

GELTON GERALDO FERNANDES GUIMARÃES

**SUBSTÂNCIAS HÚMICAS COMO ADITIVOS PARA O CONTROLE DA
VOLATILIZAÇÃO DE AMÔNIA PROVENIENTE DA UREIA**

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

VIÇOSA
MINAS GERAIS – BRASIL
2011

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

T

G963s
2011

Guimarães, Gelton Geraldo Fernandes, 1985-

Substância húmicas como aditivos para o controle da
volatilização de amônia proveniente da ureia / Gelton Geraldo
Fernandes Guimarães. – Viçosa, MG, 2011.
xi, 26f. : il. (algumas col.) ; 29cm.

Inclui apêndice.

Orientador: Reinaldo Bertola Cantarutti.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.

Referências bibliográficas: f. 21-22

1. Fertilizantes nitrogenados. 2. Ácido húmico.
3. Nitrogênio. 4. Urease. I. Universidade Federal de Viçosa.
II. Título.

CDD 22. ed. 631.84

GELTON GERALDO FERNANDES GUIMARÃES

**SUBSTÂNCIAS HÚMICAS COMO ADITIVOS PARA O CONTROLE DA
VOLATILIZAÇÃO DE AMÔNIA PROVENIENTE DA UREIA**

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

APROVADA: 26 de julho de 2011.

Prof. Edson Marcio Mattiello
(Coorientador)

Prof. Sergio Antônio Fernandes

Prof. Reinaldo Bertola Cantarutti
(Orientador)

Dedico esta dissertação à minha mãe, Maria da Conceição (*in memoriam*), que sempre me incentivou e me apoiou nos meus estudos.

Ao meu pai, Toninho;
Às minhas irmãs, Gislaine e Gilcilaine, ao meu irmão Geovane;
E à minha namorada, Camila,
Ofereço.

AGRADECIMENTOS

À Deus por me guiar e me dar saúde;

À Universidade Federal de Viçosa e ao Departamento de Solos, pela oportunidade de estudo e formação;

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pela concessão da bolsa de estudo;

Ao Professor Reinaldo Bertola Cantarutti, pela orientação, ensinamentos e exemplos durante toda minha formação acadêmica;

Aos Professores Edson Marcio Mattiello e Ivo Ribeiro da Silva pela colaboração na realização dos trabalhos e pelas sugestões nas correções da dissertação;

Ao Professor Sergio Antônio Fernandes, pela participação na banca examinadora e pelas sugestões;

Ao amigo doutorando Diogo, quem iniciou esta linha de pesquisa, pela participação em todas as etapas deste trabalho;

Aos amigos mestrandos Frederico e Ingrid pela ajuda no desenvolvimento deste trabalho;

Ao técnico Jorge Orlando, Carlos Fonseca, Mário Sérgio e Reginaldo, pela colaboração nos trabalhos e pela amizade;

À Empresa Vallourec & Mannesmann Tubes (V&M), pelo favor prestado na produção do carvão vegetal;

À Empresa Petrobras, pelo favor prestado na análise química da ureia;

Ao Departamento de Química da UFV, pela colaboração nas análises de caracterização das substâncias;

Aos amigos Sharles, Júlio Cesar e Vicente, pela amizade, pelo apoio e convívio;

Aos amigos do Departamento de Solos, pelas amizades e momentos de descontração;

MUITO OBRIGADO!

BIOGRAFIA

GELTON GERALDO FERNANDES GUIMARÃES, filho de Antônio Agostinho Guimarães e Maria da Conceição Fernandes Guimarães, natural de Presidente Bernardes – MG, nasceu no dia 30 de janeiro de 1985.

Entre 2001 e 2003 estudou na Escola Agrotécnica Federal de Barbacena - MG, onde cursou o ensino médio e o curso Técnico em Zootecnia.

Em 2005 iniciou o curso de graduação em Agronomia pela Universidade Federal de Viçosa, recebendo o título de Engenheiro Agrônomo em janeiro de 2010.

Em março de 2010 iniciou o curso de mestrado em Solos e Nutrição de Plantas na Universidade Federal de Viçosa - MG, concluindo em julho de 2011.

CONTEÚDO

LISTA DE QUADROS.....	vi
LISTA DE FIGURAS.....	vii
RESUMO.....	viii
ABSTRACT.....	x
INTRODUÇÃO.....	1
MATERIAL E MÉTODOS.....	4
Síntese dos ácidos húmicos (AH) e substâncias húmicas (SH):.....	4
Caracterização do carvão vegetal (CV) dos AH e SH:.....	5
Granulação e revestimento da ureia com AH ou SH:.....	6
Ensaio da volatilização de NH ₃ :.....	7
RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	9
Produção e caracterização do CV, AH e SH.....	9
Avaliação da volatilização de NH ₃ :.....	13
CONCLUSÃO.....	20
LITERATURA CITADA.....	21
APÊNDICE.....	23

LISTA DE QUADROS

1. Características químicas do carvão vegetal (CV), dos ácidos húmicos (AH) e das substâncias húmicas (SH).....10
2. Teor de N na ureia granulada ou revestida com diferentes proporções de AH ou SH.....13
3. Coeficientes da equação de regressão^{1/} para a taxa de volatilização de NH₃ (mg g⁻¹ h⁻¹) de acordo com o tempo desde aplicação (12 a 168 h) da ureia granulada (Ug) com 5, 10, 15 e 20 % de ácidos húmicos (AH) ou substâncias húmicas (SH) e ureia sem AH e SH (Ug0) ao solo. Correlação entre valores observados e estimados pelas equações de regressão (R²), máxima taxa de volatilização (TV_{mx}), tempo em que ocorreu a TV_{mx}, taxa de volatilização (TV) em 72 (TV₇₂) e 96 (TV₉₆) h, e N-NH₃ volatilizado acumulado em 168 h (mg g⁻¹) e o percentual de redução na volatilização (RV) em relação ao N-NH₃ volatilizado com a ureia granulada sem aditivos Ug0.....15
4. Coeficientes da equação de regressão^{1/} para a taxa de volatilização de NH₃ (mg g⁻¹ h⁻¹) de acordo com o tempo desde aplicação (12 a 168 h) da ureia revestida com 5, 10, 15 e 20 % de ácidos húmicos (AH) ou substâncias húmicas (SH), ureia com e sem óleo (UÓleo e Ur0) sem AH e SH ao solo. Correlação entre valores observados e estimados pelas equações de regressão (R²), máxima taxa de volatilização (TV_{mx}), tempo em que ocorreu a (TV_{mx}), taxa de volatilização em 72 e 96 h, e N-NH₃ volatilizado acumulado em 168 h (mg g⁻¹) e o percentual de redução da volatilização (RV) em relação ao N-NH₃ volatilizado com a (Ur0)...17

LISTA DE FIGURAS

1. Processo da granulação da ureia com as proporções dos aditivos AH ou SH, destacando (a) fusão em banho-maria de glicerina a 137 °C, (b) pipetagem e (c) aspecto dos grânulos (pastilhas).....6
2. Ureia perolada revestida com AH ou SH.....7
3. Variação do pH das suspensões de CV AH e SH de acordo com o volume da solução de NaOH (0,1 mol L⁻¹), caracterizando as curvas de titulação e as curvas de primeira e segunda derivadas das curvas de titulação, respectivamente.....11
4. Espectro no infravermelho do (a) carvão vegetal (CV), (b) ácidos húmicos (AH) e (c) substâncias húmicas (SH).....12
5. Taxa de volatilização NH₃ por unidade de N aplicado (mg g⁻¹h⁻¹ de N-NH₃) como ureia granulada com 0, 5, 10, 15 e 20 % de ácidos húmicos (AH) em períodos de 12 a 168 h desde a aplicação no solo mantido em um sistema fechado com fluxo forçado de ar.....16
6. Taxa de volatilização NH₃ por unidade de N aplicado (mg g⁻¹h⁻¹ de N-NH₃) como ureia granulada com 0, 5, 10, 15 e 20 % de substâncias húmicas (SH) em períodos de 12 a 168 h desde a aplicação no solo mantido em um sistema fechado com fluxo forçado de ar.....16
7. Taxa de volatilização NH₃ por unidade de N aplicado (mg g⁻¹h⁻¹ de N-NH₃) como ureia revestida com 5, 10, 15 e 20 % de ácidos húmicos (AH), ureia com óleo sem AH (UÓleo) e ureia sem AH (Ur0) em períodos de 12 a 168 h desde a aplicação no solo mantido em um sistema fechado com fluxo forçado de ar.....18
8. Taxa de volatilização NH₃ por unidade de N aplicado (mg g⁻¹h⁻¹ de N-NH₃) como ureia revestida com 5, 10, 15 e 20 % de substâncias húmicas (SH), ureia com óleo sem SH (UÓleo) e ureia sem SH (Ur0) em períodos de 12 a 168 h desde a aplicação no solo mantido em um sistema fechado com fluxo forçado de ar....18
9. Teor acumulado de N-NH₃ volatilizada durante 168 h como ureia granulada nas proporções 0, 5, 10, 15 e 20 % do aditivo ácidos húmicos (AH) ou substâncias húmicas (SH), desde a aplicação no solo mantido em um sistema fechado com fluxo forçado de ar no período de 12 a 168 h. Equação polinomial de segunda ordem, que descreve o fenômeno dos dois aditivos AH e SH simultaneamente, acompanhadas pelo seu respectivo R-quadrado.....19
10. Teor acumulado de N-NH₃ volatilizada durante 168 h como ureia revestida com 0, 5, 10, 15 e 20 % do ácidos húmicos (AH) ou substâncias húmicas (SH) desde a aplicação no solo mantido em um sistema fechado com fluxo forçado de ar no período de 12 a 168 h.....19

RESUMO

GUIMARÃES, Gelton Geraldo Fernandes, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, Julho de 2011. **Substâncias húmicas como aditivos para o controle da volatilização de amônia proveniente da ureia.** Orientador: Reinaldo Bertola Cantarutti. Co-orientadores : Edson Marcio Mattiello e Ivo Ribeiro da Silva.

