

## LIBERAÇÃO CONTROLADA DE UREIA PROVENIENTE DE NANOCOMPÓSITOS REDUZ A VOLATILIZAÇÃO DE AMÔNIA E AUMENTA A EFICIÊNCIA DO USO DE NITROGÊNIO PELA PLANTA

Gelton G. F. Guimarães<sup>\*c</sup>, Elaine I. Pereira<sup>a</sup>, Ana Rita A. Nogueira<sup>a</sup>, Camila C. T. Cruz<sup>b,c</sup>, Milene M. Foschini<sup>c</sup>, Alberto C. C. Bernardi<sup>a</sup>, Caue Ribeiro<sup>\*c</sup>

<sup>a</sup> Embrapa Pecuária Sudeste, Rodovia Washington Luiz, km 234, 13560-970, São Carlos, SP.

<sup>b</sup> Universidade Federal de São Carlos, Departamento de Química, Rodovia Washington Luiz, km 235, 13565-905, São Carlos, SP. <sup>c</sup> Embrapa Instrumentação, Rua XV de Novembro 1452, 13560-970, São Carlos, SP. \*geltongfg@gmail.com; [\\*caue.ribeiro@embrapa.br](mailto:*caue.ribeiro@embrapa.br)

**Classificação:** Novos materiais e processos em nanotecnologia e suas aplicações no agronegócio

### Resumo

A rápida hidrólise da ureia aplicada à superfície do solo provoca altas taxas de volatilização de  $\text{NH}_3$ , levando a impactos ambientais adversos e à diminuição da absorção de N pelas culturas. Uma abordagem que pode ser usada para melhorar a eficiência do uso de ureia envolve estratégias para controlar sua liberação. Assim, propomos uma nova classe de fertilizantes nanocompósitos, baseados na esfoliação de argila em matrizes de ureia, com ou sem polimerização usando formaldeído para controlar a liberação de ureia. Um estudo comparativo foi realizado utilizando vários fertilizantes de liberação lenta, determinando as quantidades de amônia volatilizada, produção de matéria seca e eficiência da absorção de ureia-N por Azevém, em um ensaio realizado em casa de vegetação. Pode-se concluir que a liberação controlada de ureia dos nanocompósitos diminuiu a volatilização do  $\text{NH}_3$ , resultando em uma disponibilidade de N mais constante no solo e uma melhor sincronização com as demandas nutricionais das plantas. Os novos fertilizantes oferecem uma opção prática para aumentar a eficiência do N-ureia, reduzindo os impactos ambientais causados pela perda de  $\text{NH}_3$  e melhorando a qualidade da forragem cultivada.

**Palavras-chave:** Fertilizante N; Volatilização de  $\text{NH}_3$ ; Absorção de N; Ureia-paraformaldeído

### CONTROLLED UREA RELEASE FROM NANOCOMPOSITES REDUCES AMMONIA VOLATILIZATION AND INCREASES THE EFFICIENCY OF NITROGEN USE BY PLANT

#### Abstract

The rapid hydrolysis of urea applied to the soil surface causes high rates of  $\text{NH}_3$  volatilization, leading to adverse environmental impacts and decreased uptake of N by crops. One approach that can be used to improve the efficiency of urea use involves strategies to control its release. Thus, propose a novel class of nanocomposite fertilizers, based on clay exfoliation in urea matrices, with or without polymerization using formaldehyde to control urea release. A comparative study was performed using various slow-release fertilizers, determining the amounts of volatilized ammonia, dry matter production, and efficiency of urea-N uptake by ryegrass, in a trial carried out in a greenhouse. It could be concluded that the controlled release of urea from the nanocomposites decreased  $\text{NH}_3$  volatilization, resulting in a more constant N availability in the soil and better synchronization with the nutritional demands of the plants. The new fertilizers offer a practical option for increasing urea-N efficiency, reducing environmental impacts caused by  $\text{NH}_3$  loss, and improving the quality of forage grown.

**Keywords:** N fertilizer;  $\text{NH}_3$  volatilization; N uptake; Urea-paraformaldehyde

**Publicações relacionadas:** Elaine I. Pereira, Ana Rita A. Nogueira, Camila C. T. da Cruz, Gelton G. F. Guimarães, Milene M. Foschini, Alberto C. C. Bernardi, and Caue Ribeiro *Controlled urea release employing nanocomposites increases the efficiency of nitrogen use by forage* ACS Sustainable Chemistry & Engineering DOI: 10.1021/acssuschemeng.7b01919.

