ao solo

resulta em uma temperatura do solo muito semelhante a da atmosférica (BERGAMASCHI; GUAGAGNIN, 1993; ALFONSI; SENTELHAS, 1996).

Dessa maneira, em condição de maior temperatura, fragilizando a malha do polímero de poliuretano (RODRIGUES, 2004) acrescido das condições de umidade, cria-se ambiente, onde ocorre maior dilatação da malha do polímero com umidade suficiente para penetrar através da cápsula dos tratamentos revestidos, acelerando as liberações.

Assim, como em ambiente controlado, torna-se importante o manejo a ser adotado, buscando alocar os fertilizantes recobertos com poliuretano em superfície, otimizando seu uso e não comprometendo o potencial de longevidade dos insumos.

4.3 Comparativo do fertilizante em Ambiente controlado x Casa de vegetação

Comparando os locais de aplicação dos tratamentos, nota-se que em ambos os ambientes (controlado e casa de vegetação), a aplicação do fertilizante em superfície remeteu a maiores valores residuais ao final das observações, resultando em maiores potenciais de longevidade dos produtos. Os tratamentos com o fertilizante enterrado, além de estarem submetidos a maiores condições de umidade, pela manutenção do solo a 80% da capacidade de campo, possuem o agravante de maior ataque microbiano e, no caso da casa de vegetação a influência da temperatura também contribui à liberações mais rápidas e menor efeito residual (Figura 25).

Figura 25 - Comparativo da liberação de N dos fertilizantes entre os ambientes (E: fertilizante enterrado); (S: fertilizante em superfície); (AC: ambiente controlado); (CV: Casa de vegetação)

Em casa de vegetação, com o fertilizante aplicado em superfície, exceto o tratamento sem revestimento e o tratamento N5, todos os demais obtiveram maiores valores de fertilizante residual, não liberado, se comparado ao ambiente controlado. Tal fato pode ser explicado pela maior velocidade de secagem da superfície do solo, pois em casa de vegetação, as temperaturas mais elevadas dilataram a malha do polímero (RODRIGUES, 2004), e com baixa umidade para a solubilização do fertilizante, refletiu nos maiores valores residuais encontrados.

Nos tratamentos com o fertilizante enterrado, houve inversão da situação acima citada, onde os tratamentos em ambiente controlado apresentaram valores residuais e potenciais de liberação superiores, quando comparados aos tratamentos em casa de vegetação. Isso se explica pelas condições mais adversas encontradas em casa de vegetação. Como já explicado, onde as maiores temperaturas influenciaram a malha de recobrimento dos polímeros e houve maior degradação desta malha pela maior atividade microbiológica do solo (MOREIRA; SIQUEIRA, 2006) resulta nos menores valores obtidos em casa de vegetação.

4.4 Comparativo Volatilização x Liberação

4.4.1 Ambiente controlado

Comparando os dados obtidos no experimento de volatilização do N ao obtidos no experimento de longevidade do N, em ambiente controlado, observa-se que ambos os fatores, liberação e volatilização desse elemento, podem ser usados complementando-se e comprovando os efeitos do tratamento de recobrimento.

Em todos os tratamentos, os picos de volatilização ocorrem alguns dias após as liberações mais acentuadas dos tratamentos, recoberto ou não, ou seja, tem-se momentos de maior liberação do fertilizante no decorrer do trabalho, ficando este exposto às condições favoráveis à volatilização. O mesmo se aplica invertendo-se a situação, o atraso nos picos de volatilização demonstrando a ocorrência de liberação gradual no tempo, corroborando com dados da literatura (REYNOLDS; WOLF; ARMBRUSTER, 1987; GIOACCHINI et al., 2006; ZAMAN et al., 2008), onde a ureia, apenas após sua exposição às condições ambientais, como umidade e temperatura, entra em contato com a uréase sendo rapidamente hidrolisada (2 a 4 dias), ficando susceptível às perdas por volatilização da amônia (Figura 26) (OVERREIN, 1968; VLEK; CRASWELL, 1979; LARA CABEZAS et al., 1999; GIOACCHINI et al., 2002; FERNANDES, 2010).

Figura 26 - Comparativo volatilização x liberação dos fertilizantes - ambiente controlado

Ratifica-se a vantagem estratégica do uso dos tratamentos recobertos, que, além da diminuição por volatilização encontrada nos tratamentos N4 (150 dias – 7,10% de recobrimento) e N5 (250 dias – 8,80% de recobrimento), tem-se os atrasos nos picos de volatilização. Em todos os tratamentos recobertos, se comparados à ureia sem recobrimento, tem-se liberação gradual, o que reflete em maior longevidade deste tipo de fertilizante.