A menor volatilização de NH_3 a partir da ureia combinada com material orgânico humificado tem sido atribuída à formação e à adsorção do NH_4^+ em razão da elevada acidez potencial e CTC. Neste contexto, foi conduzido um experimento para avaliar a volatilização de NH_3 a partir da ureia granulada ou revestida com ácidos húmicos (AH) e substâncias húmicas (SH) sintetizadas de carvão vegetal (CV). A síntese dos AH e SH se deu pela oxidação do CV de eucalipto com HNO_3 $4,4 \text{ mol L}^{-1}$ em ebulição sob refluxo por 4h. As SH foram obtidas diretamente por filtragem. Para obter os AH as SH foram solubilizadas em NaOH $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e a fração AH foi aquela precipitada com a acidificação até pH 2,0. Foi produzida ureia granulada e ureia revestida com 5, 10, 15 e 20 % de AH ou SH. Para a granulação as misturas de ureia (p.a.) com AH ou SH foram fundidas a $137 \text{ }^\circ\text{C}$ e gotejadas com uma pipeta em uma placa metálica. Com o resfriamento rápido das gotas formaram-se grânulos na forma de pastilhas (4 a 5 mm de diâmetro). A ureia granulada comercial (1 a 2 mm) foi revestida com AH ou SH utilizando-se óleo vegetal para favorecer a aderência. A volatilização de NH_3 foi avaliada em laboratório em um sistema fechado com fluxo contínuo de ar, onde 100 mg de N-ureia foi aplicada nas superfície de 100 cm^3 de um Argissolo Vermelho-Amarelo (< 2 mm). O rendimento na síntese foi de 327 g kg^{-1} de AH e 784 g kg^{-1} de SH. A acidez dos grupos carboxílicos e fenólicos foi estimada por meio do ajuste multiparamétrico não linear da curva de titulação potenciométrica e, em conjunto, corresponderam à CTC dos AH ($4.750 \text{ mmol}_c \text{ kg}^{-1}$) e SH ($4.360 \text{ mmol}_c \text{ kg}^{-1}$), que foram 9,5 e 8,7 vezes maiores do que a do CV. Os grupos carboxílicos predominaram tanto no CV como nos AH e SH, porém os AH apresentaram maior teor de grupos carboxílicos e menor teor de grupos fenólicos do que as SH. A ocorrência dos grupos carboxílicos foi confirmada pelos espectros na faixa do infravermelho que evidenciaram absorção de estiramento e deformação característica da ligação $\text{C}=\text{O}$ com $1.703,74$ e $1.706,88 \text{ cm}^{-1}$ ondas para os AH e SH, respectivamente. A fusão da ureia não alterou o teor de N, mas estes variaram, em média, de 36 a 42 % com a adição de 20 a 5 % de AH ou SH. A

maior taxa de volatilização ocorreu entre 37 e 41 h após a aplicação e este tempo foi pouco influenciado pelas proporções de AH e SH. Sem a adição de AH ou SH a ureia na forma de pastilha e a ureia granulada comercial proporcionaram volatilização total de 517,4 e 468,8 mg g⁻¹ de N-NH₃. As maiores reduções na volatilização ocorreram com a ureia granulada (44,5 %) e revestida (28,7 %) com 15 e 20 % de AH, respectivamente. Na ureia granulada as proporções de AH e de SH proporcionaram redução equivalente na volatilização.

ABSTRACT

GUIMARÃES, Gelton Geraldo Fernandes, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, July de 2011. **Humic Substances as additives to the control of the volatilization of originating from ammonia the urea.** Adviser: Reinaldo Bertola Cantarutti. Co-advisers: Edson Marcio Mattiello and Ivo Ribeiro da Silva.

The lower NH_3 volatilization from urea combined with humicified organic material has been attributed to the formation and adsorption of NH_4^+ due the high potential acidity and CEC. In this context, an experiment was conducted to evaluate NH_3 volatilization from grainy urea or coated with humic acids (HA) and humic substances (HS) synthesized from vegetable charcoal (VC). The synthesis of HA and HS was due to the oxidation from charcoal of eucalyptus with HNO_3 4.4 mol L^{-1} boiled under reflux for 4 hours. The HS were obtained directly by filtration. For the HA and HS achievement, It was solubilized in NaOH 0.5 mol L^{-1} and the fraction of HA was the one that precipitated until acidification to pH 2.0. It was produced grainy urea and urea coated with 5, 10, 15 and 20 % HA or HS. For the granulation, mixtures of urea (p.a.) and HA or HS were fused in 137°C and dripped using a pipette on a metal plate. With the fast cooling of the drops, granules in the form of tablets (4 to 5 mm in diameter) were formed. The commercial grainy urea (1-2 mm) was coated with HA or humic substances, using vegetable oil to promote adhesion. Volatilization of NH_3 was evaluated in the laboratory in a closed system with continuous air flow, where 100 mg of N-urea was applied to a 100 cm^2 surface of a red-yellow Acrisol (<2 mm). The synthesis income was 327 g kg^{-1} of HA and 784 g kg^{-1} of humic substance. The acidity of the carboxylic and phenolic groups was estimated through adjusting multiparameter non-linear potentiometric titration curve and, together, corresponded to the CEC of the HA ($4750 \text{ mmol c kg}^{-1}$) and HS ($4360 \text{ mmol c kg}^{-1}$), which were 9.5 and 8.7 times higher than the VC. The carboxylic groups were predominant either in the VC as in HA and HS, but the HA had a higher content of carboxylic groups and lower content of phenolic groups than the HS. The presence of carboxylic groups was confirmed by the spectra in the infrared range, showing absorption of stretching and deformation, characteristic of C = O bond with 1703.74 and 1706.88 cm^{-1} waves to the HA and HS, respectively. The urea fusion did not change the N content, but they ranged on average from 36 to 42 % with the addition of 20 to 5 % HA or HS. The highest volatilization

rate occurred between 37 and 41 h after application and this time was little influenced by the proportions of HA and HS. Without the addition of HA and HS, the urea in a tablet shape and the commercial grainy urea provided a total volatilization of 517.4 and 468.8 mg g⁻¹ of N-NH₃. The largest reductions in evaporation occur with grainy urea (44.5 %) and coated (28.7 %) with 15 and 20 % HA, respectively. In the grainy urea the proportions of HA and HS provided equivalent reduction in evaporation.

INTRODUÇÃO

Estudos demonstram que a volatilização de NH_3 a partir da ureia é menos intensa em solos com elevado poder tampão de acidez e elevada CTC, acarretando em maior adsorção do NH_4^+ (Ferguson & Papper, 1987; Sengik & Kiehl, 1995). O modo de aplicação e a dose de ureia também são determinantes do potencial de volatilização (Silva *et al.*, 1995; Sangoi *et al.*, 2003). Com a aplicação superficial da ureia a perda de NH_3 através da volatilização pode alcançar 80 % do N aplicado (Lara Cabezas *et al.*, 1997).

Tem-se focado alternativas industriais para aumentar a eficiência agrônômica e econômica da ureia, tais como: a adição de produtos acidificantes, a ureia de liberação lenta, ureia estabilizada com inibidores de urease e ureia com diferente granulação (2 a 4 mm). No mercado já se dispõe de vários produtos, mas devido ao elevado custo, esta tecnologia se restringe a utilização em nichos de culturas com alto valor agregado e não competem com a ureia convencional (Lara Caberzas *et al.*, 1992).

Considerando que a volatilização de NH_3 reduz com o aumento da capacidade de troca catiônica têm-se avaliado a mistura da ureia com produtos com elevada CTC (Monte & Resende, 2005), como as zeolitas, que são alumínio – silicatos com estrutura tetraédrica, com CTC de até $1.200 \text{ mmol}_c \text{ kg}^{-1}$.

Ácidos húmicos (AH) aplicados com a ureia potencialmente reduzem a volatilização de NH_3 , devido a sua elevada CTC, ao caráter ácido e elevado poder tampão (Weil & Magdoff, 2004). Segundo Masini (1998), os grupos carboxílicos e fenólicos são os sítios ionizáveis mais abundantes nos AH e são eles que determinam o caráter ácido, a CTC e a capacidade tampão da acidez. Yusuff *et al.* (2009) verificaram que a aplicação de ureia (2,02 g) combinada com 0,75 ou 1,00 g de AH extraídos de solo, ou com 0,75 g de AH mais 1,00 g de TFSA de um solo tiomórfico, reduziram a volatilização de NH_3 em 31, 36 e 33 %, respectivamente. O AH e o material do solo

tiomórfico apresentaram CTC de 5.200 e 405 $\text{mmol}_c \text{kg}^{-1}$, respectivamente. Rosliza *et al.* (2009) constataram que a adição de 0,75 g de AH ou 60 mL kg^{-1} de ácidos fúlvicos (AF), à uma mistura de ureia, superfosfato triplo e cloreto de potássio, reduziram a volatilização em 13 e 30 %, respectivamente. Nesse estudo, a CTC do AH foi de 8.327 $\text{mmol}_c \text{kg}^{-1}$. Em ambos os estudos os AH extraídos do solo não foram agregados à ureia, mas aplicados ao solo juntos. Assim, a despeito dos resultados a viabilidade no uso de AH extraído a partir da matéria orgânica do solo pode ser questionada diante aos impactos ambientais decorrentes de sua obtenção.

Substâncias húmicas com características químicas equivalentes aos AH e AF podem ser produzidos de carvão vegetal, uma fonte renovável de carbono (C), por meio da oxidação com HNO_3 (Trompowsky *et al.*, 2005; Pimenta *et al.*, 2009). Trompowsky *et al.* (2005) verificaram que substâncias húmicas produzidas de carvão de *Eucalyptus saligna* e *E. grandis* pela oxidação com HNO_3 apresentaram um alto grau de aromaticidade e, também, a presença de grupos carboxílicos. O rendimento de AH e AF não foi influenciado pela espécie de *Eucalyptus*, mas variou com a temperatura final de carbonização. Os maiores rendimentos de ácido fúlvico (300 mg g^{-1} de carvão) e ácido húmico (450 mg g^{-1} de carvão) foram alcançados com as temperaturas de 350 e 450 °C, respectivamente. Resultados semelhantes foram alcançados por Pimenta *et al.*, (2009) a partir de carvão vegetal de *Mimosa tenuiflora* e *Aspidosperma pyrifolium*, espécies de florestas do semiárido brasileiro, em que a CTC dos AH variou de 2.739 a 5.459 $\text{mmol}_c \text{kg}^{-1}$.

Paiva (2008) empregando o procedimento desenvolvido por Trompowsky *et al.* (2005) obteve de carvão vegetal de eucalipto carbonizado a 350 °C AH com CTC de 4.400 $\text{mmol}_c \text{kg}^{-1}$. Em ensaio com solo, em um sistema fechado dinâmico com fluxo de ar, constatou-se que o revestimento da ureia perolada com esses AH (0,25 kg kg^{-1}) retardou o início e o pico de máxima volatilização de NH_3 e reduziu a volatilização total em até 42 %. Tais efeitos foram atribuídos à elevada acidez potencial e CTC do AH. Diante destes resultados, foram levantadas algumas questões: os procedimentos de separação e purificação dos AH podem ser suprimidos, obtendo-se um complexo de substâncias húmicas (SH)? A granulação da ureia com os AH e SH é mais eficaz do que o revestimento na diminuição da volatilização de NH_3 ? Qual é a proporção de AH ou SH na granulação ou no revestimento que proporciona maior controle na volatilização de NH_3 ?

Neste contexto, este trabalho teve como objetivo avaliar a eficácia de ácidos húmicos (AH) e substâncias húmicas (SH) produzidas de carvão de eucalipto, no controle da volatilização de NH_3 , por meio da granulação ou revestimento da ureia.

