

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS E ENGENHARIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM PRODUÇÃO VEGETAL

FELIPE CUNHA SIMAN

**TECNOLOGIAS ASSOCIADAS À UREIA: PERDAS DE N-NH₃ SOB
EFEITO DE TEMPERATURA E UMIDADE DO SOLO**

ALEGRE – ES

2018

FELIPE CUNHA SIMAN

**TECNOLOGIAS ASSOCIADAS À UREIA: PERDAS DE N-NH₃ SOB
EFEITO DE TEMPERATURA E UMIDADE DO SOLO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Produção Vegetal da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Produção Vegetal na área de concentração em Solos e Nutrição de Plantas.

Orientador: Prof. D.Sc. Felipe Vaz Andrade

Coorientador: Prof. D.Sc. Renato Ribeiro Passos

ALEGRE – ES

2018

Dados Internacionais de Catalogação-na-publicação (CIP)
(Biblioteca Setorial Sul, Universidade Federal do Espírito Santo, ES, Brasil)

S588t Siman, Felipe Cunha, 1990-
Tecnologias associadas à ureia: perdas de N-NH₃ sob efeito de temperatura e umidade do solo / Felipe Cunha Siman. – 2018.
78 f. : il.

Orientador: Felipe Vaz Andrade.

Coorientadores: Renato Ribeiro Passos.

Dissertação (Mestrado em Produção Vegetal) – Universidade Federal do Espírito Santo, Centro de Ciências Agrárias e Engenharias.

1. Amônia. 2. Volatilização. 3. Fertilizantes nitrogenados. 4. Tecnologia. I. Andrade, Felipe Vaz. II. Passos, Renato Ribeiro. III. Universidade Federal do Espírito Santo. Centro de Ciências Agrárias e Engenharias. IV. Título.

CDU: 63

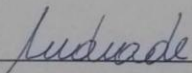
FELIPE CUNHA SIMAN

**TECNOLOGIAS ASSOCIADAS À UREIA: PERDAS DE N-NH₃ SOB
EFEITO DE TEMPERATURA E UMIDADE DO SOLO**

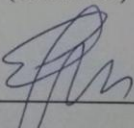
Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Produção Vegetal do Centro de Ciências Agrárias e Engenharias da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Produção Vegetal na área de concentração em Solos e Nutrição de Plantas.

Aprovada em 13 de julho de 2018

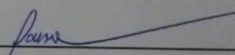
COMISSÃO EXAMINADORA



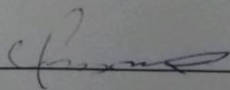
Prof. Dr. Felipe Vaz Andrade
Universidade Federal do Espírito Santo
(Orientador)



Prof. Dr. Eduardo de Sá Mendonça
Universidade Federal do Espírito Santo



Prof. Dr. Renato Ribeiro Passos
Universidade Federal do Espírito Santo
(Coorientador)



Prof. Dr. Otacilio José Passos Rangel
Instituto Federal de Educação Ciência e
Tecnologia do Espírito Santo

À Deus, por me trazer até aqui.

Aos meus pais, Carlos e Elaine, pelo amor incondicional, abdição e confiança.

Ao meu irmão Fernando, companheiro de caminhada.

Aos professores, Felipe e Renato, por não medirem esforços para ajudar, incentivar e estimular.

À minha família e aos meus amigos, em especial ao Michael, pelo apoio.

Dedico.

AGRADECIMENTOS

Difícil é agradecer a todos os envolvidos em uma jornada como esta. Há aqueles que ajudaram, consolaram, apoiaram e tantos outros serviram de inspiração.

Àquele que tudo possibilita, direciona caminhos, abre portas, entende, ama e cuida venho agradecer em primeiro lugar, toda gratidão a Ti Deus.

Aos meus pais, pelo amor, pelo exemplo de fé, pela conduta digna na vida, por me mostrarem desde novo a importância do estudo, por acreditarem e apostarem nos meus sonhos e oferecerem suporte ao invés de questionamentos.

Agradeço à minha família, em especial ao meu irmão Fernando, tios, primos e avós presentes e *in memorian*, por entenderem as minhas faltas e sempre me motivarem. Agradeço aos meus amigos, em especial ao Michael e ao João Paulo, por estarem presentes e por me alegrarem durante esses dois anos de mestrado.

Agradeço também aos colegas do Laboratório de Solos da UFES, Marlete, Fabiano e Eduarda, por me auxiliarem nas avaliações e análises dos experimentos.

Aos professores Felipe e Renato, pela orientação, confiança, paciência e amizade. Todos os ensinamentos foram importantes para que hoje eu possa ter um olhar crítico e autêntico na área de solos. Agradeço ao professor Adésio, pelo apoio nas análises estatísticas.

À Universidade Federal do Espírito Santo e ao Programa de Pós-Graduação em Produção Vegetal, pela oportunidade de realizar o meu mestrado. À CAPES, pelo apoio financeiro e concessão da bolsa.

A todos, o meu muito obrigado!

“A verdadeira viagem de descobrimento não consiste em procurar novas paisagens, mas em ter novos olhos”.

(Marcel Proust)

RESUMO GERAL

SIMAN, Felipe Cunha, Centro de Ciências Agrárias e Engenharias da Universidade Federal do Espírito Santo, julho de 2018. **Tecnologias associadas à ureia: Perdas de N-NH₃ sob efeito de temperatura e umidade do solo.** Orientador Prof. D.Sc. Felipe Vaz Andrade. Coorientador Prof. D.Sc. Renato Ribeiro Passos.

A utilização de tecnologias associadas ao grânulo de ureia tem sido desenvolvida com o intuito de minimizar as perdas de N no sistema solo-planta-atmosfera e aumentar a eficiência da adubação nitrogenada por meio da utilização de fertilizantes estabilizados e de liberação gradual. Este experimento teve como objetivo: (a) avaliar três condições de temperatura (25, 35 e 45 °C) nas perdas de N por volatilização de NH₃, emissões gasosas de CO₂ e na atividade da enzima urease no solo; (b) e avaliar o potencial de perdas de N em fertilizantes de ureia convencional e com tecnologia associada (ureia com NBPT, ureia revestida com polímero e enxofre). Este estudo foi dividido em dois experimentos realizados em laboratório com ambiente controlado. O primeiro experimento foi disposto em parcelas subdivididas, sendo a parcela principal caracterizada por três temperaturas do solo (25, 35 e 45 °C, ± 2 °C), enquanto que três fontes de fertilizantes nitrogenados caracterizaram as subparcelas, sendo elas: ureia convencional (UC), ureia + NBPT (UNBPT) e ureia revestida com polímero e enxofre (UPS). Para a avaliação de NH₃ volatilizada, emissão de CO₂ acumulado, fluxo de CO₂ e atividade da enzima urease, utilizou-se câmara coletora semiaberta livre estática (SALE). O experimento teve duração de 23 dias e as avaliações foram realizadas no 1°, 3°, 6°, 9°, 12°, 15°, 18° e 23° dias após o início do experimento. O segundo experimento teve por objetivo avaliar a volatilização de NH₃ em fertilizantes de ureia convencional e com tecnologia associada sob: (a) 3 condições de temperatura (25, 35 e 45 °C); (b) e 3 manejos da umidade do solo (1°, 3° e 6° dia). Os tratamentos foram dispostos em parcelas subdivididas, sendo a parcela principal caracterizada pelas três temperaturas (25, 35 e 45 °C) e as três fontes de fertilizantes (UC, UNBPT e UPS) e os três manejos da umidade do solo (1°, 3° e 6° dia) caracterizaram as subparcelas. O potencial mátrico inicial utilizado foi de -100 kPa e nos dias de avaliação adicionava-se água até o potencial de -50 kPa. O experimento foi conduzido utilizando câmara

(SALE) para captura da NH_3 por um período de 23 dias com as coletas e trocas das espumas realizadas no 1º, 3º, 6º, 9º, 12º, 15º, 18º e 23º dias após o início do experimento. De modo geral, para ambos os experimentos, a ordem crescente de volatilização de N- NH_3 foi: UPS < UNBPT < UC, para a temperatura de 45 °C em relação às demais. A elevação do potencial mátrico de -100 a -50 kPa no primeiro manejo da umidade do solo reduziu a volatilização de NH_3 para a UC e UNBPT, contudo, a UPS não apresentou relação entre volatilização de NH_3 e manejo da umidade do solo. O fertilizante UC possui o menor tempo de meia vida das perdas de NH_3 no solo, enquanto os fertilizantes UNBPT e UPS possuem o dobro e três vezes mais esse tempo, respectivamente, em relação à UC.

PALAVRAS-CHAVE: amônia, volatilização, fertilizantes com tecnologia.

GENERAL ABSTRACT

SIMAN, Felipe Cunha, Center of Agrarian Sciences and Engineering of the Federal University of Espírito Santo, July of 2018. **Technologies associated with urea: losses of N-NH₃ under temperature and soil moisture.** Advisor Prof. D Sc. Felipe Vaz Andrade. Co advisor Prof. DSc. Renato Ribeiro Passos.

The use of technologies associated with urea granules has been developed with the aim of minimizing N losses in the soil-plant-atmosphere system and increasing the efficiency of nitrogen fertilization through the use of stabilized fertilizers and gradual release. The objective of this experiment was to: (a) evaluate three temperature conditions (25, 35 and 45 ° C) in N losses through NH₃ volatilization, CO₂ gas emissions and soil urease enzyme activity; (b) and evaluate the potential of N losses in conventional urea fertilizers and associated technology (urea + NBPT, polymer and sulfur coated urea). This study was divided in two experiments conducted in a laboratory with controlled environment. The first experiment was arranged in subdivided plots, the main plot being characterized by three soil temperatures (25, 35 and 45 °C, ± 2 ° C), while three sources of nitrogen fertilizers characterized the subplots, being: conventional urea (UC), urea + NBPT (UNBPT) and polymer and sulfur coated urea (UPS). For the evaluation of volatilized NH₃, accumulated CO₂ emission, CO₂ flow and urease enzyme activity, a static free semi-open collecting chamber (SFSO) was used. The experiment lasted 23 days and the evaluations were performed at 1st, 3rd, 6th, 9th, 12th, 15th, 18th and 23th days after the start of the experiment. The objective of the second experiment was to evaluate the volatilization of NH₃ in conventional urea fertilizers and with associated technology under: (a) 3 temperature conditions (25, 35 and 45 °C); (b) and 3 soil moisture managements (1st, 3rd and 6th day). The treatments were arranged in subdivided plots, the main plot being characterized by the three temperatures (25, 35 e 45 °C) and the three fertilizer sources (UC, UNBPT and UPS) and the three soil moisture managements (1st, 3rd and 6th day) characterized the subplots. The initial water matric potential used was -100 kPa and on the days of evaluation, water was added until the potential of -50 kPa. The experiment was conducted using a chamber (SFSO) to capture the NH₃ for a period of 23 days with the collection and exchange of foams performed at 1st, 3rd, 6th, 9th, 12th, 15th, 18th and

23th days after the start of the experiment. In general, for both experiments the increasing order of N-NH₃ volatilization was: UPS <UNBPT <UC, for the temperature of 45 °C in relation to the others. The elevation of the water matric potential from -100 to -50 kPa in the first soil moisture management reduced the volatilization of NH₃ to the UC and UNBPT, however, the UPS had no relation between volatilization of NH₃ and soil moisture management. UC fertilizer has the shortest half-life of NH₃ losses in the soil, while UNBPT and UPS fertilizers have double and three times more of this time, respectively, in relation to UC.

KEYWORDS: ammonia, volatilization, fertilizers with technology

LISTA DE FIGURAS

Capítulo 1

Figura 1- Produtos da redução e desnitrificação do íon nitrato..... 19

Capítulo 2

Figura 1- Esquema representativo em a) perspectiva e b) planta baixa42

Figura 2 - Volatilização acumulada de NH_3 52

Capítulo 3

Figura 1 - Esquema representativo em a) perspectiva e b) planta baixa 66

Figura 2 - Volatilização acumulada de NH_3 71

LISTA DE TABELAS

Capítulo 2

Tabela 1 - Caracterização física e química de um Latossolo Vermelho-Amarelo textura média (LVA) coletado na profundidade de 10-20 cm, em Alegre, ES	41
Tabela 2 - Valores médios das perdas por volatilização de N-NH ₃ total acumulado, atividade de enzima urease, CO ₂ acumulado, CO ₂ fluxo 1 e 2 pelas aplicações de fontes nitrogenadas, sob diferentes temperaturas.....	46
Tabela 3 - Contrastes médios (Ci) das perdas de N-NH ₃ , emissão de CO ₂ acumulado, CO ₂ fluxo 1 e 2 e atividade de enzima urease pelas aplicações das fontes nitrogenada em 3 temperaturas distintas.	47
Tabela 4 - Contrastes médios (Ci) da influência da temperatura nas perdas de N-NH ₃ , emissão de CO ₂ acumulado, CO ₂ fluxo 1 e 2 e atividade de enzima urease pelas aplicações das 3 fontes nitrogenadas.	49
Tabela 5 - Coeficientes da equação logística, determinação e tempo necessário para atingir a metade da produção máxima de N-NH ₃ ($t_{1/2} = -b/c$) para as diferentes fontes nitrogenadas e temperaturas em um período de 23 dias.....	54

Capítulo 3

Tabela 1 - Caracterização física e química de um Latossolo Vermelho-Amarelo textura média (LVA) coletado na profundidade de 10-20 cm, em Alegre, ES.	65
Tabela 2 - Valores médios das perdas por volatilização de N-NH ₃ total acumulado (mg dm ⁻³) em 23 dias de avaliação pelas aplicações de três fontes nitrogenadas, sob três temperaturas e três manejos da umidade do solo	68

Tabela 3 - Contrastes médios (C_i) das perdas de $N-NH_3$, pelas aplicações das fontes nitrogenadas em três temperaturas distintas e três manejos da umidade do solo	68
Tabela 4 - Contrastes médios (C_i) da influência da temperatura nas perdas de $N-NH_3$ pelas aplicações das 3 fontes nitrogenadas e 3 manejos da umidade do solo	69
Tabela 5 - Contrastes médios (C_i) da influência do manejo da umidade do solo água nas perdas de $N-NH_3$ utilizando 3 fontes nitrogenadas sob 3 temperaturas.	73
Tabela 6 - Coeficientes da equação logística, determinação e tempo necessário para atingir a metade da produção máxima de $N-NH_3$ ($t_{1/2} = -b/c$) para as diferentes fontes nitrogenadas e temperaturas em um período de 23 dias.....	74

SUMÁRIO

RESUMO GERAL	iv
GENERAL ABSTRACT.....	vi
LISTA DE FIGURAS	viii
LISTA DE TABELAS	ix
CAPÍTULO 1	13
✓ Amida.....	13
✓ Amônio	14
✓ Nitrato	14
1 FERTILIZAÇÃO NITROGENADA	15
1.1 Ureia.....	15
1.2 Sulfato de amônio	16
1.3 Nitrato de amônio	16
2 PERDAS ASSOCIADAS AOS FERTILIZANTES NITROGENADOS E EMISSÕES DE CO ₂	17
2.1 Lixiviação e desnitrificação	17
2.2 Emissões de CO ₂	17
2.3 Emissões de N ₂ O	18
2.4 Volatilização de amônia.....	21
3 INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NAS PERDAS DE N-NH ₃	22
4 INFLUÊNCIA DA PRECIPITAÇÃO PLUVIOMÉTRICA E UMIDADE NA VOLATILIZAÇÃO DE NH ₃	24
5 PERDAS DE NH ₃ INFLUENCIADAS PELO POTENCIAL HIDROGENIÔNICO	25
6 NOVAS TECNOLOGIAS ASSOCIADAS AO GRÂNULO DE UREIA	26
REFERÊNCIAS	30
CAPÍTULO 2	37
RESUMO	37
ABSTRACT	38

1	INTRODUÇÃO.....	39
2	MATERIAL E MÉTODOS.....	40
2.1	Volatilização de amônia.....	43
2.2	Mensuração do fluxo de CO ₂ e atividade de enzima urease.....	43
2.3	Quantificação de CO ₂ acumulado.....	44
2.4	Análise estatística	44
3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
4	CONCLUSÕES	55
	REFERÊNCIAS	55
	CAPÍTULO 3	60
	RESUMO	60
	ABSTRACT	62
1	INTRODUÇÃO.....	63
2	MATERIAL E MÉTODOS.....	64
3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	67
4	CONCLUSÕES	75
	REFERÊNCIAS	75

CAPÍTULO 1

DINÂMICA DO NITROGÊNIO NO SOLO

Com o intenso crescimento populacional, o setor agrícola é motivado a usar quantidades cada vez maiores de fertilizantes para acompanhar a demanda de alimentos (AZEEM et al., 2014). O Brasil acompanha esse cenário e apresenta elevado consumo de fertilizantes nitrogenados, justificado pela abrangência da produção agrícola no país e pela ineficiência na utilização dos nutrientes pelas culturas (FRAZÃO et al., 2014).

A inserção do N em sistemas agrícolas se dá basicamente por meio do uso de fertilizantes sintéticos, resíduos animais, fixação biológica e uso de substratos minerais e orgânicos (MOSIER et al., 1998), porém, pela ampla necessidade de utilização, os fertilizantes sintéticos são os mais utilizados para suprir a demanda de produção.

O N encontra-se em ampla diversidade de formas químicas no sistema solo-planta. Na matéria orgânica, o N disponível deve ser mineralizado para produzir amônio (NH_4^+). Essa mineralização é dependente das condições aeróbicas específicas que transformam o nitrogênio em nitrito (NO_2^-) e, posteriormente, em nitrato (NO_3^-). No mercado, os fertilizantes nitrogenados mais comuns possuem nitrogênio solúvel nas formas amoniacal, amídica (ureia) ou nítrica, sendo a reação dos fertilizantes no solo afetada por alguns fatores como a temperatura, umidade, pH, atividade microbiana, entre outros (DOMINGHETTI et al., 2016). Dentre essas formas, podem-ser citadas:

✓ **Amida**

A amida é a forma básica da ureia, que é um adubo mineral sintetizado industrialmente e contém aproximadamente 45% de N, cuja fórmula química é $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ (FRAZÃO et al., 2014).

As plantas não conseguem absorver o nitrogênio amídico, para que ocorra tal processo, este deve ser transformado em formas absorvidas, como o (NH_4^+) ou (NO_3^-). A aplicação da ureia como fertilizante no solo causa rapidamente hidrólise pela ação da urease, enzima liberada por microrganismos, formando NH_4^+ , bicarbonato e hidroxila, resultando no aumento dos valores de pH ao redor do grânulo de ureia (CASCALDI, 2017).

O NH_4^+ formado poderá ser absorvido pelas plantas, imobilizado por microrganismos, convertido à NO_3^- por meio da nitrificação ou ainda adsorvido por

forças eletrostáticas aos sítios de troca do solo (KRAJEWSKA, 2017). Além disso, pode ocorrer a rápida transformação do NH_4^+ em NH_3 (amônia), que é um gás que se perde para atmosfera, fenômeno este denominado por volatilização de amônia.

✓ **Amônio**

O amônio (NH_4^+) é forma básica de nitrogênio de vários fertilizantes, sendo que o mais utilizado é o sulfato de amônio. A concentração de N encontrada no sulfato de amônio é de 20 %, contudo esse fertilizante perde pouco nitrogênio por volatilização, principalmente se não for aplicado sobre resíduos culturais. Para que ocorra a transformação do NH_4^+ em NH_3 , o pH do solo deve ser elevado, ou seja, é necessário que o meio tenha elevada concentração de OH^- (STAFANATO et al., 2013).

O amônio pode ser retido nos sítios de troca do solo, o que gera redução da sua perda por lixiviação. Por outro lado, o sulfato de amônio acidifica o solo em demasia, formando após a reação de nitrificação (formação de NO_3^- a partir de NH_4^+), dois mols de H^+ para cada mol de NH_4^+ adicionado ao solo. Qualquer fertilizante nitrogenado que contenha NH_4^+ na sua composição terá a mesma dinâmica do sulfato de amônio, diferindo apenas em relação à concentração de NH_4^+ , o que poderá intensificar ou não as reações (MOTA et al., 2015).