4.4.2 Casa de vegetação

Em casa de vegetação, ocorre dinâmica idêntica ao ocorrido em ambiente controlado; os picos de volatilização ocorridos em todos os tratamentos são precedidos de liberações acentuadas dos fertilizantes (Figura 27).

Figura 27 - Comparativo volatilização x liberação dos fertilizantes - casa de vegetação

Com a liberação do fertilizante ao solo, há exposição da ureia às condições favoráveis a volatilização da amônia e, após a hidrólise tem-se ocorrência dos picos de volatilização.

A ocorrência deste fenômeno reforça a dinâmica ocorrida em ambiente controlado, comprovando não somente a liberação gradual, devida ao recobrimento

polimérico dos fertilizantes, mas modificação no padrão de volatilização, demonstrada pelos adiantamentos dos picos de perda de amônia.

5 CONCLUSÕES

Nas condições do experimento, onde se tem o recobrimento da ureia em diferentes porcentagens com polímero a base de poliuretano, em condições laboratoriais de ambiente controlado e em casa de vegetação e, ainda, aplicado em superfície e de forma enterrada, pode-se concluir que:

1. O recobrimento de ureia com polímeros a base de poliuretano não foi eficaz em reduzir as perdas de amônia por volatilização em casa de vegetação. Por outro lado, o recobrimento foi eficaz em retardar a hidrólise e liberação do N-ureia;
2. O recobrimento com polímero de poliuretano resulta em liberação gradual do fertilizante, apresentando dinâmica exponencial de liberação. Quanto maior a quantidade de polímero adicionada à ureia, maior a longevidade do fertilizante;
3. Os fatores umidade e temperatura podem ser fatores importantes que atuam no desempenho do polímero de recobrimento;
4. O fertilizante recoberto com polímero de poliuretano possui maior longevidade quando aplicado em superfície;
5. O estudo propõe uma metodologia eficaz em avaliar produtos de liberação lenta ou controlada, podendo ser adotada em condições de rotina de laboratório;

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

É de fundamental importância o desenvolvimento de pesquisa na área dos fertilizantes de eficiência aumentada, para que se possa não só compreender melhor o funcionamento desses materiais, como também, seja desenvolvido um sistema classificatório que, através do desenvolvimento de metodologias padrão, separe ou agrupe essas novas tecnologias, estabelecendo termos sólidos que se enquadrem aos produtos, dependendo de suas características e formas de ação.

O envolvimento da área de biologia do solo nas pesquisas com fertilizantes recobertos, abordando a degradação microbiana das cápsulas de recobrimento, como exemplo a cápsula de poliuretano, é importante para compreensão da dinâmica dos produtos nos solos, influenciando diretamente no seu desempenho, seja evitando perdas, ou afetando a liberação e longevidade dos fertilizantes.

Outra forma de avaliação a ser considerada, é o uso de técnicas de microscopia. Através do uso destas técnicas, será possível acompanhar, visualmente, o aparecimento de fissuras no recobrimento que, como visto, leva ao rompimento das cápsulas e a exposição e liberação do fertilizante.

Por fim, ressalta-se que o uso de recobrimento polimérico da ureia, pode ser usado para estabelecer novas estratégias de manejo na agricultura.

