

SÍNTESIS Y APLICACIÓN DEL PRODUCTO DE CONDENSACIÓN DE LA UREA CON EL FURFURAL EN EL CULTIVO DE MAÍZ

Dairén Flores[✉], Teresita García, R. Martínez, A. Martínez, A. López y E. Ruiz

ABSTRACT. The condensation of urea and furfural was carried out in an acid medium using absolute ethanol as solvent. ¹³C HMR ¹H and IR spectroscopy showed that the only product obtained, independently of the initial molar ratio of urea-furfural used, is difurfurilidentriurea (DFTU). Three treatments in maize culture were applied with DFTU (25 % of nitrogen): 100, 80 and 60 kg.ha⁻¹, one with urea (120 kg.ha⁻¹, 46 % of nitrogen) and a test. Significant differences among treatments are not observed in the traditional growth parameters, even in the one where urea was applied that has a bigger nitrogen percentage compared with DFTU. The application of DFTU has a positive influence on the determined soil properties.

RESUMEN. Se realizó la condensación de la urea con el furfural en medio ácido y utilizando etanol absoluto como solvente. La caracterización del producto por espectroscopía de RMN ¹³C, RMN ¹H e IR indicó que, independientemente de la relación inicial urea-furfural empleada, solo se obtiene como producto la difurfurilidentriurea (DFTU). Se aplicaron al cultivo de maíz tres tratamientos con DFTU (que posee un 25 % de nitrógeno) con una equivalencia de 100, 80 y 60 kg.ha⁻¹, uno con urea (120 kg.ha⁻¹, 46 % de nitrógeno) y un testigo. En los parámetros de crecimiento tradicionales no se observan diferencias significativas entre los tratamientos, aun en el que se aplicó urea que posee un mayor porcentaje de nitrógeno comparado con la DFTU. La aplicación de la DFTU influye positivamente en las propiedades del suelo que se determinaron.

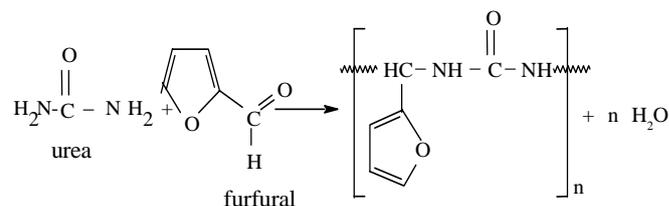
Key words: urea, furfural, condensation, fertilizers

Palabras clave: urea, furfural, condensación, abonos

INTRODUCCIÓN

La urea constituye uno de los fertilizantes nitrogenados más empleados en la agricultura, a pesar de tener dos inconvenientes importantes: su gran solubilidad en agua y la posibilidad de sublimar, que provocan grandes pérdidas del fertilizante. Una forma de evitar estas pérdidas se logra combinando la urea con diversos aldehídos, para obtener productos que poseen una amplia aplicación en la agricultura como fertilizantes de liberación lenta. Dentro de estos aldehídos se encuentra el furfural, un producto renovable que se obtiene fundamentalmente de residuos de maíz, girasol, cáscara de trigo y bagazo de caña (1), que tiene la ventaja de no ser tóxico (2).

El furfural, al igual que el formaldehído, es capaz de formar productos de condensación con la urea (1) y se ha sugerido que la reacción en medio ácido ocurre a través de un mecanismo similar al del sistema urea-formaldehído. Así, debía esperarse la formación de cadenas de policondensados, según:



Sin embargo, se ha comprobado en estudios recientes que el único producto que se obtiene en la reacción es la difurfurilidentriurea (DFTU) (3, 4), a diferencia de la reacción de condensación entre la urea y el formaldehído, en la cual se obtiene, en dependencia de las condiciones del proceso, una mezcla de oligómeros.

La DFTU se ha sintetizado por dos vías diferentes: la primera de ellas se realiza en medio acuoso y utilizando HCl (0.1 mol.L⁻¹) como catalizador y la segunda se lleva a cabo en fase heterogénea, es decir, en ausencia de solvente y de catalizador. La DFTU obtenida en fase sólida presentó un grado de pureza y cristalinidad mayor que el obtenido en solución acuosa (3).