## 1. INTRODUÇÃO

Ureia é o fertilizante nitrogenado mais utilizado na agricultura brasileira. Porém, esse fertilizante apresenta baixa eficiência agrônômica quando aplicada a superfície do solo, devido sua rápida hidrólise que favorece a perda de N por volatilização de  $\text{NH}_3$  (ZHAO et al., 2009).

As perdas de  $\text{N-NH}_3$  proveniente da ureia estão relacionadas a propriedades do solo (ABALOS et al., 2014), condições meteorológicas e o tipo de fertilizante (FAOSTAT, 2014). Dentre esses fatores relacionados, apenas o tipo de fertilizante pode ser facilmente modificado e vários estudos descreveram os impactos agrônômicos de novas fontes de N de liberação lenta ou controlada (GUAN et al., 2014). Os produtos mais comuns empregam revestimentos poliméricos em grânulos de ureia, para evitar a rápida dissolução (LYU et al., 2015). No entanto, esses trabalhos não discutem o papel das propriedades dos materiais em relação aos aspectos agrônômico e ambiental.

Nosso grupo de pesquisa propôs recentemente uma nova classe de fertilizantes de nanocompósitos à base de esfoliação de argila em matrizes de ureia, com ou sem polimerização com formaldeído ou mistura com hidrogéis (PEREIRA et al., 2012). Portanto, o presente trabalho apresenta uma avaliação comparativa de um conjunto de diferentes fertilizantes de liberação lenta, com determinação das quantidades de  $\text{NH}_3$  volatilizada, produção de matéria seca e eficiência da absorção de N-ureia por Azevém, em um ensaio realizado em ambiente controlado.

## 2 MATERIAL E MÉTODOS

### 2.1 Processamento dos nanocompósitos

Os nanocompósitos-fertilizantes foram processados como descrito por Pereira et al. (2012). Em resumo, os materiais foram preparados por pré-mistura dos componentes, seguidos pela passagem através de uma extrusora de duplo parafuso (ZSK 18, Coperion, Alemanha). Após a extrusão, as amostras foram secas à temperatura ambiente, exceto as que continham paraformaldeído, que foram secas e curadas a 80 °C. A composição (% em peso ou razão molar) e as nomenclaturas utilizadas para identificar os compósitos são mostradas na Tabela 1.

**Tabela 1.** Composição (% em massa ou razão molar) e nomenclatura utilizada para identificar os compósitos. MMT - argila montmorilonita; Ur - ureia; HG - hidrogel de poliacrilamida; Pf – paraformaldeído

Nomenclatura	MMT (%)	Ur (%)	HG (%)	Pf (razão molar)	N (%)
Ur	---	100,0	---	---	45,0
MU 1:4	20,0	80,0	---	---	34,8
MUHG 1:4/2	19,6	78,4	1,96	---	32,8
MUPf 1:4/0,5	20,0	80,0	---	0,5	30,3
MUPf 1:1/0,5	50,0	50,0	---	0,5	19,5
MUPf 1:1/1	50,0	50,0	---	1,0	21,8
*CCRF	---	---	---	---	36,9

\*Commercial controlled release fertilizer (CCRF) consisting of 36,9 % N and 16% S, coated with 3% vegetable polymer, were used in comparative fertilization experiment.

### 2.2 Volatilização de amônia, produção de matéria seca e eficiência de absorção de N

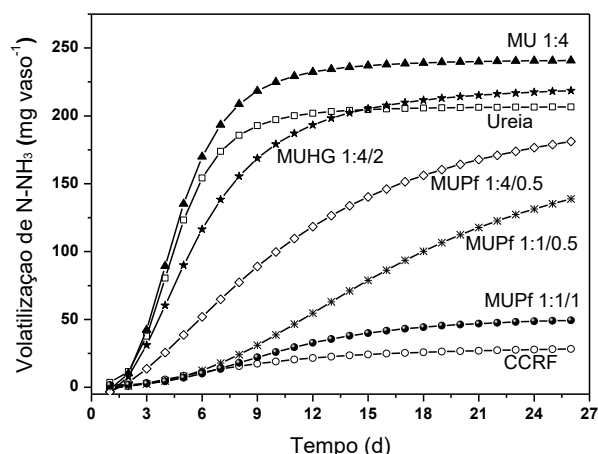
O experimento foi desenvolvido em casa de vegetação, utilizando um Latossolo com baixa teor de matéria orgânica, coletado na profundidade de 0 a 20 cm de um local de pastagem. O experimento foi disposto em delineamento em blocos casualizados com quatro repetições, totalizando 36 vasos preenchidos com 2,5 kg de solo com prévia correção de acidez. Antes do plantio do Azevém (*Lolium multiflorum* Lam.) o solo foi fertilizado com a incorporação de 1250 mg de vaso<sup>-1</sup> de P como superfosfato simples e 300 mg de vaso<sup>-1</sup> de K como cloreto de potássio. A umidade do solo foi ajustada a 80% de sua capacidade de retenção de água e foi mantida constante com regas diárias,