REFERÊNCIAS

- ALFONSI, R.R.; SENTELHAS, P. C. Estimativa da temperatura do solo através da temperatura do ar em abrigo meteorológico. **Revista Brasileira de Agrometeorologia**, Santa Maria, v. 4, p.57–61, 1996.
- ALVES, A.C.; ALVES, T. C; BERNARDI, A.C.C.; OLIVEIRA, P.P. A.; ROCHETTI, R.C. **Adição de zeólita para redução da volatilização da amônia em solo fertilizado com uréia**. São Carlos: Embrapa, 2007. 4 p. (Circular técnica, 55).
- ANDA. **Agência Nacional de Difusão de Adubos**. Anuário Estatístico. 2011.
- BERGAMASCHI, H.; GUADAGNIN, M.R. Modelos de ajuste para médias de temperatura do solo, em diferentes profundidades. **Revista Brasileira de Agrometeorologia**, Santa Maria, v. 1, p. 95–99, 1993.
- BERNARDI, A.C.C.; MOTA, E.P.; SOUZA, S.C.H.; CARDOSO, R.D.; OLIVEIRA, P.P.A. Ammonia volatilization, dry matter yield and nitrogen levels os Italian ryegrass fertilized with urea and zeolite. In: WORLD CONGRESS OF SOIL SCIENCE, SOIL SOLUTIONS FOR A CHANGING WORLD, 19., 2010, Brisbane. **Proceedings...** Brisbane: ASSSI, 2010. 1 CD-ROM.
- BLAYLOCK, A. **Novos fertilizantes nitrogenados: o futuro dos fertilizantes nitrogenados de liberação controlada**. Piracicaba: IPNI, 2007. P. 8–10. (Informações Agronômicas, 120).
- BLENNERHASSETT, J.D.; ZAMAN, M.; RAMAKRISHNAN, C.; QUIN, B.F.; LIVERMORE, N. Summary of New Zealand sustain trials to date. In: WORKSHOP DESIGNING SUSTAINABLE FARMS CRITICAL ASPECTS OF SOIL AND WATER MANAGEMENT, 2007, Palmerston North. **Proceedings...** Palmerston North: Massey University, Fertilizer and Lime Research Centre, 2007. p. 111–116. (Occasional Report, 20).
- BREDA, F.A.F.; WERNECK, C.G.; ALTOE, A.; LIMA, E.S.A.; POLIDORO, J.C.; ZONTA, E.; LIMA, E. Perdas por volatilização de N – uréia revestida com polímero. In; REUNIÃO BRASILEIRA DE FERTILIDADE DO SOLO E NUTRIÇÃO DE PLANTAS, 29.; REUNIÃO BRASILEIRA SOBRE MICORRIZAS, 13.; SIMPÓSIO BRASILEIRO DE MICROBIOLOGIA DO SOLO, 11.; REUNIÃO BRASILEIRA DE BIOLOGIA DO SOLO, 8.; 2010. Guarapari. **Anais...** Guarapari, SESC, 2010. 1 CD-ROM.
- BOUWMEESTER, R.J.B.; VLEK, P.L.G.; STUMPE, J.M. Effect of environmental factors on ammonia volatilization from a urea-fertilized soil. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 49, p. 376–381, 1985.
- CAMARGO, O.A.; MONIZ, A.C.; VALADARES, J.M. **Métodos de análise química, mineralogia e física de solos**. Campinas: Instituto Agrônomo de Campinas, 1986. 94 p. (Boletim Técnico, 78).

CANTARELLA, H. Nitrogênio. In: NOVAIS, R.F.; ALVAREZ V., V.H.; BARROS, N.F.; FONTES, R.L.F.; CANTARUTTI, R.B.; NEVES, J.C.L. (Ed). **Fertilidade do solo**. Viçosa. Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2007, cap.7 p.375–470.

COSTA, M.C.G.; VITTI, G.C.; CANTARELLA, H. Volatilização de N-NH₃ de fontes nitrogenadas em cana-de-açúcar colhida sem despalha a fogo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 27, p. 631–637, 2003.

DA ROS, C.O.; AITA, C.; GIACOMINI, S.J. Volatilização de amônia com aplicação de ureia na superfície do solo, no sistema de plantio direto. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 35, p. 799–805, 2005.

DEMATTÊ, J.L.I. **Racionalização do uso de fertilizantes e corretivos na cultura da cana-de-açúcar**: uma importante alternativa de redução de custo agrícola. Piracicaba: IPNI, 2009. p. 1–9. (Informações agrônômicas 127).

DIEST, V.A. Volatilización del amoníaco en los suelos anegados, y SUS repercusiones en el rendimiento de arroz. **Noticiarios de la Comisión Internacional del arroz**, FAO, v. 37, p. 1-6, 1988.

DOBERMANN, A. Nutrient use efficiency – measurement and management. In: INTERNATIONAL FERTILIZER INDUSTRY ASSOCIATION. **Fertilizer best management practices**. Brussels, 2007, chap. 1 p. 1–28.

EMBRAPA. **Centro Nacional de Pesquisa de Solos**. Sistema brasileiro de classificação de solos. Brasília: EMBRAPA Solos, 1999. 412p.

ESPINOSELO, A.; CANTARELLA, H.; IGUE, T.; NELLI, E.J.; COLETI, J.T.; BOVI, V.E.; RAMOS, M.T.B. Aplicação de aquamônia, uréia, nitrato de amônio e cloreto de potássio em cinco níveis, em três socas de cana-de-açúcar. In: CONGRESSO NACIONAL DA SOCIEDADE DOS TÉCNICOS AÇUCAREIROS E ALCOOLEIROS DO BRASIL, 4., 1987. Olinda. **Anais...** Piracicaba: STAAB, 1987. p. 94-102.

FENN, L.B.; KISSEL, D.E. Ammonia volatilization from surface applications of ammonium compounds on calcareous soil: I. General Theory. **Soil Science Society of America Proceedings**, New York, v. 37, p. 855–860, 1973.