✓ **Nitrato**

O nitrato (NO_3^-) também é forma básica de diversos fertilizantes nitrogenados, dentre eles o mais utilizado é o nitrato de cálcio. Nesse grupo de fertilizantes, por serem produto final da transformação do nitrogênio, não ocorre a perda de nitrogênio por volatilização da amônia e nem acidificação do solo (ROSADO et al., 2014).

Por outro lado, as fontes com nitrato podem perder nitrogênio por emissões gasosas, porém por meio da desnitrificação, que ocorre em condições de falta de oxigênio por efeito de umidade do solo ou chuvas. Na desnitrificação, o nitrato é reduzido por meio da ação de bactérias desnitrificantes (*Pseudomonas denitrificans*) à N_2O ou N_2 , que são gases perdidos para a atmosfera (LORENSINI et al., 2012).

O processo de lixiviação corresponde às principais perdas de NO_3^- . A principal forma de retenção do NO_3^- nos solos é a ligação eletrostática, mas sempre com baixa energia e como a maioria dos solos brasileiros apresenta um balanço de cargas negativo, cria-se um potencial de lixiviação (JADOSKI et al., 2010).

1 FERTILIZAÇÃO NITROGENADA

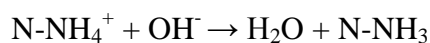
O desenvolvimento da agricultura foi baseado na utilização de fertilizantes para correção ou manutenção dos níveis de nutrientes. Essa dependência pelo fertilizante nitrogenado se torna mais crítica devido ao fato de o N ser um elemento empregado em grandes quantidades e muitas vezes em condições inadequadas, refletindo em perdas diversas do nutriente, e, conseqüentemente, potencializando riscos ambientais, em função da emissão de gases de efeito estufa (GEE). No Brasil, anualmente, somente o setor agrícola é responsável pelas emissões de 75 % de CO₂, 91 % de CH₄ e 94 % de N₂O (CERRI, 2010; BAYER et al., 2011). Dentre os fertilizantes nitrogenados mais comercializados, podemos destacar a ureia, sulfato de amônio e nitrato de amônio.

1.1 Ureia

Segundo Cantarella (2007), a ureia [CO(NH₂)₂] é o fertilizante sólido mais comercializado mundialmente, devido a uma série de vantagens, destacando-se o menor preço, a alta concentração de N e a alta solubilidade.

A ureia é produzida a partir da reação de NH₃ e CO₂ e esse processo não envolve reagentes ácidos nem a utilização de equipamentos especiais, justificando o seu menor custo de produção (CANTARELLA et al., 2007) e maior utilização, representando 60 % de todo o fertilizante nitrogenado (CANTARELLA et al., 2009).

O nitrogênio presente na ureia, em forma amídica, ao ser transformado em NH₄⁺ (Cascaldi, 2017), poderá ser absorvido pelas plantas, imobilizado por microrganismos ou ainda adsorvido por forças eletrostáticas aos sítios de troca do solo (KRAJEWSKA, 2017). Além disso, pode ocorrer a rápida transformação do NH₄⁺ em NH₃ (amônia), que ocorre pela reação (Equação 1):



Equação 1

O processo de volatilização de amônia depende de diversos fatores, como as condições referentes ao clima, às características ligadas ao solo e às práticas de manejo (DUARTE et al., 2007). O aumento do pH, que pode atingir até 9,2 ao redor do grânulo do fertilizante, também contribui para as emissões de NH₃ (KRAJEWSKA, 2017).

As perdas de nitrogênio por volatilização da amônia ao se aplicar ureia convencional tem sido relatadas na literatura, podendo atingir de 50 a 70 % da dose

aplicada (TASCA et al., 2011; NAZ e SULAIMAN, 2016), resultando em emissões de 32 a 54 Tg ano⁻¹ N (NOVAIS, 2007; BEUSEN et al., 2008).

As emissões gasosas acompanham o aumento da atividade da urease, motivada pelas condições climáticas, como temperatura e umidade do solo (SOUZA et al., 2017), sendo estes os dois principais fatores ambientais que regem os fluxos de NH₃ e CO₂ (ANDRES et al., 2012).

Apesar da utilização da ureia ser alternativa economicamente viável no processo de fertilização, traz como desvantagem a capacidade de perdas devido à volatilização de NH₃ e lixiviação de NO₃⁻, processo que se intensifica em regiões de clima quente, principalmente quando aplicada sobre a superfície do solo, fazendo com que o aproveitamento e a recuperação deste nutriente sejam baixos (CIVARDI et al., 2011).

1.2 Sulfato de amônio

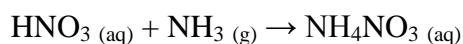
O sulfato de amônio [(NH₄)₂SO₄] é um fertilizante utilizado como fonte de nitrogênio e enxofre e apresenta-se como alternativa para redução das perdas por volatilização de NH₃, mesmo quando aplicado em superfície (LARA-CABEZAS et al., 1997) e quando o pH for inferior a 7 (VOLK, 1959).

A redução nas perdas por volatilização se deve à reação ácida dos fertilizantes no solo e dos ânions acompanhantes NO₃⁻ e SO₄⁻, que facilitam a incorporação do fertilizante (LARA-CABEZAS et al., 1997).

O sulfato de amônio possui vantagens como baixa higroscopicidade, boas propriedades físicas, estabilidade química, e oferta de N (21 %) e S (24 %) (BYRNES, 2000). Como desvantagens podem ser citadas a reação ácida no solo, os custos de aplicação, a estocagem e o transporte.

1.3 Nitrato de amônio

O nitrato de amônio (NH₄NO₃) possui nitrogênio nas duas formas absorvíveis pelas plantas, o amoniacal e nítrico. A produção industrial de nitrato de amônio se dá por meio de uma reação ácido-base e o processo de produção se dá entre o gás amônia anidro e ácido nítrico concentrado (Equação 2):



Equação 2

2 PERDAS ASSOCIADAS AOS FERTILIZANTES NITROGENADOS E EMISSÕES DE CO₂

Os fertilizantes nitrogenados aplicados ao solo sofrem inúmeras transformações químicas e biológicas que podem resultar em diversos processos de perdas, além de possuírem grande dependência das condições edafoclimáticas para absorção do nitrogênio pelas plantas. O nitrogênio é um nutriente muito dinâmico no sistema solo-planta-atmosfera e essas interações com o ambiente criam um potencial de perdas que englobam lixiviação, desnitrificação e volatilização de amônia (SCHULTZ et al., 2015).

2.1 Lixiviação e desnitrificação

A lixiviação é caracterizada pelo deslocamento de sais solúveis na solução do solo, por meio de movimento descendente da água ao longo do perfil do solo e representa em média 10 a 30% das perdas do nitrogênio adicionado ao solo. A forma mais lixiviada de N é o NO_3^- , posteriormente o amônio e em seguida o N orgânico, diminuindo a quantidade desses em camadas de efetividade do sistema radicular (OLIVEIRA et al., 2014). O nitrato se destaca como o mais lixiviado devido à repelência natural de cargas negativas que predominam nas camadas superficiais do solo, onde se encontra a maior presença da matéria orgânica.

Contudo, de acordo com o que Cantarella (2007) observou em diversos experimentos no Brasil, com medição de lixiviação de NO_3^- , as perdas por esse processo têm sido pequenas devido ao parcelamento da dose da adubação nitrogenada.

Já a desnitrificação é outro processo que dificulta o emprego de fontes nítricas e ocorre em condições de ausência de oxigênio (anaerobiose), ou seja, em solos inundados, que possuam acúmulo de água, com compactação ou má drenagem. As perdas por esse processo quantificam de 5 a 25% do N adicionado ao solo. Nesse processo, o NO_3^- funciona como receptor de elétrons na respiração de microrganismos do solo, podendo ser convertido a formas voláteis, principalmente como N_2 ou N_2O (óxido nítrico), que se perdem na atmosfera (CANTARELLA e MONTEZANO, 2010).

2.2 Emissões de CO₂

A emissão de CO₂ do solo para a atmosfera ocorre principalmente por três processos biológicos: a decomposição de resíduos orgânicos, respiração de organismos e sistema radicular das plantas. No solo, o CO₂ se movimenta por meio da difusão, de

uma região de maior concentração para outra de menor concentração, e, por fluxo de massa, o CO₂ move-se junto com o ar ao qual está misturado (CARVALHO et al., 2010).

A utilização de fertilizantes, principalmente os nitrogenados, contribui significativamente para as emissões de CO₂, pois a ureia possui alta concentração de N em sua composição (45 %) e também carbono (20 %) e, após sua reação de hidrólise no solo, sugere-se que as emissões de N₂O estão indiretamente ligadas às emissões de CO₂ (CERRI, 2017).

As emissões de CO₂ também estão relacionadas à temperatura e à umidade do solo. Observando essa relação, Neto (2011) encontrou correlação significativa entre as variáveis acima mencionadas, em que nos meses mais quentes e com maior pluviosidade as emissões de CO₂ aumentaram em até 14 vezes, indicando que a interação entre temperatura e umidade mais favoráveis ao desenvolvimento biológico potencializam as emissões de CO₂.

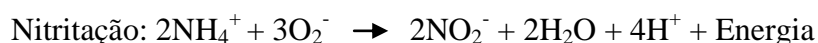
A hidrólise da ureia ocorre em ampla faixa de umidade do solo, sendo hidrolisada por volta de dois ou três dias, e a taxa de hidrólise é dependente de fatores como temperatura, umidade, concentração e forma de aplicação da ureia no solo (BYRNES, 2000). Evidências recentes sugerem que a disponibilidade de N pode influenciar a produção de CO₂ e, por sua vez, a disponibilidade de carbono pode influenciar as emissões de N₂O (PIAO et al., 2013).

2.3 Emissões de N₂O

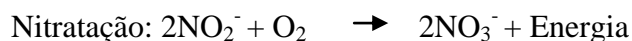
A nitrificação é um processo oxidativo estritamente aeróbico, realizado por bactérias quimioautotróficas, em que há transformação de amônio (NH₄⁺) a nitrato (NO₃⁻). Este processo é realizado em duas etapas (MOREIRA e SIQUEIRA, 2002):

Nitritação: Oxidação de NH₄⁺ a nitrito (NO₂⁻) pela ação das bactérias *Nitrosomonas* sp., *Nitrospira* sp. e *Nitrosococcus* sp. (Equação 3).

Nitratação: Oxidação do NO₂⁻ a NO₃⁻ por *Nitrobacter* sp., *Nitrospira* sp. e *Nitrococcus* sp. (Equação 4).



Equação 3



Equação 4

Já a desnitrificação é um processo de redução, no qual os íons NO_2^- e NO_3^- são reduzidos a nitrogênio gasoso (N_2) por bactérias desnitrificantes que utilizam NO_x^- como aceptor alternativo de elétrons. Esse processo é mediado por bactérias anaeróbicas facultativas, que representam até 5% da população de bactérias no solo (MOREIRA e SIQUEIRA, 2002).

O processo de desnitrificação é o principal gerador de N_2O , sendo este gás produzido por um desvio de rota (representado pela Figura 1 a seguir), na transformação de nitrato a gás nitrogênio, tendo como principais causas o potencial redox (Eh) do solo e a quantidade de poros preenchidos por água (DAVIDSON e SWANK, 1986). A redução de nitrato a gás nitrogênio (Figura 1) pode gerar amônia (por redução assimilatória ou dissimilatória) e também conduz à formação de óxido nítrico e óxido nitroso (VAN DE GRAAAF, 1997).

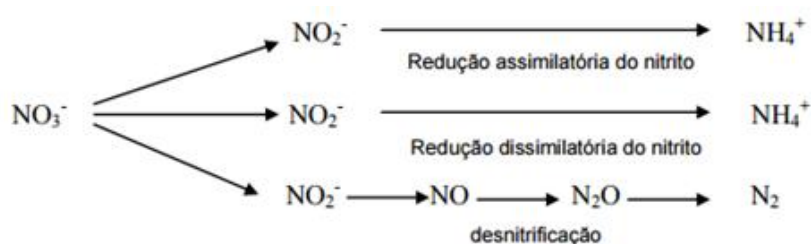


Figura 1 - Produtos da redução e desnitrificação do íon nitrato.

Fonte: Van de Graaf (1997)

Os processos de nitrificação e desnitrificação são potencializados no clima tropical, por serem processos essencialmente biológicos, e, portanto, dependentes de fatores como temperatura e umidade. Esses são determinantes na atividade dos microrganismos presentes no solo, influenciando os processos de nitrificação e desnitrificação não apenas na produção de N_2O , mas também na sua difusão para a atmosfera (SIGNOR e CERRI, 2013).

Em geral, quanto maior a umidade do solo, maior será a produção de N_2O , já que ambos os processos de nitrificação e desnitrificação são influenciados pela umidade (DAVIDSON e SWANK 1986). No entanto, em condições de saturação, a produção de N_2O diminui, já que nesse caso a atividade microbiana é inibida (BRENTROP et al., 2000; SIGNOR e CERRI, 2013).

As quantidades de N_2O perdidas pelos poros do solo estão diretamente relacionadas à umidade do solo. As emissões desses gases dependem do equilíbrio entre a produção, o consumo e o transporte difusivo (SIGNOR e CERRI, 2013). Em solos secos e bem arejados, a nitrificação é o processo dominante e a difusão de gás é maior, permitindo uma maior emissão da forma mais oxidada (NO), antes de ser consumida em outros processos. Em solos úmidos, a taxa de difusão e aeração do gás é menor, e maior quantidade de NO reage antes de ser liberada para a atmosfera. Sob condições de supersaturação, a maior parte do N_2O é reduzida a N_2 , antes de ser liberada para a atmosfera (DAVIDSON et al., 2000).

Maiores proporções de variação dos fluxos de óxido nitroso foram encontrados quando a temperatura do solo estava acima de 20 °C e que os fluxos de CO_2 estavam significativamente relacionados aos fluxos de N_2O , quando uma parcela contendo vegetais era adubada com N convencional (WU et al., 2017).

Em um experimento em Latossolo Vermelho distrófico caulínico de textura argilosa foi observado que as emissões de CO_2 e N_2O variaram devido à sazonalidade climática, sendo a emissão de óxido nitroso cerca de 7 vezes superior nos meses de outubro a março, em que a temperatura e pluviosidade são maiores (NETO et al., 2011). Ainda segundo os autores, a umidade do solo variou entre 3,2 e 33,0 % em todas as áreas e foi a variável que mais influenciou as emissões de CO_2 e N_2O no solo. A temperatura e umidade são variáveis que influenciam diretamente na atividade microbiana e que, por sua vez, atua significativamente no fluxo de N do solo.

Chen et al. (2017) verificaram que a interação entre o aquecimento (4,5 °C) e a adubação nitrogenada aumentaram em 27,2 % a emissão de N_2O . Com relação à umidade do solo, Escobar (2008) encontrou maiores valores de emissão de N_2O obtidos em concentrações de NO_3^- entre 4 e 8 mg ha⁻¹ N e com altos conteúdos de umidade do solo (> 29 %).

Os fertilizantes nitrogenados com tecnologia associada têm potencial para mitigar as emissões de N_2O em sistemas de cultivo por meio de inibidores de nitrificação e/ou urease (HALVORSON et al., 2014). Exemplos de produtos comercializados como fertilizantes de eficiência melhorada incluem: ureia revestida com polímero de liberação controlada, ESN; ureia estabilizada contendo urease e inibidores de nitrificação, SuperU; Ureia revestida com S, ureia de liberação lenta revestida; NH_3 anidro contendo nitrapirina, um inibidor de nitrificação, e ureia- NH_4NO_3 (UAN) + AgrotainPlus, uma solução de UAN estabilizada contendo urease e inibidores de nitrificação.

A aplicação dessas tecnologias pode potencialmente aumentar a eficiência de utilização de N de culturas, reduzir o potencial de lixiviação de N-NO_3^- e reduzir a perda gasosa de N para a atmosfera sob a forma de NH_3 e N_2O (NOELLSCH et al., 2009; VENTEREA et al., 2012; TRENKEL, 2010; HALVORSON et al., 2014).

Halvorson et al (2014) analisaram as reduções de emissão de N_2O utilizando fertilizantes com diferentes tecnologias, alcançando redução de 42% nas emissões de N_2O utilizando um mecanismo de liberação controlada por meio da ureia revestida com polímero e 14 % de redução comparando a uma solução de ureia- NH_4NO_3 (UAN).

Uma fonte de ureia estabilizada, SuperU, reduziu as emissões de N_2O em 46 % em comparação com a ureia e 21 % em comparação com a UAN. Utilizando UAN + AgrotainPlus, um produto comercial com inibidor de urease, reduziu as emissões de N_2O em 61 % em comparação com a ureia, que foi o maior valor de redução nas emissões nitrogenadas alcançando neste estudo.

Segundo Smith e Conen, (2004), cerca de 65 % das emissões mundiais de N_2O surgem de processos de nitrificação e desnitrificação em solos agrícolas ou vegetação nativa, sendo que alguns autores sugerem uma maior emissão de GEE em sistemas agrícolas. O caráter argiloso, predominante nos solos brasileiros, pode potencializar as emissões de N_2O devido à maior presença de microssítios anaeróbios que intensificam o processo de anaerobiose, favorecendo a desnitrificação (TAN et al., 2009).

2.4 Volatilização de amônia

O amônio (NH_4^+) oriundo da matéria orgânica e das fontes amídicas e amoniacais estão sujeitos a perda por volatilização de N-NH_3 . Tais perdas são as principais responsáveis pela baixa eficiência de uso da ureia. A ureia é o fertilizante nitrogenado sólido mais importante no mercado mundial, porém, quando aplicado em superfície, potencializa as perdas de N-NH_3 (MOTA, 2015).

As perdas de amônia (NH_3) por volatilização na agricultura ocorrem devido a diversos fatores, sendo os principais responsáveis a temperatura ambiente, umidade do solo no momento da adubação, atividade da enzima urease, pH do solo, capacidade de troca catiônica, cobertura do solo, volume de chuvas após adubação e matéria orgânica do solo (TASCA et al., 2011).

O pH altera o equilíbrio de NH_4^+ e NH_3 no solo, e seu aumento eleva o potencial de volatilização. Por isso, adubos contendo N amoniacal não devem ser aplicados em

superfície de solos que apresentem o pH em torno ou acima de 7, para evitar perdas por volatilização pela reação: $\text{N-NH}_4^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{N-NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$.

Já as condições climáticas, como temperatura e precipitação pluviométrica, são consideradas como as principais variáveis que atuam sobre as perdas de NH_3 , pois controlam a atividade microbiana e todos os processos relacionados, levando em consideração a intensidade e o momento em que ocorrem após a aplicação do fertilizante nitrogenado (TASCA et al., 2011).

O processo de volatilização envolve, inicialmente, a hidrólise da fonte nitrogenada por meio da urease. Como resultado da hidrólise, tem-se a formação de carbonato de amônio e, por ser uma enzima extracelular produzida por bactérias, actinomicetos e fungos do solo ou, ainda, originada de restos vegetais, fatores que influenciam a atividade dos microrganismos também influenciam a hidrólise da ureia, promovendo grande variação na taxa de hidrólise para diferentes solos (REYNOLDS et al., 1987) e, conseqüentemente, influenciando os valores de volatilização de NH_3 .

3 INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NAS PERDAS DE N-NH₃

O aumento de temperatura favorece a atividade da enzima urease, que catalisa a hidrólise da ureia e facilita a difusão ascendente de amônia, que ocorre juntamente com a evaporação da água do solo (OKUMURA e MARIANO, 2012), afetando a dinâmica do nitrogênio no sistema solo-atmosfera.

Lai e Tabatabai (1992) demonstraram que a atividade da enzima urease aumenta com a elevação de temperatura de 10 a 40 °C e que juntamente com a manutenção de água próximo à capacidade de campo (ANTIL et al., 1993) potencializam a hidrólise da ureia.