A la DFTU se le conocen dos aplicaciones fundamentales relacionadas con el sector agropecuario: la primera de ellas como fertilizante de liberación lenta en la agricultura (3, 5, 6) y la segunda como alimento para los rumiantes (7).

En la reacción de condensación entre la urea y el furfural, además de la DFTU se produce agua, por lo que su uso como disolvente perjudica el rendimiento de la reacción. Esta razón nos motivó a continuar el estudio en

Ms.C. Dairén Flores, Profesora Instructora; Dres.C. Teresita García y A. López, Profesores Titulares y Ms.C. E. Ruiz, Profesor Asistente de la Facultad de Agronomía, Universidad Agraria de La Habana, Apartado 18-19, San José de las Lajas, La Habana; Dr.C. C. R. Martínez, Profesor Titular de la Facultad de Química, Universidad de La Habana; Ms.C. C. A. Martínez, Investigador del Instituto de Materiales y Reactivos (IMRE), La Habana, Cuba.

✉ dairen_flores@yahoo.com, dairen@isch.edu.cu

la búsqueda de un disolvente más apropiado, como el etanol absoluto.

Los objetivos de este trabajo fueron:

1. Determinar si el uso del etanol absoluto como disolvente provoca cambios en la naturaleza del producto de la reacción en medio ácido.
2. Estudiar la acción fertilizante de la DFTU sobre el cultivo del maíz, así como la influencia que pueda ejercer este sobre algunas propiedades del suelo como: acidez, contenido de materia orgánica, nitrógeno y sustancias húmicas.

MATERIALES Y MÉTODOS

Síntesis. Se realizó según lo informado en la literatura (3, 4) pero utilizando como solvente etanol absoluto. Se hicieron reaccionar la urea (U) y el furfural (F) en etanol absoluto a temperatura ambiente y en presencia de ácido trifluoroacético de concentración 0.1 mol.L^{-1} . Para ello se emplearon relaciones molares de U:F (1:1), (2:1) y (3:1). La síntesis se llevó a cabo en un recipiente cerrado durante tres días y posteriormente se realizaron varios lavados utilizando este mismo solvente. El producto se secó y se llevó hasta peso constante.

Caracterización. Para realizar la caracterización del producto de condensación obtenido se utilizaron las siguientes técnicas:

Espectroscopía de RMN ^1H y RMN ^{13}C : Se empleó un espectrómetro Bruker AC 250 F acoplado a una computadora ASPECT 3000 operando a las frecuencias de 250 y 62.89 MHz para RMN ^1H y RMN ^{13}C respectivamente. Los valores de los desplazamientos químicos se informan en ppm referidos al tetrametilsilano (TMS).

Espectroscopía IR: Se utilizó un espectrofotómetro FTIR Bruker Vector 22 de 1 cm^{-1} de resolución, con un rango espectral de $4000\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$. Las muestras sólidas se registraron en forma de pastillas, utilizando como soporte KBr.

Aplicación del producto obtenido en el cultivo de maíz. El estudio agronómico se desarrolló entre los meses de abril y junio del 2000, en las áreas agrícolas de la Universidad Agraria de La Habana (UNAH), San José de Las Lajas, provincia La Habana, en el cultivo de maíz (*Zea mays* L.), en un suelo Ferralítico Rojo. El suelo fue preparado por el método tradicional, realizando la siembra con el híbrido T-66 a una distancia de $75 \times 25 \text{ cm}$, en un área de $12 \times 15 \text{ m}$. Esa superficie se subdividió en 20 parcelas idénticas de 9 m^2 para distribuir en ellas, de acuerdo con un diseño de bloques al azar, los siguientes tratamientos: Testigo (T) sin fertilización; Urea (U) 120 kg.ha^{-1} ; DFTU (P-1) 100 kg.ha^{-1} ; DFTU (P-2) 80 kg.ha^{-1} y DFTU (P-3) 60 kg.ha^{-1} . En todas las réplicas de los diferentes tratamientos el área de muestreo fue de 2.25 m^2 , lo que equivale a 12 plantas por parcela.