FERNANDES, F.M. Manejo do nitrogênio e do enxofre no solo. In: VALE, D.W.; SOUZA, J.I.; PRADO, R.M. (Ed). **Manejo da fertilidade do solo e nutrição de plantas**. Jaboticabal: FCAV, 2010, cap.5 p. 97–118.

FERRAROLI, F. Polímeros do futuro – tendências e oportunidades: palestras Técnicas (II). **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos, v. 13, n. 29, p. 4–43, 2003.

FRANCO, J.A.M.; SARAIVA NETO, A. Produção de fertilizantes nitrogenados e suprimento de matéria prima. In: YAMADA, T; ABDALLA, S.R.S.; VITTI, G.C. (Ed.). **Nitrogênio e enxofre na agricultura brasileira**. Piracicaba: IPNI Brasil, 2007. cap. 3, p. 73–108.

GIOACCHINI, P.; NASTRI, A.; MARZADORI, C. Influence of urease and nitrification inhibitors on N losses from soils fertilized with urea. **Biology and Fertility of Soils**. New York, v. 36, p. 129–135, 2002.

GRASSI FILHO, H. Funções do nitrogênio e do enxofre nas plantas. In: VALE, D.W.; SOUZA, J.I.; PRADO, R.M. (Ed). **Manejo da fertilidade do solo e nutrição de plantas**. Jaboticabal: FCAV, 2010, cap. 9 p. 187–197.

HANSEN, S.; JENSEN, H.E.; SHAFFER, M.J. Developments in modeling nitrogen transformations in soil. In: BACON, P.E. (Ed). **Nitrogen fertilization in the environment**. New York: Marcel Dekker, 1995, cap. 3 p. 83–107.

KISSEL, D.E.; BREWER, H.L.; ARKIN, G.F. Design and test of a field sampler for ammonia volatilization. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 41, p. 1133–1139, 1977.

KISSEL, D.E.; CABRERA, M.L.; FERGUNSON, R.B. Reactions of ammonia and urea hydrolysis products with soil. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 52, p. 1793–1796, 1988.

KOCHBA, M.; GAMBASH, S.; AVNIMELECH, Y. Studies on slow release fertilizers: 1. Effects of temperature, soil moisture, and water vapor pressure. **Soil Science**, Baltimore, v.149, n.6, p. 339–343, 1990.

LANGE, A. **Palhada e nitrogênio afetando propriedades do solo e rendimento de milho em sistema plantio direto no Cerrado**. Lavras: UFLA, 2002. 148p.

LANNA, A.C.; SILVEIRA, P.M.; SILVA, M.B.; FERRARESI, T.M.; KLIEMANN, H.J. Atividade da uréase no solo com feijoeiro influenciada pela cobertura vegetal e sistemas de plantio direto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.34, p. 1933–1939, 2010.

LARA CABEZAS, W.A.R. **Calibração de um método para estimar perdas por volatilização de N-NH₃ de fertilizantes nitrogenados aplicados no solo**. 1987. 202 p. Dissertação (Mestrado em Energia Nuclear na Agricultura) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 1987.

LARA CABEZAS, W.A.R.; KORNDORFER, G.H.; MOTTA, S.A. Volatilização de N-NH₃ na cultura de milho: I Efeito da irrigação e substituição parcial da ureia por sulfato de amônio. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 21, p. 481–487, 1997a.

_____. Volatilização de N-NH₃ na cultura de milho: II Avaliação de fontes sólidas e fluidas em sistema de plantio direto e convencional. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 21, p. 489–496, 1997b.

LONGO, R.M.; MELO, W. J. Hidrólise da ureia em latossolos: efeito da concentração da ureia, temperatura, pH, armazenamento e tempo de incubação. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 29, p. 651–657, 2005.

LOPES, A.S.; BASTOS, A.R.R.; DAHER, E. Uso eficiente dos fertilizantes nitrogenados e sulfatados na agricultura brasileira: Uma visão do futuro. In: YAMADA, T.; ABDALLA, S.R.S.; VITTI, G.C. (Ed). **Nitrogênio e enxofre na agricultura brasileira**. Piracicaba: IPNI Brasil, 2007. cap.5, p. 161–187.

MALAVOLTA, E. **Manual de nutrição mineral de plantas**. São Paulo: Ceres, 2006. 639 p.

MALAVOLTA, E.; MORAES, M.F. Fundamentos do nitrogênio e do enxofre na nutrição mineral das plantas cultivadas. In: YAMADA, T.; ABDALLA, S.R.S.; VITTI, G.C. (Ed.). **Nitrogênio e enxofre na agricultura brasileira**. Piracicaba: IPNI Brasil, 2007. cap. 6, p. 189–249.