A fonte de nitrogênio, ao sofrer hidrólise enzimática (COSTA et al., 2003), aumenta a taxa de conversão de N e o aumento da concentração de N-NH_4^+ potencializa as perdas por volatilização de NH_3 , favorecida pela disponibilidade de OH^- no meio.

A variação de temperatura associada ao tipo de manejo, às estações do ano e à amplitude diária também influenciam as perdas por volatilização. Corroborando essas informações, Zavaschi (2010) verificou maiores valores de volatilização no plantio convencional em relação ao plantio direto, fato este explicado pela maior temperatura nas camadas superficiais devido à menor cobertura do solo, que juntamente com o

maior potencial de evaporação de água podem explicar os maiores valores de emissão de NH_3 .

De forma análoga, as maiores temperaturas registradas no verão estão associadas a maiores perdas de NH_3 após a aplicação de ureia convencional, conforme registrado por Raymond et al. (2016). Já Moal et al. (1995) avaliaram as diferenças de volatilização devido às variações diárias de temperatura e encontraram que no período de maior incidência solar, próximo ao meio dia, as perdas eram máximas, com até 83 % do total de volatilização. Ao entardecer, com temperaturas amenas, as perdas de N-NH_3 representam apenas 43 % do total volatilizado e esse valor é próximo a 0 % à meia noite.

Experimentos em laboratório corroboram esses resultados e Ernst e Massey (1960) observaram que as perdas por volatilização reduziram 21 % com o decréscimo da temperatura de 16 para 8 °C. Tasca et al. (2011) observaram que a ureia aplicada em superfície a uma temperatura de 18 °C apresentou redução de volatilização em 4,6 vezes se comparado com a temperatura de 35 °C, demonstrando que as maiores perdas de NH_3 ocorrem com o aumento de temperatura.

As condições de temperatura afetam diretamente as taxas de volatilização, mesmo para os fertilizantes com tecnologia associada ao grânulo de ureia, alterando as taxas de conversão de N e influenciando nos valores de volatilização.

Segundo Tasca et al. (2011), o aumento de temperatura de 18 a 35 °C pode resultar em incremento na volatilização de até 12 vezes, para a ureia + NBPT, pois quanto maior a temperatura, maior a volatilização, motivada pela degradação da molécula NBPT (N-(n-butyl) thiophosphoric triamide) (ENGEL et al., 2011). Oliveira et al. (2014) registraram perdas de 18,2 mg dm^{-3} de NH_3 no primeiro dia após a aplicação de ureia + NBPT submetida à 50 °C, representando 44 % das perdas em um único dia.

Os fertilizantes com revestimento polimérico também são afetados pelo aumento de temperatura, pois segundo Oliveira (2013), acima de 21 °C ocorre expansão das substâncias revestidas, acarretando em micro fissuras no recobrimento e expondo o fertilizante à umidade do solo, potencializando a hidrólise. Para temperaturas abaixo de 21 °C, a cinética de liberação de N é mais lenta, incorrendo em aumento da eficiência da adubação.

4 INFLUÊNCIA DA PRECIPITAÇÃO PLUVIOMÉTRICA E UMIDADE NA VOLATILIZAÇÃO DE NH₃

A umidade é fator importante a ser estudado, pois interfere na atividade da enzima urease, na hidrólise do fertilizante e na sua incorporação ao solo, sendo considerado um dos principais fatores que interfere na volatilização de NH₃ (LIU et al., 2007). O aumento de umidade do solo até 20 % é responsável pela maior atividade biológica e da enzima urease no solo (ROCHETTE et al., 2009).

Na presença de umidade ocorre a degradação e a dissolução do grânulo de ureia aplicado ao solo e, ao entrar em contato com a enzima urease naturalmente existente no solo e em resíduos vegetais, a ureia sofre hidrólise, gerando carbonato de amônio (NH₄)₂CO₃. O acúmulo de carbonato de amônio causa o aumento no pH do solo próximo ao grânulo no local de sua aplicação contribuindo para aumentar as perdas por volatilização de NH₃ (CIVARDI, 2009).

Ocorre que em solos com umidade baixa, em torno de 5 %, a atividade enzimática é reduzida e, portanto, a hidrólise do fertilizante é lenta e as perdas por volatilização de NH₃ são pouco expressivas (TASCA et al., 2011). Baixos índices de volatilização também são registrados para valores mais altos de umidade, em torno de 20 %, pois ao ocorrer a hidrólise do fertilizante, a difusão do NH₄⁺ é facilitada, ficando menos susceptível à volatilização, mesmo se for considerado o aumento da atividade biológica observada para este valor de umidade do solo. Maiores perdas ocorrem, contudo, em valores de umidade em torno de 10 %, pois a incorporação do NH₄⁺ é ineficiente, incorrendo em maiores emissões de N-NH₃ (TASCA et al., 2011).

Precipitações pluviométricas e/ou umidade do solo podem reduzir a volatilização de amônia, proporcionando o movimento do adubo para camadas mais profundas do solo. Chuvas de baixa intensidade podem não fornecer água suficiente para incorporar o fertilizante, contudo, promovem a hidrólise e dissolução do grânulo, sem que o nutriente possa movimentar no perfil do solo, intensificando assim as perdas de amônia (DAWAR et al., 2011).

Caso o solo esteja úmido durante a aplicação do fertilizante e não ocorram precipitações subsequentes, as perdas por volatilização também podem ser potencializadas. De acordo com Duarte et al. (2007), a ureia quando aplicada em solo saturado ou sobre lâmina de água sofre perdas maiores do que a ureia aplicada em solo seco, devido ao lento movimento de água no solo. Fato este constatado no experimento

de Rojas et al. (2012), onde as maiores taxas de volatilização no sistema plantio direto ocorreram nos primeiros cinco dias após a aplicação da ureia e foram altamente influenciadas pelo volume de chuvas nesse período.

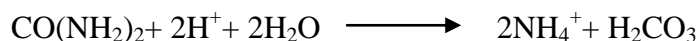
Por outro lado, tecnologias associadas ao grânulo de ureia podem apresentar redução nas perdas por volatilização e emissão de CO₂. Dentre essas tecnologias, destaca-se a ureia revestida com polímero, que possui mecanismos que controlam a passagem de água por meio do revestimento físico polimérico (CIVARDI et al., 2011) e mantêm sua eficiência mesmo em condições de veranico (baixa umidade do solo), em que a incorporação do NH₄⁺ ao solo é deficitária.

A eficiência desse fertilizante tem sido relatada na literatura e Lorensini et al. (2012) registraram perdas inferiores a 1 % (0,18 mg dm⁻³ da dose de 20 mg dm⁻³) 80 horas após a aplicação de fertilizante com revestimento polimérico ao solo. Fato este proporcionado pelo revestimento que é capaz de influenciar a disponibilização de N após a aplicação e a diminuição do contato da umidade do solo com a ureia no interior do grânulo revestido reduzindo a taxa de hidrólise e minimizando as emissões por volatilização (TRENKEL, 1997).

5 PERDAS DE NH₃ INFLUENCIADAS PELO POTENCIAL HIDROGENIÔNICO

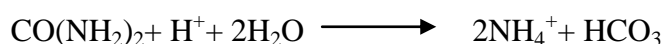
O pH altera o equilíbrio entre NH₄⁺ e NH₃ no solo, e seu aumento eleva a concentração de amônia e conseqüentemente seu potencial de volatilização. Esse processo pode ser simplificado pela seguinte reação (CANTARELLA, 2007) (Equação 5):

Em solos com pH inferior a 6,3:



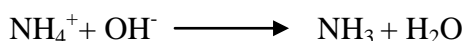
Equação 5

Em solos com pH acima de 6,3, os produtos da hidrólise são o amônio e o bicarbonato (Equação 6):



Equação 6

Essa reação implica na elevação do pH ao redor do grânulo devido ao consumo de prótons (H⁺) no qual parte do amônio é convertido em amônia (Equação 7):



Equação 7

Por isso, adubos contendo N amoniacal ou amídico não devem ser aplicados em superfície de solos que apresentem o pH em torno ou acima de 7, para evitar perdas por volatilização, uma vez que ele se transformará em NH_3 na presença de hidroxilas (BURTON e PROSSER, 2001).

De acordo com Zavaschi (2010), quando o pH atinge 9,2 as perdas de N da ureia aplicada em superfície podem ser da ordem de 50 a 70 %. Soares (2011) verificou que o pH ao redor do grânulo alcançou valores próximos de 8,8 a 9,0 após três dias da aplicação, quando o pH atingiu o valor 7,0, as perdas foram de 0,5 %, porém quando o pH chegou a 9,2, as perdas passaram de 50 %.

Tasca et al. (2011) também observaram maiores perdas de nitrogênio quando a ureia foi aplicada superficialmente em solos com valores de pH mais altos. Em solos com pH 6,8, houve perdas de N em torno de 30% do total aplicado, já nos solos com faixa de pH entre 5,3 a 6,3 as perdas de NH_3 por volatilização ficaram entre 20 a 24 %.

6 NOVAS TECNOLOGIAS ASSOCIADAS AO GRÂNULO DE UREIA

Os países em desenvolvimento estão consumindo grande parte da produção global de ureia, que apresenta uma eficiência esperada de uso de nitrogênio de 20 a 35 %. A liberação do excesso de nitrogênio no solo não é apenas prejudicial ao meio ambiente, mas também diminui a eficiência da ureia convencional (NAZ e SULAIMAN, 2016).

Nesse contexto, surge a busca por implementações tecnológicas que permitam o incremento na eficiência do processo de fertilização, como o uso de fertilizantes estabilizados e de liberação lenta ou controlada, que são consideradas estratégias promissoras para melhorar a utilização do nutriente (GIROTO et al., 2017). Esses produtos apresentam como princípio a diminuição da cinética de liberação de N (NEYMAN e DERR, 2002) ou a inativação temporária da enzima urease.

Os fertilizantes com tecnologia associada são considerados por Feliciano et al. (2013) como a sexta melhor prática para mitigação das emissões agrícolas, reduzindo as emissões de GEE. Os fertilizantes de liberação lenta e controlada têm por princípio básico o atraso na disponibilidade inicial do nutriente ou incrementam sua disponibilidade no tempo através de diferentes mecanismos. Por essa razão, Souza

(2012) não estabeleceu diferenças entre fertilizantes de liberação lenta e liberação controlada.

Os fertilizantes nitrogenados estabilizados visam o tratamento da ureia com aditivos que podem ter a finalidade de inibir a atividade da enzima urease ou inibir a nitrificação, sendo comercialmente o tiofosfato de N-n-butiltriamida (NBPT) o inibidor de urease mais disseminado (GUELFY, 2017). Como o NBPT reduz a conversão de ureia em amônio, pode-se dizer que esta molécula também influencia indiretamente a nitrificação devido à redução da concentração de íons NH_4^+ no solo para conversão de (NO_3^-) (SOUZA, 2017).

O NBPT é um inibidor da urease vegetal e microbiana, que ao se decompor a NBPTO na presença de oxigênio, ocupa o sítio ativo da urease por inibição competitiva (KRAJEWSKA, 2009) e com isso reduz a atividade da enzima no solo e retém o nitrogênio na forma amídica por mais tempo. Nesse contexto, é possível listar alguns benefícios relacionados à estabilização da ureia com o NBPT: o pico da volatilização tardia, redução de perdas por volatilização devido à excessiva hidrólise da ureia na superfície do solo; aumento da captação de nitrogênio e da produtividade das culturas (WATSON et al., 2008).

A principal vantagem no uso do NBPT é de fato o retardo no pico de volatilização do nitrogênio, acarretando em um maior período para incorporação do fertilizante pela água da chuva ou umidade do solo, resultando em maior qualidade e eficiência pelas culturas (WATSON et al., 2008). A disponibilidade hídrica favorece a redução de perdas por volatilização de NH_3 , e a ocorrência de chuva de três a sete após a aplicação da ureia com NBPT permite uma maior redução nas perdas, à medida que proporciona a incorporação do fertilizante no solo.

Em contrapartida, a ureia convencional, quando aplicada ao solo, inicia o processo de dissolução do grânulo incentivado pela própria umidade do ar, que é crítica quando atinge 74,3 % a 30 °C, ou seja, quando a umidade relativa do ar ultrapassa esse valor, a ureia absorve água do ar na atmosfera, solubilizando-se e potencializando as perdas de N (SOUZA et al., 2017).

A temperatura e a acidez do solo também são fatores determinantes para a eficiência do NBPT na redução da atividade da urease. A acidez do solo e a temperatura atuam no sentido oposto à umidade, sendo que quanto maior esses parâmetros, maior a volatilização, motivada pela degradação do NBPT (ENGEL et al., 2011).

Já as tecnologias que se baseiam no revestimento do grânulo de ureia a fim de se obter a liberação lenta ou controlada apresentam um incremento na eficiência do processo de liberação, melhorando a eficiência da ureia (NAZ e SULAIMAN, 2016). As substâncias utilizadas nos revestimentos são modificadas a fim de permitir uma liberação controlada de nutrientes no solo por meio do encapsulamento com polímeros, revestimento dos grânulos ou pelos super-grânulos e osmocotes (VALDERRAMA et al., 2009; OLIVEIRA, 2013). As substâncias poliméricas responsáveis pelo recobrimento dos fertilizantes são oriundas de substâncias e elementos como: poliamidas, enxofre, cobre, carvão oxidado, ácido húmico e boro (GUIMARÃES, 2011; FERREIRA, 2012; PAIVA et al., 2012).

Opções que adotam a liberação controlada de N se tornam mais eficientes em solos que apresentam condições de baixa umidade, sendo semelhante à ureia convencional em condições de maior umidade no solo (BULEGON et al., 2017). A utilização de revestimento nos grânulos de ureia é uma inovação em destaque no processo de fertilização, o que permite reduzir as perdas pela ação de uma barreira que age contra a exposição do fertilizante ao meio, essa medida atua na solubilidade do composto, controlando a difusão do nitrogênio (CIVARDI et al., 2011).

Segundo Wei et al. (2017), a umidade e o coeficiente de permeabilidade são fatores determinantes, ligados à capacidade de liberação de nutrientes dos fertilizantes revestidos com polímeros. Shavit et al. (2003) estudaram os mecanismos de umedecimento de fertilizantes de liberação controlada com bases de gel e concluíram que o processo de disponibilização de nutriente pelo mecanismo de liberação controlada poderia ser dividido em três etapas, sendo elas: penetração de água, dissolução do nutriente e liberação através de uma membrana.

O revestimento permite que a água penetre no grânulo do fertilizante, dissolvendo-o internamente e permitindo a liberação do nutriente por meio do rompimento desse revestimento ou da difusão, que é dependente das condições de temperatura e umidade. Dessa forma, o coeficiente de permeabilidade dos compostos utilizados no revestimento é um parâmetro importante para escolha do material aplicado (NAZ e SULAIMAN, 2016).

González et al. (2015) avaliaram o efeito de diferentes materiais poliméricos como agentes encapsulantes e constataram que a natureza dos materiais poliméricos utilizados interfere na liberação do N. Uma considerável variedade de compostos pode ser utilizada para o recobrimento do grânulo, como enxofre elementar, resinas plásticas,

termoplásticos, poliuretano, polietileno, dentre outros. Uma idealização nesse tipo de tecnologia consiste na utilização de materiais biodegradáveis no recobrimento da ureia (GUELF, 2017).

Além dos compostos sintéticos, diversas opções naturais como amido, alginas, glúten de trigo e látex vem sendo avaliados como opção de revestimento. (GUELF, 2017). Além da importância do material utilizado e da espessura do revestimento, os fertilizantes de liberação controlada são diretamente dependentes das alterações nas condições de temperatura, umidade do solo e precipitação pluviométrica no local de aplicação (GUELF, 2017).

O revestimento do grânulo de ureia é uma tecnologia verde que não apenas reduz a perda de N causada pela volatilização e lixiviação, mas também altera a cinética da liberação, que, por sua vez, fornece nutrientes às plantas em um ritmo mais compatível com suas necessidades metabólicas (AZEEM et al., 2014).

Os fertilizantes que adotam a tecnologia de revestimento polimérico são considerados como a tecnologia mais avançada dentre os fertilizantes nitrogenados (TRENKEL, 2010; TIMILSENA et al., 2014). O fertilizante de liberação controlada pode efetivamente aumentar a absorção de nitrogênio pelas plantas, economizar mão de obra e reduzir impactos ao meio ambiente.

Ke et al. (2017) demonstraram que os valores do fluxo de volatilização de amônia do solo variaram em padrões distintos para diferentes tratamentos de fertilizantes de liberação controlada. A perda cumulativa de amônia no tratamento com ureia durante a fertilização basal, na primeira semana, e adubação, na segunda semana, corresponde à maior parte da perda total de amônia, representando 87,2% em cada ano, o que reforça a necessidade de liberação do nutriente de forma gradual ao longo de um período maior, que pode ser de até dois meses.

Embora o custo da maioria dos fertilizantes revestidos seja consideravelmente maior do que os fertilizantes convencionais, o que acaba por interferir negativamente na disseminação dessa tecnologia na agricultura convencional (NAZ e SULAIMAN, 2016), a redução da dose de fertilização e/ou a economia em mão de obra podem tornar equivalentes esses valores e ainda reduzir o impacto ambiental da adubação nitrogenada.

Corroborando essas informações, Civardi et al. (2011) associaram as questões econômicas em seus estudos comparativos entre o uso da ureia incorporada ao solo e da ureia com revestimento polimérico e constataram que para a ureia comum possuir

rendimento econômico equivalente à ureia revestida com polímero precisa haver a incorporação do fertilizante ao solo.

Em suma, além de potencializar a eficiência agrônômica, os fertilizantes que usam de aparato tecnológico podem colaborar na redução de emissões de gases de efeito estufa, como óxido nitroso e dióxido de carbono (GAO et al., 2015) e reduzir a volatilização de NH_3 , promovendo aumento da eficiência da adubação.

REFERÊNCIAS

- ANDRES, R. J.; BODEN, T. A.; BRÉON, F. M.; CIAIS, P.; DAVIS, S.; ERICKSON, D.; GREGG, J. S.; JACOBSON, A.; MARLAND, G.; MILLER, J.; ODA, T.; OLIVIER, J. G. J.; RAUPACH, M. R.; RAYNER, P.; TREANTON, K. A synthesis of carbon dioxide emissions from fossil-fuel combustion. **Biogeosciences**, 9:1845-1871, 2012.
- ANTIL, R.S.; GUPTA, A. P.; NARWAL, R.P. Effect of substrate concentration, soils moistures and organic amendments on urease activity of soil containing variable ammoniacuknetls. **Arid Soil Research and Rehabilitation**, 7:381- 387, 1993.
- AZEEM, B.; KUSHAARI, K.; MAN, Z. B.; BASIT, A.; THANH, T. H. Review on materials & methods to produce controlled release coated urea fertilizer. **Journal Of Controlled Release**, 181:11-21, 2014.
- BAYER, C.; AMADO, T. J. C.; TORNQUIST, C. G.; CERRI, C. E. P.; DIECKOW, J.; ZANATTA, J. A.; NICOLOSO, R. da. S. Estabilização do carbono no solo e mitigação das emissões de gases de efeito estufa na Agricultura Conservacionista. **Tópicos em Ciência do Solo**, 7:55-118, 2011.
- BEUSEN, A. H. W.; BOUWMAN, A. F.; P. HEUBERGER, P. S. C.; VAN DRECHT, G.; VAN DER HOEK, K. W. Bottom-up uncertainty estimates of global ammonia emissions from global agricultural production systems. **Atmospheric Environment**, 42:6067-6077, 2008.
- BRENTRUP, F.; KÜSTERS, J.; LAMMEL, J.; KUHLMANN, H. Methods to estimate on-field nitrogen emissions from crop production as an input to LCA studies in the agricultural sector. **The International Journal of Life Cycle Assessment**, Berlin, 5: 349-357, 2000.
- BULEGON, L. G.; RAMPIM, L.; GUIMARÃES, V. F.; BATTISTUS, A. G.; KLEIN, D. K. Ureia e nitrogenado de liberação lenta em trigo inoculado com *Azospirillum*. **Revista Brasileira de Tecnologia Aplicada nas Ciências Agrárias**, 10:15-28, 2017.
- BURTON, S. A. Q.; PROSSER, J. I. Autotrophic ammonia oxidation at low pH through urea hydrolysis. **Applied and Environmental Microbiology**, 67:2952-2957, 2001.
- BYRNES B. H. Liquid fertilizers and nitrogen solutions. In: International Fertilizer Development Center. **Fertilizer manual**. Alabama: Kluwer Academic, p. 20-44, 2000.