La aplicación del DFTU (que contiene 25 % de nitrógeno) se realizó en el momento de la siembra, mientras que la urea (46 % de nitrógeno) se efectuó 30 días des-

pués. Las atenciones culturales consistieron en pases de cultivador todas las semanas, manteniendo el cultivo libre de malezas de forma manual y aplicando riegos semanales por surco. La cosecha se realizó de forma manual en el área de cálculo de las parcelas. En todas las réplicas de los diferentes tratamientos el área de muestreo fue de 2.25 m^2 , lo que equivale a 12 plantas por parcela.

Las variables a estudiar fueron:

- altura de la planta: medida en centímetros desde el cuello de la raíz hasta la última hoja emitida
- diámetro de la mazorca: medida en centímetros utilizando un pie de rey
- longitud de la mazorca: medida en centímetros utilizando una regla
- número de hileras de granos en la mazorca
- peso de 100 granos secos: del total de granos de las mazorcas de cada parcela se tomaron 100 granos aleatoriamente y se secaron exponiéndolos al sol durante varios días.

Todas las mediciones morfológicas y de los indicadores de rendimiento se hicieron en el momento de la cosecha.

Análisis estadístico: Se realizó un análisis de varianza doble y cuando se encontraron diferencias significativas entre los tratamientos, se aplicó la prueba de rangos múltiples de Duncan a un 5 % de probabilidad.

Evaluación de los indicadores de la fertilidad del suelo. La evaluación de la fertilidad del suelo utilizado en el experimento anterior se llevó a cabo antes de la siembra y después de la cosecha.

Las muestras individuales de suelo (20 unidades) se tomaron en cada una de las parcelas de lugares situados uniformemente por todo el lote y en forma de zigzag, a una profundidad de 20 cm. Estas muestras individuales se mezclaron posteriormente, obteniéndose una muestra promedio de suelo para cada tratamiento, las cuales fueron secadas a temperatura ambiente. Una vez que estuvieron totalmente secas, se tamizaron con ayuda de un tamiz de 0.5 mm de diámetro y se conservaron en bolsas de nylon.

Con las muestras de suelos obtenidas anteriormente se llevaron a cabo diferentes determinaciones analíticas como:

Determinación de pH: Se midió potenciométricamente, tanto en H_2O como en KCl (1 mol.L^{-1}) (8). Se utilizó un potenciómetro Basic-20 de la Crison, con electrodos de control de temperatura ATC-55-01 y electrodo combinado de vidrio 52-02.

Determinación del porcentaje de carbono orgánico (% C_T) y cálculo del contenido de materia orgánica (% MO): En las muestras de suelo, el carbono orgánico y la materia orgánica se determinaron empleando el método de Tiurin (9).

Determinación del porcentaje de nitrógeno (% N_T): El contenido de nitrógeno total en la materia orgánica, se calculó según la expresión (10):

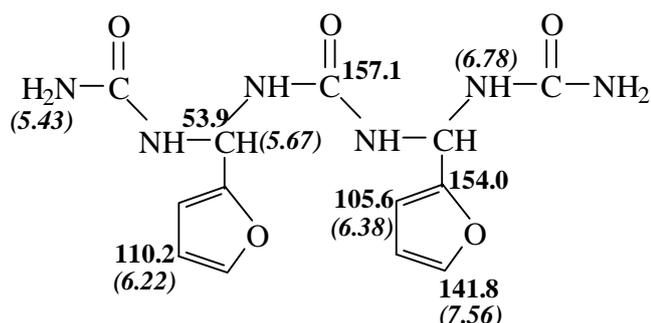
$$\% N_T = \frac{\% MO}{20}$$

Determinación del porcentaje de sustancias húmicas (% SH): ácidos húmicos (% AH), ácidos fúlvicos (% AF) y de la relación AH/AF: Se realizó la extracción y el fraccionamiento de las sustancias húmicas (% SH, % AH y % AF), determinándose la relación AH/AF, según el método de Kononova-Belchikova (9).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Síntesis y caracterización del producto de condensación de la urea con el furfural. La DFTU es insoluble en etanol y se observó que a medida que aumenta el tiempo de reacción se incrementa la cantidad de precipitado formado, hasta llegar a un punto en que aparentemente no se observa la presencia de solvente. El rendimiento del producto obtenido fue de un 72 %.

