



UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO  
CENTRO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS E AMBIENTAIS  
COORDENAÇÃO DO CURSO DE AGRONOMIA

JORGE DE OLIVEIRA SANTOS

**SÍNTESE DE UREIA DE LIBERAÇÃO LENTA USANDO MATRIZES  
BIOPOLIMÉRICAS VISANDO REDUÇÃO DE PERDAS DE NITROGÊNIO POR  
VOLATILIZAÇÃO**

CHAPADINHA – MARANHÃO

Julho de 2019

JORGE DE OLIVEIRA SANTOS

**SÍNTESE DE UREIA DE LIBERAÇÃO LENTA USANDO MATRIZES  
BIOPOLIMÉRICAS VISANDO REDUÇÃO DE PERDAS DE NITROGÊNIO POR  
VOLATILIZAÇÃO**

Trabalho de Conclusão de Curso  
apresentado à banca examinadora na  
Universidade Federal do Maranhão,  
Centro de Ciências Agrárias e  
Ambientais, *Campus IV*, para obtenção  
do Título de Bacharel em Agronomia.

**Orientadora:** Msc. Daiane Fossatti  
Dall'Oglio

CHAPADINHA – MARANHÃO

Julho de 2019

JORGE DE OLIVEIRA SANTOS

Trabalho de Conclusão de Curso  
apresentado à banca examinadora na  
Universidade Federal do Maranhão,  
Centro de Ciências Agrárias e  
Ambientais, *Campus IV*, para obtenção  
do Título de Bacharel em Agronomia.

Aprovado em: \_\_\_\_\_

COMISSÃO EXAMINADORA

---

Prof<sup>ª</sup>. Msc. Daiane Fossatti Dall'Oglio  
Professora / CCAA – Engenharia Agrícola – UFMA

---

Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>a</sup> Mariléia Barros Furtado de Moraes Rêgo  
Professora / CCAA – Agronomia – UFMA

---

Prof. Dr. Jomar Livramento Barros Furtado  
Professor / CCAA – Zootecnia – UFMA

## DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a minha esposa e filho, que me tem dado inspiração todos os dias para nunca desistir.

## AGADECIMENTOS

Primeiramente a minha esposa, companheira e amiga, Cleidiane Martins, pelo amor, carinho e força que me tem dado, desde quando nos conhecemos.

A minha Família Oliveira, principalmente a minha mãe, Elizangela, e minha avó, Maria, que sempre contribuíram, direta e indiretamente, e nunca mediram esforços para essa conquista.

Aos professores do CCAA pelo conhecimento e o esforço de contribuir pela evolução do conhecimento para próximas gerações, mesmo que em condições adversas.

A minha Professora e Orientadora Daiane pelo apoio, atenção e paciência nos trabalhos realizado no Laboratório de Análises Química.

Ao Professor Jomar pelas dúvidas sempre respondidas, mesmo que a distância.

A professora Mariléia pela logística e apoio dado para realização deste trabalho.

A Larissa Macelle, Gerson Oliveira, Neyliane e André por toda a ajuda fornecida para realização das análises, apesar de parecerem intermináveis.

A família LAQ e PROCEMA de modo geral, que alguma forma, sempre contribuíram para este trabalho.

## RESUMO

O nitrogênio (N), de uma forma geral, é o nutriente mineral exigido em maior quantidade pelas principais culturas. Apesar da alta concentração de N, em relação aos demais adubos, a ureia (UR) apresenta altas perdas na forma de amônia (N-NH<sub>3</sub>). Seu recobrimento com polímeros é uma alternativa atraente para a desaceleração da liberação do N por meio de uma barreira física, de forma a minimizar as perdas do nutriente. Neste sentido, objetivou-se com este trabalho sintetizar e avaliar as características físico-químicas do adubo de liberação lenta, N-ureia, utilizando matrizes poliméricas biodegradáveis a fim de reduzir essas perdas quando aplicada na superfície ou incorporada ao solo. O biopolímero quitosana (QUI) e pectina (PEC) são facilmente encontrados na natureza, em exoesqueletos e tecidos vegetais, podendo ser usados separadamente ou em blendas poliméricas. Assim, este trabalho foi dividido em duas etapas, uma para síntese e caracterização dos adubos de liberação lenta e o segundo para determinação da N-NH<sub>3</sub> volatilizada, o qual foi conduzido em delineamento inteiramente casualizado e fatorial 2x4, em duas formas de aplicação, superfície (S) e incorporado (I), e quatro fontes, ureia comum (UR), ureia encapsulada com quitosana (QUI), ureia encapsulada com pectina (PEC) e a mistura dos dois polímeros (QUI+PEC). A QUI apresentou maior eficiência de encapsulamento, 7,28% de nitrogênio por massa do adubo. A QUI+PEC apresentou menores valores para solubilidade, 51,8% foi dissolvido em solução aquosa, com amplitude de 12,6%, e a mesma apresentou menor quantidade de N-NH<sub>3</sub> acumulado ao longo do experimento, portanto, apresentou o melhor desempenho na redução da volatilização.

**Palavras-chave:** nitrogênio, volatilização, ureia encapsulada, quitosana, pectina.

## ABSTRACT

Generally, nitrogen (N) is the mineral nutrient required in greater quantities by the main crops. Although urea (UR) has a higher concentration of N than other fertilizers, it presents a high N loss in the form of ammonia (N-NH<sub>3</sub>). Coating urea with polymers is an attractive alternative to slow N release using a physical barrier, in order to diminish this nutrient loss. Therefore, the aim of this work was to synthesize and evaluate the physicochemical characteristics of the slow-release fertilizer, N-urea, using biodegradable polymer matrices in order to reduce the N loss when applied to the surface or incorporated into the soil. Chitosan (QUI) and pectin (PEC) are biopolymers easily found in nature, in exoskeletons and plant tissues, and these chemical compounds can be used separately or in polymeric blends. Hence, this work was divided into two experiments: one experiment for the synthesis and characterization of the slow-release fertilizers; and the second experiment for the volatilized N-NH<sub>3</sub>. The later was made in a 2x4 full factorial experimental design, in two forms of application, surface (S) and incorporated (I), and four sources, common urea (UR), chitosan encapsulated urea (QUI), pectin encapsulated urea (PEC) and the mixture of the two polymers (QUI + PEC). QUI presented higher encapsulation efficiency, 7.28% of nitrogen per fertilizer mass. The lowest values for solubility were observed in the QUI + PEC, 51.8% was dissolved in aqueous solution, with an amplitude of 12.6%, and this polymer mixture presented the lowest amount of N-NH<sub>3</sub> accumulated throughout the experiment, thus presenting the best performance in reducing volatilization.

**Key words:** nitrogen, volatilization, encapsulated urea, chitosan, pectin.

## LISTAS DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> – Estrutura monomérica da QUI, N-acetil-D-glicosamina (A), D-glicosamina (B)..	12
<b>Figura 2</b> – Distribuição espacial dos monômeros presentes na PEC. Proposto por CANTERI et al. (2011).....	13
<b>Figura 3</b> – Confeção de cápsulas com adubos.....	15
<b>Figura 4</b> – Condições de tempo durante a condução do experimento.....	19
<b>Figura 5</b> – Solubilização e disponibilidade de N em percentual de ureia comum (UR), quitosana (QUI), pectina (PEC) e blendas de quitosana + pectina (QUI+PEC) em função do tempo.....	23
<b>Figura 6</b> – N-NH <sub>3</sub> acumulado ao longo do tempo na aplicação em superfície (A) e incorporado (B) dos adubos.....	25



## LISTA DE TABLEAS

<b>Tabela 1</b> – Usos e aplicações da QUI como polímero de recobrimento.....	12
<b>Tabela 2</b> – Análise química do solo usado nos vasos experimentais. ....	20
<b>Tabela 3</b> – Eficiência do encapsulamento de ureia em diferentes matrizes biopoliméricas e capacidade de disponibilização de N por volume de solo. ....	22
<b>Tabela 4</b> – Análise de variância pelo teste não paramétrico de Kruskal-Wallis para as médias obtidas da volatilização da amônia(N-NH <sub>3</sub> ) em mg.dm <sup>-3</sup> .....	24
<b>Tabela 5</b> – Médias, valores máximos e mínimos das análises de pH dos solos experimentais antes da aplicação (AAp) e depois da aplicação (DAp) do adubo em superfície e incorporado e o grau de acidificação ou alcalinização. ....	27

## LISTA DE EQUAÇÕES

<b>Equação 1</b> – Reação de síntese da ureia. ....	10
<b>Equação 2</b> – Reação de hidrólise da ureia .....	10
<b>Equação 3</b> – Hidrólise da ureia em solo de pH próximo a 6,5 (A), reação de síntese da amônia no solo (B). ....	10

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	5
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	7
2.1 Objetivo Geral .....	7
2.2 Objetivos Específicos .....	7
<b>3 JUSTIFICATIVA</b> .....	8
<b>4 REVISÃO DE BIBLIOGRÁFICA</b> .....	9
4.1 Nitrogênio .....	9
4.2 Volatilização da amônia .....	10
4.3 Uso de polímeros para redução da perda de N-NH <sub>3</sub> .....	11
4.4 Quitosana (QUI) .....	11
4.5 Pectina (PEC) .....	13
4.6 Blendas biopoliméricas .....	14
<b>5 MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	15
5.1 Síntese e caracterização dos adubos .....	15
5.1.1 Síntese de cápsulas de Quitosana (QUI).....	15
5.1.2 Síntese de cápsulas de Pectina (PEC).....	16
5.1.3 Recobrimento das cápsulas de QUI com Pectina .....	16
5.1.4 Determinação de N nos adubos .....	16
5.1.5 Solubilidade .....	17
5.1.6 Determinação do grau de esterificação (GE) da Pectina (PEC) .....	17
5.2 Quantificação de amônia volatilizada.....	18
5.2.1 Localização e clima .....	18
5.2.2 Delineamento experimental .....	19
5.2.3 Placa coletora de N-NH <sub>3</sub> .....	20
5.2.4 Condução do experimento .....	20
5.2.5 Determinação da N-NH <sub>3</sub> volatilizada .....	21
5.2.6 Análise estatística .....	21
5.2.7 Determinação de pH do solo experimental.....	21
<b>6 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	22
6.1.1 Eficiência de encapsulamento da ureia .....	22
6.1.2 Solubilidade e disponibilização de N.....	23
6.1.3 Volatilização da amônia (N-NH <sub>3</sub> ).....	24
<b>7 CONCLUSÃO</b> .....	28
<b>8 REFERÊNCIAS</b> .....	29

## 1 INTRODUÇÃO

O fornecimento de nutriente na dose e no período correto para planta é preponderante para garantia de altas produtividades, fator este de fácil identificação e controle, pois pode ser previamente determinado por meio de análises químicas, tanto do solo quanto do tecido vegetal.