- CANTARELLA, H.; BOLONHEZI, D.; GALLO, P. B.; MARTINS, A. L. M.; MARCELINO, R. Ammonia volatilization and yield of maize with urea treated with urease inhibitor. In: **16th Nitrogen Workshop. Turin (Italy)**, June, 28th - July, 1st. 2009. p. 129-130.
- CANTARELLA, H.; MONTEZANO, Z. F. Nitrogênio e enxofre. **Boas práticas para uso eficiente de fertilizantes: nutrientes. Piracicaba: IPNI**, 2:1-65, 2010.
- CANTARELLA, H. Nitrogênio. In: NOVAIS, R.F. et al. **Fertilidade do solo**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 375-470, 2007.
- CARVALHO, J. L. N.; AVANZI, J. C.; SILVA, M. L. N.; MELLO, C. R. D.; CERRI, C. E. P. Potencial de sequestro de carbono em diferentes biomas do Brasil. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 34:277-290, 2010.
- CASCALDI, A. M. da S. **Volatilização de Amônia Proveniente de Ureia Protegida em Brachiaria Irrigada**. 2017. 36 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Agronomia, Universidade Estadual Paulista, Jaboticabal, 2017.
- CERRI, C. C.; BERNOUX, M.; MAIA, S. M. F.; CERRI, C. E. P.; COSTA JUNIOR, C.; FEIGL, B. J.; FRAZÃO, L. A.; MELLO, F. F. de. C.; GALDOS, M. V.; MOREIRA, C. S.; CARVALHO, J. L. N. Greenhouse gas mitigation options in Brazil for land-use change, livestock and agriculture. **Scientia Agricola**, 67:102-116, 2010.
- CERRI, C. C.; RAUCCI, G. S.; MOREIRA, C. S.; FRAZÃO, L. A. **Como mitigar emissão de gases pela adubação na cafeicultura**. Disponível em: <http://www.esalq.usp.br/visaoagricola/sites/default/files/va12-fertilidade-e-nutricao04.pdf>. Acesso em 19/04/2017 às 14:53.
- CHEN, X.; WANG, G.; ZHANG, T.; MAO, T.; WEI, D.; HU, Z.; SONG, C. Effects of warming and nitrogen fertilization on GHG flux in the permafrost region of an alpine meadow. **Atmospheric environment**, 157:111-124, 2017.
- CIVARDI, E. A.; SILVEIRA NETO, A. N.; RAGAGNIN, V. A.; GODOY, E. R.; BROD, E. Ureia de liberação lenta aplicada superficialmente e ureia comum incorporada ao solo no rendimento do milho. **Pesquisa Agropecuária Tropical**, 41:52-59, 2011.
- CIVARDI, E. A. **Adubação nitrogenada em cobertura do milho em neossolo quartzarênico em Jataí-Goiás**. 2009.
- COSTA, M. C. G.; VITTI, G. C.; CANTARELLA, H. Volatilização de N-NH₃ de fontes nitrogenadas em cana-de-açúcar colhida sem despalha a fogo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 27:631- 637, 2003.
- DAVIDSON, E. A.; KELLER, M.; ERICKSON, H. E.; VERCHOT, L. V.; VELDKAMP, E. Testing a conceptual model of soil emissions of nitrous and nitric oxides: using two functions based on soil nitrogen availability and soil water content, the hole-in-the-pipe model characterizes a large fraction of the observed variation of nitric oxide and nitrous oxide emissions from soils. **AIBS Bulletin**, 50:667-680, 2000.
- DAVIDSON, E. A.; SWANK, W. T. Environmental parameters regulating gaseous nitrogen losses from two-forested ecosystems via nitrification and denitrification. **Applied and Environmental Microbiology**, 52:1287-1292, 1986.

- DAWAR, K.; ZAMAN, M.; ROWARTH, J. S.; BLENNEHASSETT, J.; TUMBULL, M. H. Urea hydrolysis and lateral and vertical movement in the soil: effects of urease inhibitor and soil moisture. **Biology and fertility of soils**, 47:139–146, 2011.
- DOMINGHETTI, A. W.; GUELF, D. R.; GUIMARÃES, R. J.; CAPUTO, A. L. C.; SPEHAR, C. R.; FAQUIN, V. Nitrogen loss by volatilization of nitrogen fertilizer applied to coffee orchard. **Ciência e Agrotecnologia**, 40:173-183, 2016.
- DU, C.; SHEN, Y.; ZHOU, J. **Method for preparing controlled release fertilizer with water-based coating on the basis of closed circulating fluidized bed, and device therefor**. US nº US9561988B2, 30 jul. 2015, 07 fev. 2017.
- 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**, 37:705-711, 2007.
- ENGEL, R.; JONES, C.; WALLANDER, R. Ammonia volatilization from urea and mitigation by NBPT following surface application to cold soils. **Nutrient Management and Soil and Plant Analysis**, 75:2348-2357, 2011.
- ERNST, J. W.; MASSEY, H. F. The effects of several factors on volatilization of ammonia formed from urea in the soil. **Soil Science Society America Proceedings**, 24:87-90, 1960.
- ESCOBAR, L. F. **Emissão de Gases de Efeito estufa em sistemas de manejo em solo do planalto médio do Rio Grande do Sul**. Santa Maria-RS. Tese (Mestrado em Ciência do Solo)-Universidade Federal de Santa Maria, 2008.
- FELICIANO, D.; HUNTER, C.; SLEE, B.; SMITH, P. Selecting land-based mitigation practices to reduce GHG emissions from the rural land use sector: A case study of North East Scotland. **Journal of Environmental Management**, 120:93-104, 2013.
- FERREIRA, D. A. **Eficiência agrônômica da ureia revestida com polímero na adubação do milho**. 2012. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2012.
- FRAZÃO, J. J.; DA SILVA, Á. R.; DA SILVA, V. L.; OLIVEIRA, V. A.; CORRÊA, R. S. Fertilizantes nitrogenados de eficiência aumentada e ureia na cultura do milho. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, 18:1262-1267, 2014.
- GAO, X.; ASGEDOM, H.; TENUTA, M.; FLATEN, D. N. Enhanced Efficiency Urea Sources and Placement Effects on Nitrous Oxide Emissions. **Agronomy Journal**, 107:265-272, 2015.
- GIROTO, A. S.; GUIMARÃES, G. G.; FOSCHINI, M.; RIBEIRO, C. Role of Slow-Release Nanocomposite Fertilizers on Nitrogen and Phosphate Availability in Soil. **Scientific Reports**, 7:1-11, 2017.
- GONZÁLEZ, M. E.; CEA, M.; MEDINA, J.; GONZÁLEZ, A.; DIEZ, M. C.; CARTES, P.; MONREAL, R.; NAVIA, R. Evaluation of biodegradable polymers as encapsulating agents for the development of a urea controlled-release fertilizer using biochar as support material. **Science Of The Total Environment**, 505:446-453, 2015.

- GUELF, D. Fertilizantes nitrogenados estabilizados, de liberação lenta ou controlada. **International Plant Nutrition Institute: Informações agrônomicas**. Piracicaba, p. 1-15, 2017.
- GUIMARÃES, G. G. F. **Substâncias húmicas como aditivos para o controle da volatilização de amônia proveniente da ureia**. 2011. 26 p. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) UFV, Viçosa, MG, 2011.
- HALVORSON, A. D.; SNYDER, C. S.; BLAYLOCK, A. D.; DEL GROSSO, S. J. Enhanced-Efficiency Nitrogen Fertilizers: Potential Role in Nitrous Oxide Emission Mitigation. **Agronomy Journal**, 106:715-722, 2014.
- JADOSKI, S. O.; SAITO, L. R.; PRADO, C.; LOPES, E. C.; SALES, L. L. S. R. Características da lixiviação de nitrato em áreas de agricultura intensiva. **Pesquisa Aplicada e Agrotecnologia**, 3, 2010.
- KE, J.; XING, X.; LI, G.; DING, Y.; DOU, F.; WANG, S.; LIU, Z.; DING, C.; CHEN, L. Effects of different controlled-release nitrogen fertilisers on ammonia volatilisation, nitrogen use efficiency and yield of blanket-seedling machine-transplanted rice. **Field Crops Research**, 205:147-156, 2017.
- KRAJEWSKA, B. Ureases I. Functional, catalytic and kinetic properties: A review. **Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic**, 59:9-21, 2009.
- KRAJEWSKA, B. Urease-aided calcium carbonate mineralization for engineering applications: A review. **Journal of Advanced Research**, 1-9, 2017.
- LAI, C. M.; TABATABAI, M. A. Kinetic parameters of immobilized urease. **Soil Biology and Biochemistry**, 24:225-228, 1992.
- LARA-CABEZAS, W. A. R.; KORNDORFER, G. H.; MOTTA, S. A. Volatilização de N-NH₃ na cultura de milho: II. Avaliação de fontes sólidas e fluidas em sistema de plantio direto e convencional. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 21:489-496, 1997.
- LIU, G.; LI, Y.; ALVA, A. K. High water regime can reduce ammonia volatilization from soils under potato production. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, 38:1203-1220, 2007.
- LORENSINI, F.; CERETTA, C. A.; GIROTTO, E.; CERINI, J. B.; LOURENZI, C. R.; CONTI, L.; TRINDADE, M. M.; MELO, G. W.; BRUNETTO, G. Lixiviação e volatilização de nitrogênio em um Argissolo cultivado com videira submetida à adubação nitrogenada. **Ciência Rural**, 42: 1173-1179, 2012.
- MOAL, J. F.; MARTINEZ, J., GUIZIOU, F., COSTE, C. M. Ammonia volatilization following surface-applied pig and cattle slurry in France. **Journal of Agricultural Science**, 25: 245-252, 1995.
- MOTA, M. R.; SANGOI, L.; SCHENATTO, D. E.; GIORDANI, W.; BONIATTI, C.M.; DALL'IGNA, L. Fontes estabilizadas de nitrogênio como alternativa para aumentar o rendimento de grãos e a eficiência de uso do nitrogênio pelo milho. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 39:512-522, 2015.
- MOSIER, A.; KROEZE, C.; NEVISON, C.; OENEMA, O.; SEITZINGER, S.; VAN CLEEMPUT, O. Closing the global N₂O budget: nitrous oxide emissions through the agricultural nitrogen cycle. **Nutrient cycling in Agroecosystems**, 52:225-248, 1998.

- NAZ, M. Y.; SULAIMAN, S. A. Slow release coating remedy for nitrogen loss from conventional urea: a review. **Journal Of Controlled Release**, 225:109-120, 2016.
- NETO, M. S.; DE CÁSSIA PICCOLO, M.; COSTA JUNIOR, C.; CLEMENTE CERRI, C.; BERNOUX, M. Emissão de gases do efeito estufa em diferentes usos da terra no bioma Cerrado. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 35, 2011.
- NEYMAN, G. B.; DERR, E. A. **Homogeneous granules of slow-release fertilizer and method of making the same**. United States Patent Office, 2002. (US Patent nº 6464746).
- NOELLSCH, A. J.; MOTAVALLI, P. P.; NELSON, K. A.; KITCHEN, N. R. Corn Response to Conventional and Slow-Release Nitrogen Fertilizers across a Claypan Landscape. **Agronomy Journal**, 101:607-614, 2009. American Society of Agronomy.
- NOVAIS, R. F. **Fertilidade do solo**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2007.
- OKUMURA, R. S.; MARIANO D. C. Aspectos Agronômicos da ureia tratada com inibidor de urease. **Revista Ambiência**, Guarapuava, 8:403-414, 2012.
- OLIVEIRA, F. F.; SALCEDO, I. H.; GALVÃO, S. R. S. Adubação orgânica e inorgânica de batatinha em solos arenosos: produtividade, nutrientes na planta e lixiviação. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, 15, 2011.
- OLIVEIRA, J. A. de.; STAFANATO, J. B.; GOULART, R. S.; ZONTA, E.; LIMA, E.; MAZUR, N.; PEREIRA, C. G.; SOUZA, H. N.; COSTA, F. G. M. Volatilização de amônia proveniente de ureia compactada com enxofre e bentonita, em ambiente controlado. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 38:1558-1564, 2014.
- OLIVEIRA, J. R. **Adubação nitrogenada com ureia de liberação controlada na semeadura do milho**. 2013. 65f. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas), Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2013.
- PAIVA, D. M. D.; CANTARUTTI, R. B.; GUIMARÃES, G. G. F.; SILVA, I. R. D. Urea coated with oxidized charcoal reduces ammonia volatilization. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 36:1221-1229, 2012.
- PIAO, S.; SITCH, S.; CIAIS, P.; FRIEDLINGSTEIN, P.; PEYLIN, P.; WANG, X., AHLSTROM, A.; ANAV, A.; CANADELL, J. G.; CONG, N.; HUNTINGFORD, C.; JUNG, M.; LEVIS, S.; LEVY, P. E.; LI, J.; LIN, X.; LOMAS, M. R.; LU, M.; LUO, Y.; MA, Y.; MYNENI, R. B.; POULTER, B.; SUN, Z.; WANG, T.; VIOVY, N.; ZAEHLE, S.; ZENG, N. Evaluation of terrestrial carbon cycle models for their response to climate variability and to CO₂ trends. **Global change biology**. 19:2117–2132, 2013.
- RAYMOND, J. E.; FOX, T. E.; STRAHM, B. D.; ZERPA, J. Ammonia volatilization following nitrogen fertilization with enhanced efficiency fertilizers and urea in loblolly pine (*Pinus taeda* L.) plantations of the southern United States. **Forest Ecology And Management**, [s.l.], 376:247-255, 2016.
- REYNOLDS, C.M.; WOLF, D.C.; ARMBRUSTER, J.A. Factors related to urea hydrolysis in soils. Soil Science Society **America Journal**, 49:104-108, 1987.

- ROCHETTE, P.; MacDONALD, J.D.; ANGERS, D.; CHANTINI, M.H.; GASSER, M., BERTRAND, N. Banding urea increased ammonia volatilization in a dry acidic soil. **Journal of Environmental Quality**, 38:1383-1390, 2009.
- ROJAS, C. A. L.; BAYER, C.; FONTOURA, S. M. V.; WEBER, M. A.; VIEIRO, F. Volatilização de amônia da ureia alterada por sistemas de preparo de solo e plantas de cobertura invernais no Centro-Sul do Paraná. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 36:261-270, 2012.
- ROSADO, T. L.; GONTIJO, I.; ALMEIDA, M. S.; ANDRADE, F. V. Fontes e doses de nitrogênio e alterações nos atributos químicos de um latossolo cultivado com capim-mombaça. **Revista Brasileira Ciência do Solo**, 38:840-849, 2014.
- SCHULTZ, N.; REIS, V. M.; URQUIAGA, S. Resposta da cana-de-açúcar à adubação nitrogenada: fontes nitrogenadas, formas de aplicação, épocas de aplicação e efeito varietal. Seropédica: **Embrapa Agrobiologia**, 13-17, 2015.
- SIGNOR, D; CERRI, C. E. P. Nitrous oxide emissions in agricultural soils: a review. **Pesquisa Agropecuária Tropical**, 43:322-338, 2013.
- SIQUEIRA, J. O.; MOREIRA, F.M de S. Transformações bioquímicas e ciclos dos elementos no solo. **Microbiologia e bioquímica do solo**. Lavras: Editora da Ufla, p. 305-329, 2002.
- SMITH, K. A.; CONEN, F. Impacts of land management on fluxes of trace greenhouse gases. **Soil Use and Management**, 20:255-263, 2004.
- SHAVIT, U.; REISS, M; SHAVIV, A. Wetting mechanisms of gel-based controlled-release fertilizers. **Journal of Controlled Release**, 88:71-83.2003.
- SOARES, J. R. **Efeito de inibidores de urease e de nitrificação na volatilização de NH₃ pela aplicação superficial de ureia no solo**. 2011. 79f. Dissertação (Mestrado) –InstitutoAgronômico Curso de Pós-Graduação em Agricultura Tropical e Subtropical. Campinas, 2011.
- SOUZA, C. H. E. **Fosfato monoamônio revestido com polímeros no plantio das culturas de milho irrigado e cana-de-açúcar**. Uberlândia, MG, Universidade Federal de Uberlândia, 2012. 81p. (Tese Doutorado em Agronomia).
- SOUZA, T. L. D.; GUELFY, D. R.; SILVA, A. L.; ANDRADE, A. B.; CHAGAS, W. F. T.; CANCELLIER, E. L. Ammonia and carbon dioxide emissions by stabilized conventional nitrogen fertilizers and controlled release in corn crop. **Ciência e Agrotecnologia**, 41:494-510, 2017.
- STAFANATO, J. B.; GOULART, R. S.; ZONTA, E.; LIMA, E.; MAZUR, N.; PEREIRA, C. G.; SOUZA, H. N. Volatilização de amônia oriunda de ureia pastilhada com micronutrientes em ambiente controlado. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 37:726-732, 2013.
- STEIN, L. Y.; KLOTZ, M. G. The nitrogen cycle. **Current Biology**, 26:94-98, 2016.
- TAN, I. Y.; VAN ES, H. M.; DUXBURY, J. M.; MELKONIAN, J. J.; SCHINDELBECK, R. R.; GEOHRING, L. D.; HIVELY, W. D.; MOEBIUS, B. N. Single-event nitrous oxide losses under maize production as affected by soil type, tillage, rotation, and fertilization. **Soil and Tillage Research**, Amsterdam, 102:19-26, 2009.

- TASCA, F. A.; ERNANI, P. R.; ROGERI, D. A.; GATIBONI, L. C.; CASSOL, P. C. Volatilização de amônia do solo após a aplicação de ureia convencional ou com inibidor de urease. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 35:493-502, 2011.
- TIMILSENA, Y. P.; ADHIKARI, R.; CASEY, P.; MUSTER, T.; GILL, H.; ADHIKARI, B. Enhanced efficiency fertilizers: a review of formulation and nutrient release patterns. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, 95:1131-1142, 2014.
- TRENKEL, M. E. Improving fertilizer use efficiency. Controlled-release and stabilized fertilizers in agriculture. **International Fertilizer Industry Association**, Paris, 1997.
- TRENKEL, M. E. **Slow-and controlled-release and stabilized fertilizers: an option for enhancing nutrient use efficiency in agriculture**. IFA, International fertilizer industry association, 2010.
- VALDERRAMA, M.; BUZETTI, S.; SABIN BENETT, C. G.; ANDREOTTI, M.; ARF, O.; SÁ, M. E. D. Fontes e doses de nitrogênio e fósforo em feijoeiro no sistema de plantio direto. **Pesquisa Agropecuária Tropical**, 39:191-196, 2009.
- VAN DE GRAAF, A. A.; DE BRUIJN, P.; ROBERTSON, L. A.; JETTEN, M. S.; KUENEN, J. G. Metabolic pathway of anaerobic ammonium oxidation on the basis of ¹⁵N studies in a fluidized bed reactor. **Microbiology**, 143:2415-2421, 1997.
- VENTEREA, R. T.; HALVORSON, A. D.; KITCHEN, N.; LIEBIG, M. A.; CAVIGELLI, M. A.; GROSSO, S. J. D.; MOTAVALLI, P. P.; NELSON, K. A.; SPOKAS, K. A.; SINGH, B. P.; STEWART, C. E.; RANAIVOSON, A.; STROCK, J.; COLLINS, H. Challenges and opportunities for mitigating nitrous oxide emissions from fertilized cropping systems. **Frontiers In Ecology And The Environment**, 10:562-570, 2012.
- VOLK, G.M. Volatile loss of ammonia following surface application of urea to turf on base soils. **Agronomy. Journal**, 51:746-749, 1959.
- ZAVASCHI, E. **Volatilização de amônia e produtividade do milho em função da aplicação de ureia revestida com polímeros**. 2010. 92f. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Piracicaba, 2010.
- WATSON, C. J.; AKHONZADA, N. A.; HAMILTON, J. T. G.; MATTHEWS, D.I. Rate and mode of application of the urease inhibitor N-(n-butyl) thiophosphorictriamide on ammonia volatilization from surface-applied urea. **Soil use and Management**, 24:246-253, 2008.
- WEI, Y.; LI, J.; LI, Y.; ZHAO, B.; ZHANG, L.; YANG, X.; CHANG, J. Research on permeability coefficient of a polyethylene controlled-release film coating for urea and relevant nutrient release pathways. **Polymer Testing**, 59:90-98, 2017.
- WU, L.; TANG, S.; HE, D.; WU, X.; SHAABAN, M.; WANG, M.; ZHAO, J.; KHAN, I.; ZHENG, X.; HU, R.; HORWATH, W. R. Conversion from rice to vegetable production increases N₂O emission via increased soil organic matter mineralization. **Science of the Total Environment**, 583:190-201, 2017.