sempre que necessário. A adubação nitrogenada foi realizada uma semana após o plantio com aplicação de  $\sim 980$  mg de N vaso<sup>-1</sup>.

A volatilização de amônia foi avaliada 1, 2, 3, 4, 5, 7, 10, 13, 16, 19, 21, e 26 dias após a aplicação dos fertilizantes nitrogenados ao solo, como descrito por Alves et al. (2011). Após o período de avaliação da volatilização  $\text{NH}_3$  o Azevém foi cortado aos 70 dias após o plantio e outros 3 cortes foram realizados em intervalos de 34 dias após o primeiro, para medir a produção de matéria seca e a eficiência de absorção de N. A concentração do N na matéria seca foi determinada por análise elementar (CHN), e a absorção total de N foi calculada a partir do teor de matéria seca (MS, em mg) e do teor de N da parte aérea da planta (%).

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Diferenças na dinâmica da volatilização do  $\text{NH}_3$  foram observadas neste experimento (Figura 1), diferenciando os compósitos da ureia convencional e do CCRF. A cinética de volatilização de  $\text{NH}_3$  e a quantidade volatilizada foram diferentes para cada fertilizante-compósito. No entanto, os compósitos preparados com paraformaldeído apresentaram menor perda de N, em comparação a ureia. Os compósitos MUPf 1:4/0.5, MUPf 1:1/0.5, MUPf 1:1/1 e CCRF mostraram comportamento de liberação controlada, demonstrado indiretamente pelos perfis de volatilização do  $\text{NH}_3$ , que foram caracterizados por menores taxas em relação a ureia e aos compósitos MU 1:4 e MUHG 1:4/2 durante o período de avaliação.



**Figura 1.** Volatilização de  $\text{N-NH}_3$  acumulado para cada fertilizante-compósitos durante o período de incubação de 26 dias.

A Tabela 2 apresenta a volatilização total de  $\text{NH}_3$ , produção acumulada de MS, absorção total de N e recuperação aparente de N (RAN) referente à soma dos quatro cortes do Azevém. A ureia, MU 1:4 e MUHG 1:4/2 apresentaram volatilização de  $\text{NH}_3$  superior a 20% do N total aplicado. A incorporação de montmorilonita e hidrogel a ureia (MU e MUHG) não reduziu a perda de N, apesar do compósito MUHG 1 4/2 apresentar um atraso significativo na volatilização de  $\text{NH}_3$ , em relação a ureia e ao MU 1:4. Em contraste, a incorporação de paraformaldeído (Pf) reduziu as perdas em até 4,3 vezes em comparação a ureia (Tabela 2).

O baixo teor de N natural do solo proporcionou uma menor produção acumulada de MS observado no tratamento controle (sem aplicação de N). Para todos os tratamentos, a produção de MS foi semelhante à obtida utilizando ureia e  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , com exceção dos tratamentos MUPf 1:4/0,5 e MUPf 1:1/0,5. Estes tratamentos apresentaram maior rendimento de MS e maior absorção de N, que excederam os valores obtidos por ureia e CCRF, porém, foram semelhantes às obtidas por  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . Em contraste, os compósitos MU 1:4 e MUHG 1: 4/2 apresentaram acúmulo de MS e absorção de N semelhantes ao observado com o uso de ureia ou CCRF. Portanto, em relação à recuperação aparente de N (RAN), o fertilizante  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  e os compósitos MUPf 1:4/0.5 e MUPf 1:1/0.5 foram superiores às outras fontes de N.