O nitrogênio (N), de forma geral, é o nutriente mineral exigido em maior quantidade pelas principais culturas, sendo comercialmente encontrado nos estados sólido, líquido ou gasoso e nas mais variadas composições químicas e concentrações.

A ureia (UR) ou carbamida, apresenta-se como pérolas ou grânulos esbranquiçados, com 44-46% do nutriente, são miscíveis em água e possuem baixa corrosividade. É a fonte de N mais usada no Brasil, 2,5 milhões de toneladas no ano de 2016 (IFA, 2019). Para síntese deste adubo é usado a amônia em mistura com gás carbônico que, sob altas temperaturas e pressão, dá origem a  $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ .

Apesar da alta concentração de N em relação aos demais adubos, a UR apresenta altas perdas de nitrogênio na forma de amônia ( $\text{N-NH}_3$ ), que pode alcançar até 70% de perda acumulada quando aplicada em superfície. O incorporamento da UR ao solo é uma medida adotada por produtores para minimizar a volatilização do nutriente, o que é propiciado em solos com pH maior que 5,5.

Ambiente com elevado pH, alta umidade, altas temperatura e solos com textura arenosa são fatores que podem contribuir para o aumento das perdas. A alta atividade da urease também é o fator biológico que, apesar de comercialmente ter inibidores da enzima, o mesmo é oneroso e não se mostra eficiente na regulação da volatilização de  $\text{N-NH}_3$  em algumas situações.

O recobrimento da UR com polímeros é uma alternativa inovadora para a desaceleração da liberação do N por meio de uma barreira física, de forma a minimizar as perdas do nutriente, disponibilizando-o em quantidades gradativas e por um maior período de tempo, resultando em melhor aproveitamento pela planta (SOUZA, 2013; BISPO, 2015).

A quitosana (QUI) é um polímero catiônico, natural, atóxico, de baixa solubilidade biocompatível, obtido industrialmente a partir da desacetilação da quitina de exoesqueletos de crustáceos, grupos restritos de algas e fungos. Apresenta grupamentos de monômeros  $\beta$ -D-glicosamina e N-acetil-D-glicosamina. Os relatos na literatura para uso da quitosana na agricultura como encapsulador de adubos são escassos, em sua maioria para fármacos. Seu potencial como matriz para liberação lenta está na capacidade de absorver pouca água da

solução do solo o que está correlacionado à sua baixa solubilidade em meio aquoso (FELIPE et al., 2017).

O biopolímero pectina (PEC) formado por polissacarídeos, obtido comercialmente de tecidos vegetais, portanto natural, é classificada quanto ao seu grau de metoxilação, maiores que 70% apresentam alto grau de geleificação, de 70-50%, grau médio e menores que 50% formam géis apenas na presença de substâncias emulsificadoras, o cloreto de cálcio ( $\text{CaCl}_2$ ), por exemplo (CANTERI et al., 2012). Até onde conhecemos, são inexistentes relatos na literatura do uso da PEC no encapsulamento de adubos, sendo mais usada na culinária, alimentação animal e, mais recente, no encapsulamento de fármacos.

Entretanto, ainda é pouco conhecida a interação e o comportamento entre estes dois polímeros na síntese de adubos de liberação lenta, bem como seu desempenho na minimização de perdas de nitrogênio por volatilização, aplicado ao solo usando ureia como fonte nitrogenada.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo Geral

Sintetizar e avaliar as características físico-química do adubo de liberação lenta, N-ureia, usando matrizes poliméricas biodegradáveis, e determinar a redução de perdas que este possa gerar quando aplicado na superfície ou incorporado ao solo.

### 2.2 Objetivos Específicos

- 1 – Sintetizar e caracteriza adubo de liberação lenta usando ureia e biopolímeros;
- 3 – Quantificar a capacidade de liberação de N do adubo sintetizado;
- 4 – Avaliar a potencialidade do adubo confeccionado na redução de perdas de N-NH<sub>3</sub> no solo com diferentes formas de aplicação.

### 3 JUSTIFICATIVA

O nitrogênio na forma de ureia é o adubo mais usado na agricultura devido sua alta concentração de N, porém apresenta baixo aproveitamento, pois boa parte é perdida devido sua alta solubilidade e uma pequena parte, que permanece no solo, não é prontamente absorvido pela planta. Quando se aplica adubos nitrogenados ao solo estes estão sujeitos as condições ambientais, que se forem severas, alta pluviosidade ou insolação, pode acelerar o processo de perda.

Utilizando-se de barreiras físicas para entrada da água é possível retardar o efeito do ambiente sobre o adubo no solo, permitindo que o nutriente seja liberado aos poucos e em quantidade assimilável a planta, reduzindo as perdas.

Dependendo da cultura, a aplicação do adubo no plantio não poderá suprir toda a necessidade nutricional da planta, mesmo estando dissociado nos coloides ou na solução do solo, o que acaba levando produtores a parcelar o adubo total a ser aplicado. Se necessário mais de uma aplicação, os custos com a lavoura serão maiores. Além de que, após determinado estágio da planta, é impossível adentrar na área com um implemento agrícola para uma nova aplicação.

Nesse sentido, este trabalho visa a síntese de adubo de liberação lenta, utilizando biopolímeros como barreira física para redução das perdas de amônia aplicando ureia ao solo em cobertura e incorporado.

## 4 REVISÃO DE BIBLIOGRÁFICA

### 4.1 Nitrogênio

É um dos macronutrientes exigido em maior quantidade pelas plantas, encontrado na solução do solo na forma iônica amoniacal ( $\text{NH}_4^+$ ) ou nítrica ( $\text{NO}_3^-$ ), que para ser assimilado pelo organismo vegetal necessita ser convertido para forma amoniacal. A quantidade requerida varia entre as espécies e, se deficiente, pode retardar o desenvolvimento do vegetal (KERBAUY, 2004).

É encontrado no solo em sua maior proporção imobilizado em compostos orgânicos como proteínas, quitinas, paredes celulares, ácidos nucléicos ou UR orgânica, porém, ao passar por alguns processos biogeoquímicos será disponibilizado à planta ou mesmo fixado na matriz do solo, dependendo de sua concentração (VIEIRA, 2017).

O processo de fixação biológica de N (FBN) por meio da simbiose de microrganismo do gênero rizóbios converte  $\text{N}_2$  atmosférico em amônio, comum em plantas superiores da família das Fabaceae (Taiz e Zeiger, 2013). Nessa simbiose, de um lado a planta irá fornecer energia e o microrganismo irá disponibilizar o N. Sua eficiência está ligada a ausência de oxigênio, a capacidade de nodulação e a competição pelo nutriente (FARINELLI, 2006).

A mineralização ou mesmo a FBN não são suficientes para o suprimento nutricional da planta. A mineralização por microrganismo corresponde apenas a liberação de 2 a 5% de N por ano na solução do solo por amonificação ou, em condições aeróbicas, nitrificação. Entende-se que à medida que o N esteja disponível no solo haverá primeiro o consumo por microrganismo e o restante estará disponível para as plantas sendo necessário a adição ao solo (MOREIRA e SIQUEIRA, 2006).

O adubo mineral mais usado no Brasil para balanceamento da quantidade de nitrogênio para as plantas é a ureia, em torno de 2,574 milhões de toneladas no ano de 2016, sua demanda está no fato de apresentar de 44-46% do nutriente, bem maior em comparação com outros adubos, proporcionando menores custos de transporte e aplicação. A boa solubilidade do adubo possibilita a rápida interação deste com a planta por meio da água presente no solo. É formado sob altas temperaturas e pressão reagindo amônia ( $\text{NH}_3$ ) e gás carbônico ( $\text{CO}_2$ ) formando ureia ( $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ ), conforme reação mostrada na Equação 1. Industrialmente apresenta em sua composição amônia, formol e biureto que é tóxico quando em contato com as folhas das plantas (IFA, 2019; BRASIL, 2017; SOARES, 2011, Traduzido: REETZ, 2017).