CAPÍTULO 2

FERTILIZANTES NITROGENADOS E VOLATILIZAÇÃO DE NH₃, EMISSÃO DE CO₂ E ATIVIDADE DA UREASE

RESUMO

A utilização de fertilizantes em larga escala é um processo essencial para adubação de reposição, manutenção ou correção de níveis de nutrientes em ambientes tropicais. O nitrogênio (N) é, em geral, o elemento que as plantas necessitam em maior quantidade, e por essa razão, o fertilizante nitrogenado é o mais consumido, com ênfase para a ureia. A ureia [(NH₄)₂CO] pode apresentar elevados valores de perdas por amônia (NH₃), além de potencializar emissões de CO₂, principalmente em temperaturas elevadas. Com esse intuito, este trabalho teve como objetivo: (a) avaliar três condições de temperatura (25, 35 e 45 °C) nas perdas de N por volatilização de NH₃, emissões gasosas de CO₂ e na atividade de enzima urease no solo; (b) e avaliar o potencial de perdas de N em fertilizantes de ureia convencional e com tecnologia associada (ureia com NBPT, ureia revestida com polímero e enxofre). A aplicação de ureia convencional (UC) promoveu perdas por volatilização de NH₃ de 30,19 mg dm⁻³, seguido da ureia + NBPT (UNBPT) (27,35 mg dm⁻³) e ureia + polímero e enxofre (UPS) (5,21 mg dm⁻³) a partir da aplicação de 100 mg dm⁻³ no solo. Os fertilizantes com tecnologia associada foram mais eficientes que a UC, com ênfase ao a UPS. Em relação à temperatura, os maiores valores para a volatilização de NH₃ foram registrados a 45°C, sendo (38,97 mg dm⁻³) para UC, seguido de UNBPT (38,14 mg dm⁻³) e UPS (10,41 mg dm⁻³). As temperaturas de 35 e 25 °C também se diferiram para todos os fertilizantes. Ao se analisar o padrão de volatilização de NH₃ ao longo de 23 dias, pode-se concluir que o pico de volatilização de NH₃ para UC se dá até o 3° dia após a aplicação, a UNBPT possui pico até o 6° dia e UPS não apresenta pico de volatilização definido. Em relação ao tempo de meia vida das perdas por volatilização, o aumento da temperatura de 25 °C para 45 °C reduzem em até três vezes o tempo de meia vida do fertilizante no solo. Conclui-se que, em geral, as perdas por volatilização de NH₃ e emissões gasosas de CO₂ seguiram a seguinte ordem para as fontes aplicadas: UPS < UNBPT < UC e a ordem: 25 °C < 35 °C < 45 °C para as temperaturas.

ABSTRACT

The large-range use of fertilizers is an essential process for replacement fertilization, maintenance or correction of nutrient levels in tropical environments. The Nitrogen (N) is, in general, the element that plants need in greater quantity, and for this reason, nitrogen fertilizer is the most consumed, with an emphasis on urea. The urea $[(\text{NH}_4)_2\text{CO}]$ can present high losses of ammonia (NH_3), besides potentiating CO_2 emissions, especially in high temperatures. For this purpose, the objective of this work was to: (a) evaluate three temperature conditions (25, 35 and 45 °C) in N losses through NH_3 volatilization, CO_2 gas emissions and soil urease enzyme activity; (b) and evaluate the potential of N losses in conventional urea fertilizers and associated technology (NBPT urea, polymer and sulfur coated urea). The application of conventional urea promoted urea volatilization losses of 30.19 mg dm^{-3} , followed by urea + NBPT (27.35 mg dm^{-3}) and urea + polymer and sulfur (UPS) (5.21 mg dm^{-3}) from the application of 100 mg dm^{-3} in the soil. Fertilizers with associated technology were more efficient than UC, with emphasis on UPS. The highest values for NH_3 volatilization were recorded at 45 °C (38.97 mg dm^{-3}) for UC, followed by UNBPT (38.14 mg dm^{-3}) and UPS (10.41 mg dm^{-3}). Temperatures of 35 and 25 °C also differed for all fertilizers. When analyzing the volatilization pattern of NH_3 over the course of 23 days we can conclude that the peak of NH_3 volatilization for UC occurs until the 3rd day after the application, the UNBPT has a peak until the 6th day and UPS does not present a defined peak of volatilization. Regarding the half-life of volatilization losses, the increase in temperature from 25 °C to 45 °C reduces the half-life of the fertilizer in the soil by up to three times. It is concluded that, in general, volatilization losses of NH_3 and gaseous emissions of CO_2 followed the following order for the applied sources: UPS <UNBPT <UC and order: 25 °C < 35 °C < 45 °C for the temperatures.

1 INTRODUÇÃO

A utilização de fertilizantes em larga escala é um processo essencial para adubação de reposição, manutenção ou correção de níveis de nutrientes em ambientes tropicais. O fato do N ser requerido em grandes quantidades pelas culturas e por vezes aplicado em condições inadequadas reflete em perdas diversas, com destaque para a volatilização de amônia (NH_3). A ureia [$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$], fertilizante nitrogenado que ocupa uma parcela de 60 % do mercado brasileiro (Garcia et al., 2011), pode apresentar elevados valores de perdas de N- NH_3 . As emissões de NH_3 podem atingir de 50 a 70 % da dose aplicada (TASCA et al., 2011; NAZ e SULAIMAN, 2016), resultando em emissões globais de 54 Tg ano^{-1} de NH_3 (DE JODE, 1995).

Uma vez aplicada ao solo, a ureia catalisada pela enzima urease, passa por transformações que resultam na formação de carbonato de amônio [$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$], que se decompõe rapidamente, originando amônio, hidroxila e bicarbonato ($2\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- + \text{HCO}_3^-$) (ROCHETTE et al., 2009). Parte desse amônio pode se converter a NH_3 , gerando perdas de N no sistema e baixa eficiência na adubação. A baixa eficiência dos fertilizantes nitrogenados tem sido alvo de preocupação agrícola, quer seja pelas perdas de NH_3 , quer seja pelas emissões gasosas de CO_2 , advindas do ciclo do N no solo, que intensificam o efeito estufa.

Uma das alternativas para aumentar a eficiência do uso de N pelas culturas e reduzirem as emissões gasosas está relacionada ao uso de fertilizantes com tecnologia associada, como os fertilizantes estabilizados ou de liberação controlada (AZEEM et al., 2014; TIMILSENA et al., 2015). Com o intuito de diminuir as perdas de N do sistema, esses fertilizantes possuem mecanismos que podem assegurar maior permanência do N no solo de forma a possibilitar maior absorção pelas plantas.

Os fertilizantes estabilizados, como o N-(n-butil) tiofosfórico triamida (NBPT), atuam na enzima urease, responsável pela quebra da ureia, ocupando o sítio ativo da enzima e essa redução de sua atividade retarda as emissões gasosas (PEREIRA et al., 2009). Já os fertilizantes de liberação controlada, possuem tecnologias que regulam a liberação de nutriente com a demanda da planta (CAHILL et al. 2010). Porém, mesmo para os fertilizantes com tecnologia associada, sua eficiência depende das condições climáticas em que é aplicado, pois a ação do recobrimento do grânulo de ureia permite a liberação do fertilizante quando há aumento da umidade e da temperatura.

O aumento de temperatura eleva a atividade da urease e, assim, a taxa de

hidrólise da ureia, por essa razão, a variação de temperatura influencia na volatilização de NH_3 , mesmo para os fertilizantes estabilizados, como a ureia com NBPT, que ao inibir maior atividade enzimática, sua concentração diminuirá mais rapidamente e o retardo da hidrólise será menos prolongado. Os fertilizantes de liberação controlada também são afetados pelo aumento de temperatura, que ao expandir a malha do revestimento polimérico do grânulo de ureia, permite maior contato do fertilizante com o solo, elevando a taxa de hidrólise da ureia.

A temperatura afeta a dinâmica de nitrogênio e a taxa de transferência de amônia da solução do solo para a atmosfera e assim sendo, maiores valores de temperatura resultam em volatilizações até cinco vezes superiores de NH_3 , como observado por Ernst e Massey (1960), quando se elevou a temperatura de 7 a 32 °C. Por essa razão, as maiores perdas por volatilização de NH_3 ocorrem após a aplicação da ureia no verão (RAYMOND et al., 2016). O Brasil, por ser um país tropical, possui ampla variação climática, com temperaturas médias em torno de 23 °C podendo chegar a 44,7 °C, resultando em perdas por volatilização de NH_3 muito variáveis ao longo das regiões e estações do ano.

Alcançar maior eficiência no uso do N-ureia é um fator que se torna de extrema importância para se obter a produção agrícola com o menor impacto ambiental. Com esse intuito, pesquisas futuras tendem a apontar a eficácia desses fertilizantes sob diferentes condições de temperatura e estabelecer uma relação entre as emissões gasosas de NH_3 e CO_2 e atividade da enzima urease sob diferentes condições de cultivo (SIGNOR et al., 2013).

Partindo dessa problemática, este estudo teve por objetivos: (a) avaliar três condições de temperatura (25, 35 e 45 °C) nas perdas de N por volatilização de NH_3 , emissões gasosas de CO_2 e na atividade da enzima urease no solo e (b) e avaliar o potencial de perdas de N em fertilizantes de ureia convencional e com tecnologia associada (ureia com NBPT, ureia revestida com polímero e enxofre).

2 MATERIAL E MÉTODOS

Para condução do experimento, utilizaram-se amostras superficiais (0 - 20 cm) de um Latossolo Vermelho Amarelo textura média (LVA), coletado na região de Alegre – ES, com características físicas e químicas apresentadas na tabela 1. A área escolhida para a coleta do solo era composta majoritariamente por pastagem, que foi suprimida

para realizar a coleta do solo. O material coletado foi seco ao ar, destorroado e passado em peneira de 2,0 mm para obtenção de terra fina seca ao ar (TFSA).

Tabela 1 - Caracterização física e química de um Latossolo Vermelho-Amarelo textura média (LVA) coletado na profundidade de 0-20 cm em Alegre ES

Característica	LVA
Argila (%) ^{1/}	26,3
Silte (%) ^{1/}	6,8
Areia grossa (%) ^{1/}	54,2
Areia fina (%) ^{1/}	12,7
Densidade do solo (kg dm ⁻³) ^{2/}	1,25
COT (dag kg ⁻¹) ^{3/}	2,12
pH-H ₂ O ^{4/}	6,07
Al ³⁺ (cmol _c dm ⁻³) ^{5/}	0,00
H + Al (cmol _c dm ⁻³) ^{6/}	2,72
Ca ²⁺ (cmol _c dm ⁻³) ^{5/}	1,74
Mg ²⁺ (cmol _c dm ⁻³) ^{5/}	0,77
K ⁺ (mg dm ⁻³) ^{7/}	143,00
P (mg dm ⁻³) ^{7/}	1,10
CTC(t) (cmol _c dm ⁻³)	2,89
CTC(T) (cmol _c dm ⁻³)	5,62
V %	51,53

^{1/} Método da pipeta (Embrapa, 2017); ^{2/} Método da proveta; ^{3/} Yeomans & Bremner (1988); ^{4/} Relação solo-água 1:2,5; ^{5/} Extrator KCl 1 mol L⁻¹; ^{6/} Extrator Acetato de Cálcio 0,5 mol L⁻¹ - pH 7,0; ^{7/} Extrator Mehlich-1.

Adicionaram-se às amostras de solo diferentes fontes de N, em três temperaturas (25, 35 e 45 °C). As fontes de N utilizadas foram: ureia convencional – UC (45 % N); ureia revestida com polímero e enxofre – UPS (39 % N); ureia + NBPT– UNBPT (42 % N). A dose utilizada de N foi de 100 mg dm⁻³, aplicada superficialmente, considerando todo o volume de solo utilizado.

O fatorial utilizado foi 3 x 3 (3 temperaturas e 3 fontes nitrogenadas) e os tratamentos foram dispostos em parcelas subdivididas, sendo a parcela principal caracterizada pelas temperaturas do solo (25, 35 e 45 °C, ± 2 °C), enquanto que as três fontes de fertilizantes caracterizaram as subparcelas. O potencial mátrico utilizado foi de -50 kPa e foi determinado em extrator de placa porosa (REICHARDT, 1988).

O experimento foi composto por nove campânulas, representando três temperaturas e três repetições. A variação de temperatura foi alcançada utilizando lâmpadas de aquecimento e o potencial mátrico era aferido diariamente, em todas as

unidades experimentais. Por sua vez, cada unidade experimental foi composta de dois anéis de PVC e um recipiente plástico. A figura 1 a seguir apresenta o esquema do experimento.

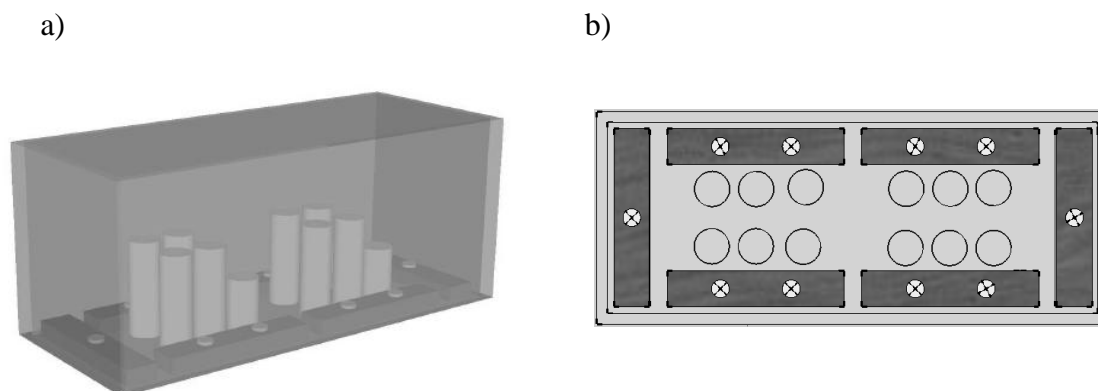





Figura 1: Esquema representativo em a) perspectiva e b) planta baixa.

Legenda:  lâmpada incandescente,  câmara de volatilização e  regra de madeira.

O delineamento experimental foi em blocos casualizados, com três repetições. Adicionalmente foram utilizados três tratamentos controles (25, 35 e 45 °C), sem a aplicação de N e os valores encontrados foram utilizados nos cálculos matemáticos para determinação das emissões gasosas provenientes da adubação nitrogenada.

Cada tratamento foi submetido à respectiva temperatura, em campânulas, por 6 horas diárias, compreendido entre as 09 h 30 min e 15 h 30 min, de forma constante, sendo adicionado a esse tempo 1,5 h (08 h 00 min às 09 h 30 min) para que a temperatura fosse atingida. Após o período de 6 horas, todos os tratamentos ficaram submetidos à temperatura de 25 °C, ± 2 °C.

Amostras de solo foram pesadas em sacos plásticos onde se adicionou solução de fosfato de potássio monobásico ($100 \text{ mg dm}^{-3} \text{ P}$) e água até atingir o potencial de -50 kPa. Em seguida, o solo foi adicionado às unidades experimentais e incubado por três dias para aclimação da biota (KOEENDER et al., 2012). Cada unidade experimental foi composta de duas câmaras de PVC fechadas ($0,5 \text{ dm}^3$) e um recipiente plástico com tampa ($0,05 \text{ dm}^3$). Decorrido o período de incubação foram aplicados os fertilizantes nitrogenados na dose de 100 mg dm^{-3} , em superfície.

A primeira câmara de PVC foi utilizada para a para a captura de NH_3 , a segunda câmara de PVC para mensuração de fluxo de CO_2 e atividade da enzima urease e o recipiente plástico com tampa para determinação do CO_2 acumulado.

2.1 Volatilização de amônia

Para a coleta de NH_3 utilizou-se uma câmara, composta por um anel de PVC (10 x 10 cm) e um coletor semiaberto livre estático (SALE) (MARSOLA et al., 2000, modificada por Araújo et al., 2010), confeccionado a partir de frasco plástico transparente, tipo PET, de 2 litros, sem a base, com diâmetro de 10 cm, abrangendo $0,008 \text{ m}^2$ de área. No interior do frasco PET foi fixada, verticalmente, uma lâmina de espuma de poliuretano com 3 mm de espessura, 2,5 cm de largura e 25 cm de comprimento com o auxílio de um fio rígido de 1,5 mm. Antes da instalação, foram adicionados 10 ml de solução de H_2SO_4 1 mol L^{-1} + glicerina (2 % v/v) em frasco de 50 ml. Posteriormente, a lâmina de espuma foi acondicionada dentro do frasco e comprimida de forma a reter a maior parte da solução. No momento da instalação, o frasco de 50 ml foi fixado de forma a ficar suspenso a aproximadamente 1,5 cm do substrato (ARAÚJO et al., 2010). A coleta de NH_3 foi realizada utilizando a primeiro anel de PVC de cada unidade experimental.

A amônia volatilizada foi captada na forma de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (MARSOLA et al., 2000). As volatilizações de NH_3 foram quantificadas aos 1, 3, 6, 9, 12, 15, 18 e 23 dias após a aplicação dos tratamentos. Após cada coleta, as espumas foram colocadas em tubos de destilação para determinação da amônia retida, de acordo com Silva et al. (2010).

2.2 Mensuração do fluxo de CO_2 e atividade de enzima urease

Para a mensuração de gás carbônico e a atividade de enzima urease também foi utilizado uma câmara, em que um coletor semiaberto livre estático (10 x 10 cm) foi acoplado ao segundo anel de (PVC) da unidade experimental, com intuito de reduzir a perda de calor e umidade.

Para a análise de fluxo de gás carbônico, foi utilizado o Analisador portátil modelo LI-8100. No momento das medições, a garrafa PET era removida, sendo realizada a mensuração do fluxo de carbono (C-CO_2), utilizando um analisador de gás na faixa do infravermelho (IRGA).

A concentração de CO_2 era registrada a cada 2,5 s durante 1,5 min em cada anel de PVC. As avaliações foram realizadas ao 1, 3, 6, 9, 12, 15, 18 e 23 dias após a aplicação dos tratamentos. Nos dias de análise, foram feitas medições do fluxo de CO_2

em dois momentos distintos, sendo o fluxo 1 realizado antes da variação de temperatura nos tratamentos e o fluxo 2, após a estabilização da temperatura de acordo com os tratamentos.