MATERIAL E MÉTODOS

Síntese dos ácidos húmicos (AH) e substâncias húmicas (SH):

Para a produção do carvão vegetal foram utilizados blocos de madeira de *Eucalyptus.urophylla*, que foram carbonizados em forno de laboratório por 8 h com a temperatura final de carbonização de 350 °C. Determinou-se o rendimento da carbonização e em seguida o carvão produzido foi macerado e passado em peneira com malha de 0,074 mm.

A partir do carvão foram produzidos ácidos húmicos (AH) utilizando o procedimento descrito por Trompowsky *et al.* (2005). A oxidação foi realizada com ácido nítrico (HNO₃) 4,4 mol L⁻¹ na proporção de (45:1 g L⁻¹). A mistura foi aquecida até a ebulição e mantida em refluxo por 4 h, em seguida foi mantida em repouso na temperatura ambiente por 12 h. Logo após a mistura foi filtrada a vácuo em papel de filtro faixa azul e o filtrado descartado. A partir daí os procedimentos seguiram as seguintes etapas:

a) O material retido no filtro foi dissolvido em solução de NaOH (0,5 mol L⁻¹) e deixado em repouso por 12 h em tubos de centrifuga e após este período o material foi centrifugado (1,834 g por 30 min). O material decantado foi descartado e o sobrenadante teve seu pH ajustado para 2,0 ± 0,2 com H₂SO₄ (5,7 mol L⁻¹). O extrato acidificado foi mantido na temperatura ambiente por 12 h e em seguida foi centrifugado (1,834 g por 30 min) e o sobrenadante foi descartado.

b) O material decantado na centrifugação (AH) foi solubilizado em NaOH (0,5 mol L⁻¹) e foi mantido em repouso por 4 h. Em seguida o material solubilizado foi novamente acidificado (pH 2,0) e mantido em repouso por mais 12 h e depois centrifugado (1,834 g por 30 min). O sobrenadante foi descartado e o decantado (AH) foi seco em estufa de circulação forçada de ar a 40 °C.

c) Os AH obtidos foram submetidos à diálise utilizando tubos de membrana de diálise (Sigma Dialysis Tubing 23 mm MWCO12400 retenção de 99,9 %) que foram mantidas em recipientes com água destilada. A água do recipiente foi trocada duas vezes ao dia, até que não ocorresse aumento maior que 2 μ S na condutividade elétrica da água de diálise uma hora após a troca.

d) Após a diálise os AH foram levados à estufa de circulação forçada de ar a 40 °C e em seguida foram triturados em moinho de bola para obter granulometria menor que 0,074 mm e, em seguida, armazenados em recipiente de vidro.

Para obter as SH foi adotado o mesmo procedimento de oxidação do carvão descrito acima. Após a oxidação, a mistura foi filtrada a vácuo em papel de filtro faixa azul, descartando-se o filtrado e o resíduo (SH) foi seco em estufa a 40 °C. Depois de seco, as SH dissolvidas em água, foram submetidas a diálise da mesma forma que o AH. Após a diálise foram secas em estufa a 40 °C e triturados em moinho de bola para obter granulometria menor que 0,074 mm e armazenadas em recipiente de vidro.

Caracterização do carvão vegetal (CV) dos AH e SH:

Os teores de C, H e N foram determinados em um analisador elementar (Perkin Elmer 2400 Series II CHNS/O Analyser) e expressos em relação a massa seca livre de cinzas. O teor de oxigênio foi estimado pela diferença entre a massa inicial e os teores de C, H e N. Foram calculadas razões entre as massas atômicas C/N, H/C e O/C.

O pH Foi determinado na suspensão com água deionizada e com CaCl_2 (5 mmol L⁻¹), na relação solução / material sólido de 10/1.

Os teores dos grupamentos carboxílicos e fenólicos foram determinados por meio da titulação potenciométrica, de acordo com (Reis *et. al.*, 2010, Inbar *et al.*, 1990) e a soma destes teores definiu a CTC.

Os espectros infravermelho foram obtidos em espectrofotômetro VARIAN 660-IR, com o auxílio do acessório GradiATR que permite leituras em reflectância atenuada, operando as absorções de estiramento e deformação, em número de onda de 4.000 a 400 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} , dotado de um sistema computadorizado, com o *software* GRAMS Analyst 1000.

Granulação e revestimento da ureia com AH ou SH:

No processo de granulação, foi utilizada a ureia (Merck, 46 %) acrescida das proporções dos aditivos AH ou SH em quantidades equivalentes a 5, 10, 15 e 20 % da massa de ureia. A granulação da ureia se deu pela sua fusão a 137 °C em banho-maria de glicerina. A ureia fundida com o aditivo foi gotejada sobre uma placa de inox com o auxílio de uma pipeta automática, que possibilitou a formação de grânulos em forma de pastilhas (4 a 5 mm) (Figura 1). A gota ao atingir a superfície da placa de inox, que se encontrava sob a temperatura ambiente, se solidifica rapidamente formando grânulos com o formato de pastilhas. Também foi realizada a granulação da ureia sem aditivo.

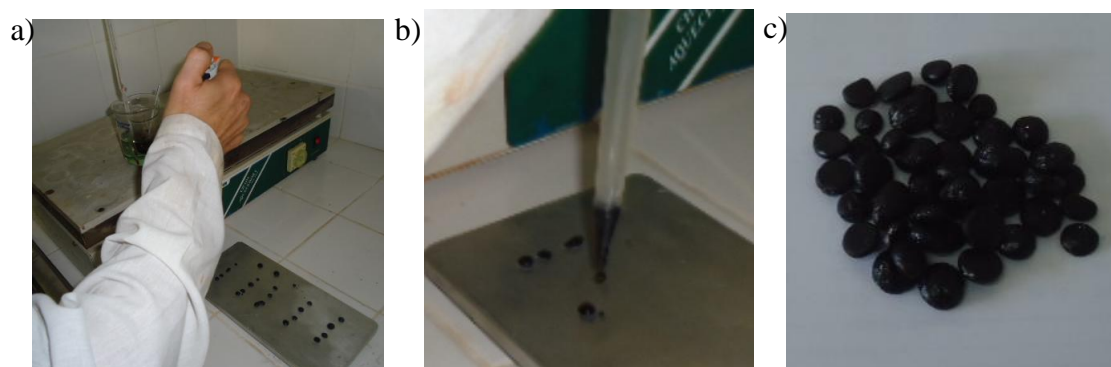


Figura 1. Processo da granulação da ureia com as proporções dos aditivos AH ou SH, destacando (a) fusão em banho-maria de glicerina a 137 °C, (b) pipetagem e (c) aspecto dos grânulos (pastilhas).

Para o revestimento utilizou-se a ureia perolada, com a adição de óleo vegetal para favorecer a aderência do AH e SH. Os grânulos de ureia previamente pesados foram colocados em tubo de ensaio adicionando-se óleo em excesso. O tubo foi agitado suavemente e logo após, a ureia foi transferida para outro tubo que foi levemente agitado para eliminar o excesso de óleo. Determinou-se o peso e por diferença estimou-se a quantidade de óleo aderido à ureia. Depois foram adicionados AH ou SH em quantidade equivalente a 5, 10, 15 e 20 % do peso de ureia. Os tubos foram agitados para possibilitar o revestimento homogêneo dos grânulos de ureia. Logo após, foram pesados e por diferença entre os pesos foi quantificada a proporção do aditivo que efetivamente aderiu aos grânulos (Figura 2). Foram mantidas amostras da ureia perolada com ou sem adição do óleo vegetal.

Amostras da ureia granulada e a ureia perolada sem e com as devidas proporções de AH e SH foram analisadas para determinar o teor de N total de acordo Alcarde (2009).



Figura 2. Ureia perolada revestida com AH ou SH.

Ensaio da volatilização de NH_3 :

Foi avaliada a volatilização de NH_3 da ureia granulada (Ug) e revestida (Ur) com diferentes proporções de AH ou SH. Acrescentou-se a ureia granulada sem aditivo (Ug0), a ureia perolada sem aditivo (Ur0) e perolada com óleo vegetal (UÓleo). Quantificou-se, ainda, a NH_3 volatilizada a partir do solo sem o acréscimo de ureia.

A volatilização de NH_3 foi avaliada em laboratório utilizando um sistema fechado com fluxo contínuo de ar, constituído de câmaras de incubação (recipientes de vidro com volume de $0,34 \text{ dm}^3$) conectadas a unidades coletoras da amônia (erlenmeyers com 40 mL de solução de H_3BO_3 200 g L^{-1}). O sistema recebeu um fluxo contínuo de ar de aproximadamente $0,3 \text{ L min}^{-1}$, isento de NH_3 e umedecido para promover a renovação da atmosfera nas câmaras e o arraste da NH_3 , produzido por um compressor.

Foi utilizada TFSA de uma amostra de um Argissolo Vermelho-Amarelo coletada na camada de 0 a 5 cm em área cultivada em sistema de plantio direto, com 320, 180 e 500 g kg^{-1} de areia, silte e argila, respectivamente, pH 6,78, $38,6 \text{ mg dm}^{-3}$ de P e 168 mg dm^{-3} de K (ambos em Mehlich-1), $5,4 \text{ cmol kg}^{-1}$ de Ca^{2+} e $1,96 \text{ cmol kg}^{-1}$ de Mg^{2+} (extraídos em $\text{KCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$), $1,7 \text{ cmol kg}^{-1}$ de H+Al (CaOAc pH 7), 82 % de saturação por bases e $46,1 \text{ g kg}^{-1}$ de matéria orgânica (Walkley-Black).

Três dias antes de iniciar o ensaio, a umidade do solo foi elevada para 80 % do equivalente de umidade com água destilada e foi mantido nas condições do laboratório ($25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$). Foram acondicionados $0,1 \text{ dm}^3$ do solo nas câmaras de incubação. Cada uma das formas de ureia foi aplicada sobre o solo em quantidade suficiente para suprir 100 mg de N. Logo após, as câmaras foram imediatamente vedadas iniciando o fluxo de ar. Foram realizadas avaliações com 12, 24, 48, 72, 96, 120, 144 e 168 h após o início do fluxo. A cada avaliação as unidades coletoras foram removidas e substituídas por outras. A umidade do solo foi monitorada por meio da variação de peso das câmaras de

incubação e quando necessário foi injetada água destilada através de um orifício lateral, vedado com septo de borracha. A NH_3 coletada foi quantificada por titulação potenciométrica do H_3BO_3 para pH 4,6 com HCl 80 mmol L^{-1} .

Os resultados foram expressos como quantidade de NH_3 volatilizada em relação a dose de N-ureia aplicada (mg g^{-1} de N- NH_3) em cada avaliação e o acumulado nas avaliações. Também foram expressos como taxa de volatilização (TV) ($\text{mg g}^{-1} \text{h}^{-1}$ de N- NH_3).