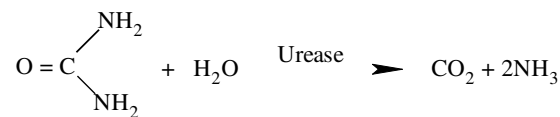




**Equação 1** – Reação de síntese da ureia.

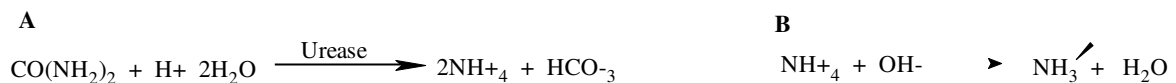
#### 4.2 Volatilização da amônia

Quando aplicado ao solo e na presença de umidade a UR é hidrolisada e decomposta novamente em  $\text{CO}_2$  e  $\text{NH}_3$ . Dependendo da qualidade microbiológica do meio e do pH, o  $\text{NH}_3$  pode ser convertido em amônia ( $\text{NH}_4^+$ ) e assimilado pela planta. De acordo com Moreira e Siqueira (2006), como a capacidade de absorção das plantas é menor que a taxa de liberação do adubo, parte do N é perdido por volatilização,  $\text{NH}_3$ , ou por lixiviação, nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ), e todo o processo é catalisado pela enzima urease e representado na Equação 2.



**Equação 2** – Reação de hidrólise da ureia

Em condições de pH próximos de 6,5 a UR hidrolisada reage com íons de  $\text{H}^+$  formando o  $\text{NH}_4^+$ , que pode ser fixado nos coloides do solo (Equação 3-A). Este, por sua vez, pode reagir com íons  $\text{OH}^-$  presentes no solo e formar  $\text{NH}_3$  que é volatilizado (Equação 3-B) (FREITAS, 2017; SOARES, 2011; TASKA et al., 2011).



**Equação 3** – Hidrólise da ureia em solo de pH próximo a 6,5 (A), reação de síntese da amônia no solo (B).

Duarte et al. (2006) verificaram que a taxa de perdas de N- $\text{NH}_3$  em diferentes graus de saturação do solo por água, na cultura de arroz, era acentuada à medida que se aumentava a saturação. O inverso ocorreu para Espindula et al. (2017) que não encontraram nenhuma alteração na volatilização da amônia a partir da ureia usando lâmina 10 mm de água.

Vitti et al. (2002) concluiriam que o uso de sulfato de amônia  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  em mistura com ureia proporcionou redução da N- $\text{NH}_3$  volatilizada, quando usado maior quantidade de N- $\text{NH}_4^+$ . Molin (2016) usando calcário em superfície aplicado a diferentes fontes de N não detectou perdas em fontes amídicas.

#### 4.3 Uso de polímeros para redução da perda de N- $\text{NH}_3$

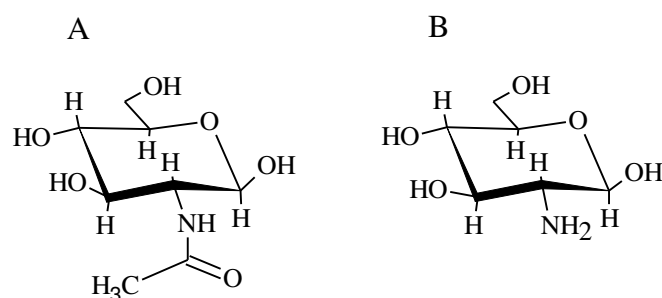
O uso de polímeros como retardantes da liberação de N pode garantir melhor aproveitamento pela planta. Souza et al. (2013) alcançaram maior produtividade de milho safrinha quando usaram esse tipo de adubo, demonstrando que a maior parte do adubo permaneceu no solo.

Carvalho et al. (2015) estudando o uso de UR recoberta por polímeros na cultura do arroz, determinaram 41% de aproveitamento do total aplicado. Efeito semelhante foi observado por Pereira et al. (2009), demonstrando a eficiência do adubo tratado com polímeros comerciais.

A espessura do polímero no grânulo também pode apresentar efeito positivos no N residual. Mesquita, Zambrosi e Cantarella (2017) obtiveram êxito ao usar duas diferentes espessuras, sendo que a mais espessa culminou em melhor desenvolvimento de plântulas de milho, o que caracterizou maior longevidade do grânulo no solo.

#### 4.4 Quitosana (QUI)

É o segundo biopolímero de maior abundância, obtido a partir da quitina presente em exoesqueletos de crustáceo, insetos, alguns grupos de algas e fungos. É composto por dois monômeros distintos, o N-acetil-D-glicosamina e D-glicosamina, conferindo-lhe característica de copolímero representadas na Figura 4. Dependendo do pH, o grupo amina presente nos monômeros reage com íons de  $\text{H}^+$  o que gera uma carga parcial positiva, ou seja, a quitosana apresenta qualidade catiônica. Os grupamentos de hidroxilas presente no polímero dão a QUI alto poder de hidrofiliçidade (RIBEIRO, 2013; FELIPE et al. 2017; FÁVERE e LARANJEIRA, 2009).



**Figura 1**– Estrutura monomérica da QUI, N-acetil-D-glicosamina (A), D-glicosamina (B).

O uso deste polímero é dos mais variados, podendo ser utilizado em biofilmes, no recobrimento de alimentos e na liberação controlada de fármacos, como mostra a Tabela 1. Na agricultura seu uso pode ser diversificado devido sua biocompatibilidade.

**Tabela 1** – Usos e aplicações da QUI como polímero de recobrimento.

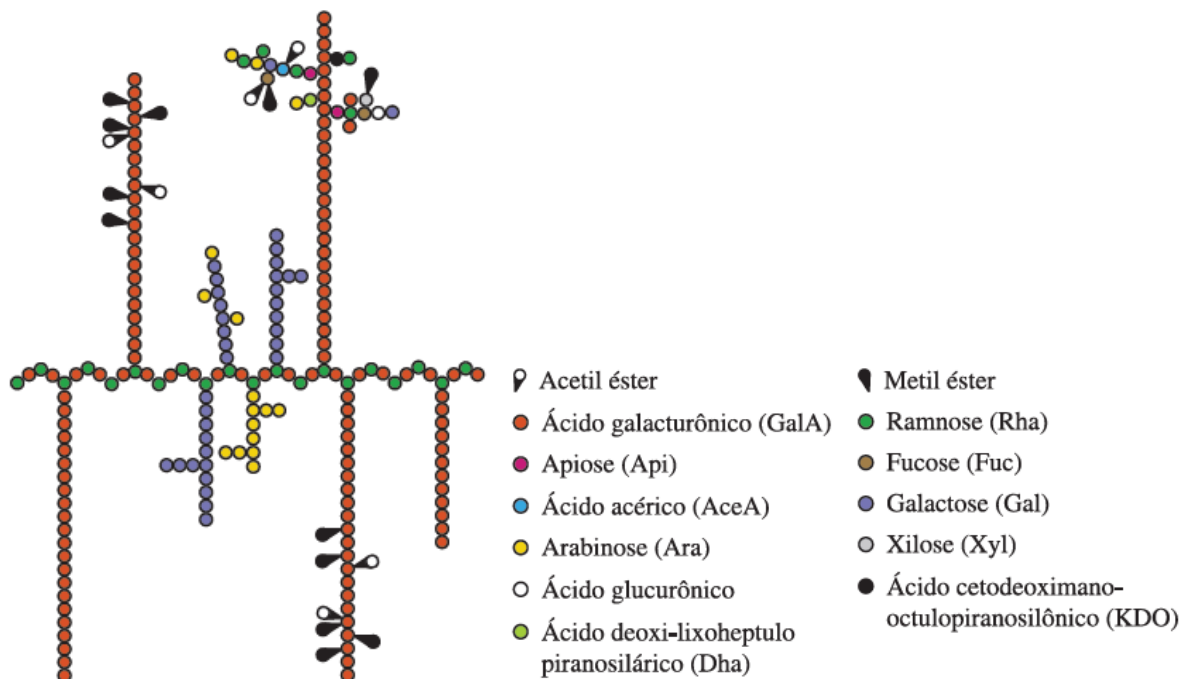
<b>Tema de estudo</b>	<b>Literatura</b>
Conservação de frutos em pós-colheita	CASEMIRO et al. (2019); GOMES e SERRA (2013)
Fármacos de liberação controlada	FÁVERE e LARANJEIRA (2009); RIBEIRO (2013)
Sementes	FREDDO et al. (2012)
Purificação de água	LAUS et al. (2006)
Matriz catalítica de biodiesel	SANTOS (2009)
Herbicidas	CHAGAS (2013)

Em se tratando de adubos, Messa e et al. (2016) usando quitosana híbrida para liberação lenta de nitrato de potássio ( $KNO_3$ ) puderam observar efeitos positivos na incorporação do adubo e que o pH mais ácido pode acelerar a liberação do mesmo.

O pH do solo na faixa ideal para as plantas (5,5 - 6,5) pode gerar equilíbrio de cargas negativas e positivas em adubos de liberação lenta, usando ureia e cloreto de potássio (KCl) e isso se deve aos grupamentos de hidroxila presente no polímero (CORRADINI, MOURA E MATTOSO, 2009).

#### 4.5 Pectina (PEC)

Produto essencialmente extraído de tecidos vegetais, possui a característica de formação de gel, que, dependendo do seu grau de metoxilação, pode ser de rápida formação (>70%) ou de mediana a lenta (<70%). A estrutura deste polissacarídeo pode conter até 17 diferentes açúcares entre outras ramificações vistas na Figura 5, com predomínio da homogalacturonana (CANTERI et al. 2011).



**Figura 2** – Distribuição espacial dos monômeros presentes na PEC. Proposto por CANTERI et al. (2011).

Menezes (2015) observou que outro fator que pode caracterizar a PEC é o grau de esterificação, alto ou baixo, intrinsecamente dependente da proporção de ácido galacturônico esterificado e o não esterificado, conferindo baixa solubilidade em água.

No solo, pode haver a hidrólise da PEC, tanto ácida quanto enzimática, das ligações  $\alpha$  (1 $\rightarrow$ 4) ou mesmo no hidrogênio do C5 por  $\beta$ -eliminação. A presença de íons de  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$  e  $\text{K}^{+}$  aceleram a reação isso porque em pH mais ácido o polímero apresenta cargas parciais negativas (CANTERI et al. 2011; MENEZES, 2015).