A determinação da atividade da enzima urease foi realizada utilizando o método descrito por Keeney (1982), que se baseia na quantificação da amônia liberada após incubação de amostra de solo com solução de ureia por duas horas a 37 °C. Para tal, colocou-se 5g de solo úmido em um frasco volumétrico (50 mL), adicionou-se 0,2 mL de tolueno e 9 mL de solução Tris buffer (0,05 mol L⁻¹, pH 9) e então, misturou-se o conteúdo e acrescentou 1 mL de solução de ureia (0,2 mol L⁻¹), e misturou-se novamente. Os frascos foram tampados e as amostras foram incubadas por 2 horas a 37 °C. Após o período de incubação, adicionou-se 35 mL de solução KCl-AgSO₄ (KCl 2,5 mol L⁻¹ + AgSO₄ 100 mg L⁻¹), agitou-se e esperou até que o conteúdo atingisse a temperatura ambiente. Adicionalmente, para as amostras controle, foi realizado o mesmo procedimento, mas a adição de 1 mL de ureia 0,2 mol L⁻¹ ocorreu após a adição de 35 mL de solução KCl-AgSO₄.

Para estimar a amônia liberada, destilou-se 20 mL da suspensão resultante e adicionou-se 0,2 g de MgO tratado em mufla a 600 °C. Para a destilação, utilizou-se 5 mL de solução indicadora de ácido bórico e o volume coletado foi titulado utilizando H₂SO₄, 0,005 mol L⁻¹. Para se determinar a massa de solo seco referente aos 5 g de solo utilizado inicialmente, foram coletadas separadamente amostras de 1g de solo úmido e levadas para estufa a 105 °C, por 24 horas, estabelecendo-se o fator de correção.

2.3 Quantificação de CO₂ acumulado

A quantificação do CO₂ acumulado baseou-se no método de captura descrito por (ANDERSON, 1982), que utiliza uma solução alcalina contida em um recipiente dentro da câmara para reagir com o CO₂, que difunde do solo, formando carbonato. A quantificação é feita por titulação com ácido (HCl 0,5 mol L⁻¹) da quantidade do hidróxido que não reagiu com o CO₂ (ANDERSON, 1982).

2.4 Análise estatística

Os resultados foram submetidos à análise de variância utilizando programa SISVAR sendo que os efeitos dentro dos fatores qualitativos (fontes e temperaturas) foram desdobrados em contrastes e a curva de volatilização de NH₃ (produção

acumulada de N-NH₃) com o tempo de incubação foi ajustada a equação logística $Y = a/1+e^{-(b+cx)}$.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A aplicação de UC promoveu perdas por volatilização de NH₃ de 30,19 mg dm⁻³, seguido do UNBPT (27,35 mg dm⁻³) e UPS (5,21 mg dm⁻³) a partir da aplicação de 100 mg dm⁻³ de N no solo (Tabela 2). A UC, quando aplicada sobre a superfície do solo e/ou condições de pH elevado, torna o N mais susceptível às perdas por volatilização de NH₃. Soares et al. (2012) encontraram resultados semelhantes a este estudo, com perdas de 42 mg dm⁻³ ao aplicar uma dose de 150 mg dm⁻³ N.

A incorporação da tecnologia aos fertilizantes nitrogenados diminuiu as perdas por volatilização de NH₃ (C1, Tabela 3), quer seja pela redução da atividade da enzima urease (ocasionando retardo da hidrólise da ureia, com possibilidade de incorporação do fertilizante), quer seja pela liberação controlada de N, que é proporcionada pelos mecanismos de proteção do fertilizante (revestimento químico com enxofre e revestimento físico com polímero). Cabe ressaltar que a maior eficiência dos fertilizantes com tecnologia associada se deve ao efeito da UPS, que contribuiu com uma grande redução nos valores de volatilização.

Tabela 2 - Valores médios das perdas por volatilização de N-NH₃ total acumulado, atividade de enzima urease, CO₂ acumulado, CO₂ fluxo 1 e 2 pelas aplicações de fontes nitrogenadas, sob diferentes temperaturas

Variáveis	Temp.	Fertilizantes		
		UC	UNBPT	UPS
NH ₃ (mg/dm ³)	25°C	21,59	17,15	2,43
	35°C	30,02	26,77	2,81
	45°C	38,97	38,14	10,41
	Média	30,19	27,35	5,21
Urease (µg/g/h)	25°C	62,04	49,98	37,19
	35°C	37,68	43,87	35,68
	45°C	36,55	29,82	31,48
	Média	45,42	41,22	34,78
CO ₂ acumulado (mg/g)	25°C	1,17	0,92	0,96
	35°C	1,89	1,81	1,38
	45°C	1,98	1,99	1,37
	Média	1,68	1,57	1,23
CO ₂ fluxo 1 (µmol/m ² /s)	25°C	3,77	3,33	2,37
	35°C	5,77	4,44	3,58
	45°C	7,52	5,86	3,50
	Média	5,68	4,54	3,15
CO ₂ fluxo 2 (µmol/m ² /s)	25°C	3,77	3,33	2,37
	35°C	6,64	6,17	5,20
	45°C	7,12	8,38	5,12
	Média	5,84	5,96	4,23

UC: Ureia convencional; UPS: Ureia revestida com polímero de enxofre; UNBPT: Ureia revestida com NBPT; NBPT: tiofosfato de N-n-butiltriamida.

Tabela 3 - Contrastes médios (Ci) das perdas de N-NH₃, emissão de CO₂ acumulado, CO₂ fluxo 1 e 2 e atividade de enzima urease pelas aplicações das fontes nitrogenada em 3 temperaturas distintas

Variáveis	C1	C2
NH ₃	13,91**	22,14**
Urease	24,81*	6,44 ^{ns}
CO ₂ acumulado	0,28**	0,34**
CO ₂ fluxo 1	1,84*	1,39 ^{ns}
CO ₂ fluxo 2	0,75*	1,73**

C1 = UC vs (UPS + UNBPT); C2 = UNBPT vs UPS; UC: Ureia convencional; UPS: Ureia revestida com polímero de enxofre; UNBPT: Ureia + NBPT; NBPT: tiofosfato de N-n-butiltriamida; * e **, Significativos a 5 e 1 %, respectivamente e ns, não significativo.

Entre os fertilizantes com tecnologia associada, a UPS apresentou menor taxa de volatilização, se diferindo da UNBPT (C2, Tabela 3), reduzindo os valores em 81 %. Lorensini et al. (2012) registraram perdas inferiores a 1 % (0,18 mg dm⁻³ da dose de 20 mg dm⁻³) 80 horas após a aplicação de fertilizante com revestimento polimérico ao solo. Fato este proporcionado pelo revestimento duplo no fertilizante UPS que é capaz de influenciar a disponibilização de N após a aplicação. A diminuição do contato da umidade do solo com a ureia no interior do grânulo revestido reduz a taxa de hidrólise da ureia, minimizando as emissões por volatilização (TRENKEL, 1997).

O NBPT é uma substância inibidora, que ao se decompor a NBPTO na presença de oxigênio, ocupa o sítio ativo da urease por inibição competitiva (Krajewska, 2009), evitando que a ureia se ligue à enzima e retardando a hidrólise do fertilizante. Esse retardo não implica, obrigatoriamente, em menores valores de volatilização. Dessa forma, Oliveira et al. (2014) encontraram perdas por NH₃ de 41,4 mg dm⁻³ da dose de 100 mg dm⁻³.

Contudo, a maior permanência do N ao solo proporciona que o nutriente esteja disponível para as plantas por um tempo maior em relação à UC e permite maior probabilidade de ocorrência de eventos de chuva que possam favorecer a incorporação da ureia ao solo. Uma maior eficiência da UNBPT pode ser alcançada com uma maior concentração da substância NBPT ao fertilizante de ureia (CANTARELLA et al., 2008).

As emissões gasosas médias de CO₂ acumulado no período de 23 dias foram na ordem de 1,68 mg g⁻¹ para a UC, seguido do UNBPT (1,57 mg g⁻¹) e UPS (1,23 mg g⁻¹) (Tabela 2). Os fertilizantes com tecnologia associada reduziram as emissões de CO₂ em

relação à UC (C1, Tabela 3), emitindo $1,40 \text{ mg g}^{-1}$ (redução de 16,67 %). A UPS foi mais eficiente na redução de emissões gasosas de CO_2 em relação ao UNBPT (C2, Tabela 3), obtendo valores 21,65 % inferiores.

As maiores médias registradas para a UC podem ser relacionadas à rápida hidrólise do fertilizante, que resulta em maior disponibilidade inicial de N, promovendo aumento da atividade microbiana. A maior atividade biológica acelera a taxa de mineralização da matéria orgânica do solo (MOS), emitindo CO_2 (REIS et al., 2016), que se somam às emissões provenientes do carbono presente no fertilizante.

Os menores valores de emissão de CO_2 acumulado registrados pela UPS estão relacionados aos mecanismos de controle da liberação do nutriente, que ao fornecer o nutriente de forma gradual, não eleva a concentração de N como os demais fertilizantes, e sendo menor a atividade biológica, reduzem-se as emissões de CO_2 . A UNBPT promove apenas o atraso na hidrólise do fertilizante, mas uma vez hidrolisado, ocorre fenômeno semelhante à UC, por essa razão, emitiu mais CO_2 que a UPS.

Souza (2015), ao avaliar as emissões de CO_2 após aplicação de fertilizantes nitrogenados ao solo durante 23 dias, encontrou valores de $1,51 \text{ mg g}^{-1}$, $1,63 \text{ mg g}^{-1}$ e $1,43 \text{ mg g}^{-1}$, respectivamente, para UC, UNBPT e UPS sendo esses resultados semelhantes a este estudo.

A UC registrou médias de fluxo de CO_2 1 de $5,68 \text{ } \mu\text{mol/m}^2/\text{s}$, seguido da UNBPT ($4,54 \text{ } \mu\text{mol/m}^2/\text{s}$) e UPS ($3,15 \text{ } \mu\text{mol/m}^2/\text{s}$) (Tabela 2). As médias de fluxo de CO_2 1 foram superiores para a UC em relação aos fertilizantes com tecnologia associada (C1, Tabela 3), mas não se diferenciou para UNBPT e UPS. Fato explicado pela maior eficiência dos fertilizantes com tecnologia associada, que ao retardarem a hidrólise do fertilizante ou liberar N de forma controlada, reduziram as emissões de CO_2 , que podem ser originadas na matéria orgânica do solo ou do fertilizante.

A UC registrou as maiores médias para atividade da enzima urease ($45,42 \text{ } \mu\text{mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$), seguido da UNBPT ($41,22 \text{ } \mu\text{mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$) e UPS ($34,78 \text{ } \mu\text{mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$). A atividade enzimática foi superior nos tratamentos com fertilizante UC (C1, Tabela 3) e não houve diferença entre os fertilizantes com tecnologia associada (C2, Tabela 3).

O fertilizante nitrogenado sofre hidrólise enzimática após sua aplicação ao solo, transformando o nitrogênio em forma amídica para amoniacal. A UC, por não possuir tecnologia que interfira na conversão de N, registrou maior valor de atividade da enzima urease. A menor atividade enzimática no solo registrada pelos fertilizantes com tecnologia associada ($38 \text{ } \mu\text{mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$) em relação à UC vem da inibição da atividade da

urease pela ação do NBPT, que ocupa o sítio ativo e inativa a enzima (Krajewska, 2009) ou dos mecanismos que controlam a difusão de água por meio da camada de polímero (UPS). Quanto menor a atividade enzimática ou a difusão de água através do polímero, menor a hidrólise do fertilizante.

Observa-se que as perdas por volatilização de NH_3 e emissões gasosas de CO_2 acumulado para as fontes aplicadas (Tabela 2) seguiram a seguinte ordem: UPS < UNBPT < UC.

A temperatura do solo também influencia as perdas por emissões gasosas. De forma geral, os valores de volatilização de NH_3 para a temperatura de 45 °C foram superiores às demais temperaturas (C3, Tabela 4). A elevação de temperatura de 25° a 35°C também resultou em aumento de volatilização (C4, tabela 4) para os fertilizantes UC e UNBPT.

As médias de volatilização de NH_3 , registradas para o fertilizante UC, foram superiores na temperatura de 45 °C (C3, Tabela 4) (38,97 mg dm^{-3}) em relação às demais (25,80 mg dm^{-3}). A temperatura de 35 °C obteve perdas superiores a 25 °C (C4, Tabela 4), volatilizando 30,02 mg dm^{-3} e 21,59 mg dm^{-3} , respectivamente.

A volatilização de NH_3 é potencializada pelo aumento de temperatura, que até certo ponto, acelera a atividade enzimática no solo e com a alteração da estrutura e a forma do sítio ativo da enzima urease, catalisa a hidrólise da ureia e libera N, tornando-o susceptível à volatilização. A elevação de temperatura de 25 °C a 45 °C elevou a volatilização de 21,59 mg dm^{-3} a 38,97 mg dm^{-3} de NH_3 .

Tabela 4 - Contrastes médios (Ci) da influência da temperatura nas perdas de N- NH_3 , emissão de CO_2 acumulado, CO_2 fluxo 1 e 2 e atividade de enzima urease pelas aplicações das 3 fontes nitrogenadas

Variáveis	UC		UNBPT		UPS	
	C3	C4	C3	C4	C3	C4
NH_3	13,17**	8,43*	16,18**	9,61*	7,79*	0,38 ^{ns}
Urease	-13,31 ^{ns}	-24,36**	-17,10*	-6,12 ^{ns}	-4,95 ^{ns}	-1,51 ^{ns}
CO_2 acu.	0,44**	0,72**	0,63**	0,90**	0,21**	0,42**
CO_2 fluxo 1	2,75 ^{ns}	2,00 ^{ns}	1,97 ^{ns}	1,11 ^{ns}	0,53 ^{ns}	1,21 ^{ns}
CO_2 fluxo 2	1,92*	2,87**	3,63**	2,83**	1,33 ^{ns}	2,83*

C3 = 45°C vs (35 + 25°C); C4 = 35°C vs 25°C; UC: Ureia convencional; UPS: Ureia revestida com polímero de enxofre; UNBPT: Ureia revestida com NBPT; NBPT: tiofosfato de N-n-butiltriamida; * e **, Significativos a 5 e 1 %, respectivamente e ns, não significativo.

A UNBPT também apresentou maiores valores de volatilização de NH_3 na temperatura de 45°C (C3, Tabela 4), com valores de $38,14 \text{ mg dm}^{-3}$. A temperatura de 35°C , por sua vez, foi superior a 25°C (C4, Tabela 4), em 56 %, com volatilização de $26,77 \text{ mg dm}^{-3}$ e $17,15 \text{ mg dm}^{-3}$, respectivamente.

Esses resultados são explicados, pois o NBPT é ceroso, pegajoso e sensível ao calor e à água (Sutton e Thornsberry, 2013; Whitehurst e Whitehurst, 2014), e essa sensibilidade afeta diretamente o consumo do revestimento. Somado a isso, o acréscimo de temperatura eleva a atividade da enzima urease e maiores concentrações de NBPT são requeridas para alcançar os mesmos índices de inibição que seriam alcançados a temperaturas menores (CARMONA et al., 1990; RAWLUK et al., 2001). Corroborando essas informações, Tasca et al. (2011) registraram incremento de 12 vezes na volatilização de NH_3 pelo aumento da temperatura ambiente de 18 para 35°C utilizando fertilizante UNBPT.

A UPS apresentou o mesmo padrão de volatilização, sendo superior para a temperatura de 45°C em relação ao grupo $35 + 25^\circ\text{C}$ (C3, Tabela 4), elevando de $2,62 \text{ mg dm}^{-3}$ a $10,41 \text{ mg dm}^{-3}$ os valores de volatilização (aumento de 297 %). As temperaturas de 25 e 35°C não se diferenciaram, indicando que a partir de 35°C ocorre perda de eficiência do polímero.

Temperaturas elevadas podem fragilizar a malha do polímero e promover a dilatação dessa camada, permitindo que a umidade contribua mais efetivamente para a hidrólise da ureia, acelerando a liberação de N. O aumento de $2,43$ para $10,41 \text{ mg dm}^{-3}$ de volatilização de NH_3 pela elevação de temperatura de 25 a 45°C sugere uma implicância prática muito grande. Solos em diversas regiões do país podem ultrapassar a temperatura de 40°C , mesmo em regiões mais frias do Brasil, como no estado do Rio Grande do Sul, que se verificou temperatura do solo até $43,7^\circ\text{C}$ (SILVA et al., 2006).

Outra implicância prática a ser explorada é a substituição do monocultivo por sistemas de policultivos e agroflorestais, que ao promover sombreamento, reduz a temperatura do solo e minimiza as perdas de água por evaporação, estabelecendo condições menos propícias à volatilização de NH_3 .

Para os três fertilizantes, o aumento de temperatura de 25 para 45°C resultou em maiores taxas de volatilização de NH_3 , pois a temperatura eleva a atividade enzimática no solo, a hidrólise do fertilizante e a taxa de conversão de N, tornando-o mais susceptível à volatilização. As médias de emissões gasosas de CO_2 acumulado para a

temperatura de 45 °C foram superiores para todos os fertilizantes (C3, Tabela 4) e a temperatura de 35 °C registrou maiores médias de volatilização em relação a 25 °C (C4, Tabela 4).

A emissão de CO₂ é uma via de perda de carbono do solo, que é influenciada pela fertilização nitrogenada (LIU et al., 2006), sendo a temperatura um dos principais fatores que influenciam as emissões de CO₂ (COSTA et al., 2008; ANDRES et al., 2012; SILVA-OLAYA et al., 2013).

O processo de emissão de CO₂ do solo está associado a diversos fatores como aumento da atividade microbiana, respiração das raízes, decomposição dos resíduos vegetais, oxidação da MOS (LAL, 2009) e liberação do carbono presente no fertilizante nitrogenado. O aumento de temperatura, ao favorecer a atividade biológica, gerou emissões de CO₂ provenientes da MOS e do fertilizante, por não haver fator planta.

A UC apresentou as maiores emissões de CO₂ acumulado na temperatura de 45 °C (C3, Tabela 4), sendo 1,98 mg g⁻¹, enquanto as demais temperaturas emitiram uma média de 1,53 mg g⁻¹ (redução de 22,72 %). A elevação de temperatura de 25 °C a 35 °C também resultou em maiores emissões gasosas (C4, Tabela 4), de 1,17 mg g⁻¹ e 1,89 mg g⁻¹, respectivamente.

Para a UNBPT, os valores seguem o mesmo padrão, sendo superior a emissão de CO₂ acumulado a 45 °C (C3, Tabela 4), emitindo 1,99 mg g⁻¹ frente aos 1,36 mg g⁻¹ registrados para as demais temperaturas. A 35 °C as emissões foram também superiores a 25 °C (C4, Tabela 4), emitindo 1,81 mg g⁻¹ e 0,92 mg g⁻¹, respectivamente.

As emissões para o fertilizante UPS foram superiores a 45 °C (C3, Tabela 4), registrando valores de 1,37 mg g⁻¹ enquanto as demais temperaturas registraram 1,17 mg g⁻¹. As temperaturas de 35 °C e 25 °C também se diferenciaram (C4, Tabela 4), sendo de 1,38 mg g⁻¹ e 0,96 mg g⁻¹, respectivamente.

A influência da temperatura nas emissões de CO₂ pode ser avaliada pelas medições de fluxo 1 e 2 (Tabela 2). Para todos os tratamentos, as medições de fluxo 1 não se diferenciaram quando a temperatura era constante (C3 e C4, Tabela 4). Entretanto, com a variação de temperatura relativa aos tratamentos, as emissões de CO₂ fluxo 2 diferiram-se (C3 e C4, Tabela 4).

De maneira geral, a atividade e enzima urease não se diferenciou em função da temperatura (C3 e C4, Tabela 4). Esse resultado pode ser explicado por meio da adubação nitrogenada realizada em dose única (100 mg/dm³ N) e a sua depleção ao longo do tempo. A enzima urease catalisa a hidrólise da ureia em CO₂ e NH₃,

umentando as emissões gasosas. O aumento da temperatura de 25 a 45°C potencializou as perdas por volatilização de NH_3 , podendo ter diminuído a concentração dos fertilizantes no solo e, conseqüentemente, reduzindo a atividade enzimática. Deve-se também considerar que os fertilizantes com tecnologia associada retardam a hidrólise da ureia ou promovem a liberação controlada de nutrientes, e uma vez adicionados no solo, não se pôde fazer uma relação direta entre a dose aplicada e a hidrólise da ureia.