_____. O nitrogênio na agricultura brasileira. In: LAPIDO–LOUREIRO, F.E.; MELAMED, R.; FIGUEIREDO NETO, J. **Fertilizantes, agroindústria e sustentabilidade**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2009. cap. 7, p. 211-256.

MARSHAL, V.G., DEBELL, D.S. Comparison of four methods os measuring volatilization losses of nitrogen following urea fertilization or forest soils. **Canadian Journal of Soil Science**, v. 60, p. 549–563, 1980.

MARTHA JR., G.; CORSI, M.; TRIVELIN, P.C.O.; VILELA, L.; PINTO, T.L.F.; TEIXEIRA, G.M.; MANZONI, C.S.; BARIONI, L.G. Perda de amônia por volatilização em pastagem de capim-Tanzânia adubada com uréia no verão. **Revista Brasileira de Zootecnia**, Viçosa, v. 33, n. 6, supl. 3, p. 2240–2247, 2004.

MELGAR, R.J; CAMOZZI, M.E.; FIGUEROA, M.M. **Guia de fertilizantes, enmiendas y productos nutricionales**. Buenos Aires: Instituto Nacional de Tecnologia Agropecuária, 1999. cap.1, p. 13-25.

MIKKELSEN, R.; SCHWAB, G.; RANDALL, G. **O conceito 4 c – selecionando a fonte certa de fertilizante**. Piracicaba: IPNI, 2009. p. 13–16. .(Informações Agronômicas, 128).

MILLS, H.A.; BARKER, A.V.; MAYNARD, D.N. Ammonia volatilization from soils. **Agronomy Journal**, Madison, v. 66, p. 355–358, 1974.

MOREIRA, F.M.S; SIQUEIRA, J.O. **Microbiologia e bioquímica do solo**. Lavras: UFLA, 2006. 729 p.

NOGUEIRA, A.R.A.; SOUZA, G.B. **Manual de laboratórios: solo, água, nutrição vegetal, nutrição animal e alimentos**. São Carlos: EMBRAPA Pecuária Sudeste, 2005. 334 p.

OVERREIN, L.N. Lysimeter studies on tracer nitrogen in forest soil: 1. Nitrogen losses by leaching and volatilization after addition of urea – ¹⁵N. **Soil Science**, Baltimore, v. 106, p. 280–290, 1968.

_____. Lysimeter studies on tracer nitrogen in forest soil: 2. Comparative losses of nitrogen through leaching and volatilization after the addition of urea-, ammonium- and nitrate- ^{15}N . **Soil Science**, Baltimore, v. 107, p. 149–159, 1969.

OVERREIN, L.N.; MOE, P.G. Factors affecting urea hydrolysis and ammonia volatilization in soil. **Soil Science Society of America Proceedings**, Madison, v. 31, p. 57–61, 1967.

PEOPLES, M.B.; FRENEY, J.R.; MOSIER, A.R. Minimizing gaseous losses of nitrogen. In: BACON, P.E. (Ed). **Nitrogen fertilization in the environment**. New York: Marcel Dekker, 1995, chap. 15 p. 565–602.

PEREIRA, H.S.; LEÃO, A.F.; VERGINASSI, A.; CARNEIRO, M.A.C. Ammonia volatilization of urea in the out-of-season corn. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 33, p. 1685–1694, 2009.

PIRES, C.V.; OLIVEIRA, M.G.A.; ROSA, J.C.; COSTA, N.M.B. Qualidade nutricional e escore químico de aminoácidos de diferentes fontes protéicas. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 26, p. 179-187, 2006.

RAIJ, B. van. **Fertilidade do solo e adubação**. Piracicaba: Ceres, 1991. 343 p.

RAIJ, B. van; ANDRADE, J.C.; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J.A. **Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais**. Campinas: Instituto Agrônomo de Campinas, 2001. 285 p.

RAO, D.L.N.; BATRA, L. Ammonia volatilization from applied nitrogen in álcali soils. **Plant and Soil**, Dordrecht, v. 70, p. 219–228, 1983.

REIS JUNIOR, R.A. **KimCoat uma nova ferramenta para otimização do uso de fertilizantes**. Piracicaba: IPNI, 2007. p. 13–14. (Informações Agrônomicas, 117).

REYNOLDS, C.M.; WOLF, D.C.; ARMBRUSTER, J.A. Factors related to urea hydrolysis in soils. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 49, p. 104-108, 1987.