El producto de la reacción se caracterizó por RMN ^1H y ^{13}C . La asignación de las señales indica que el producto es la DFTU como se observa en el esquema, donde los números entre paréntesis son los desplazamientos químicos de los núcleos ^1H . Para átomos equivalentes el desplazamiento químico correspondiente solamente se señala en uno de ellos:



También se registraron los espectros IR de las muestras sintetizadas en medio ácido utilizando diferentes relaciones molares de urea y furfural, los cuales se presentan en la Figura 1. Junto a estos aparece también el espectro obtenido en fase acuosa (3, 4), para facilitar aún más la comparación entre ellos. Como se observa se obtienen espectros muy semejantes independientemente de las relaciones de U:F empleadas en cada síntesis. Este resultado es similar al obtenido para las reacciones llevadas a cabo en medio acuoso y utilizando HCl (0.1 mol.L $^{-1}$) como catalizador (3), lo que demuestra que también en etanol absoluto la condensación de la urea con el furfural solo produce la DFTU. Las impurezas que pueden detectarse, si el producto no se lava bien antes de secarlo, son la urea y el furfural. *Aplicación de la DFTU al cultivo de maíz.* En la Figura 2 se muestran los resultados de la altura de las plantas para cada tratamiento, no encontrándose diferencias significativas entre ellos. Nótese cómo en el caso de los tratamientos empleando DFTU, aun con un contenido de

nitrógeno muy inferior al de la urea, se obtienen resultados similares al de esta. Sin embargo, el uso de la DFTU presenta como ventajas la posibilidad de poder aplicarlo justo en el momento de la siembra y en un mejor aprovechamiento del nitrógeno liberado.

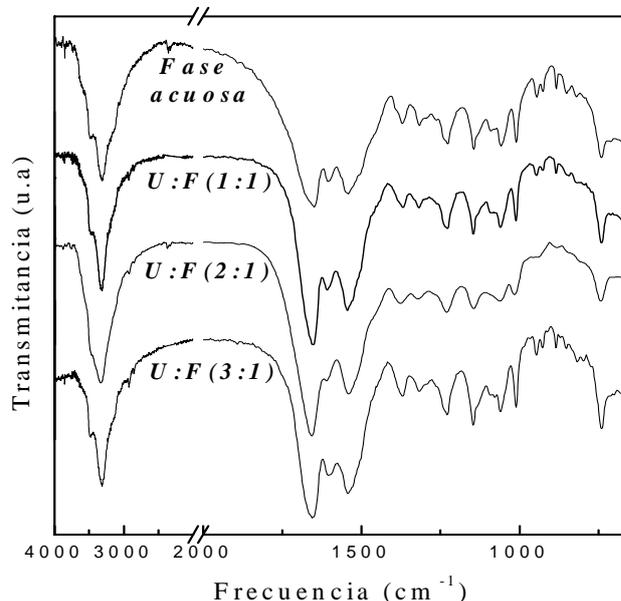


Figura 1. Espectros IR del DFTU obtenidos en fase acuosa y HCl como catalizador y de los productos obtenidos en etanol absoluto y TFA como catalizador, utilizando diferentes relaciones molares de U:F

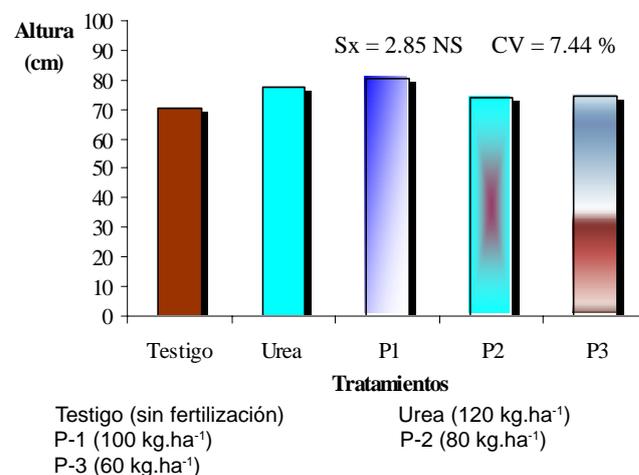


Figura 2. Relación entre la altura de las plantas y cada tratamiento

En cuanto a los parámetros medidos en las mazorcas: diámetro, longitud y número de hileras de granos, no se observan diferencias significativas entre los diferentes tratamientos, no siendo así en el caso del peso de 100 granos secos, donde sí se detectan diferencias significativas, siendo los tratamientos de urea, P-1 y P-3, los que no difieren entre sí y donde se obtienen los mayores valores para esta variable. En la Tabla I se muestran los resultados obtenidos.