Souza et al. (2007) usando PEC com a adição de íons de cálcio, para encapsulamento em grânulos de mangiferina obtiveram boa resposta na liberação lenta de fármacos sob análise em espectroscopia de infravermelho. Este íon quando adicionado interage com as moléculas

poligalacturônicas solidificando o complexo formando uma espécie de *egg-box* (RIBEIRO, 2013).

Scienna et al. (2017) sintetizaram nanopartículas a base de PEC adicionado hidroxiapatita e amido, visando melhorar a disponibilidade de fósforo, o que segundo o resultado, foi comprovado. O tratamento hidrotérmico deste mesmo nanocomposto possibilitou a solubilidade do fósforo em meio aquoso (SANTOS, 2013).

#### 4.6 Blendas biopoliméricas

O uso de mais de um biopolímero para síntese de nanopartículas possibilita alterações em suas propriedades físicas iniciais. Para que haja eficiência deve-se buscar a afinidade química dos polímeros e a sua finalidade. A PEC apresenta baixa solubilidade, mas, quando em mistura com amido, mesmo em diferentes proporções, a PEC se torna solúvel em meio aquoso (SCIENNA et al., 2017; SANTOS, 2013).

A QUI, por apresentar característica catiônica, apresenta boa compatibilidade com vários outros polímeros, em que essas interações se apresentam eficientes em meio aquoso. Viega (2012), porém, percebeu que ao usar QUI com goma arábica a membrana formada não apresentava estabilidade, não sendo possível sua caracterização. O mesmo autor, ao usar a PEC em blendas com QUI, conseguiu a estabilidade desejada, usando complexação da PEC com íons de  $\text{Ca}^{+2}$  ou regulação de pH para 5,5, provocando interação entre os grupamentos carboxílicos da PEC e os aminos da QUI (VIEGA, 2012).

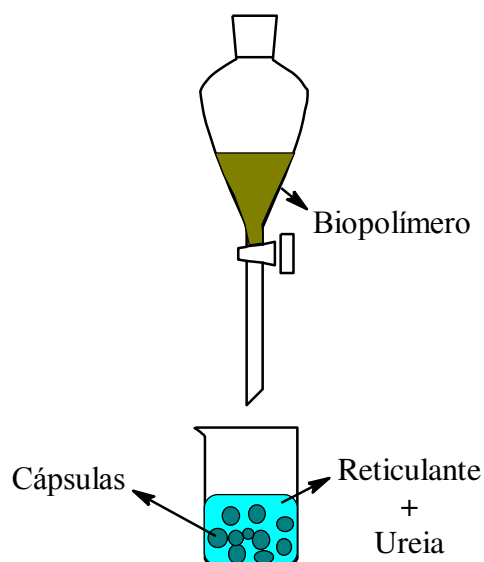
Ribeiro (2013) usando a mesma blenda também aferiu propriedades semelhantes para liberação controlada de fármacos em diferentes pH (1,2 e 6,8) garantindo que a biocompatibilidade e a grande disponibilidade natural desses biopolímeros os tornem promissores para uso de liberação lenta de princípios ativos.

## 5 MATERIAL E MÉTODOS

Os experimentos foram realizados no Laboratório de Análises Química - (LAQ) e em parceria com grupo PROCEMA, do Centro de Ciências Agrárias e Ambientais – CCAA, na Universidade Federal do Maranhão – UFMA, *Campus IV*, localizado no município de Chapadinha – MA, 03°44'17" S e 43°20'29" W a 107 m de altitude.

### 5.1 Síntese e caracterização dos adubos

O princípio de encapsulamento do adubo usado neste trabalho, consistiu do uso da dissolução do biopolímero que, posteriormente, foi adicionado em um funil de decantação para ser gotejado em um béquer, o qual continha o agente reticulante com o nutriente, sendo sequencialmente formada as cápsulas, conforme mostrado na Figura 7.



**Figura 3** – Confecção de cápsulas com adubos.

#### 5.1.1 Síntese de cápsulas de Quitosana (QUI)

Para confecção das cápsulas usou-se 1,5 g de QUI, obtida da empresa POLYMAR<sup>®</sup>, com 85% de grau de desacetilação, dissolvida em 50 mL de ácido acético ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) 3% (v/v) sob agitação constante até total homogeneização. A suspensão formada foi colocada em funil de decantação e gotejada em um bequer com 100 mL de hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$ ) 2 M e 96,4 g de Ureia P.A. para que estivesse disponível no meio 44% de nitrogênio no meio. As cápsulas ficaram em repouso por 20 min sendo removidas em uma peneira de malha de 2 mm

e lavadas com água destilada para retirada do excesso de  $\text{Na}^+$ . Posteriormente secas em temperatura ambiente e armazenadas na geladeira em frascos fechados para futura análise e aplicação.

#### 5.1.2 Síntese de cápsulas de Pectina (PEC)

A PEC, obtida da empresa DINÂMICA<sup>®</sup>, na concentração de 7% (m/v), foi previamente umedecida em álcool etílico 95% (v/v), em seguida adicionou-se água sob forte agitação, e quando homogeneizada foi depositada no funil de decantação. Em um bequer contendo 100 mL de  $\text{CaCl}_2$  a 10% (m/v) acrescentou-se 96,4 g de Ureia P.A. As cápsulas obtidas foram deixadas para reticular por 20 min e removidas em peneira com malha de 2 mm e depositadas em um béquer contendo  $\text{CH}_3\text{COOH}$  3% (v/v), sendo então, lavadas com água destilada para retirada do excesso de acetato de cálcio ( $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca}$ ), secas a temperatura ambiente e conservadas na geladeira em frascos fechados para futuras análise e aplicação.

#### 5.1.3 Recobrimento das cápsulas de QUI com Pectina

As cápsulas de QUI confeccionadas no item 5.1.1 foram emergidas na PEC 7% (m/v), deixadas em repouso por 5 min e depositadas em uma peneira com malha de 2 mm para retirada do excesso de PEC. Em seguida, a mistura foi colocada em um béquer contendo 200 mL de  $\text{CaCl}_2$  10% (m/v), durante 15 min e lavadas com água destilada. Posteriormente, a amostra foi condicionada em frasco fechado e refrigerada para futura análise e aplicação.

#### 5.1.4 Determinação de N nos adubos

Usou-se o método Kjeldahl conforme descrito por Silva e Queiroz (2002) para quantificar o total de nitrogênio encapsulado em cada adubo. Para isso, pesou-se 0,2 g da amostra em um tubo de digestão com 5 mL ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) P.A. catalisado com 2 g de uma mistura de 96 g de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e 4 g de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  e colocadas em bloco digestor por aproximadamente 2 h, sendo ligado só após adicionar todas as amostras ao bloco digestor para que a temperatura aumentasse gradativamente, até atingir 290 °C e desligado quando a mistura apresentasse uma coloração verde.

Resfriadas, as amostras receberam 5 mL de água destilada e prosseguiu-se com a destilação da mesma, sendo o  $\text{N-NH}_3$  recebido em um erlenmeyer de 125 mL contendo 20 mL

de  $\text{H}_3\text{BO}_3$  0,65 M, previamente preparado com indicadores, 25 mL/L de solução alcoólica de vermelho de metila 0,1 % (m/v) e 12 mL/L de solução alcoólica de verde de bromocresol 0,1% (m/v).

Quando atingido 100 mL no erlenmeyer, finalizou-se a destilação, sendo então titulada com ácido clorídrico (HCl) 0,05 M padronizado. Para quantificação da porcentagem de nitrogênio (N%) foi usada a Equação 4.

$$N\% = \frac{(V-B) \cdot N \cdot F \cdot MM}{P} \cdot 100$$

(Equação 4)

Onde:

V e B = volume gasto na titulação da amostra e do branco, respectivamente;

N = a normalidade do HCl;

F = o fator de correção do HCl;

MM = massa molar do nitrogênio e;

P = a massa da amostra em miligramas.

O resultado é dado em porcentagem de N na massa da amostra.

#### 5.1.5 Solubilidade

O procedimento adotado foi semelhante ao descrito por Soares (2014), porém adaptado para este trabalho. Consistiu em pesar 0,5 g da amostra sintetizada e da ureia comum, as quais foram colocadas em um béquer contendo 100 mL de água a temperatura ambiente sob agitação suave. Foi realizado o recolhimento de 5 mL a cada 12 min até o total de 48 min para posterior determinação de N por método Kjeldahl descrito no item 5.1.4. Os resultados obtidos foram aplicados na Equação 4, sendo usado o volume em vez do peso da amostra.

#### 5.1.6 Determinação do grau de esterificação (GE) da Pectina (PEC)

Também conhecido como grau de metoxilação, foi determinado de acordo com a metodologia usada por Pinheiro (2007). Pesou-se 0,2 g de PEC em um bequer para umedecer com álcool etílico 95% (v/v) e foi acrescentado 20 mL de água à 40 °C para ser agitada por 2



h. Para titulação inicial (Ti) usou-se NaOH 0,1 N como titulante e três gotas de fenolftaleína 1% (m/v).

Após determinar a titulação inicial acrescentou-se mais 10 mL de NaOH 0,1 N, para neutralizar o ácido galacturônico livre, e a solução foi agitada por mais 2 h, sendo então colocado 10 mL de HCl 0,1 N para ser novamente titulado com NaOH 0,1 N, obtendo-se a titulação final (Tf).

O grau de esterificação foi determinado de acordo com a Equação 5.