RODRIGUES, M.B.; KIEHL, J.C. Distribuição e nitrificação da amônia proveniente da ureia aplicada ao solo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 16, p. 403-408, 1992.

RODRIGUES, P.C. **Síntese, caracterização e correlações estrutura/propriedades de redes mistas de polianilina/poliuretano com arquitetura molecular pré-desenhada**. 2004. 102 p. Dissertação (Doutorado em Ciências) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2004.

SANGOI, L.; ERNANI, P.R.; LECH, V.A.; RAMPAZZO, C. Volatilização de N-NH_3 em decorrência da forma de aplicação de ureia, manejo de resíduos e tipo de solo, em laboratório. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 33, n. 4, p. 687–692, 2003.

SAS INSTITUTE. **Statistical analysis system user's guide**: statistic, version 8.2. 6th ed. Cary, 2001. 1028 p.

SEPÚLVEDA, M.M.V.B. **Biodegradação de poliuretanos derivados de fontes renováveis**. 2010. 100 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Instituto Politécnico de Bragança, Bragança, 2010.

SHAVIV, A. Advances in controlled-release fertilizers. **Advances in Agronomy**, San Diego, v. 71, p. 1-49, 2001.

_____. Controlled release fertilizers. In: IFA INTERNATIONAL WORKSHOP ON ENHANCED-EFFICIENCY FERTILIZERS, 2005, Frankfurt. **Proceedings...** Paris: International Fertilizer Industry Association, 2005. p. 1-15.

SOUZA, R.S.; FERNANDES, M.S. Nitrogênio In: FERNANDES, M.S. (Ed.). **Nutrição mineral de plantas**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo. 2006. p. 215-252.

STANDAGE, T. **Uma história comestível da humanidade**. Rio de Janeiro: Zahar, 2010. 280 p.

STRONG, W.M. Nitrogen fertilization of upland crops. In: BACON, P.E. (Ed.). **Nitrogen fertilization in the environment**. New York: Marcel Dekker, 1995. chap. 5, p. 129–169.

STUMPE, J.M.; VLEK, P.L.G.; LINDSAY, W.L. Ammonia volatilization from urea and urea phosphates in calcareous soils. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v.48, p. 921–927, 1984.

TAIZ, L.; ZEIGER, E. **Fisiologia vegetal**. 4 ed. Porto Alegre: Artmed, 2009. 819 p.

TISDALE, S.L.; NELSON, W.L.; BEATON, J.D. **Soil fertility and fertilizers**. New York: Macmillan, 1984. 753 p.

TRENKEL, M.E. **Improving fertilizer use efficiency**: controlled-release and stabilized fertilizers in agriculture. Paris: International Fertilizer Industry Association, 1997. 151 p.

_____. **Slow and controlled-release and stabilized fertilizers**: an option for enhancing nutrient use efficiency in agriculture. Paris: International Fertilizer Industry Association, 2010. 167 p.

TRIVELIN, P.C.O.; OLIVEIRA, M.W.; VITTI, A.C.; GAVA, G.J.C.; BENDASSOLLI, J.A. Perdas de nitrogênio no sistema solo-planta em dois ciclos de cana-de-açúcar. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 37, p. 193-201, 2002.

TROEH, F.R.; THOMPSON, L.M. **Solos e fertilidade do solo**. 6. ed. São Paulo: Andrei, 2007. 718 p.

VITTI, G.C. **Fertilizantes nitrogenados**: obtenção, características físicas e químicas, ação fertilizante e emprego. Piracicaba: ESALQ, 2010.

VITTI, G.C.; HEIRINCHS, R. Formas tradicionais e alternativas de obtenção e utilização do nitrogênio e do enxofre: Uma visão holística. In: YAMADA, T.; ABDALLA, S.R.S.; VITTI, G.C. (Ed.). **Nitrogênio e enxofre na agricultura brasileira**. Piracicaba: IPNI Brasil, 2007. cap. 4, p. 109–160.

VLEK, P.L.G.; CRASWELL, E.T. Effect of nitrogen source and management on ammonia volatilization losses from flooded rice-soil systems. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 43, p. 352–359, 1979.

WATKINS, S.H.; STRAND, R.F.; DEBELL, D.S.; ESCH JR., J. Factors influencing ammonia losses from urea applied to northwestern forest soils. **Soil Science Society of America Proceedings**, Madison, v. 36, p. 354–357, 1972.

ZAMAN, M.; NGUYEN M.L.; BLENNERHASSETT, J.D.; QUIN, B.F. Reducing NH_3 , N_2O and NO_3^- – N losses from a pasture soil with urease or nitrification inhibitors and elemental S-amended nitrogenous fertilizers. **Biology and Fertility of Soils**, New York, v. 44, p. 693–705, 2008.