Tabla I. Influencia del efecto de los diferentes tratamientos sobre el diámetro, la longitud y el número de hileras de granos en las mazorcas y en el peso de 100 granos secos

Tratamiento	Diámetro de mazorca (cm)	Longitud de mazorca (cm)	Número de hileras de granos (núm)	Peso de 100 granos secos (g)
Testigo	4.62	29.32	11.52	13.97 b
Urea	4.81	30.65	12.35	17.22 a
P-1	4.78	29.67	12.08	14.53 ab
P-2	4.87	30.57	11.92	12.90 b
P-3	4.63	28.95	11.60	14.80 ab
Sx	0.17 NS	0.67 NS	0.38 NS	0.91*
CV (%)	7.41	4.55	6.40	12.48

Letras iguales en una misma columna no difieren según prueba de rangos múltiples de Duncan a un 5 % de probabilidad

Evaluación de los indicadores de la fertilidad del suelo. La evaluación de la fertilidad del suelo se llevó a cabo antes y después de aplicada la DFTU. Dentro de las variables medidas se encuentra el pH, tanto en H₂O como en KCl (1 mol.L⁻¹).

En la Tabla II se observa cómo los rangos de pH se encuentran dentro de los valores óptimos de pH, que son los cercanos a la neutralidad, para suelos minerales del tipo Ferralítico Rojo (11). A estos valores de pH la disponibilidad de todos los elementos nutritivos que las plantas toman del suelo se encuentran en los niveles adecuados. Nótese, además, que los valores de pH obtenidos en la disolución salina de KCl (1 mol.L⁻¹) son relativamente menores (~ 0.7-0.8 unidades) que los obtenidos en disolución acuosa, lo que concuerda con los rangos de valores obtenidos en la literatura universal (11).

A pesar de las diferencias significativas encontradas estadísticamente, se puede plantear que esto no tiene una repercusión importante desde el punto de vista biológico en este indicador. No obstante, se puede observar cómo para el tratamiento con urea los valores de pH obtenidos en las muestras de suelo después de la cosecha son ligeramente menores que en las muestras de suelo antes de la siembra, siendo esto un aspecto negativo pues la misma acidifica el suelo, lo que trae como consecuencia que su empleo continuado sea una de las causas destructoras de los suelos. Sin embargo, en los suelos tratados con la DFTU, los valores de pH obtenidos en las muestras después de la cosecha aumentan ligeramente con respecto a los determinados antes de la siembra, lo que pudiera deberse a la liberación lenta de la urea producto de la hidrólisis de la DFTU, que hace que no

quede urea en exceso y que pueda ser utilizada por el cultivo y los microorganismos del suelo, no quedando urea remanente que pueda hidrolizarse en la solución del suelo y acidificarla. Este es un resultado positivo que demuestra que la aplicación de la DFTU no es dañina al suelo.

Además del pH, se determinaron también en las muestras de suelo antes de la siembra y después de la cosecha, otras variables como son los porcentajes de: materia orgánica (% MO), nitrógeno total (% N_T), carbono orgánico total (% C_T), sustancias húmicas (% SH), ácidos húmicos (% AH) y fúlvicos (% AF) y las relaciones carbono/nitrógeno (C/N) y ácidos húmicos/ácidos fúlvicos (AH/AF), las cuales se resumen en la Tabla III.

Para los resultados obtenidos en las muestras antes de la siembra, observe cómo los valores de % MO obtenidos para todos los tratamientos son bajos, lo que muestra un suelo con deficiencias en materia orgánica, lo que trae como consecuencia que se vean afectadas algunas propiedades físicas y químicas del suelo como el color, la estructura, la capacidad de retención de humedad, disponibilidad de nitrógeno, fósforo y azufre, etc. Para las variables relacionadas con el contenido de humus en el suelo, la clasificación es muy baja, aspecto este preocupante también, ya que el humus influye marcadamente en la fertilidad del suelo, por ser fuente de elementos minerales necesarios para las plantas, además de mejorar la estructura, aumentar la concentración de CO₂ en el aire próximo al suelo y favorecer la fotosíntesis (12).