**Tabela 2.** Volatilização de  $\text{NH}_3$  acumulada ( $\text{N-NH}_3$ ) e produção de matéria seca acumulada (MS), absorção total de N e recuperação aparente de N (RAN) referente a soma dos quatro cortes do Azevém

Tratamentos	* $\text{N-NH}_3$ (mg vaso <sup>-1</sup> )	*MS (g vaso <sup>-1</sup> )	*Absorção de N (mg vaso <sup>-1</sup> )	**RAN (mg mg <sup>-1</sup> )
Solo (controle)	---	7,7 (1,11) A	111,5 (22,27) A	---
Ureia	208,2 CD	16,2 (1,43) B	402,3 (39,78) B	0,303 (0,41) A
$\text{NH}_4\text{NO}_3$	---	18,7 (3,19) BC	512,3 (84,84) C	0,417 (0,08) B
CCRF	28,6 A	21,3 (2,94) CD	367,8 (53,84) B	0,267 (0,05) A
MU 1:4	242,4 E	16,6 (3,30) B	403,9 (48,94) B	0,304 (0,05) A
MUHG 1:4/2	222,4 DE	17,6 (2,65) BC	400,1 (40,49) B	0,300 (0,04) A
MUPf 1:4/0.5	180,2 C	24,8 (1,81) D	576,6 (30,11) C	0,484 (0,03) B
MUPf 1:1/0.5	143,5 B	24,6 (1,81) D	507,3 (34,24) C	0,412 (0,03) B
MUPf 1:1/1	48,4 A	18,4 (2,51) BC	430,0 (53,96) C	0,331 (0,05) A

\*Valores acumulados; \*\* RE = eficiência de recuperação. Os valores entre parênteses são os desvios-padrão. Os valores dentro de uma coluna seguida pela mesma letra não diferem significativamente (teste Duncan,  $p < 0,05$ ).

A baixa eficiência de recuperação de N pelo Azevém provavelmente está relacionada às altas perdas de N pela volatilização de  $\text{NH}_3$ , que excederam 20% para o uso de ureia, MU 1:4 e MUHG 1:4/2 (Tabela 2). Já a baixa eficiência obtida com o fertilizante CCRF e o composto MUPf 1:1/1 podem estar relacionadas à incompleta liberação de N durante o período experimental. Por outro lado, o fertilizante  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  e os compósitos MUPf 1:4/0,5 e MUPf 1:1/0,5 apresentaram maiores valores de RAN, variando de 41 a 48%. A maior RAN destes compósitos indica o potencial benefício do uso desses materiais para melhorar a produção e qualidade nutricional da forragem.

#### 4 CONCLUSÃO

Nanocompósitos baseados na polimerização entre o paraformaldeído-ureia e processados por extrusão com montmorillonita apresenta-se como uma estratégia prática para aumentar a eficiência da ureia, reduzindo os impactos ambientais causados pelas perdas de  $\text{N-NH}_3$  e melhorando a qualidade nutricional das culturas forrageiras cultivadas em solos de baixa fertilidade.

#### AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio das agências brasileiras de financiamento CNPq, CAPES, FINEP, FAPESP (concessões nº 2016/09343-6 e nº 2015/14488-0), a rede de pesquisa Embrapa AgroNano, SISNANO / MCTI e FINEP.

#### REFERÊNCIAS

- ZHAO, X. et al. Nitrogen fate and environmental consequence in paddy soil under rice-wheat rotation in the Taihu lake region, *Plant Soil*, 319, 225-234, 2009.
- TABATABAI, M. A.; BREMNER, J. M. Assay of urease activity in soils. *Soil Biology & Biochemistry*, 4, 479-487, 1972.
- Faostat. Agriculture Environmental Indicators, Air and Climate Change. Disponível em: <http://data.fao.org/dataset-data-filter?entryId=f25df775-e5da-4170-bc16-ef4ec030144f&tab=data>. Acesso em: 12 mar. 2014.
- GUAN, Y. et al. Increased maize yield using slow-release attapulgitite-coated fertilizers. *Agronomy for Sustainable Development*, 34, 657-665. 2014.
- LYU, et al. Polymer-coated tablet urea improved rice yield and nitrogen use efficiency, *Agronomy Journal* 107, 1837-1844, 2015.
- PEREIRA, E. I. et al. Urea-montmorillonite-extruded nanocomposites: A novel slow-release material, *J Agr Food Chem*, 60, 5267-5272, 2012.