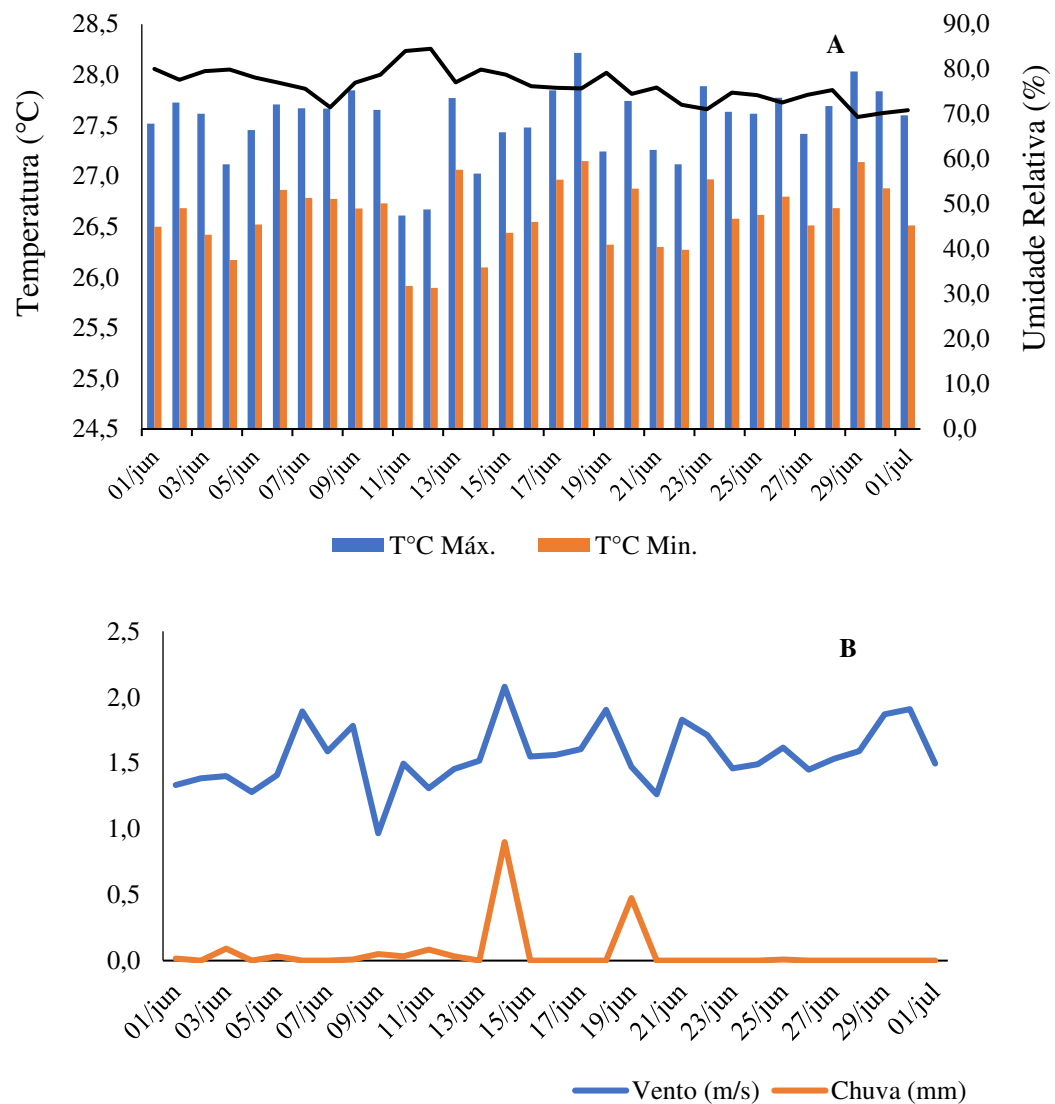
$$GE\% = \frac{Tf}{(Ti - Tf)} \cdot 100$$

(Equação 5)

## 5.2 Quantificação de amônia volatilizada

### 5.2.1 Localização e clima

O experimento foi realizado em ambiente aberto da área experimental do grupo PROCEMA do município de Chapadinha - MA, no mês de junho de 2019. Segundo Passos, Zambrzycki e Pereira (2016), o clima para este município é classificado como subúmido, megatérmico com grande deficiência hídrica do inverno ao verão, ou seja, de junho a dezembro, como visto na Figura 6.



**Figura 4 – Condições de tempo durante a condução do experimento**

### 5.2.2 Delineamento experimental

O delineamento experimental foi inteiramente casualizado em esquema fatorial 2x4, sendo duas formas de aplicação, em superfície e incorporado, e quatro tratamentos, UR: ureia comum, QUI: ureia encapsulada com quitosana, PEC: ureia encapsulada com pectina e QUI+PEC: ureia encapsulada com blendas de quitosana mais pectina, com quatro repetições cada. Os resultados obtidos foram avaliados por análise de variância não paramétrica com teste de Kruskal-Wallis a nível de 1% de significância no programa INFOSTAT® (DI RIENZO et al. 2011).

### 5.2.3 Placa coletora de N-NH<sub>3</sub>

As placas coletoras de N-NH<sub>3</sub> foram confeccionadas com papeis filtro de 80 g.cm<sup>-2</sup> nas dimensões de 8x8 cm com posterior embebição em 2 ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 5M dispostas em placa de PVC de 10x10x0,5 cm sendo, então, revestidas com fita de politetrafluoretileno – PTFE 100% (fita veda rosca) de 18 mm de largura, que permite a passagem da amônia pelo microporos e é impermeável a água, não permitindo a retirada do (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> formado na placa, semelhante ao procedimento usado por ALVES (2006).

### 5.2.4 Condução do experimento

O experimento foi conduzido em vasos com a abertura de 20 cm de diâmetro e 25 cm de altura. Os vasos foram preenchidos com 20 cm de altura de solo com pH corrigido, tendo como base a análise do solo contida na Tabela 2, totalizando 6,28 dm<sup>3</sup>. Em cada parcela a ureia encapsulada e a comum foram colocadas no centro do vaso, incorporado a 5 cm de profundidade e em superfície.

O solo usado nos vasos é classificado como Latossolo Amarelo distrófico (LAd), textura franco-arenosa (Embrapa, 2013), com 8,6% de argila. Antes do experimento foi coletada amostras do solo para determinar suas características química, vistas na Tabela 2.

O turno de rega foi mantido para todos os dias do experimento com 3 mm diários.

**Tabela 2** – Análise química do solo usado nos vasos experimentais.

<b>pH</b>	<b>M.O.</b>	<b>P</b>	<b>K</b>	<b>Ca</b>	<b>Mg</b>	<b>Al</b>	<b>H+Al</b>	<b>SB</b>	<b>CTC</b>
<b>(CaCl<sub>2</sub>)</b>	<b>(g.Kg<sup>-1</sup>)</b>	<b>(mg.dm<sup>-3</sup>)</b>	<b>cmol.dm<sup>-3</sup></b>						
4,5	11,0	1,6	0,08	0,76	0,34	0,00	1,74	1,18	2,91

Após 24 h da aplicação dos tratamentos realizou-se a primeira coleta das placas contendo N-NH<sub>3</sub>, sendo acondicionadas no freezer até o momento da análise. O mesmo procedimento foi feito as 48, 96 e 144 h.

### 5.2.5 Determinação da N-NH<sub>3</sub> volatilizada

Fez-se a retirada do papel filtro da placa coletora e o depositou em erlenmeyer de 125 mL, sendo lavado a placa e completado o volume para 100 mL. O erlenmeyer foi colocado em uma mesa agitadora orbital a 90 rpm durante 20 min. Deixou-se em repouso por, pelo menos, 30 min antes de ser retirado uma alíquota de 20 mL e transferido para tubo de digestão.

Para a quantificação de N usou-se o método de destilação de nitrogênio, semelhante ao descrito no item 5.1.4, porém com ajustes. Não foi realizado o processo de digestão sulfúrica e usado 10 mL de H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 0,017 M, devido baixo teor de N presente nas amostras. A solução foi preparada com a proporção reduzida de volume dos indicadores.

O H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> presente na amostra foi neutralizando usando 5 mL de NaOH 10 M e, em seguida, destilado o nitrogênio para a obtenção de uma cor verde, no erlenmeyer, ao atingir o volume de 50 mL para então ser titulado com HCl 0,007 N retornando a cor rosa novamente.

O volume gasto na titulação foi anotado e aplicado na Equação 4, substituindo o peso da amostra pelo volume de 20 mL de alíquota retirado.

### 5.2.6 Análise estatística

Os resultados obtidos foram avaliados por análise de variância não paramétrica com teste de Kruskal-Wallis a nível de 1% de significância no programa INFostat<sup>®</sup> (DI RIENZO et al., 2011).

### 5.2.7 Determinação de pH do solo experimental

Coletou-se amostras do solo de cada vaso experimental antes e depois da aplicação dos adubos, a fim de aferir a alteração de pH, a fim de verificar a interferência dos métodos empregados para síntese de cada cápsula no poder tampão do solo.

As análises de pH foram realizadas no pHmetro da marca HANNA<sup>®</sup> modelo HI 2221, previamente calibrado com padrões de pH (4, 7 e 10). Em um erlenmeyer de 125 mL foi acrescentado 10 cm<sup>3</sup> de terra fina, seca ao ar (TFSA), em seguida adicionou-se 25 mL de CaCl<sub>2</sub> 0,01 M agitando com a mão e colocando em repouso por 15 min. Decorrido esse tempo, as amostras foram colocadas em mesa agitadora orbital por 5 min e seguidos de 30 min de repouso para então fazer a leitura de pH.