APÊNDICES

APÊNDICE A - Quadro estatístico de volatilização de amônia em ambiente controlado

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Pr > F
Model	7	4952609.495	707515.642	95.48	<.0001
Error	16	118558.579	7409.911		
Corrected Total	23	5071168.074			

R-Square	Coeff Var	Root MSE	volatilizado_yij Mean
0.976621	13.10571	86.08084	656.8193

Source	DF	Type III SS	Mean Square	F Value	Pr > F
trat	7	4952609.495	707515.642	95.48	<.0001

APÊNDICE B - Quadro estatístico de volatilização de amônia em casa de vegetação

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Pr > F
Model	7	3262578.321	466082.617	102.54	<.0001
Error	16	72727.982	4545.499		
Corrected Total	23	3335306.302			

R-Square	Coeff Var	Root MSE	volatilizacv_yij Mean
0.978195	10.95854	67.42031	615.2309

Source	DF	Type III SS	Mean Square	F Value	Pr > F
trat	7	3262578.321	466082.617	102.54	<.0001

ANEXOS

ANEXO A - Gabarito de relação de cores das unidades de observação

GABARITO DE RELAÇÃO DE CORES DAS UNIDADES DE OBSERVAÇÃO**NITROGÊNIO:****SUPERFÍCIE (A)**

URÉIA – VERDE CLARO FORTE
N1 - DOURADO
N2 – ROSA (CLARO)
N3 – VERMELHO (TOMATE)
N4 – AZUL ESCURO
N5 – PRETO

ENTERRADO (B)

URÉIA – CARAMELO
N1 – LILÁS (ROXO CLARO)
N2 – AMARELO
N3 – ROSA (PINK - ESCURO)
N4 – VERMELHO ESCURO
N5 – CINZA ESCURO

FÓSFORO:

MAP – LARANJA
P1 – VERDE ÁGUA
P2 – CHOCOLATE
P3 – AZUL NOTURNO

POTÁSSIO:

KCI – VERDE LIMÃO
K1 – PRATA
K2 – ROXO ESCURO
K3 – AZUL CLARO
K4 – VERDE BANDEIRA
K5 – MARROM CLARO

BRANCO:

BR - BRANCO
--	-------------

ANEXO B - Tabela de coleta das amostras

Tratamentos		Nº de dias																										Total														
Ureia*	2	4	6	8	13	20	27	34	41																		9															
N 1	2	4	6	8	13	20	27	34	41																		9															
N 2	2	4	6	8	13	20	27	34	41	48	55	62	69														13															
N 3	2	4	6	8	13	20	27	34	41	48	55	62	69	76	83	90	97										17															
N 4	2	4	6	8	13	20	27	34	41	48	55	62	69	76	83	90	97	104	111	118	125	132	139	146	153	160						26										
N 5	2	4	6	8	13	20	27	34	41	48	55	62	69	76	83	90	97	104	111	118	125	132	139	146	153	160	167	174	181	188	195	202	209	216	223	230	237	244	251	258	265	41
Branco	2	4	6	8	13	20	27	34	41	48	55	62	69	76	83	90	97	104	111	118	125	132	139	146	153	160	167	174	181	188	195	202	209	216	223	230	237	244	251	258	265	41