O ensaio foi realizado com quatro repetições e o delineamento experimental foi em blocos casualizados, considerando que as repetições foram realizadas em diferentes períodos de tempos. Os dados da quantidade relativa de NH_3 volatilizada em cada período de tempo e a acumulada, assim como os dados de taxa de volatilização, foram submetidos a análise de variância, considerando-se significância ao nível de 5 % de probabilidade.

A taxa de volatilização (Y) foi relacionada com o tempo de avaliação (X) por meio de equações de regressão de acordo com o modelo:

$$\hat{y} = e^{\left(a + \frac{b}{x} + c \ln(x)\right)}$$

A primeira derivada desta equação foi obtida por:

$$\frac{dy}{dx}(x) = \left(-\frac{b}{x^2} + \frac{c}{x}\right) e^{\left(a + \frac{b}{x} + c \ln(x)\right)}$$

que igualada a zero resulta em ($x = b/c$), em que “x” é o tempo em que ocorreu a máxima taxa de volatilização (TV_{mx}). Aplicando-se este tempo à equação de regressão estimou-se TV_{mx} , assim como estimou-se a taxa de volatilização nas avaliações de 72 h (TV_{72}) e 96 h (TV_{96}) desde a aplicação da ureia.

A quantidade relativa acumulada de NH_3 volatilizada (mg g^{-1}) foi relacionada com as proporções de AH ou SH por meio de regressões. As regressões foram submetidas à análise de identidade de modelos lineares ($p < 0,10$), de acordo com Regazzi (1999).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Produção e caracterização do CV, AH e SH

O rendimento da carbonização foi de 301 g kg^{-1} , que foi menor do que aquele alcançado por Trompowsky (2005), em razão, possivelmente, ao alto teor de umidade, 264 g kg^{-1} que a madeira se encontrava antes da carbonização.

O rendimento de AH foi de 327 g kg^{-1} e das SH foi de 784 g kg^{-1} em relação ao carvão vegetal. O menor rendimento na síntese dos AH se deve ao processo de reação em NaOH e separação desta fração, em que são descartadas outras frações orgânicas que são insolúveis em meio básico como as huminas e solúvel em meio ácido como os ácidos fúlvicos.

A composição elementar e características químicas do carvão vegetal (CV) e dos AH e SH são apresentadas no (Quadro 1). Os teores de carbono nos AH e SH foram reduzidos em 28 e 21 % em relação ao CV, respectivamente. Também foi observada uma pequena redução no teor de hidrogênio, enquanto que, os teores de nitrogênio dos AH e SH aumentaram 3,1 e 3,7 vezes, respectivamente. Este aumento se deve à incorporação do N na estrutura dos AH e SH pela oxidação nítrica. Também ocorreu aumento no teor do oxigênio em 1,6 e 1,8 vezes para os AH e SH, respectivamente.

As menores razões C:N encontradas para os AH e SH combinadas com as maiores razões O:C (Quadro 1) indicam que estas substâncias apresentam estruturas moleculares menos aromáticas ou menos insaturadas.

O caráter ácido dos AH e SH é evidenciado pelos menores valores de pH em relação ao CV. A CTC total do AH e SH foram equivalentes (4.750 e $4.360 \text{ mmol}_c \text{ kg}^{-1}$), respectivamente e corresponderam a um acréscimo de 9,5 e 8,7 vezes, respectivamente, em relação ao CV ($500 \text{ mmol}_c \text{ kg}^{-1}$). Os grupos carboxílicos foram predominantes tanto no CV como nos AH e SH, porém os AH apresentaram maior teor

do grupamento carboxílico e menor teor do grupamento fenólico do que as SH (Quadro 1). Deste modo, tanto os AH como as SH produzidos a partir do CV apresentaram ganhos nas características químicas que interessam ao presente propósito.

Observa-se na curva de titulação (Figura 3), que o ponto de inflexão do CV encontra-se entre o pH 2 a 3 enquanto que para os AH e SH este ponto ocorreu entre pH 7 a 8, o que caracteriza o maior poder tampão dos AH e SH. Os pontos em que a linha da segunda derivada atinge valor igual a zero caracterizam a ocorrência de diferentes grupos ácidos. A maior frequência desses pontos para os AH e SH em relação ao CV, confirmam sua maior acidez, e, conseqüentemente, sua maior CTC.

Quadro 1. Características químicas do carvão vegetal (CV), dos ácidos húmicos (AH) e das substâncias húmicas SH.

Características	CV	SH	AH
C (g kg ⁻¹) ¹	735	581	533
H (g kg ⁻¹) ¹	34	32	31
N (g kg ⁻¹) ¹	9	33	28
O (g kg ⁻¹) ¹	222	355	408
C:N (molar)	97	21	22
H:C (molar)	0,56	0,65	0,70
O:C (molar)	0,40	0,82	1,02
pH (água)	6,8	2,7	2,8
pH (CaCl ₂ 5 mmol L ⁻¹)	6,3	2,2	2,6
Grupos Carboxílicos (mmol _c kg ⁻¹)	300	3.180	3.780
Grupos Fenólicos (mmol _c kg ⁻¹)	200	1.170	970
CTC total ² (mmol _c kg ⁻¹)	500	4.360	4.750

¹base seca sem cinzas, ²acidez total.

Os espectros no infravermelho dos AH e SH demonstraram feições semelhantes, com picos característicos em determinadas regiões, variando em intensidade, mas com poucas variações nas frequências de absorção, diferindo do espectro do CV (Figura 4). Os espectros do AH e SH apresentam bandas características ao estiramento de ligação C=O, com picos bem definidos nas bandas de absorção 1.703,74 e 1.706,88 cm⁻¹ respectivamente, que confirmam a presença do grupo funcional ácido carboxílico (Figura 4). Segundo Barbosa (2008), os espectros dos ácidos carboxílicos alifáticos α,β -insaturados apresentam banda de absorção entre 1.715-1.690 cm⁻¹. O espectro obtido do CV não apresenta esta banda, sugerindo que estes grupamentos foram obtidos após a oxidação do carvão vegetal com o ácido nítrico.

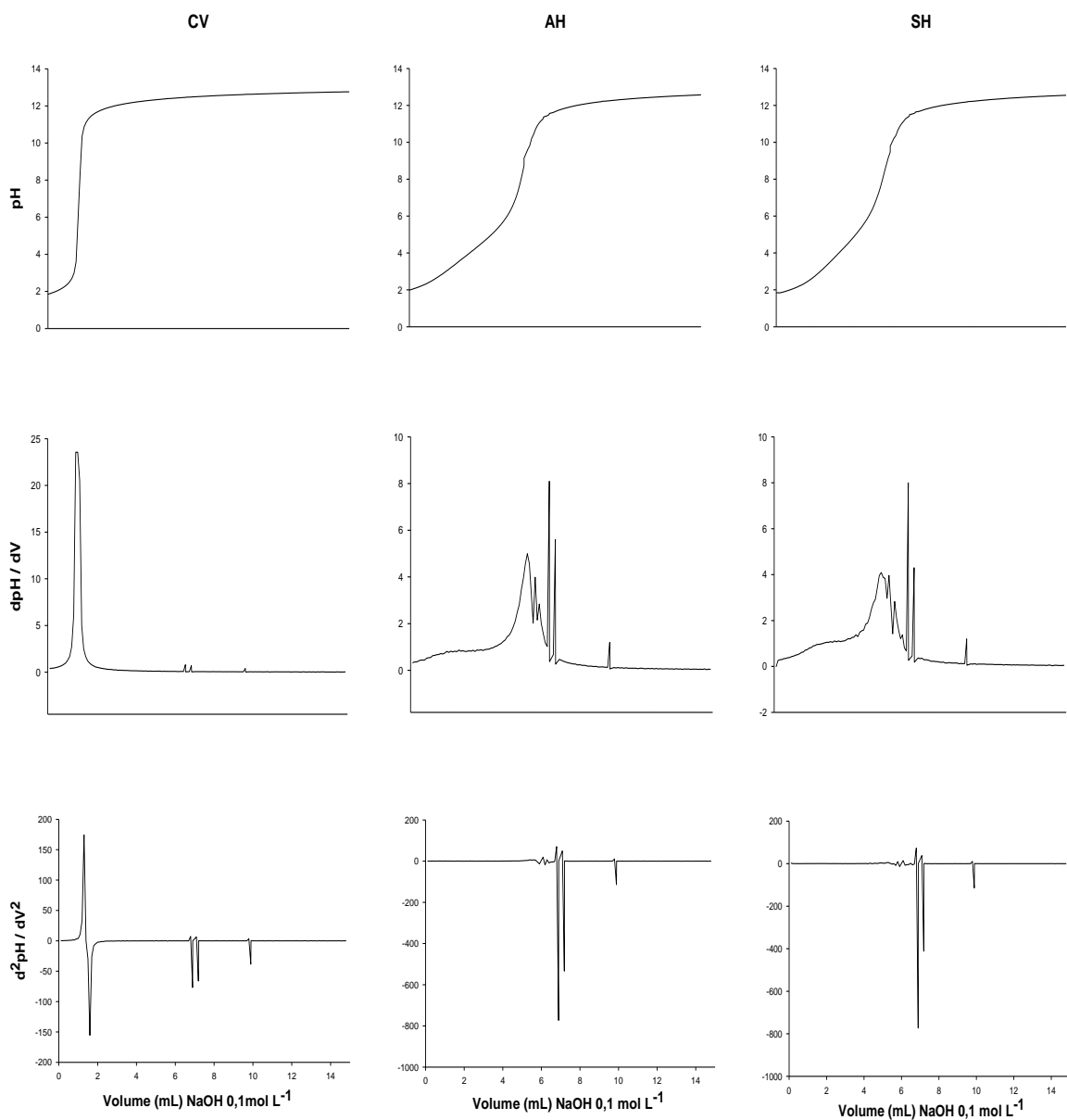


Figura 3. Variação do pH das suspensões de CV AH e SH de acordo com o volume da solução de NaOH ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$), caracterizando as curvas de titulação e as curvas de primeira e segunda derivadas das curvas de titulação, respectivamente.