## 6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 6.1.1 Eficiência de encapsulamento da ureia

Notou-se que a quantidade de N de liberação lenta está correlacionada com o biopolímero usado para confecção das cápsulas, Tabela 3. A QUI apresentou maior eficiência, 7,28% de N encapsulado por massa de adubo, o que garantiu a aplicação de 46,86 para aplicação em superfície e 46,76 mg.dm<sup>-3</sup> para aplicação incorporada, sendo que a PEC continha apenas 5,44% de N por massa do adubo, fornecendo apenas 35 e 35,03 mg.dm<sup>-3</sup> na mesma sequência de aplicação, respectivamente. Devido a solubilização da QUI ter sido feita em meio ácido e ocorrendo a protonação do grupamento amino e amidas formando cargas parciais positivas (NH<sub>3</sub><sup>+</sup>) que assimilam facilmente o NH<sub>3</sub>COONH<sup>-</sup> proveniente da ureia que está dissolvido no meio aquoso, o mesmo não ocorre nas cápsulas de PEC (AZEVEDO et al., 2007).

**Tabela 3** – Eficiência do encapsulamento de ureia em diferentes matrizes biopoliméricas e capacidade de disponibilização de N por volume de solo.

Fonte	% de N no adubo	N (mg.dm <sup>-3</sup> )	
		Superfície	Incorporado
QUI	7,28	46,86	46,76
PEC	5,44	35,00	35,03
QUI+PEC	3,13	20,25	20,20

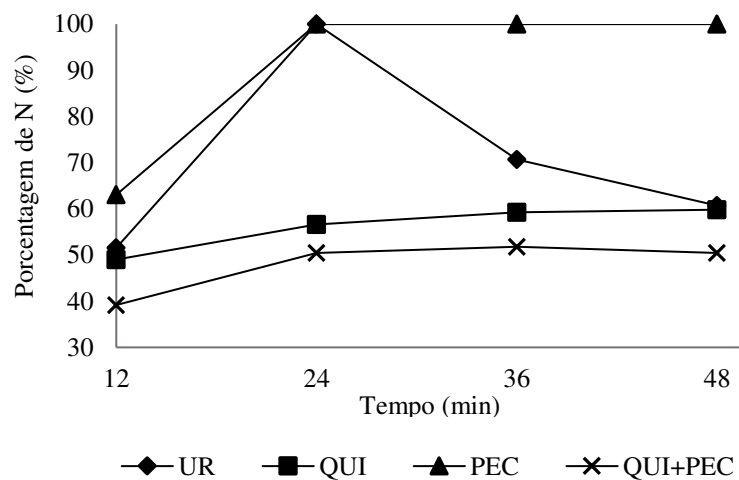
A quantidade de N disponível do tratamento que se fez uso apenas da UR comum foi dado em função do fabricante que indicou a presença de 44 g de N para cada 100 g do adubo utilizado.

A PEC apresentou, durante todo seu processo, dificuldade para formação das cápsulas, devido ao seu baixo grau de esterificação, 33,33% de grupo metil livre, indicando a dependência de íons Ca<sup>+2</sup> para formação do gel, que, apesar de usado o dobro da concentração usada na literatura, este não fora suficiente para garantir melhor rigidez das cápsulas formadas (RIBEIRO, 2013). Além disso, o excesso do íon foi de difícil remoção, sendo conseguido com uso de CH<sub>3</sub>COOH 3% (v/v), caso não fossem removido, as “zonas de junção” continuariam existindo fazendo com que as cápsulas se tornassem um complexo gelatinoso (PINHEIRO, 2007; ARSALAN, 1995).

Para a mistura de QUI+PEC, que apresentou 3,13% de N encapsulado, houve a formação de cápsulas de tamanho relativamente grande, se comparado com as anteriores, porém não apresentou nenhum processo de complexação, mesmo na presença do íon  $\text{Ca}^{+2}$ .

### 6.1.2 Solubilidade e disponibilização de N

Em se tratando da capacidade de liberação de N dos adubos testados, em meio aquoso, a ureia comum (UR) apresentou baixo desempenho de retenção do nutriente, devido sua alta miscibilidade em água. O nutriente foi totalmente dissolvido em apenas 24 min após o início da agitação, como mostra a Figura 8. A redução do teor de N no sistema, após esse pico de liberação, de 100% para 60,7%, ocorreu devido a volatilização da amônia hidrolisada. O mesmo ocorreu para a pectina (PEC), não havendo, porém, a redução do N. Isso indica que, mesmo retirado da cápsula o nutriente continua disponível no meio, pois em contato com a água e sob agitação os íons  $\text{Ca}^{+2}$  são removidos aos poucos desfazendo as “zonas de junção” que antes envolviam o N.



**Figura 5** – Solubilização e disponibilização de N em percentual de ureia comum (UR), quitosana (QUI), pectina (PEC) e blendas de quitosana + pectina (QUI+PEC) em função do tempo.

Quando os envoltórios usados foram a QUI e a QUI+PEC a liberação se manteve igual ou menor do que 60% e 51,8%, respectivamente, com amplitude de 10,8% e 12,6%. Um dos fatores que é visivelmente observado e que pode retardar a dissolução da blenda polimérica usada (QUI+PEC) é a formação de uma segunda camada mais sólida que também dá origem a grânulos maiores e menos hidrofílicos. Dados semelhantes de solubilidade foram obtidos por Messa e et al. (2016) quando usado híbridos de quitosana na liberação de  $\text{KNO}_3$ .

A QUI, devido suas características físico-químicas, na presença de um ácido orgânico ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) tem fortes interações de hidrogênio nos grupamentos amino ao longo de toda a cadeia polimérica, causada pelo excesso de íons  $\text{H}^+$ , bem como entre os grupamentos  $\text{OH}^-$  que garante resistência a intemperes, resultando em baixa liberação do N (FELIPE et al., 2017; NG et al., 2016; CHAGAS, 2013).

### 6.1.3 Volatilização da amônia ( $\text{N-NH}_3$ )

Estatisticamente, observamos que houve resposta positiva quanto à redução da volatilização da  $\text{N-NH}_3$  ao serem usadas matrizes poliméricas no recobrimento da ureia, conforme mostrado na Tabela 4, e esta se altera ao longo do tempo.

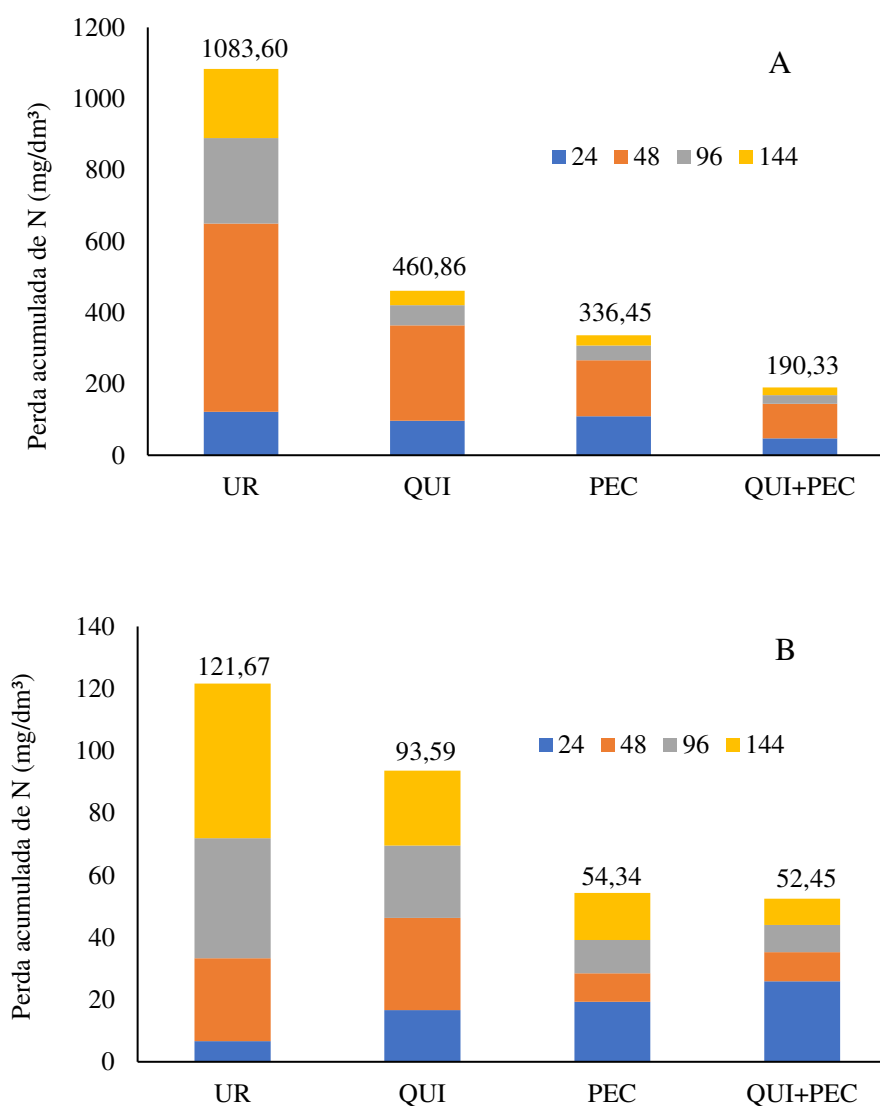
Durante todo o período observado, a ureia comum (UR), em superfície e incorporada, foi a que apresentou maiores níveis de volatilização acumulada, 1083,6 e 121,67  $\text{mg.dm}^{-3}$ , respectivamente (Figura 9) sendo o maior pico de perda depois de 48 h após a aplicação (AAp). Por outro lado, quando incorporada ao solo, apresentou menores perdas nas primeiras 24 h após a aplicação, sendo elevada para 26,73  $\text{mg.dm}^{-3}$  na segunda coleta, o que corrobora com as observações feitas por Taska (2011) que, mesmo estando sujeita a ação de microrganismo e a solvatação da água, há a redução da incidência do fator que mais contribui para perda de N na forma de  $\text{NH}_3$  da UR que é a temperatura elevada na superfície do solo.