Ao se analisar o padrão de volatilização de NH_3 ao longo de 23 dias (Figura 2), pode-se concluir que o pico de volatilização para o fertilizante UC se dá até o 3º dia após a aplicação, considerando as três temperaturas analisadas, e a partir de então, tende a estabilizar a liberação de N.

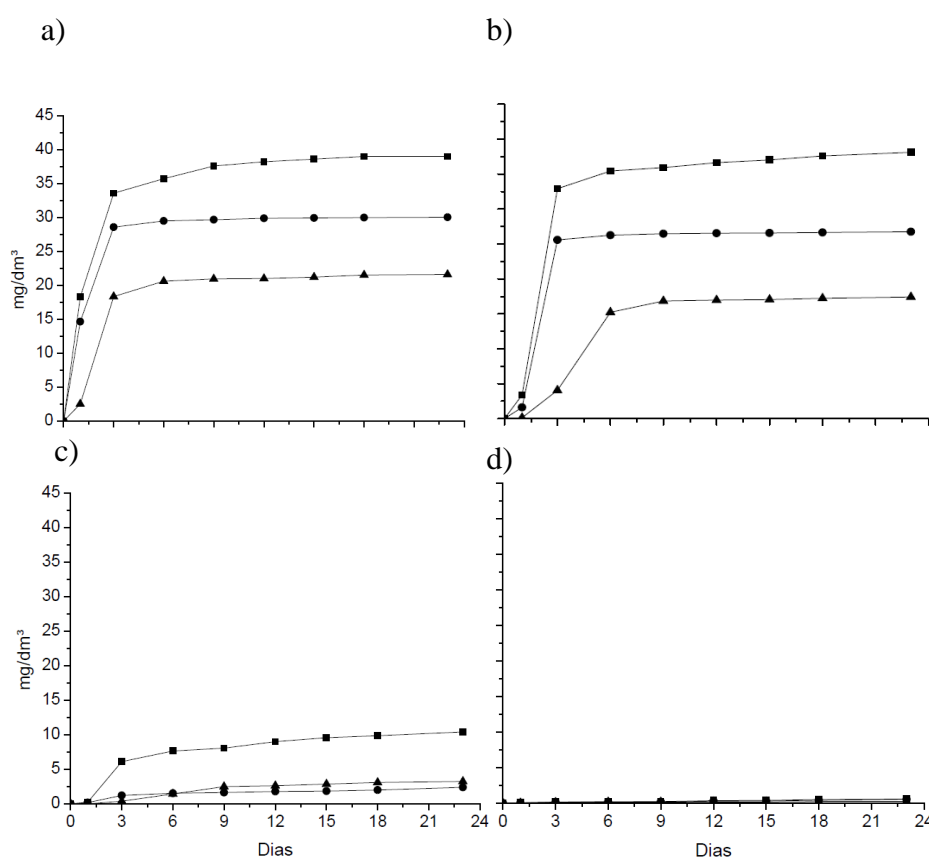


Figura 2 - Volatilização acumulada de NH_3 em diferentes fertilizantes nitrogenados. Legenda: a) UC (ureia convencional), b) UNBPT (ureia + NBPT), c) UPS (ureia + polímero + enxofre), d) Controle, aplicados sobre superfície de solo (100 mg/dm^3) em câmaras de volatilização, em três temperaturas distintas, sendo ■ 45°C, ● 35°C e ▲ 25°C.

Este resultado está de acordo com a literatura, que registrou pico de volatilização para a UC no primeiro ou segundo dia após a aplicação, sendo a liberação de N praticamente nula a partir do quinto dia (ROCHETTE et al., 2009; ZAMAN e BLENNERHASSETT, 2010 ; LI et al., 2018).

O mesmo comportamento é observado para a UNBPT, exceto a 25 °C, que apresenta pico de volatilização até o 6º dia. Resultados sugerem que a utilização de NBPT não pode controlar completamente as perdas de N-NH₃, pois este tipo de revestimento não suporta temperaturas entre 25 e 32°C (CARMONA et. al, 1990). Essa elevação de temperatura também aumenta a atividade da enzima urease, demandando maior consumo de NBPTO para alcançar os mesmos níveis de inibição enzimática e esse maior consumo reduz a concentração de NBPT e favorecendo a hidrólise antecipada do fertilizante.

O fertilizante UPS não apresenta pico de volatilização definido, pois se trata de um fertilizante de liberação controlada, resultando em um padrão parabólico de liberação de N (TRENKEL, 2010). Nota-se que, para as temperaturas de 25 e 35 °C, as taxas de volatilização são bem inferiores se comparado à temperatura de 45 °C. Temperaturas mais elevadas podem ter afetado a estrutura do polímero, e a dilatação da malha polimérica resulta em maior exposição do fertilizante à umidade do solo, que ao hidrolisar-se, libera NH₃ e CO₂.

Segundo Oliveira (2013), acima de 21 °C ocorre expansão das substâncias revestidas, acarretando em micro fissuras no recobrimento. Para temperaturas inferiores, tem-se a redução da liberação do nutriente e conseqüentemente aumento da eficiência da adubação. Esses resultados reforçam a necessidade de mais estudos a respeito das estruturas dos polímeros e o efeito que o aumento de temperatura pode representar em suas características.

De maneira geral, o atraso do pico de volatilização ou até mesmo a liberação do nutriente ao longo do ciclo da cultura podem representar reduções importantes na volatilização de NH₃.

O tempo de meia vida do fertilizante no solo fornece informações do decaimento da metade da disponibilidade do N no solo e está diretamente relacionado ao efeito da temperatura. Quanto maior o tempo de meia vida, uma maior concentração do fertilizante fica disponível por mais tempo, podendo ser absorvido pelas plantas. Para entender melhor essa relação, os valores de volatilização acumulada de N-NH₃ em função do tempo de coleta, foram ajustados segundo a equação logística $[Y = a/(1+e^{-(b+cx)})]$ (PASSOS et al., 2007; ANDRADE et al., 2013). O parâmetro “a” representa o máximo acúmulo de NH₃ volatilizado, “b” é o parâmetro de posição que desloca a curva horizontalmente e “c” relaciona-se com a taxa de crescimento da função e “-b/c” representa o tempo de meia vida ($t^{1/2}$).

Para todos os tratamentos, de maneira geral, o menor tempo de meia vida para volatilização de NH_3 foi obtido a 45 °C (Tabela 5), independentemente da fonte nitrogenada. Para a temperatura de 25 °C, em todos os fertilizantes analisados, o tempo de meia vida é de 2 a 3 vezes superior se comparando às temperaturas de 35 e 45 °C. Sugere-se, então, que o revestimento químico e/ou físico apresenta redução do tempo de meia vida pelo acréscimo de temperatura.

Contudo, o revestimento químico no fertilizante UNBPT praticamente dobrou o tempo de meia vida em relação à UC ao passo que o fertilizante UPS, em média, teve esse tempo triplicado. Isso ocorre, pois o aditivo NBPT adicionado à ureia no processo de produção promoveu atraso na conversão do N da forma amídica $[(\text{NH}_2)_2\text{CO}]$ para amônia (NH_3), proporcionando maior estabilidade no solo.

O fertilizante UPS, por não apresentar pico de volatilização definido, prolongou ainda mais o tempo de meia vida no solo. O efeito da temperatura potencializou as emissões gasosas de NH_3 e CO_2 acumulado em todas as fontes nitrogenadas e influenciou as emissões de fluxo 2 de CO_2 (submetido à variação de temperatura de cada tratamento) o que sugere mais estudos sobre a estrutura do polímero e a concentração de NBPT necessária para se alcançar maior eficiência.

Tabela 5 - Coeficientes da equação logística, determinação e tempo necessário para atingir a metade da produção máxima de N- NH_3 ($t_{1/2} = -b/c$) para as diferentes fontes nitrogenadas e temperaturas em um período de 23 dias

Fontes	Temp	a ¹	b ¹	c ¹	R ²	t _{1/2} (dias)
UC	25	21,14	-3,93	1,93	0,99	2,03
	35	29,8	-1,6	1,57	0,99	1,02
	45	38,11	-1,06	0,99	0,99	1,07
UNBPT	25	17,09	-4,54	1,11	0,99	4,09
	35	26,54	-5,75	3,01	0,99	1,91
	45	36,81	-4,49	2,21	0,99	2,03
UPS	25	2,28	-2,92	0,38	0,98	7,68
	35	2,29	-4,1	1,68	0,94	2,44
	45	9,1	-5,34	2,01	0,97	2,66

(1) equação logística $Y = a/(1+e^{-(b+cx)})$; UC: Ureia convencional UNBPT: Ureia + NBPT, UPS: Ureia revestida com polímero e enxofre; Temp: temperatura do solo; NBPT: tiofosfato de N-n-butiltriamida.

Cabe destacar que as condições de experimentação em laboratório divergem das condições ambientais naturais (LARA-CABEZAS e TRIVELIN, 1990) e o N- NH_3 coletado pode estar subestimado, recuperando de 50 a 80% do N volatilizado (LARA-

CABEZAS et al., 1999). Esse fato chama ainda mais a atenção sobre a necessidade de melhorias na eficiência da adubação nitrogenada, pois as emissões gasosas em condições reais podem ser superiores, reduzindo a eficiência da adubação nitrogenada e contribuindo para o aumento do aquecimento global.

4 CONCLUSÕES

A volatilização de N-NH₃ foi menor na UPS, seguido da UNBPT e UC, para as três temperaturas avaliadas (25, 35 e 45 °C).

O aumento da temperatura de 25 para 45°C aumentam as perdas de N na forma de NH₃ e potencializam as emissões de CO₂ acumulado e fluxo 2 de CO₂ para UC e UNBPT.

A volatilização de NH₃ pela UPS não foi afetada pelo aumento de temperatura até 35 °C e mesmo para temperaturas superiores a magnitude dos valores é inferior aos demais fertilizantes.

O fertilizante UC possui o menor tempo de meia vida das perdas de NH₃, de 1,37 dia, enquanto os fertilizantes UNBPT e UPS possuem em média o dobro e três vezes mais esse tempo, respectivamente, em relação à UC. O aumento de temperatura de 25 a 45 °C reduziu o tempo de meia vida em duas vezes para a UC e UNBPT, enquanto para a UPS essa redução foi de 3 vezes.

A atividade da enzima urease foi mais elevada com a aplicação da ureia convencional em relação aos fertilizantes com tecnologia associada e não se pôde estabelecer relação entre a temperatura e atividade enzimática.

REFERÊNCIAS

- ANDERSON, J. P. E. Soil respiration. In: PAGE, A. L.; MILLER, R. H.; KEENEY, D. R. Methods of soil analysis. Part 2. **American Society of Agronomy**, Madison, Wisconsin, 2.ed, p. 837-871, 1982. (Agron Monogr 9).
- ANDRADE, F. V.; MENDONÇA, E. S.; SILVA, I. R. Organic acids adsorption and mineralization in oxisols with different textures. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 37:976-985, 2013.
- ANDRES, R. J.; BODEN, T. A.; BREON, F.M.; CIAIS, P.; DAVIS, S.; ERICKSON, D.; GREGG, J. S.; JACOBSON, A.; MARLAND, G.; MILLER, J.; ODA, T.; OLIVIER J. G. J.; RAUPACH, M. R.; RAYNER, P.; TREANTON. K. A synthesis of carbon dioxide emissions from fossil-fuel combustion. **Biogeosciences**, 9:1845-1871, 2012.
- ARAÚJO, E.S.; MARSOLA, T.; MIYAZAWA, M.; SOARES, L.H.B.; URQUIAGA, S.; BODDEY, R.M.; ALVES, B.J.R. Calibração de câmara semiaberta estática

- para quantificação de amônia volatilizada do solo. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, 44:769-776, 2010.
- AZEEM, B.; KUSHAARI, K.; MAN, Z. B.; BASIT, A.; THANH, T. H. Review on materials & methods to produce controlled release coated urea fertilizer. **Journal of Controlled Release**, Salt Lake City, 181:11-21, 2014.
- CAHILL, S. et al. Evaluation of alternative nitrogen fertilizers for corn and winter wheat production. **Agronomy Journal**, Madison, 102: 1226-1236, 2010.
- CANTARELLA, H. Nitrogênio. In: NOVAIS, R. F.; ALVAREZ V. V. H.; BARROS, N. F.; FONTES, R. L. F.; CANTARUTTI, R. B.; NEVES, J. C. L. Fertilidade do Solo. Viçosa: **Sociedade Brasileira de Ciência do Solo**, 2007. 1017p.
- CANTARELLA, H.; TRIVELIN, P. C. O.; CONTIN, T. L. M.; DIAS, F. L. F.; ROSSETTO, R.; MARCELINO, R.; COIMBRA, R. B.; QUAGGIO, J. A. Ammonia volatilisation from urease inhibitor-treated urea applied to sugarcane trash blankets. **Scientia Agricola**, [s.l.], 65:397-401, 2008.
- CARMONA, G.; CHRISTIANSON, C. B.; BYRNES, B. H. Temperature and low concentration effects of the urease inhibitor N-(n-butyl) thiophosphoric triamide (nBTPT) on ammonia volatilization from urea. **Soil Biology and Biochemistry**, 22:933-937, 1990.
- COSTA, F. S.; BAYER, C.; ZANATTA, J. A.; MIELNICZUK, J. Estoque de carbono orgânico no solo e emissões de dióxido de carbono influenciadas por sistemas de manejo no sul do Brasil. **Revista Brasileira de Ciência Solo**, Viçosa, MG, 32:323-332, 2008.
- DE JODE, A. Assessing national livestock populations for the production of methane emission inventories. **Environmental Monitoring and Assessment**, 38:217-229, 1995.
- ERNST, J. W.; MASSEY, H. F. The effects of several factors on volatilization of ammonia formed from urea in the soil. **Soil Science Society America Proceedings**, 24:87-90, 1960.
- GARCIA, A. L. A.; PADILHA, L.; GARCIA, A. W. R.; MENDES, A. N. G. M.; CARVALHO, C. H. S. Efeito da ureia com inibidor de urease no crescimento de mudas de cafeeiro (*Coffea arabica* L.). **Coffee Science**, 6:1-7, 2011.
- KEENEY, D. R. Nitrogen - availability indices. In: In: PAGE, A. L.; MILLER, R. H.; KEENEY, D. R. Methods of soil analysis. Part 2. **American Society of Agronomy**, Madison, Wisconsin, 711- 733, 1982. (Agron Monogr 9).
- KOEFENDER, E. **Enriquecimento da cana-de-açúcar com fontes de nitrogênio em agroecossistemas do norte e noroeste do Paraná**. 2012. 76 f. Tese (Mestrado) - Universidade de Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 2012.
- KRAJEWSKA, B. Ureases I. Functional, catalytic and kinetic properties: A review. **Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic**, 59:9-21, 2009.
- LAL, R. Challenges and opportunities in soil organic matter research. **European Journal of Soil Science**, Malden, 60:158-169, 2009.
- LARA-CABEZAS, W. A. R.; TRIVELIN, P. C. O.; BENDASSOLLI, J. A.; SANTANA, D. G.; GASCHO, G. J. Calibration of a semi-open static collector

- for determination of ammonia volatilization from nitrogen fertilizers. **Communication in Soil Science and Plant Analysis**, 30:389-406, 1999.
- LARA-CABEZAS, W. A. R.; TRIVELIN, P. C. O. Eficiência de um coletor semiaberto estático na quantificação de N-NH₃ volatilizado da ureia aplicada ao solo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 14:345-352, 1990.
- LARA-CABEZAS, W. A. R.; KORNDORFER, G. H.; MOTTA, S. A. Volatilização de N-NH₃ na cultura de milho: II. Avaliação de fontes sólidas e fluidas em sistema de plantio direto e convencional. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, 21:489-496, 1997.
- LI, M.; WANG, Y.; ADELI, A.; YAN, H. Effects of application methods and urea rates on ammonia volatilization, yields and fine root biomass of alfalfa. **Field Crops Research**, [s.l.], 218:115-125, 2018.
- LIU, H.; CRAWFORD, J. H.; PIERCE, R. B.; NORRIS, P.; PLATNICK, S. E.; CHEN, G.; LOGAN, J. A.; YANTOSCA, R. M.; EVANS, M. J.; KITTAKA, C.; FENG, Y.; TIE, X. Radiative effect of clouds on tropospheric chemistry in a global three-dimensional chemical transport model. **Journal of Geophysical Research**, 111:18, 2006.
- LORENSINI, F.; CERETTA, C. A.; GIROTTO, E.; CERINI, J. B.; LOURENZI, C. R.; CONTI, L. de; TRINDADE, M. M.; MELO, G. W. B.; BRUNETTO, G. Lixiviação e volatilização de nitrogênio em um Argissolo cultivado com videira submetida à adubação nitrogenada. **Ciência Rural**, Santa Maria, 42:1173-1179, 2012.
- MARSOLA, T.; TAKAHASHI, H. W.; MIYAZAWA, M. Calibração de um sistema coletor de amônia volatilizada do solo e aplicada em campo. In: **IV Mostra acadêmica de trabalhos de agronomia, Londrina: Editora UEL**, 4:123, 2000.
- OLIVEIRA, J. A. de; STAFANATO, J. B.; GOULART, R. S.; ZONTA, E.; LIMA, E.; MAZUR, N.; PEREIRA, C. G.; SOUZA, H. N.; COSTA, F. G. M. Volatilização de amônia proveniente de ureia compactada com enxofre e bentonita, em ambiente controlado. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 38:1558-1564, 2014.
- OLIVEIRA, J. R. **Adubação nitrogenada com ureia de liberação controlada na semeadura do milho**. 2013. 65f. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas), Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2013.
- PASSOS, R. R.; RUIZ, H. A.; MENDONÇA, E. S.; CANTARUTTI, R. B.; SOUZA, A. P. Substâncias húmicas, atividade microbiana e carbono orgânico lábil em agregados de um Latossolo Vermelho distrófico sob duas coberturas vegetais. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 31:1119-1129, 2007.
- PEREIRA, H. S.; LEÃO, A. F.; VERGINASSI, A.; CARNEIRO, M. A. C. Ammonia volatilization of urea in the out-of-season corn. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, MG, 33:1685-1694, 2009.
- RAYMOND, J. E.; FOX, T. E.; STRAHM, B. D.; ZERPA, J. Ammonia volatilization following nitrogen fertilization with enhanced efficiency fertilizers and urea in loblolly pine (*Pinus taeda* L.) plantations of the southern United States. **Forest Ecology And Management**, [s.l.], 376:247-255, 2016.