Los resultados obtenidos en las muestras de suelo después de la cosecha, indican un aumento para las variables % MO y % C_T, después de aplicada la urea y DFTU, lo que es de esperar ya que ambos son compuestos orgánicos. También se observa un incremento en los valores obtenidos de % AH; una de las posibles causas de este aumento puede ser que la urea liberada en el suelo, debe haber estimulado la flora microbiana de la rizosfera, cuya descomposición posterior es una de las posibles vías de síntesis de sustancias húmicas de baja masa molecular en el suelo (13, 14). Por todo esto se puede inferir que la adición de la DFTU al suelo no influye negativamente en ninguna de las variables determinadas anteriormente y, por lo tanto, su utilización no es perjudicial para su empleo, pudiendo dar efectos en la productividad agrícola equivalentes a los de la urea, con la ventaja de emplear dosis inferiores y no requerirse una operación específica de fertilización.

Tabla II. Valores de pH obtenidos en H₂O y KCl (1 mol.L⁻¹) en muestras de suelo antes de la siembra y después de la cosecha

Tratamiento	pH (H ₂ O) en muestras de suelo				pH (KCl) en muestras de suelo			
	Antes de la siembra	Después de la cosecha	Sx	CV (%)	Antes de la siembra	Después de la cosecha	Sx	CV (%)
Testigo	6.77 a	6.89 b	0.03**	0.71	6.12 a	6.26 b	0.01**	0.26
Urea	6.82 b	6.55 a	0.02**	0.40	6.14 b	5.94 a	0.02**	0.57
P-1	6.88 a	6.98 b	0.01**	0.34	6.15 a	6.16 b	0.02**	0.43
P-2	6.91 a	7.10 b	0.03**	0.67	6.20 a	6.27 b	0.01**	0.39
P-3	6.91 a	7.08 b	0.01**	0.29	6.18	6.20	0.01NS	0.32

Tabla III. Resultados obtenidos en las muestras de suelo para cada tratamiento antes de la siembra y después de la cosecha

		Testigo	Urea	P-1	P-2	P-3
% MO	Antes de la siembra	2.35	2.32 a	2.33 a	2.32 a	2.30 a
	Después de la cosecha	2.37	2.63 b	2.67 b	2.63 b	2.70 b
	Sx	0.01 NS	0.01**	0.01**	0.08*	0.02**
	CV %	0.79	0.90	0.89	5.58	1.06
% C _T	Antes de la siembra	1.36	1.34 a	1.35 a	1.34 a	1.33 a
	Después de la cosecha	1.38	1.53 b	1.55 b	1.53 b	1.57 b
	Sx	0.02 NS	0.02**	0.02**	0.01**	0.01
	CV %	2.63	2.20	1.89	14.97	16.00
% N _T	Antes de la siembra	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12
	Después de la cosecha	0.12	0.13	0.13	0.13	0.14
	Sx	0.01 NS				
	CV %	10.21	8.00	1.63	16.00	14.39
C/N	Antes de la siembra	11.33 a	11.17 a	11.25 a	11.17 a	11.08 a
	Después de la cosecha	11.50 b	11.77 b	11.92 b	11.77 b	11.21 b
	Sx	0.01**	0.01**	0.01*	0.01**	0.01**
	CV %	0.16	0.27	0.21	14.97	16.00
% SH	Antes de la siembra	0.85 a	0.85 a	0.88 a	0.90	0.88 a
	Después de la cosecha	0.80 b	0.94 b	0.93 b	0.88	0.95 b
	Sx	0.01*	0.01*	0.01*	0.01 NS	0.02*
	CV %	1.71	2.62	1.91	5.58	2.89
% AH	Antes de la siembra	0.18	0.18 a	0.17 a	0.18 a	0.19 a
	Después de la cosecha	0.18	0.35 b	0.27 b	0.27 b	0.35 b
	Sx	0.01 NS	0.01**	0.01**	0.01**	0.01**
	CV %	12.42	5.97	8.28	6.45	7.00
% AF	Antes de la siembra	0.67 b	0.67 b	0.61 a	0.65 b	0.66 b
	Después de la cosecha	0.62 a	0.59 a	0.66 b	0.61 a	0.60 a
	Sx	0.01*	0.01**	0.01*	0.01*	0.01*
	CV %	2.19	1.28	2.73	4.22	3.48
AH/AF	Antes de la siembra	0.27	0.27 a	0.28 a	0.28 a	0.29 a
	Después de la cosecha	0.29	0.59 b	0.41 b	0.44 b	0.58 b
	Sx	0.01 NS	0.01**	0.01**	0.01**	0.01*
	CV %	7.99	3.29	4.40	4.14	3.84