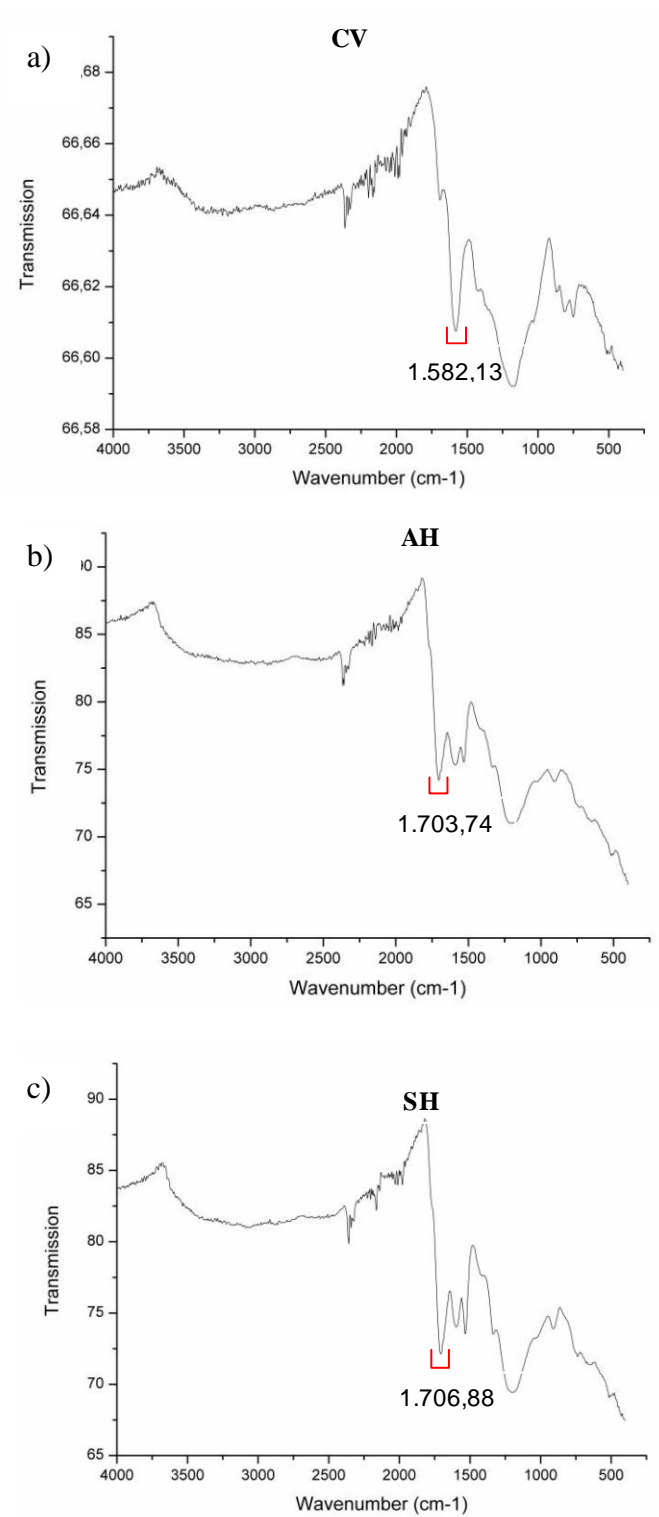


Figura 4. Espectro no infravermelho do (a) carvão vegetal (CV), (b) ácidos húmicos (AH) e (c) substâncias húmicas (SH).

Foi observado que não houve perda de N no processo de granulação, uma vez que a ureia granulada (Ug0) apresentou a mesma concentração de N da ureia (Merck, 46 %). Os resultados seguiram a tendência esperada, em razão da diluição da concentração do N com o aumento da proporção do aditivo (Quadro 2). A (UÓleo) também apresentou diluição causada pelo acréscimo do óleo, seu teor foi de 44 %.

Quadro 2. Teor de N na ureia granulada ou revestida com diferentes proporções de AH ou SH

Proporção de AH ou SH	Granulada		Revestida	
	AH	SH	AH	SH
%	-----% N -----			
0	46		46	
5	44	43	41	41
10	42	42	39	40
15	39	39	37	39
20	37	38	35	35

Avaliação da volatilização de NH₃

A volatilização foi pouco expressiva até as 24 h após a aplicação da ureia, mas se intensificou a partir de então até as 46 h para a ureia granulada com AH ou SH (Quadro 3 e Figura 5 e 6) e até as 41 h para a ureia revestida com AH ou SH (Quadro 4 e Figura 7 e 8).

A ureia granulada com 20 % de AH (UgAH20) e 15 % de SH (UgSH15) apresentaram as menores taxas de volatilização, com picos de volatilização de 3,6 e 3,81 mg g⁻¹ h⁻¹, respectivamente, que ocorreram 44 h após sua aplicação ao solo (Quadro 3 e Figura 5 e 6).

As (UgAH5) e (UgSH5), apresentaram os maiores picos de volatilização, com taxas em 6,07 e 5,94 mg g⁻¹ h⁻¹, que ocorreram 40 e 39 h após a aplicação, respectivamente (Quadro 3 e Figura 5 e 6). Já as (UrAH5) e (UrSH10) apresentaram os maiores picos de volatilização, com 8,29 e 7,80 mg g⁻¹ h⁻¹, que ocorreram 38 e 37 h após a aplicação, respectivamente (Quadro 4 e Figura 7 e 8). Em geral, os picos de volatilização da ureia

revestida foram mais intensos e mais precoces em relação aos picos da ureia granulada (Quadro 3 e 4).

A ureia granulada sem aditivos (Ug0) apresentou maior volatilização acumulada durante as 168 h, 517,4 mg g⁻¹ (Quadro 3). Apesar desta ureia não apresentar a maior taxa no pico da volatilização, ela apresenta maiores taxas nos tempos 72 e 96 h, 2,18 e 0,8 mg g⁻¹ h⁻¹, demonstrando que sua volatilização foi menos intensa, porém mais constante em relação a ureia granulada com AH ou SH (Quadro 3 e Figura 5 e 6). Também observa-se redução na taxa de volatilização mais brusca para a ureia com as diferentes proporções do AH e SH em relação a Ur0 (Quadro 3 e Figura 5 e 6). Possivelmente, esta redução se deve a natureza química dos AH e SH que apresentam potencial de estabilizar o cátion NH₄⁺, primeiramente pela conversão da NH₃ a NH₄⁺ e posteriormente promovendo sua adsorção.

A volatilização de NH₃ acumulada em 168 h desde a aplicação das diferentes formas de ureia granulada variaram de 286,9 a 517,4 mg g⁻¹ (Quadro 3). A (UgAH15) e a (UgSH10) apresentaram as maiores reduções da volatilização de NH₃, em torno de 44,5 e 32,5 % para a ureia granulada com AH e SH, respectivamente, quando comparadas com a ureia Ug0 (Quadro 3).

A (UrAH 20) apresentou o menor teor de N-NH₃ volatilizado, 334,5 mg g⁻¹, com pico de volatilização de 5,81 mg g⁻¹ h⁻¹, que ocorreu 38 h após a aplicação (Quadro 4 e Figura 7). Observou-se redução brusca na taxa de volatilização a partir de 72 h para a (UrAH20), em relação às outras ureia revestidas (Quadro 4).

Apesar da Ur0 apresentar menor teor de N-NH₃ volatilizado, 468,8 mg g⁻¹, em relação a Ug0, 517,4 mg g⁻¹, a ureia granulada com os AH (UgAH15) apresentou maior redução de volatilização de NH₃, em torno de 44,5 %, enquanto que a maior redução para a ureia revestida foi de apenas 28,7 % com a (UrAH20) (Quadro 3 e 4). Observou-se, com a análise de variância, que a forma de acabamento proporcionado pela granulação da ureia com os aditivos AH ou SH foi mais eficiente em relação a redução da volatilização de NH₃ que a forma de acabamento proporcionado pelo revestimento.

Os teores acumulados de N-NH₃ volatilizado das proporções dos aditivos AH e SH acrescentados a ureia granulada apresentaram significância. Para a ureia granulada, os dois aditivos AH e SH apresentaram comportamento semelhante e podem ser representados por uma única equação estatisticamente equivalente, que indica o teor acumulados de N-NH₃ volatilizado (Figura 9). A primeira derivada desta equação igualada a zero, define que a proporção 15,6 % foi a de máxima eficiência. Esta

proporção de aditivo atende o presente propósito, pois reduz significativamente a volatilização de NH₃, mantendo a ureia, ainda, com alto teor de N, em torno de 39 % (Figura 9 e Quadro 2).

A proporção de 20 % de AH que revestiram a ureia, apresentou-se mais efetiva em relação as demais, observou-se redução da volatilização de 28,7 % em relação a Ur0 (Quadro 4 Figura 10). Já os teores acumulado de N-NH₃ volatilizado da ureia revestida com as proporções das SH não apresentaram significância (Figura 10).

Os resultados alcançados evidenciam a eficácia das substâncias húmicas sintetizadas a partir do carvão vegetal. São grandes as perspectivas por se tratar de uma fonte renovável de carbono e apresentar um alto rendimento em sua síntese.

Quadro 3. Coeficientes da equação de regressão^{1/} para a taxa de volatilização de NH₃ (mg g⁻¹ h⁻¹) de acordo com o tempo desde aplicação (12 a 168 h) da ureia granulada (Ug) com 5, 10, 15 e 20 % de ácidos húmicos (AH) ou substâncias húmicas (SH) e ureia sem AH e SH (Ug0) ao solo. Correlação entre valores observados e estimados pelas equações de regressão (R²), máxima taxa de volatilização (TV_{mx}), tempo em que ocorreu a TV_{mx}, taxa de volatilização (TV) em 72 (TV₇₂) e 96 (TV₉₆) h, e N-NH₃ volatilizado acumulado em 168 h (mg g⁻¹) e o percentual de redução na volatilização (RV) em relação ao N-NH₃ volatilizado com a ureia granulada sem aditivos Ug0

Ureia	Coeficientes			R ² y	Tempo	TV _{mx}	TV ₇₂	TV ₉₆	N-NH ₃	RV
	a	b	c							
					h	-----mg g ⁻¹ h ⁻¹ -----			mg g⁻¹	%
Ug0	39,12	-356,14	-7,81	0,93	46	4,41	2,18	0,80	517,4	-
UgAH5	55,48	-459,28	-11,44	0,98	40	6,07	1,20	0,22	384,3	25,7
UgAH10	55,59	-460,01	-11,49	0,98	40	5,55	1,08	0,20	347,8	32,8
UgAH15	61,44	-515,74	-12,73	0,96	41	4,86	0,84	0,13	286,9	44,5
UgAH20	46,00	-408,54	-9,37	0,96	44	3,60	1,32	0,37	327,0	36,8
UgSH5	52,58	-427,36	-10,87	0,98	39	5,94	1,15	0,22	373,8	27,7
UgSH10	49,38	-424,62	-10,11	0,98	42	4,46	1,30	0,31	349,3	32,5
UgSH15	44,51	-398,02	-9,02	0,96	44	3,81	1,51	0,45	366,9	29,1
UgSH20	45,95	-386,51	-9,42	0,97	41	4,64	1,33	0,34	366,9	29,1