ANEXO C - Quadro de resultados de longevidade I

			Coleta 1	Coleta 2	Coleta 3	Coleta 4	Coleta 5	Coleta 6	Coleta 7	Coleta 8
Numeração	Amostra		2,0	4,0	6,0	8,0	13,0	20,0	27,0	34,0
1	U S AC	Média	71,98	43,80	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
2	U S AC	SD	2,64	20,53	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
3	U S AC	2,25								
4	N1 S AC	Média	81,23	76,04	67,56	32,75	46,23	37,93	22,17	19,30
5	N1 S AC	SD	17,37	5,38	17,36	3,31	8,59	8,09	1,88	2,43
6	N1 S AC	2,17								
7	N2 S AC	Média	97,76	81,41	58,49	46,63	47,38	39,80	28,14	25,27
8	N2 S AC	SD	7,39	0,66	6,53	1,20	3,81	4,78	3,11	4,35
9	N2 S AC	2,15								
10	N3 S AC	Média	89,04	78,24	96,15	45,75	58,20	57,32	32,70	30,31
11	N3 S AC	SD	4,33	3,09	10,63	2,13	5,20	14,62	1,11	4,84
12	N3 S AC	2,13								
13	N4 S AC	Média	98,43	94,90	98,31	46,61	78,91	65,49	59,40	40,25
14	N4 S AC	SD	7,52	3,50	16,84	5,66	4,62	11,94	7,14	4,76
15	N4 S AC	2,09								
16	N5 S AC	Média	100,00	92,22	92,71	42,52	60,63	64,60	59,30	50,17
17	N5 S AC	SD	2,05	0,71	22,21	11,26	6,88	20,51	5,55	6,46
18	N5 S AC	2,05								
19	U S CV	Média	23,62	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
20	U S CV	SD	40,90	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
21	U S CV	2,25								
22	N1 S CV	Média	86,06	73,57	62,14	53,30	29,64	30,18	23,55	26,16
23	N1 S CV	SD	5,70	5,87	9,61	5,02	7,97	7,45	2,77	9,22
24	N1 S CV	2,17								
25	N2 S CV	Média	96,51	75,30	22,83	49,63	40,82	42,67	23,77	24,19
26	N2 S CV	SD	15,66	3,78	2,01	3,56	1,82	9,91	1,27	3,28
27	N2 S CV	2,15								
28	N3 S CV	Média	97,90	83,26	32,16	59,38	50,06	51,19	36,15	37,87
29	N3 S CV	SD	14,20	5,55	10,38	10,01	3,10	7,30	0,87	3,85
30	N3 S CV	2,13								
31	N4 S CV	Média	106,01	89,32	56,90	81,51	77,97	60,92	59,11	53,16
32	N4 S CV	SD	1,51	28,23	8,72	6,50	23,72	7,44	3,84	6,81
33	N4 S CV	2,09								
34	N5 S CV	Média	98,98	96,67	98,80	78,92	60,42	60,71	53,65	48,04
35	N5 S CV	SD	10,09	10,12	11,49	1,69	6,98	13,19	6,49	14,61
36	N5 S CV	2,05								
37	U E AC	Média	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
38	U E AC	SD	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
39	U E AC	2,25								
40	N1 E AC	Média	92,95	65,50	61,46	36,21	31,55	19,19	13,50	8,61
41	N1 E AC	SD	17,66	12,78	8,97	2,00	4,35	2,10	5,20	0,44
42	N1 E AC	2,17								
43	N2 E AC	Média	78,32	64,62	66,85	52,00	30,43	18,93	16,32	15,35
44	N2 E AC	SD	13,32	9,87	24,07	2,85	7,69	1,84	4,67	6,05
45	N2 E AC	2,15								
46	N3 E AC	Média	93,85	64,40	77,84	68,88	49,32	31,02	16,02	29,61
47	N3 E AC	SD	9,49	41,63	31,71	24,72	9,69	0,81	1,94	12,80
48	N3 E AC	2,13								
49	N4 E AC	Média	91,05	59,51	39,40	86,22	67,64	49,92	41,22	29,20
50	N4 E AC	SD	6,31	24,56	2,43	1,96	7,42	4,16	2,51	4,53
51	N4 E AC	2,09								
52	N5 E AC	Média	95,11	58,65	63,47	74,52	73,27	60,02	56,33	27,56
53	N5 E AC	SD	7,74	9,30	19,38	14,00	9,31	5,94	1,50	3,01
54	N5 E AC	2,05								
55	U E CV	Média	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
56	U E CV	SD	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
57	U E CV	2,25								
58	N1 E CV	Média	72,55	38,72	37,99	25,15	11,23	11,49	5,71	3,58
59	N1 E CV	SD	9,52	5,92	2,02	3,35	1,77	2,02	0,07	0,39
60	N1 E CV	2,17								
61	N2 E CV	Média	66,45	45,67	33,45	27,93	11,05	9,91	6,87	4,67
62	N2 E CV	SD	14,09	4,12	0,78	5,02	5,72	0,59	0,26	1,18
63	N2 E CV	2,15								
64	N3 E CV	Média	86,26	68,48	48,81	30,72	16,97	11,46	6,32	5,93
65	N3 E CV	SD	29,79	13,78	9,95	0,76	0,76	1,94	1,37	1,02
66	N3 E CV	2,13								
67	N4 E CV	Média	93,04	83,46	62,44	56,92	38,50	25,28	12,98	12,69
68	N4 E CV	SD	11,58	26,27	21,41	9,08	6,68	2,51	0,49	0,41
69	N4 E CV	2,09								
70	N5 E CV	Média	93,59	76,44	65,68	67,49	40,61	19,24	22,52	12,89
71	N5 E CV	SD	2,36	10,02	10,91	9,61	0,99	2,20	7,55	1,62
72	N5 E CV	2,05								