**Tabela 4** – Análise de variância pelo teste não paramétrico de Kruskal-Wallis para as médias obtidas da volatilização da amônia ( $\text{N-NH}_3$ ) em  $\text{mg.dm}^{-3}$ .

Forma de aplicação	Fonte	Tempo (h)*			
		24	48	96	144
Superfície	Ureia (UR)	122,24 B	527,22 C	239,88 C	194,22 C
	Quitosana (QUI)	97,02 B	266,91 BC	56,69 BC	40,24 BC
	Pectina (PEC)	109,5 B	157,24 ABC	41,05 ABC	28,66 ABC
	QUI+PEC	47,02 AB	97,47 ABC	24,41 ABC	21,43 AB
Incorporado	Ureia (UR)	6,6 A	26,73 ABC	38,6 ABC	49,73 BC
	Quitosana (QUI)	16,64 AB	29,66 AB	23,24 AB	24,05 ABC
	Pectina (PEC)	19,26 AB	9,22 A	10,67 A	15,19 AB
	QUI+PEC	25,91 AB	9,36 A	8,77 A	8,41 A

\*Médias seguidas de mesma letra não diferem entre si pelo teste de Kruskal-Wallis a 1% de significância.

Se comparado a PEC e QUI em superfície com a UR incorporado estes não apresentaram diferença significativa para a maioria das coletas realizadas, apresentando maior estabilidade na perda de N-NH<sub>3</sub>. Este fato não ocorreu com PEC em superfície decorrido 48 h AAP, onde é possível observar uma elevação seguida de uma redução brusca. A mistura dos dois polímeros (QUI+PEC), entretanto, manteve-se em uma certa constância na quantidade de N-NH<sub>3</sub> volatilizado, visto que este apresenta baixa solubilização de N em um curto espaço de tempo, liberando gradativamente o nutriente, ainda que em superfície. Estudos feitos por Ribeiro (2013), demonstram dados semelhantes para este comportamento, mesmo em condições extremamente ácidas.



**Figura 6** – N-NH<sub>3</sub> acumulado ao longo do tempo na aplicação em superfície (A) e incorporado (B) dos adubos.



A mistura dos dois biopolímero (QUI+PEC), quando depositado abaixo da superfície apresentam melhor performance entre todos os tratamentos adotados, acompanhado da pectina (PEC) incorporada, ao longo de todas as coletas realizadas.

O período crítico para perdas de todos os tratamentos em superfície ocorre às 48 h após a aplicação. Nos adubos incorporado não houve homogeneidade de perda relacionada ao tempo de exposição das placas para captura de amônia. Assim, infere-se que a temperatura ambiente interferiu negativamente na variável observada.

Nos tratamentos que se fez uso apenas da QUI como envoltório da ureia e aplicada em superfície, observou-se que esta se diferenciou da UR após o quarto dia de aplicação. O mesmo aconteceu quando incorporado ao solo. A alta volatilização deste tratamento pode ser explicada pela instabilidade entre a ionização do grupamento amino da QUI e a interação com a  $\text{NH}_2\text{CONH}^-$ , proveniente da ureia comum, em pH maior que 5,5, como observado por Corradini, Moura e Mattoso (2009) e Ribeiro (2013) e evidenciado neste trabalho.

A acidificação provocada pela QUI em superfície, Tabela 5, está relacionado aos resíduos de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  usado para sua solubilização. Com exceção desta, todos os demais tratamentos adotados não alteraram, de forma abrupta, o pH do solo experimental, além do que, a resistência a alteração do potencial de hidrogênio do solo é muito dinâmica e depende de inúmeros fatores, não só do adubo aplicado.

Os tratamentos que foram aplicados abaixo da superfície se mantiveram em vantagem tanto para perda de amônia volatilizada quanto para menores alterações de pH do solo.

**Tabela 5** – Médias, valores máximos e mínimos das análises de pH dos solos experimentais antes da aplicação (AAp) e depois da aplicação (DAp) do adubo em superfície e incorporado e o grau de acidificação ou alcalinização.

	Tratamento	pH		
		AAp	DAp	Diferença*
Superfície	Ureia (UR)	5,74 (5,53-6,11)	5,81 (5,42-6,03)	0,07
	Quitosana (QUI)	5,97 (5,8-6,16)	4,97 (4,2-5,32)	-1,00
	Pectina (PEC)	5,78 (5,67-6,04)	5,12 (4,1-6,16)	-0,66
	QUI+PEC	5,66 (5,59-5,74)	5,95 (5,84-6,05)	0,29
	Ureia (UR)	5,61 (5,58-5,63)	5,92 (5,78-6,11)	0,32
Incorporado	Quitosana (QUI)	5,62 (5,47-5,71)	5,68 (5,51-5,89)	0,06
	Pectina (PEC)	5,54 (5,52-5,56)	5,87 (5,8-5,93)	0,34
	QUI+PEC	5,68 (5,64-5,75)	5,64 (5,55-5,78)	-0,05

\*Valores negativos indicam acidificação e valores positivos indicam alcalinização. ( ) valores máximos e mínimos de pH, respectivamente.

## 7 CONCLUSÃO

Todos os tratamentos tiveram perdas por volatilização e o uso das cápsulas de quitosana em superfície é indicado apenas quando houver o controle adequado do pH do solo.

A blenda biopolimérica formada pela QUI+PEC pode ser uma alternativa para uso de adubo nitrogenado de liberação lenta, tanto em superfície quanto incorporado, por proporcionar menores perdas de N por volatilização ao longo do tempo.

O uso de QUI, PEC e QUI+PEC, tanto em superfície quanto incorporado, como matrizes de encapsulamento de adubo nitrogenado geram menores perdas de N-NH<sub>3</sub> se comparado com o uso de ureia comum.

## 8 REFERÊNCIAS

ALVES, A. C. **Métodos para quantificar a volatilização de N-NH<sub>3</sub> em solo fertilizado com ureia**. Dissertação (Mestre em Zootecnia). Universidade de São Paulo, Pirassununga – SP, 2006.

ARSALAN, N. Extraction of pectin from sugar beet pulp and intrinsic viscosity– molecular weight relationship of pectin solutions. **Journal of Food Science and Technology Mysore**, v. 32, n. 5, p. 381–385, 1995.

AZEVEDO, V. V. C.; CHAVES, S. A.; BEZERRA, D. C.; LIA FOOK, M. V., A.; COSTA, C. F. M. Quitina e quitosana: aplicações como biomateriais. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v.2.3, p. 27-34, 2007.

BISPO, E. P. **Utilização de material encapsulado contendo nitrogênio e fósforo na biorremediação de sistema contaminado com hidrocarbonetos**. Monografia (Engenharia Ambiental), Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2015.

BRASIL, PETROBRÁS, Ficha de Informações de Segurança de Produto Químico – FISPQ BR 614. p. 11, disponível em < <https://docplayer.com.br/15938877-Ficha-de-informacoes-de-seguranca-de-produto-quimico-fispq.html>>, acessado em 05/04/2019.

CANTERI, M. H. G.; WOSIACKI, G.; MORENO, L.; SCHEER, A. P. Pectina: da matéria-prima ao produto final. **Polímeros**, vol.22, n.2, p.149-157, 2012.

CARVALHO, M. C. S.; NASCENTE, A. S.; ALMEIDA, L. N.; FERREIRA, K. M.; FERREIRA, L. C. Volatilização de amônia proveniente de ureia comum e ureia com tecnologias agregadas em arroz de terras altas. XXXV Congresso Brasileiro de Ciências do Solo. **Anais...** Natal – RN, 2015.

CASEMIRO, J. C. L.; BACCHI, L. M. A.; REIS, H. F.; GAVASSONI, W. L. Chitosan associated with plant extracts in the post-harvest control of anthracnose in papaya ‘formosa’. **Summa Phytopathologica**, v.45, n.1, p.64-69, 2019.

CHAGAS, R. A. **Desenvolvimento e caracterização do ecomaterial quitosana/escama de peixe para sistemas de liberação de defensivos agrícolas.** Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2013.

CORRADINI, E.; MOURA, M. R.; MATTOSO, L. H. C. Estudo preliminar da incorporação de fertilizante tipo NPK em nanopartículas de quitosana. X Congresso Brasileiro de Polímeros, **Anais...** Foz do Iguaçu – PR. 2009.

DIRIENZO, J. A.; CASANOVES, F.; BALZARINI, M. G.; GONZALES, L.; TABLADA, M.; ROBLEDO, C. W. Infostat version 2018. **Grupo Infostat, Faculdade de Ciências Agropecuária, Universidade Nacional de Córdoba, Argentina, v. 8, p. 195-199, 2011.** Disponível em: <http://www.infostat.com.ar>, acesso em 10/04/2019.

DUARTE, F. M.; Pocojeski, E.; SILVA, L. S.; GRAUPE, F. A.; BRITZKE, D. Perdas de nitrogênio por volatilização de amônia com aplicação de ureia em solo de várzea com diferentes níveis de umidade. **Ciência Rural**, v.37 n.3, p. 705-711, 2007.

ESPINDULA, M. C.; RODOVALHO, G. M.; CAMPANHARO, M.; BARBERENA, I. M. Volatilização de amônia de ureias com ou sem inibidores de urease, submetidas a diferentes lâminas de irrigação. XXXIV Congresso Brasileiro de Ciências do Solo. **Anais...** Belém – PA, 2017.