$$\hat{y} = e^{\left(a + \frac{b}{x} + c \ln(x)\right)}$$

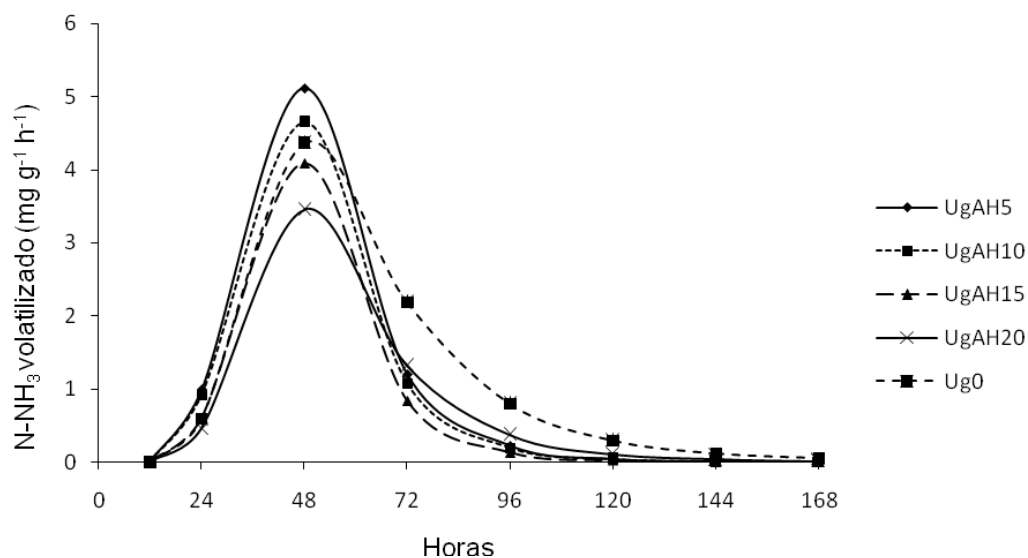


Figura 5. Taxa de volatilização NH₃ por unidade de N aplicado (mg g⁻¹h⁻¹ de N-NH₃) como ureia granulada com 0, 5, 10, 15 e 20 % de ácidos húmicos (AH) em períodos de 12 a 168 h desde a aplicação no solo mantido em um sistema fechado com fluxo forçado de ar.

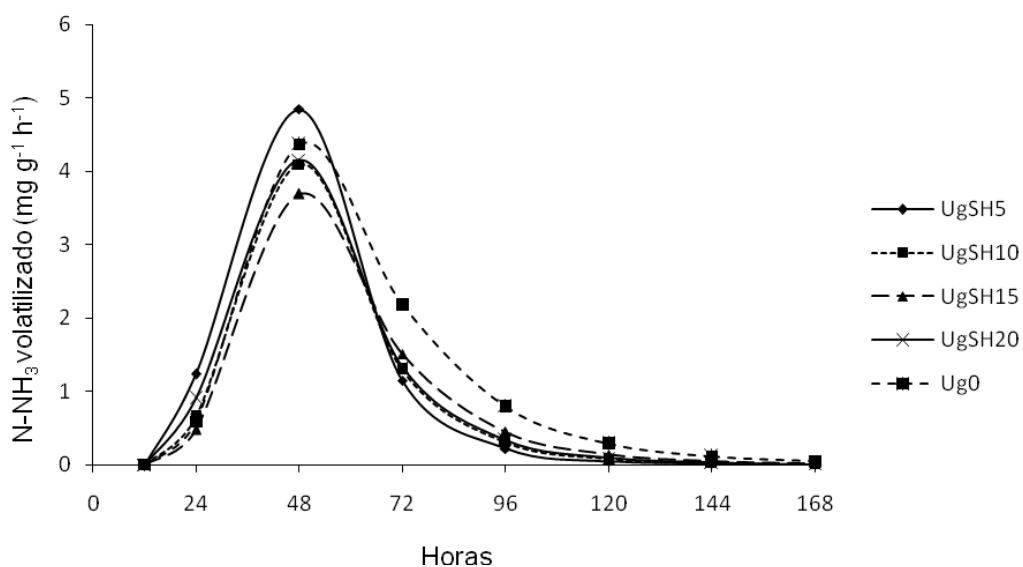


Figura 6. Taxa de volatilização NH₃ por unidade de N aplicado (mg g⁻¹h⁻¹ de N-NH₃) como ureia granulada com 0, 5, 10, 15 e 20 % de substâncias húmicas (SH) em períodos de 12 a 168 h desde a aplicação no solo mantido em um sistema fechado com fluxo forçado de ar.

Quadro 4. Coeficientes da equação de regressão^{1/} para a taxa de volatilização de NH₃ (mg g⁻¹ h⁻¹) de acordo com o tempo desde aplicação (12 a 168 h) da ureia revestida com 5, 10, 15 e 20 % de ácidos húmicos (AH) ou substâncias húmicas (SH), ureia com e sem óleo (UÓleo e Ur0) sem AH e SH ao solo. Correlação entre valores observados e estimados pelas equações de regressão (R²), máxima taxa de volatilização (TV_{mx}), tempo em que ocorreu a (TV_{mx}), taxa de volatilização em 72 e 96 h, e N-NH₃ volatilizado acumulado em 168 h (mg g⁻¹) e o percentual de redução da volatilização (RV) em relação ao N-NH₃ volatilizado com a (Ur0)

Ureia	Coeficientes			R ²	Tempo	TV _{mx}	TV ₇₂	TV ₉₆	N-NH ₃	RV
	a	b	c							
					h	-----mg g ⁻¹ h ⁻¹ -----			mg g⁻¹	%
Ur0	33,63	-263,02	-6,90	0,93	38	5,05	1,62	0,55	468,8	-
UÓleo	41,62	-347,35	-8,47	0,96	41	5,37	1,75	0,51	467,9	0,2
UrAH5	60,34	-479,31	-12,54	0,95	38	8,29	1,06	0,15	429,7	8,3
UrAH10	46,12	-375,38	-9,47	0,96	40	6,04	1,50	0,36	440,9	6,0
UrAH15	43,66	-349,15	-9,00	0,95	39	5,74	1,40	0,35	421,0	10,2
UrAH20	54,09	-431,77	-11,26	0,91	38	5,81	0,93	0,16	334,5	28,7
UrSH5	40,62	-329,57	-8,33	0,95	40	5,19	1,51	0,43	427,3	8,9
UrSH10	50,68	-389,87	-10,55	0,97	37	7,80	1,17	0,22	441,2	5,9
UrSH15	44,88	-365,94	-9,22	0,97	40	5,51	1,42	0,36	413,5	11,8
UrSH20	52,11	-414,33	-10,79	0,95	38	7,06	1,23	0,23	425,1	9,3

$$\hat{y} = e^{\left(a + \frac{b}{x} + c \ln(x)\right)}$$

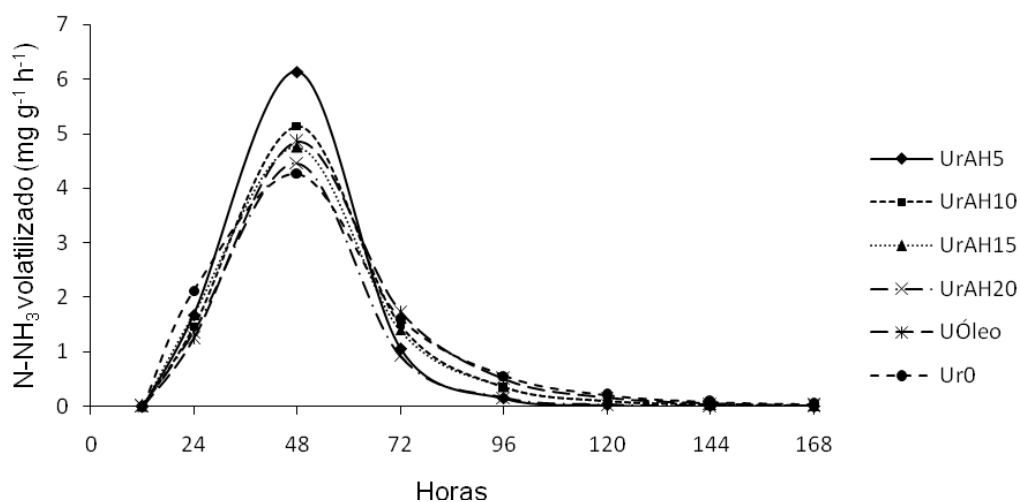


Figura 7. Taxa de volatilização NH_3 por unidade de N aplicado ($\text{mg g}^{-1}\text{h}^{-1}$ de N-NH_3) como ureia revestida com 5, 10, 15 e 20 % de ácidos húmicos (AH), ureia com óleo sem AH (UÓleo) e ureia sem AH (Ur0) em períodos de 12 a 168 h desde a aplicação no solo mantido em um sistema fechado com fluxo forçado de ar.

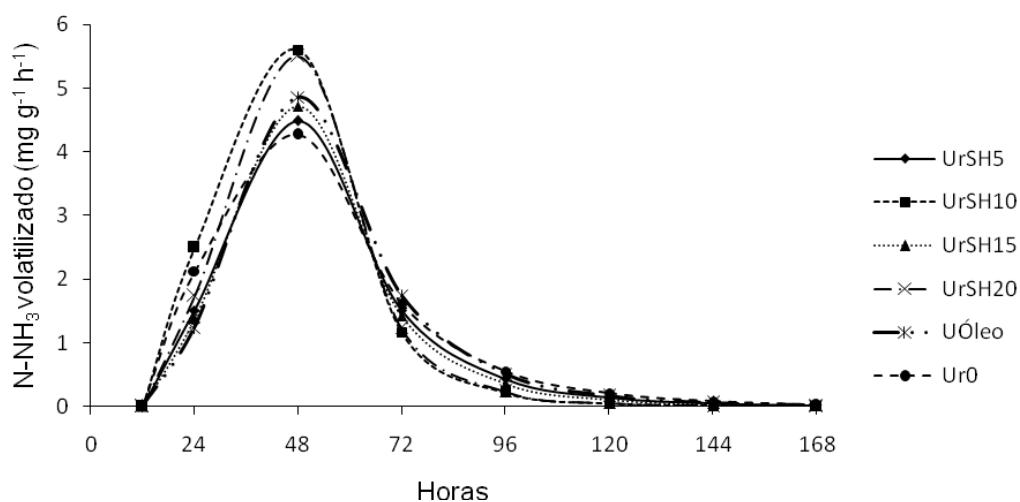


Figura 8. Taxa de volatilização NH_3 por unidade de N aplicado ($\text{mg g}^{-1}\text{h}^{-1}$ de N-NH_3) como ureia revestida com 5, 10, 15 e 20 % de substâncias húmicas (SH), ureia com óleo sem SH (UÓleo) e ureia sem SH (Ur0) em períodos de 12 a 168 h desde a aplicação no solo mantido em um sistema fechado com fluxo forçado de ar.