MO: materia orgánica

C_T: carbono orgánico total

N_T: nitrógeno total

SH: sustancias húmicas

AH: ácidos húmicos

AF: ácidos fúlvicos

Letras iguales en una misma columna no difieren según prueba de rangos múltiples de Duncan a un 5 % de probabilidad

CONCLUSIONES

- El empleo de etanol absoluto como disolvente en la condensación de la urea con el furfural no produce cambios en la naturaleza del producto de la reacción, obteniéndose la DFTU como único producto de la reacción.
- Al aplicar la DFTU en el cultivo del maíz no se observan diferencias significativas entre los tratamientos, en los parámetros de crecimientos tradicionales, aun en el que se aplicó urea que posee un mayor porcentaje de nitrógeno comparado con la DFTU. La aplicación de la DFTU influye de manera positiva en las propiedades del suelo que se determinaron.

REFERENCIAS

- Gandini, A. Furan polymers. Encyclopedia of Polymer Science and Engineering. London : John Willey & Sons, 1986, p. 454-473.
- Zeitsch, K. J. The chemistry and technology of furfural and its many by-products. Germany, 2000.
- Martínez-García, A. Estudio de la condensación de la urea con el furfural. [Tesis de Maestría], IMRE - Facultad de Química. Universidad de La Habana, 2000.
- Ortiz, M. Estudio de la estructura química del producto de condensación entre la urea y el furfural mediante espectroscopía RMN y métodos mecánico cuánticos. [Tesis de Diploma], Facultad de Química, Universidad de La Habana, 2000.

- García, T.; Piloto, C.; Martínez, R.; López, A.; Hernández, A.; Balbín, I. y León, P., "La fertilización de *Phaseolus vulgaris* L. con oligómeros de la resina urea-furfural". *Revista Chapingo*, 1999, vol. 2, no. 1.
- Flores, D. La condensación de la urea con el furfural en etanol absoluto. [Tesis de Maestría], Facultad de Agronomía, Universidad Agraria de La Habana -IMRE-Facultad de Química. Universidad de La Habana, 2001.
- U.S. Pat. 3,736,146 (May. 29, 1973), Milligan, L.; Robblee, A.; Wood, J.; Chakrabarty, S.
- Oficina Nacional Normalización, Normas Cubanas ISO-10390, "Calidad del suelo. Determinación del pH". 1ª (ed), 1999.
- Guridi, F. I. O fósforo, a matéria orgânica e a micorriza no cafeeiro. [Tesis de Doctorado], UFRRJ, 2000, 107 p.
- Cairo, P. y Fundora, G. Edafología. Editorial Pueblo y Educación, 1994.
- Aguilar, A. /et al./ Análisis químico para evaluar la fertilidad del suelo, 1987.
- Ortega, F. S. La materia orgánica de los suelos y el humus de los suelos. La Habana. Ed. Academia, Cuba, 1982.
- Santos, G. A. y Camargo, F. A. Dinâmica da Matéria orgânica do solo, Ecosistemas Tropicais e subtropicais. Porto Alegre : Ed. Gênese, 1999.
- Stevenson, F. J. y Cole, M. A. Cycles of Soil. Carbon, nitrogen, phosphorus, sulfur, micronutrient. New York: John Wiley & Sons, 1999, 426 p.

Recibido: 1 de abril de 2002

Aceptado: 15 de abril de 2003