FARINELLI, R.; LEMOS, L. B.; PENARIOL, F. G.; EGÉA, M. M.; GASPAROTO, M. G. Adubação nitrogenada de cobertura no feijoeiro, em plantio direto e convencional. **Pesq. Agropec. Bras.**, v.41, n.2, p.307-312, 2006.

FELIPE, L. O.; RABELLO, L. A.; JÚNIOR, E. N. O.; SANTOS, I. J. B. Quitosana: da química básica à bioengenharia. **Quím. Nova Esc.**, Vol. 39, N° 4, p. 312-320, 2017.

FREDDO, A. R.; MAZARO, S. M.; BRUN, E. J.; JÚNIOR, A. W. Efeito da quitosana na emergência, desenvolvimento inicial e caracterização bioquímica de plântulas de *Acacia mearnsii*. **Revista Árvore**, v.36, n.6, p.1039-1045, 2012.

FREITAS, T. **Fertilizantes nitrogenados convencionais, estabilizados, de liberação lenta ou controlada na cultura do cafeeiro: eficiência e custos.** Dissertação (Mestrado em Agronomia/Fitotecnia), Universidade Federal de Lavras, Lavras – MG 2017.

GOMES, E. C.; SERRA, I. M. R. S. Eficiência de produtos naturais no controle de *Colletotrichum gloeosporioides* em pimenta na pós colheita. **Summa Phytopathologica**, v.39, n.4, p.290-292, 2013.

GONSALVES, J. K. M. C.; COSTA, A. M. B.; SOUSA, D. P.; CAVALCANTI, S. C. H.; NUNES, R. S. Microencapsulação do óleo essencial de *Citrus sinensis* (L) Osbeck pelo método da coacervação simples. **Scientia Plena**, v. 5, n° 11, 2009.

IFA-STAT, **International Fertilizer Association**, Informações de consumo mundial de fertilizantes. Disponível em: <https://www.ifastat.org/databases/plant-nutrition>, acessado em 05/04/2019.

JÚNIOR, R. G.; PEREIRA, L. G. R.; TOMICH, T. R.; GONÇALVES, L. C. Ureia: Informações gerais. **Cadernos Técnicos de Veterinária e Zootecnia**, n° 80, 2016.

KERBAUY, G. B. **Fisiologia Vegetal**. Rio de Janeiro: Editora Guanabara Koogan, p. 470, 2004

FÁVERE, V. T.; LARANJEIRA, M. C. M. Quitosana: biopolímero funcional com potencial industrial biomédico. **Quim. Nova**, v. 32, n. 3, p. 672-678, 2009.

LAUS, R.; LARANJEIRA, M. C. M.; MARTINS, A. O.; FÁVERE, V. T. Microesferas de quitosana reticuladas com tripolifosfato utilizadas para remoção da acidez, ferro (III) e manganês (II) de águas contaminadas pela mineração de carvão. **Quim. Nova**, vol. 29, n°. 1, p. 34-39, 2006.

MENEZES, M. F. S. C.; RODRIGUES, L. Z.; CAVALHEIRO, C. P.; ETCHEPARE, M. A.; MENEZES, C. R. Microencapsulação de probióticos por gelificação iônica externa utilizando pectina. **Ciência e Natura**, v.37, p. 30 – 37, 2015.

MESSAA, L. L.; FROES, J. D.; SOUZA, C. F.; FAEZA, R. Híbridos de quitosana-argila para encapsulamento e liberação sustentada do fertilizante nitrato de potássio. **Quim. Nova**, vol. 39, n°. 10, p. 1215-1220, 2016.

MESQUITA, G. L.; ZAMBROSI, F. C. B.; CANTARELLA, H. A practical approach for assessing the efficiency of coated urea on controlling nitrogen availability. **Bragantia Campinas** v. 76, n. 2, p. 311-317, 2017.

MOLIN, S. J. D. **Desempenho de fertilizantes nitrogenados na volatilização de amônia, na lixiviação e no rendimento do feijoeiro**. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo), Universidade do Estado de Santa Catarina, LAGES – SC 2016.

MOREIRA, F. M. S.; SIQUEIRA, J. O. **Microbiologia e bioquímica do solo**. 2 ed., p. 729, Lavras: Editora UFLA, 2006.

NG, W. L.; YEONG, W. Y.; NAING, M. W. Polyelectrolyte gelatin-chitosan hydrogel optimized for 3D bioprinting in skin tissue engineering. **International Journal of Bioprinting**. v. 2, n° 1, p. 10, 2016.

PASSOS, M. L. V.; ZAMBRZYCKI, G. C.; PEREIRA, R. S. Balanço hídrico e classificação climática para uma determinada região de Chapadinha-MA. **Revista Brasileira de Agricultura Irrigada**, v.10, n°.4, p. 758 - 766, 2016

PEREIRA, H. S.; LEÃO, A. F.; VERGINASSI, A.; CARNEIRO, M. A. C. Ammonia volatilization of urea in the out-of-season corn. **R. Bras. Ci. Solo**, v. 33, p. 1685-1694, 2009.

PINHEIRO, E. R. **Pectina da casca do maracujá amarelo (*passiflora Edulis flavicarpa*): otimização da extração com ácido Cítrico e caracterização físico-química**. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Alimentos) Universidade Federal de Santa Catarina, Florianopolis – SC, 2007.

REETZ, H. F. **Fertilizante e seu uso eficiente**. P 178, São Paulo: Editora ANDA, disponível em < <http://www.ufla.br/dcom/wp-content/uploads/2018/03/Fertilizantes-e-seu-uso-eficiente-WEB-Word-Ouubro-2017x-1.pdf>>, acessado em 08/04/2017.

REIS JUNIOR, R. A.; SILVA, D. R. G. Avaliação das características físicas e físico-químicas de fertilizantes nitrogenados e fosfatados revestidos por polímeros. **Magistra**, v. 24, n. 2, p. 145-150, 2012

RIBEIRO, L. N. M. **Síntese e caracterização de bionanocompósitos magnéticos para liberação controlada de fármacos**. Dissertação (Mestrado em Biotecnologia), Universidade Federal de São Carlos, São Carlos – SP, 2013.

SANTOS, E. M. S. **Modificação e caracterização da quitosana para uso como suporte em processos biotecnológicos**. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais), Universidade Estadual do Norte Fluminense, CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ, 2009.

SANTOS, M. F. **Sistemas baseados em amido termoplástico: pectina contendo hidroxiapatita nanoestruturada visando liberação de fósforo em meio aquoso**. Dissertação (Mestrado em Biotecnologia), Universidade Federal de São Carlos, São Carlos – SP, 2013.

SCIENA, C. R.; SANTOS, M. F.; MOREIRA, F. K. V.; MARCONCINI, J. M.; PARIS, E. C. Aumento da solubilidade da hidroxiapatita a partir do uso de polímeros biodegradáveis à base de amido e pectina. IX Workshop de Nanotecnologia Aplicada ao Agronegócio, **Anais...** São Carlos – SP, 2017.

SILVA, D. J.; QUEIROZ, A. C. **Análise de alimentos: métodos químicos e biológicos**. 3ª ed. Viçosa: UFV, 235p, 2002.

SOARES, J. R. **Efeito de inibidores de urease e de nitrificação na volatilização de NH<sub>3</sub> pela aplicação superficial de ureia no solo**. Dissertação (Mestrado em Agricultura Tropical E Subtropical) Instituto Agrônomo De Campinas, Campinas, 2011.

SOARES, S. D. **Características físicas e físico-químicas da ureia revestida para ruminantes**. Monografia (Engenheiro Agrônomo), Universidade de Brasília, Brasília, 2014.

SOUZA, J. R. R.; CAVALCANTE, I. M.; RICARDO, N. M. P. S.; FEITOSA, J. P. A. Materiais pécticos como sistemas de liberação de nutraceuticos – parte II: preparação e caracterização de esferas. IX Congresso Brasileiro de Polímeros, **Anais...** Campina Grande – PB, 2007.



SOUZA, J. R.; RIBEIRO, B. N.; ROLIM, M. V.; RAPOSO, T. P. Eficiência agronômica de fertilizantes nitrogenados revestidos com polímeros na cultura do milho safrinha. XII Seminário Nacional, **Anais...** Dourados – MS, 2013.

TAIZ, L.; ZEIGER, E. **Fisiologia vegetal**. 5. ed. Porto Alegre: Editora Artmed, p. 879, 2013.

TASCA, F. A.; ERNANI, P. R.; ROGERI, D. A.; GATIBONI, L. C., CASSOL, P. C. Ammonia volatilization following soil application of conventional urea or urea with urease inhibitor, **R. Bras. Ci. Solo**, v. 35, p. 493-502, 2011.

VEIGA, I. G. **Produção e caracterização de membranas de quitosana associada com outros biopolímeros para liberação controlada de anti-inflamatórios**. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Universidade Estadual de Campinas, Campinas – SP, 2012.

VIEIRA, R. F. **Ciclo do Nitrogênio em Sistemas Agrícolas**. 1 ed. Embrapa Meio Ambiente, p. 163, Brasília - DF, 2017, disponível em <<https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/175460/1/2017LV04.pdf>> acessado em 10/04/2019.

VITTI, G. C.; TAVARES Jr., J. E.; LUZ, P. H. C.; FAVARIN, J. L.; COSTA, M. C. G. Influência da mistura de sulfato de amônio com ureia sobre a volatilização de nitrogênio amoniacal. **R. Bras. Ci. Solo**, v. 26, p. 663-671, 2002.

WASCHECK, R. C.; DUTRA, A. R.; GRANDSIRE, C.; ALMEIDA, O. C.; MOREIRA, S. O. L. Pectina: um carboidrato complexo e suas aplicações. **Estudos**, v. 35, n. 3, p. 343-355, 2008.