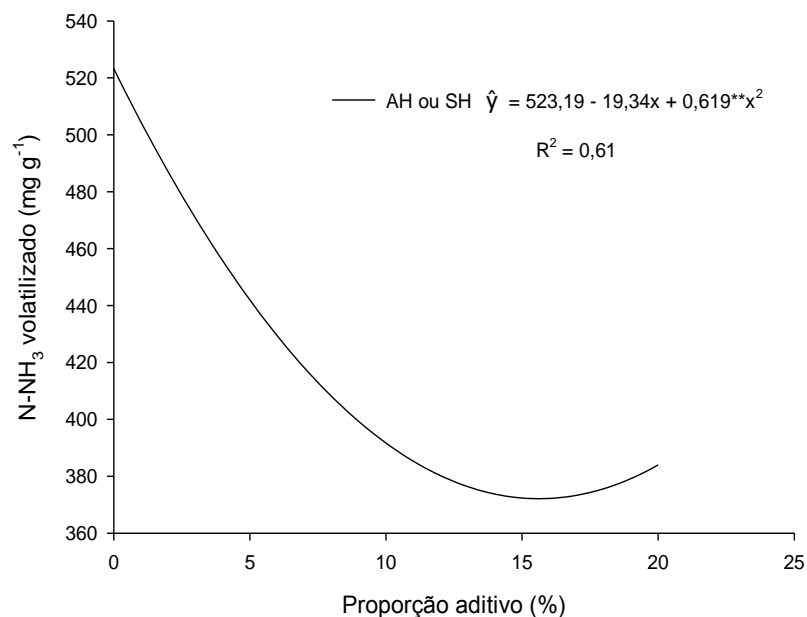


Figura 9. Teor acumulado de N-NH₃ volatilizada durante 168 h como ureia granulada nas proporções 0, 5, 10, 15 e 20 % do aditivo ácidos húmicos (AH) ou substâncias húmicas (SH), desde a aplicação no solo mantido em um sistema fechado com fluxo forçado de ar no período de 12 a 168 h. Equação polinomial de segunda ordem, que descreve o fenômeno dos dois aditivos AH e SH simultaneamente, acompanhadas pelo seu respectivo R-quadrado.

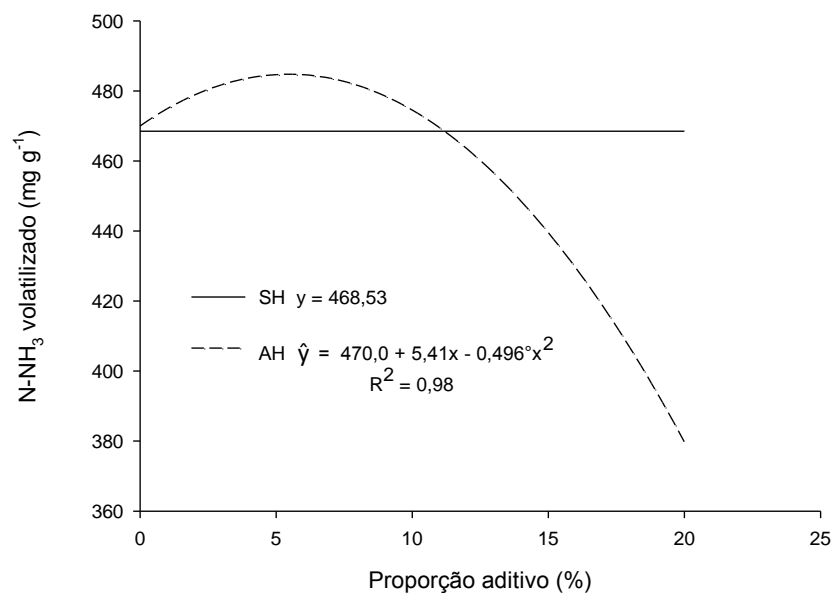


Figura 10. Teor acumulado de N-NH₃ volatilizada durante 168 h como ureia revestida com 0, 5, 10, 15 e 20 % do ácidos húmicos (AH) ou substâncias húmicas (SH) desde a aplicação no solo mantido em um sistema fechado com fluxo forçado de ar no período de 12 a 168 h.

CONCLUSÃO

A ureia granulada com ácidos húmicos ou substâncias húmicas produzidas de eucalipto é mais eficiente na redução da volatilização de NH_3 do que o revestimento dos grânulos da ureia. A maior redução alcançada pela ureia granulada foi de 44,5 % enquanto que pela ureia revestida foi de apenas 28,7 %.

A maior eficiência na redução da volatilização com menor redução no teor de N é obtido com a granulação da ureia com 15 % (m/m) de ácidos húmicos ou substâncias húmicas.

A proporção 15 % (m/m) de ácidos húmicos ou substâncias húmicas atende o presente propósito, pois reduz significativamente a volatilização de NH_3 , mantendo a ureia, ainda, com alto teor de N, em torno de 39 %.

Os aditivos ácidos húmicos ou substâncias húmicas produzidas de eucalipto têm a mesma eficiência na redução da volatilização de NH_3 a partir da ureia.

O processo de purificação dos ácidos húmicos, que apresentou rendimento de 327 g kg^{-1} em relação ao carvão vegetal, pode ser suprimido pela síntese das substâncias húmicas que apresentou rendimento de 784 g kg^{-1} .

LITERATURA CITADA

- ALCARDE, J.C. Manual de análise de fertilizantes. FEALQ, 2009. 259 p.
- BARBOSA, L.C.A., Espectroscopia no Infravermelho na caracterização de compostos orgânicos. 1. ed. Viçosa, Editora UFV, 2008. 189p.
- BARRETO, H.J. & WESTERMAN, R.L. Soil urease activity in winter residue management systems. *Soil. Sci. Soc. Am. J.*, 53:1455-1458, 1989
- BREMNER, J.M. & MULVANEY, C.S. Urease activity in soil. In: Burns, R.G. (ed) *Soil Enzymes*. Academic Press, London, p. 149-196, 1978
- 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., eds. *Fertilidade do Solo*. Viçosa, MG, SBCS, 2007. p.375-470.
- FERGUSON, G.A. & PEPPER, I.L. Ammonium retention in sand amended with clinoptilolite. *Soil. Sci. Soc. Am. J.*, 51, 231–234, 1987
- INBAR, Y.; CHEN, Y.; & HADAR, Y. Humic Substances formed during the composting of organic matter. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 54:1316-1323, 1990
- LARA CABEZAS, W.A.R.; TRIVELIN, P.C.O. & BOARETTO, A.E. Efeito do tamanho de grânulo e relação N/S da ureia aplicada em superfície na volatilização de amônia sob diferentes umidades iniciais do solo. *R. Bras. Ci. Solo*, 16:409-413, 1992
- LARA CABEZAS, W.A.R.; KORNDORFER, G.H. & MOTTA, S.A. Volatilização de N-NH₃ na cultura do milho: II. Avaliação de fontes sólidas e fluidas em sistema de plantio direto e convencional. *R. Bras. Ci. Solo*, 21:489-496, 1997
- LARA CABEZAS, W.A.R.; KORNDORFER, G.H.; MOTTA, S.A. Volatilização de nitrogênio da amônia na cultura de milho: I. Efeito da irrigação e substituição parcial da ureia por sulfato de amônio. *R. Bras. Ci. Solo*, 21:481-487, 1997
- MASINI, J.C.; ABATE, G.; LIMA, E.C.; HAHN, L.C.; NAKAMURA, M.S.; LICHTIG, J. & NAGATOMY, H.R. Comparison of methodologies for determination of carboxylic and phenolic in humic acids. *Anal. Chim. Acta*, 364:223-233, 1998

- MONTE, M.B.M. & RESENDE, N.G.A.M. Zeolitas Naturais. In: Lins, F.F. & Luz, A.B. Rochas e Minerais Industriais. Cetem. 2005. p.699-720.
- PAIVA, D.M. Influência de ácidos húmicos na hidrólise da uréia e na volatilização de amônia. Viçosa, Universidade Federal de Viçosa, 2009. 40p. (Dissertação de Mestrado).
- PIMENTA, A.S.; SANTANA, J.A. da S.; ANJOS, R. M.; BENITES, V. de M. & ARAUJO, S.O. Caracterização de ácidos húmicos produzidos a partir de carvão vegetal de duas espécies florestais do semi-árido: Jurema Preta (*Mimosa tenuiflora*) e Pereiro (*Aspidosperma pyrifolium*). Revista Verde, 4:01-11, 2009
- REIS, C.D.G.; FONSECA, R.A.D.; REIS, E.L.; REIS, C.; BRINGHENTI, C.R.G. & MATIAS, A.A. Programa de ajuste multiparamétrico de curvas de titulação potenciométrica de ácidos húmicos. Rev. Bras. Ci. Solo, 34:569-573, 2010
- REGAZZI, A.J. Teste para verificar a identidade de modelos de regressão e a igualdade de parâmetros no caso de dados de delineamentos experimentais. Revista Ceres, 46:383-409, 1999.
- ROSLIZA. S. AHMED, O.H. & MAJID, N.M.A. Controlling ammonia volatilization by mixing urea with humic acid, fulvic acid, triple superphosphate and muriate of potash. Am. J. Environ. Sci., 5:605-609. 2009
- SANGOI, L.; ERNANI, P.R.; LECH, V.A. & RAMPAZZO, C. Volatilização de N-NH₃ em decorrência da forma de aplicação de ureia, manejo de resíduos e tipo de solo, em laboratório. Cienc. Rural, Santa Maria, 33:687-692, 2003
- SENGIK, E. & KIEHL, J.C. Controle da volatilização de amônia em terra tratada com ureia e turfa pelo emprego de sais inorgânicos. R. Bras. Ci. Solo, Campinas, 19:455-461, 1995
- SILVA, A. J. et al. Perdas de amônia por volatilização proveniente da ureia aplicada a solos dos trópicos úmidos. R. Bras. Ci. Solo, 19:141-144, 1995
- TROMPOWSKY, P.M.; BENITES, V.M.; MADARI, B.E.; PIMENTA, A.S.; HOCKADAY, W.C. & HATCHER, P.G. Characterization of humic like substances obtained by chemical oxidation of eucalyptus charcoal. Organic Geochemistry 36:1480–1489, 2005
- WEIL, R.R. & Magdoff, F. Significance of Soil Organic Matter to Soil Quality and Health. In: Magdoff, F. & Weil, R.R. Soil organic matter in sustainable agriculture. CRC Press, 2004. p.1-44.
- WITT, C-P. Urea metabolism in plants. Plant Science, 180, 431-438, 2011.
- YUSUFF, M.T.M.; AHMED, O.H. & MAJID, N.M.A. Effect of Mixing Urea with Humic Acid and Acid Sulphate Soil on Ammonia Loss, Exchangeable Ammonium and Available Nitrate. Am. J. Environ. Sci., 5:588-591, 2009

APÊNDICE

Quadro 1A: Análise de variância do teor acumulado de N-NH₃ volatilizado em relação ao N aplicado durante 168 h como ureia granulada ou revestida com 5, 10, 15 e 20 % dos ácidos húmicos (AH) ou substâncias húmicas (SH) e dos adicionais: ureia pastilhada sem AH ou SH, ureia sem revestimento e sem revestimento com óleo desde a aplicação no solo mantido em um sistema fechado com fluxo forçado de ar.no período de 12 a 168 h

Fonte de Variação	G.L	Quadrado Médio	p-valor
Bloco	3	4954,56	0,2104
Fatorial	15	7594,81	0,0101
Acabamento	1	55762,58	0,0001
Aditivo	1	5243,52	0,2047
Proporção	3	6740,50	0,1086
Acabamento x Aditivo	1	471,24	0,7019
Acabamento x Proporção	3	2326,49	0,5379
Aditivo x Proporção	3	6477,65	0,1197
Acabamento x Aditivo x Proporção	3	1936,94	0,6122
Adicionais	3	18708,77	0,0015
Resíduo	54	3181,66	
CV (%)	12,9		

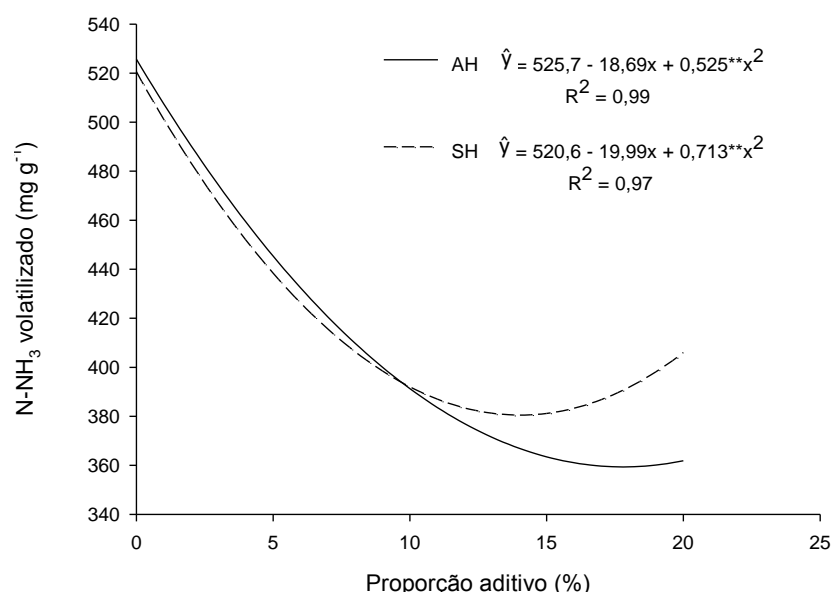


Figura 1A. Teor acumulado de N-NH₃ volatilizado em relação ao N aplicado durante 168 h como ureia granulada nas proporções 0, 5, 10, 15 e 20 % do aditivo ácidos húmicos (AH) ou substâncias húmicas (SH), desde a aplicação no solo mantido em um sistema fechado com fluxo forçado de ar no período de 12 a 168 h. Equações polinomiais de segunda ordem acompanhadas pelo seu respectivo R-quadrado.

Quadro 2A: Determinação da concentração de biureto presente na ureia (Merck 46 %) e na ureia granulada com 0, 5, 10, 15 e 20 % dos ácidos húmicos (AH), por cromatografia líquida utilizando detector UV-Vis.

Ureia	Biureto
	-----%-----
UMerck	0,12
Ug0	2,86
UgAH5	1,81
UgAH10	1,63
UgAH15	1,51
UgAH20	1,93

Quadro 3A: Valores observados em mg de N volatilizado por g de N aplicado da ureia granulada com os aditivos AH ou SH e ureia granulada sem aditivo (Ug0) nas oito avaliações entre 12 e 168 h desde a aplicação da ureia

Tratamento	Tempo (h)							
	12	24	48	72	96	120	144	168
	mg g⁻¹							
UgAH5	2,600	21,391	265,360	103,466	39,879	22,350	16,719	13,542
UgAH5	1,242	32,071	254,306	59,367	29,211	17,575	16,364	12,040
UgAH5	0,679	7,912	182,611	77,422	43,018	23,423	21,953	16,680
UgAH5	2,461	32,763	281,709	83,624	34,655	18,155	14,957	11,122
UgSH5	1,977	13,830	194,068	102,213	39,141	21,277	18,623	15,689
UgSH5	0,826	31,952	234,222	56,749	26,546	16,778	12,841	12,359
UgSH5	3,085	27,138	243,532	65,299	31,840	20,056	16,378	12,141
UgSH5	1,661	45,143	260,209	87,180	30,395	24,006	15,884	14,945
UgAH10	3,838	31,476	253,705	78,297	29,801	18,208	18,042	14,313
UgAH10	0,799	16,131	237,974	54,654	26,607	15,549	14,612	11,824
UgAH10	1,332	8,049	182,884	102,056	33,989	23,544	18,345	15,757
UgAH10	0,308	31,870	219,184	57,776	29,032	21,531	12,366	14,030
UgSH10	1,559	9,424	194,099	122,643	32,150	23,238	16,794	14,348
UgSH10	0,570	11,715	178,628	79,391	34,936	22,197	18,100	15,676
UgSH10	1,723	17,445	173,211	53,972	38,366	28,289	23,866	19,386
UgSH10	1,055	22,578	242,683	103,225	33,409	21,826	15,648	13,250
UgAH15	1,062	14,782	252,896	70,002	33,437	22,585	14,243	15,779
UgAH15	0,454	21,386	223,365	46,643	32,372	21,540	17,414	11,329
UgAH15	1,353	7,528	158,429	55,811	25,184	17,995	13,060	9,018
UgAH15	0,149	12,682	152,342	42,235	56,084	32,671	26,074	21,516
UgSH15	1,864	11,540	176,861	84,506	22,420	14,627	12,725	11,182
UgSH15	0,389	19,476	215,254	68,853	29,249	20,994	17,234	14,594
UgSH15	0,945	5,400	124,839	182,593	71,762	24,298	20,464	18,732
UgSH15	0,236	9,263	192,466	101,488	33,060	21,640	18,133	11,305
UgAH20	0,482	4,935	145,108	162,211	39,184	21,696	16,775	13,563
UgAH20	0,000	10,785	135,870	50,530	32,956	25,192	22,967	18,855
UgAH20	1,256	13,403	211,418	104,840	31,660	18,873	15,362	12,677
UgAH20	0,110	13,515	172,593	53,245	39,335	25,639	21,413	17,470
UgSH20	0,545	8,139	142,498	84,773	39,100	17,028	20,086	14,642
UgSH20	0,872	24,091	229,215	75,074	29,209	22,811	17,506	13,016
UgSH20	1,999	16,288	184,150	124,036	41,577	19,202	13,859	9,661
UgSH20	1,796	37,914	243,182	89,292	33,924	20,858	16,260	12,281
Ug0	0,966	5,433	158,841	184,081	72,720	34,097	21,412	14,918
Ug0	2,566	33,863	265,084	118,994	46,520	15,854	17,781	11,954
Ug0	1,198	3,907	126,383	205,603	81,838	41,392	20,395	18,465
Ug0	1,342	13,862	286,735	130,500	81,743	48,266	24,625	16,561

Quadro 4A: Valores observados em mg de N volatilizado por g de N aplicado da ureia revestida com os aditivos AH ou SH, (UÓleo) e (Ur0) nas oito avaliações entre 12 e 168 h desde a aplicação da ureia

Tratamento	Tempo (h)							
	12	24	48	72	96	120	144	168
	mg g⁻¹							
UrAH5	2,501	35,372	259,172	107,485	33,500	22,615	17,955	13,943
UrAH5	1,498	58,477	396,712	62,124	25,196	17,761	11,872	9,252
UrAH5	1,978	20,866	186,342	66,952	24,903	13,963	15,659	11,057
UrAH5	1,118	46,383	337,084	56,873	18,936	17,205	11,161	10,047
UrSH5	2,156	21,963	215,596	127,482	40,085	23,730	18,641	13,341
UrSH5	0,887	36,341	201,253	67,776	25,264	17,188	16,766	11,586
UrSH5	1,409	12,985	179,164	171,265	46,233	25,097	19,592	13,464
UrSH5	3,656	73,460	265,475	74,115	26,805	14,322	12,390	10,012
UrAH10	1,784	34,965	246,511	105,534	35,901	21,185	15,295	11,865
UrAH10	1,819	23,912	271,581	91,328	35,367	23,692	16,250	12,546
UrAH10	1,936	10,612	183,202	170,397	42,231	23,683	17,179	13,540
UrAH10	1,596	70,369	284,751	54,878	30,105	16,181	12,456	9,508
UrSH10	3,569	43,500	297,813	126,919	34,890	21,616	15,637	11,127
UrSH10	1,788	61,222	223,443	49,222	25,177	18,107	17,266	12,224
UrSH10	3,793	43,460	301,856	96,952	30,951	20,964	15,639	13,421
UrSH10	2,999	90,902	253,253	50,715	18,514	19,827	13,592	12,898
UrAH15	1,423	18,755	232,634	153,907	30,575	23,137	14,246	13,857
UrAH15	1,193	78,292	249,376	47,806	24,513	19,173	11,393	10,783
UrAH15	0,678	11,336	185,131	148,257	36,811	25,119	14,278	11,907
UrAH15	0,722	53,062	244,601	50,049	31,863	17,754	15,639	10,664
UrSH15	1,594	34,065	251,299	83,807	31,958	24,247	18,136	12,885
UrSH15	0,238	46,727	208,817	89,519	35,528	25,389	19,475	16,158
UrSH15	1,913	16,414	186,633	167,038	47,475	20,695	18,421	10,702
UrSH15	0,651	34,600	258,987	58,553	30,374	20,793	15,781	12,021
UrAH20	1,544	25,059	233,539	72,751	29,443	22,843	17,712	8,285
UrAH20	0,418	39,180	259,059	71,910	31,681	17,957	19,419	11,543
UrAH20	0,896	8,188	82,210	44,278	13,524	6,525	4,254	4,621
UrAH20	0,367	57,957	282,399	64,251	29,958	17,573	14,210	10,967
UrSH20	0,605	12,032	210,704	124,629	34,535	28,583	17,949	14,280
UrSH20	0,000	18,605	295,298	53,924	44,525	26,438	23,064	15,376
UrSH20	2,576	42,033	285,013	82,188	32,061	19,773	22,552	16,091
UrSH20	1,898	93,574	267,271	74,495	25,032	22,608	13,608	13,092
UÓleo	2,354	17,182	189,621	165,422	45,909	26,877	16,700	12,923
UÓleo	3,630	52,908	283,451	69,586	29,028	17,811	14,949	10,777
UÓleo	2,398	14,355	199,605	176,330	49,913	34,462	21,910	15,111
UÓleo	2,295	34,762	258,729	97,626	38,660	22,119	17,108	12,359
Ur0	3,712	16,210	172,039	156,023	49,626	22,167	15,948	11,443
Ur0	5,900	73,448	173,534	108,284	32,784	21,899	15,072	11,211
Ur0	4,237	25,961	245,226	144,028	42,463	26,675	13,637	16,544
Ur0	7,594	87,967	224,943	85,247	32,242	19,007	15,723	11,866