- RAWLUK, C.D.L.; GRANT, C.A.; RACZ, G.J. Ammonia volatilization from soils fertilized with urea and varying rates of urease inhibitor NBPT. **Canadian Journal of Soil Science**, 81:239-246, 2001.
- REICHARDT, K. Capacidade de campo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 12:211-216, 1988.
- REIS, M. M.; SANTOS, L. D. T.; PEGORARO, R. F.; COLEN, F.; ROCHA, L. M.; FERREIRA, G. A. P. Nutrition of *Tithonia diversifolia* and attributes of the soil fertilized with biofertilizer in irrigated system. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, [s.l.], 20:1008-1013, 2016.
- ROCHETTE, P.; MACDONALD, J. D.; ANGERS, D.; CHANTINI, M. H.; GASSER, M.; BERTRAND, N. Banding urea increased ammonia volatilization in a dry acidic soil. **Journal of Environmental Quality**, 38:1383-1390, 2009.
- ROCHETTE, P.; ANGERS, D. A.; CHANTIGNY, M. H.; MACDONALD, J. D.; GASSER, M.; BERTRAND, N. Reducing ammonia volatilization in a no-till soil by incorporating urea and pig slurry in shallow bands. **Nutrient Cycling in Agroecosystems**, 84:71-80, 2009.
- SIGNOR, D.; CERRI, C. E. P. Nitrous oxide emissions in agricultural soils: a review. **Pesquisa Agropecuária Tropical**, Goiânia, 43:322-338, 2013.
- SILVA D. F.; ANDRADE, C. L. T.; SIMEONE, M. L. F.; AMARAL, T. A.; CASTRO, L. A.; MOURA, B. F. Análise de nitrato e amônio em solo e água. Sete Lagoas: **Embrapa Milho e Sorgo**, p. 55, 2010.
- SILVA, V. R. da; REICHERT, J. M.; REINERT, D. J. Variação na temperatura do solo em três sistemas de manejo na cultura do feijão. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, [s.l.], 30:391-399, 2006.
- SILVA-OLAYA, A. M.; CERRI, C. E. P.; LA SCALA JR., N.; DIAS, C.T.S.; CERRI, C.C. Carbon dioxide emissions under different soil tillage systems in mechanically harvested sugarcane. **Environmental Research Letters**, Bristol, 8:1-8, 2013.
- SOARES, J. R.; CANTARELLA, H.; MENEGALE, M. L. C. Ammonia volatilization losses from surface-applied urea with urease and nitrification inhibitors. **Soil Biology And Biochemistry**, [s.l.], 52:82-89, 2012.
- SOUZA, T. L. de. **Eficiência agrônômica de fertilizantes nitrogenados, emissão de CO₂ e volatilização de NH₃ na cultura do milho**. 2015, 99f. Dissertação (Ciência do Solo) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG, 2015.
- SUTTON, A. R; THORNSBERRY. **Additive containing N-(N-Butil) thiophosphoric triamide for urea-based fertilizer**. US Pat, p. 4, 2013.
- TASCA, F. A.; ERNANI, P. C.; ROGERI, D. A.; GATIBONI, L. C.; CASSOL, P. C. Volatilização de amônia do solo após aplicação de ureia convencional ou com inibidor de urease. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, MG, 35, 2011.
- TIMILSENA, Y. P.; ADHIKARI, R.; MUSTER, T.; GILL, H.; ADHIKARI, B. Enhanced efficiency fertilizers: a review of formulation and nutrient release patterns. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, Hoboken, 95:1131-1142, 2015.

WHITEHURST, G. B.; WHITEHURST, B. M. **NBPT solution for preparing urease inhibited urea fertilizers prepared from n-alkyl; n, n-alkyl; and N-alkylN-alkoxy amino alcohol.** US Pat, p. 13, 2014.

ZAMAN, M.; BLENNERHASSETT, J. D. Effects of the different rates of urease and nitrification inhibitors on gaseous volatilizations of ammonia and nitrous oxide, nitrate leaching and pasture production from urine patches in an intensive grazed pasture system. **Agriculture, Ecosystems and Environment**, 136:236-246, 2010.

CAPÍTULO 3

FERTILIZANTES NITROGENADOS E VOLATILIZAÇÃO DE NH₃: EFEITO DE TEMPERATURA E UMIDADE DO SOLO

RESUMO

O crescimento populacional tem motivado cada vez mais a utilização de fertilizantes, em especial os nitrogenados, devido ao N ser o nutriente que as plantas absorvem em maior quantidade. Dentre esses fertilizantes, pode-se destacar a ureia, devido à sua alta relação custo/benefício em relação às demais fontes nitrogenadas. A volatilização de amônia é, contudo, a principal reação que diminui a eficiência da adubação nitrogenada e visando reduzir as perdas no sistema solo-atmosfera novas tecnologias como adição de NBPT ao grânulo de ureia ou o recobrimento com polímero e enxofre têm sido desenvolvidas com o intuito de otimizar a adubação nitrogenada. Porém, mesmo para as tecnologias associadas aos fertilizantes, sua eficiência é dependente de fatores como umidade e temperatura. Este trabalho objetivou avaliar a volatilização de NH₃ em fertilizantes de ureia convencional e com tecnologia associada sob: (a) 3 condições de temperatura (25, 35 e 45°C); (b) e 3 manejos da umidade do solo. O fertilizante UC apresentou as maiores perdas por volatilização de NH₃, de 25,93 mg dm⁻³, enquanto os fertilizantes com tecnologia associada registraram 23,93 mg dm⁻³ e 8,26 mg dm⁻³, para UNBPT e UPS, respectivamente. A temperatura de 45°C apresentou a maior volatilização de NH₃ em relação às demais temperaturas e estes resultados são explicados, pois o aumento de temperatura favorece uma maior atividade da enzima urease no solo, aumentando a taxa de hidrólise da ureia. A maior perda por volatilização registrada para a UC pode ser relacionada ao pico de volatilização ocorrido até o 3º dia após a aplicação do fertilizante no solo. Os fertilizantes com tecnologia associada prolongaram o tempo de liberação de N, retardando o pico de volatilização até o 6º dia, como no caso do UNBPT ou até mesmo promoveu a liberação gradual do fertilizante no solo, como a UPS. Em relação à variação do potencial mátrico, a UNBPT apresentou os menores valores de volatilização no 1º tempo de aplicação de água enquanto a UC apresentou menores valores de volatilização nas temperaturas de 25 °C (14,48 mg dm⁻³ NH₃) e 35°C (16,99 mg dm⁻³ NH₃) quando se elevou o potencial mátrico de -100 a -50 KPa no 1º tempo de aplicação de água. Já a UPS não diferiu os valores de volatilização

mesmo no primeiro manejo da umidade do solo. Em relação ao tempo de meia vida das perdas por volatilização, a UC obteve o menor tempo, de 1,41 dia, para as três temperaturas e os três manejos da umidade do solo analisados, seguido da UNBPT (2,31 dias) e UPS (3,22 dias).

ABSTRACT

The population growth has increasingly motivated the use of fertilizers, especially nitrogen fertilizers, because N is the nutrient that plants absorb in greater quantity. Among these fertilizers, we can highlight urea, due to its low cost of production and high cost/benefit rate. The volatilization of ammonia is, however, the main reaction that decreases the efficiency of nitrogen fertilization and in order to reduce losses in the soil-atmosphere system, new technologies such as addition of NBPT to the urea granule or the covering with polymer and sulfur have been developed with the aim to optimize nitrogen fertilization. However, even for technologies associated with fertilizers, their efficiency is dependent on factors such as humidity and temperature. This work aimed to evaluate the volatilization of NH_3 in conventional urea fertilizers and technology associated under: (a) 3 temperature conditions (25, 35 and 45 °C); (b) and 3 soil moisture management. The fertilizer UC presented the highest losses by volatilization of NH_3 of 25.93 mg dm^{-3} , while fertilizers with associated technology registered 23.93 mg dm^{-3} and 8.26 mg dm^{-3} for UNBPT and UPS respectively. The temperature of 45 °C showed the highest volatilization of NH_3 in relation to the other temperatures and these results are explained, because the increase of temperature favors a greater activity of the urease enzyme in the soil, increasing the rate of hydrolysis of urea. The higher volatilization loss recorded for UC may be related to the peak of volatilization occurring until the 3rd day after the application of the fertilizer to the soil. Fertilizers with associated technology extended the N-release time, delaying the volatilization peak up to the 6th day, as in the case of the UNBPT or even promoted the gradual release of fertilizer in the soil, such as UPS. In relation to the variation of the water matric potential, the UNBPT showed the lowest volatilization values in the 1st time of water application, while the UC had lower volatilization values at 25 °C (14.48 mg dm^{-3} NH_3) and 35 °C (16.99 mg dm^{-3} NH_3) when the matric potential was increased from -100 to -50 kPa in the 1st time of application of water. The UPS did not differ from the volatilization values for the three times of water application. Regarding the half-life of volatilization losses, the UC obtained the shortest time, 1.41 days, for the three temperatures and the three soil moisture managements analyzed, followed by the UNBPT (2.31 days) and UPS (3.22 days).

1 INTRODUÇÃO

O mercado brasileiro movimentou, em 2017, 34,4 milhões de toneladas de fertilizantes (ANDA, 2017) e registrou aumento de 40,8 % de 2010 a 2017. O nitrogênio (N) é, em geral, o elemento que as plantas necessitam em maior quantidade, e, por essa razão, o fertilizante nitrogenado é o mais consumido na agricultura. A ureia, em razão da sua elevada concentração de N e seu baixo custo de produção, destaca-se entre os fertilizantes nitrogenados mais utilizados (TASCA et al., 2011). Entretanto, sua aplicação no solo pode ocasionar perdas de N-NH₃, sendo que essas perdas acompanham a elevação de temperatura.

O fertilizante nitrogenado, quando aplicado ao solo, passa por uma multiplicidade de transformações químicas e biológicas, e a ureia (NH₂)₂CO pode apresentar altos valores de perdas via NH₃, que podem atingir de 50 % a 70 % (TASCA et al., 2011; NAZ e SULAIMAN, 2016) da dose aplicada, resultando em emissões de 32 a 54 Tg ano⁻¹ N (DE JODE, 1995; BEUSEN et al., 2008). As perdas por volatilização de NH₃ podem ser acentuadas pelas condições ambientais em que o fertilizante é submetido. Dentre elas, podem ser citadas, principalmente, a temperatura (CLAY et al., 1990; TASCA et al., 2011) e umidade do solo (LIU et al., 2007).

O acréscimo de temperatura e umidade do solo influenciam as perdas de NH₃ do meio, pois controlam a atividade microbiana e promovem maior atividade da enzima urease (OERTEL et al., 2016; RAYMOND et al., 2016; ROCHETTE et al., 2009). O aumento de temperatura de 7 a 32 °C pode resultar em valores de volatilização cinco vezes superiores (ERNST e MASSEY, 1960), pois ao favorecer a hidrólise da ureia aumenta a taxa de transferência de NH₃ para a atmosfera.

A umidade do solo também influencia as perdas de NH₃, sendo menor em solos secos (5 %) ou úmidos (20 %). Isso ocorre, pois, a atividade enzimática em solos com baixa umidade é reduzida e a hidrólise do fertilizante é lenta, o oposto ocorre em solos úmidos, que ao ocorrer a hidrólise enzimática do fertilizante, a difusão do NH₄⁺ é facilitada (TASCA et al., 2011), incorrendo em menores valores de volatilização para os extremos de umidade, 5 e 20 %. As maiores perdas são registradas em valores intermediários de umidade, como valores próximos a 10 %, que permitem a hidrólise da ureia e pelo fato da incorporação do fertilizante ser deficiente, o N fica mais susceptível à volatilização, podendo gerar perdas de 3 mg dm⁻³ dia⁻¹, conforme observado por Tasca et al. (2011).

Tendo em vista a necessidade do aumento da eficiência do uso de N pelas culturas e a redução dos impactos ambientais surge a busca por tecnologias que permitam o incremento na eficiência do processo de fertilização. O uso de fertilizantes estabilizados e de liberação lenta ou controlada são consideradas estratégias promissoras para melhorar a utilização de N (GIROTO et al., 2017). Esses produtos apresentam como princípio a alteração na cinética de liberação do N presente no fertilizante (NEYMAN e DERR, 2002) ou a inativação temporária da enzima urease.

Entretanto, informações são escassas acerca da eficiência dos fertilizantes com tecnologia associada sob diferentes condições de temperatura e umidade do solo. Pesquisas recentes desenvolvidas com os fertilizantes convencionais buscam determinar as perdas de N por volatilização de NH_3 , porém pouco ainda se conhece sobre como a temperatura e umidade podem afetar a eficiência dos fertilizantes com novas tecnologias.

Este estudo teve por objetivo avaliar a volatilização de NH_3 em fertilizantes de ureia convencional e com tecnologia associada sob: (a) 3 condições de temperatura (25, 35 e 45 °C); (b) e 3 manejos da umidade do solo (imediatamente após, no 3° e no 6° dia).

2 MATERIAL E MÉTODOS

Para condução do experimento utilizaram-se amostras superficiais (0 - 20 cm) de um Latossolo Vermelho Amarelo textura média (LVA), coletado na região de Alegre - ES (Tabela 1). O material coletado foi seco ao ar, destorroado e passado em peneira de 2,0 mm para obtenção de terra fina seca ao ar (TFSA).

Adicionaram-se às amostras de solo diferentes fontes de N, em três temperaturas e três manejos da umidade do solo. As fontes de N utilizadas foram: ureia convencional – UC (45 % N); ureia revestida com polímero – UPS (39 % N) e ureia revestida com NBPT (tiofosfato de N-nbutiltriamida) – UNBPT (42 % N). As temperaturas utilizadas foram 25, 35 e 45 °C.

Tabela 1 - Caracterização física e química de um Latossolo Vermelho-Amarelo textura média (LVA) coletado na profundidade de 0-20 cm em Alegre ES

Característica	LVA
Argila (%) ^{1/}	26,3
Silte (%) ^{1/}	6,8
Areia grossa (%) ^{1/}	54,2
Areia fina (%) ^{1/}	12,7
Densidade do solo (kg dm ⁻³) ^{2/}	1,25
COT (dag kg ⁻¹) ^{3/}	2,12
pH-H ₂ O ^{4/}	6,07
Al ³⁺ (cmol _c dm ⁻³) ^{5/}	0,00
H + Al (cmol _c dm ⁻³) ^{6/}	2,72
Ca ²⁺ (cmol _c dm ⁻³) ^{5/}	1,74
Mg ²⁺ (cmol _c dm ⁻³) ^{5/}	0,77
K ⁺ (mg dm ⁻³) ^{7/}	143,00
P (mg dm ⁻³) ^{7/}	1,10
CTC(t) (cmol _c dm ⁻³)	2,89
CTC(T) (cmol _c dm ⁻³)	5,62
V %	51,53

^{1/} Método da pipeta (Embrapa, 2017); ^{2/} Método da proveta; ^{3/} Yeomans & Bremner (1988); ^{4/} Relação solo-água 1:2,5; ^{5/} Extrator KCl 1 mol L⁻¹; ^{6/} Extrator Acetato de Cálcio 0,5 mol L⁻¹ - pH 7,0; ^{7/} Extrator Mehlich-1.

Utilizou-se esquema fatorial 3 x 3 x 3 (3 temperaturas, 3 fontes nitrogenadas e três manejos da umidade do solo) e os tratamentos foram dispostos em parcelas subdivididas, sendo a parcela principal caracterizada pelas temperaturas (25, 35 e 45 °C), e as três fontes de fertilizantes e os três manejos da umidade do solo (aplicação de água imediatamente após adubação, no 3° e 6° dia após adubação) caracterizaram as subparcelas.

Inicialmente, todas as unidades experimentais iniciaram com o potencial mátrico - 100 kPa e a umidade correspondente a este potencial foi determinada em extrator de placa porosa (REICHARDT, 1988). Imediatamente após adubação, no 3° e no 6° dia após a adubação foi adicionado água pura, obtida por osmose reversa, para elevar o potencial mátrico de -100 a -50 kPa, sendo 11,19 e 12,93 % de umidade, respectivamente. A dose utilizada de N foi de 100 mg dm⁻³, considerando todo o volume de solo utilizado.

O delineamento experimental foi em blocos casualizados, com três repetições. Adicionalmente, foram utilizados nove tratamentos controles (25, 35 e 45 °C) e três manejos da umidade do solo (aplicação de água imediatamente após adubação, no 3° e no 6° dia após adubação) sem a aplicação de N. Os tratamentos controles foram utilizados nos cálculos de volatilização de NH_3 e emissão de CO_2 . A figura 1 a seguir representa o esquema em que o experimento foi montado.

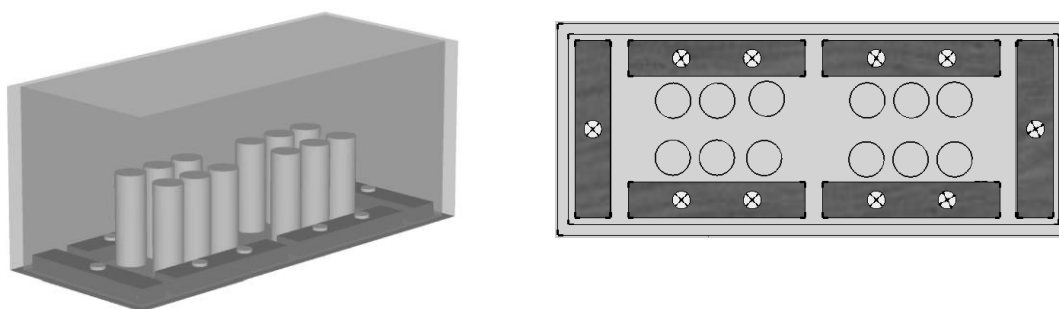





Figura 1: Esquema representativo em a) perspectiva e b) planta baixa.

Legenda:  lâmpada incandescente,  câmara de volatilização e  regra de madeira.

O experimento foi composto por nove campânulas, representando três temperaturas e três repetições. A variação de temperatura foi alcançada utilizando lâmpadas de aquecimento e o potencial mátrico era aferido diariamente, em todas as unidades experimentais. Por sua vez, cada unidade experimental foi composta de dois anéis de PVC e um recipiente plástico.

Os tratamentos foram dispostos em campânulas com temperatura controlada e cada tratamento foi submetido à sua respectiva temperatura por 6 horas diárias de forma constante (09 h 30 min e 15 h 30 min), sendo adicionado a esse tempo 1,5 h (08 h 00 min às 09 h 30 min) para que a temperatura fosse atingida. Decorrido o período de 6 horas, a temperatura foi gradualmente reduzida a $25\text{ °C} \pm 2\text{ °C}$.

Amostras de solo foram pesadas em sacos plásticos onde se adicionou solução de fosfato de potássio monobásico ($100\text{ mg dm}^{-3}\text{ P}$) e água pura até atingir a umidade do solo correspondente ao potencial mátrico de -100 kPa . Em seguida, o solo foi adicionado às unidades experimentais e incubado por três dias para aclimação da biota (KOEENDER et al., 2012). As unidades experimentais eram compostas de câmaras de PVC ($10 \times 10\text{ cm}$) fechadas com o volume de $0,5\text{ dm}^3$. Decorrido o período de incubação foram aplicados os fertilizantes nitrogenados na dose de 100 mg dm^{-3} .

Para a coleta de NH_3 , utilizou-se coletor semiaberto livre estático (SALE) (MARSOLA et al., 2000, modificada por ARAÚJO et al., 2010) confeccionado a partir de frasco plástico transparente, tipo PET de 2 litros, sem a base, com diâmetro de 10 cm, abrangendo $0,008 \text{ m}^2$ de área. No interior do frasco PET, foi fixada verticalmente, uma lâmina de espuma de poliuretano com 3 mm de espessura, 2,5 cm de largura e 25 cm de comprimento com o auxílio de um fio rígido de 1,5 mm. Antes da instalação, foram adicionados 10 ml de solução de H_2SO_4 1 mol L^{-1} + glicerina (2 % v/v) em frasco de 50 mL. Posteriormente, a lâmina de espuma foi acondicionada dentro do frasco e comprimida de forma a reter a maior parte da solução. No momento da instalação, o frasco de 50 mL foi fixado de forma a ficar suspenso a aproximadamente 1,5 cm do solo (ARAÚJO et al., 2010).

A amônia volatilizada foi captada na forma de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (MARSOLA et al., 2000). As volatilizações de NH_3 foram quantificadas no 1° , 3° , 6° , 9° , 12° , 15° , 18° e 23° dia após a aplicação dos tratamentos. Após cada coleta, as espumas foram colocadas em tubos de destilação para determinação da amônia retida, de acordo com Silva et al. (2010).

Os resultados foram submetidos à análise de variância utilizando programa SISVAR, sendo que os efeitos dentro dos fatores qualitativos (fontes, temperaturas e manejos da umidade do solo) foram desdobrados em contrastes e a curva de volatilização de NH_3 (produção acumulada de N-NH_3) com o tempo de incubação foi ajustada a equações logísticas $Y = a/1+e^{-(b+cx)}$ (PASSOS et al., 2007; ANDRADE et al., 2013).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A utilização de fertilizantes nitrogenados com tecnologia associada influenciou a quantidade de NH_3 volatilizada após aplicação dos fertilizantes no solo. O fertilizante UC apresentou as maiores perdas por volatilização de NH_3 ($25,93 \text{ mg dm}^{-3}$), enquanto os fertilizantes com tecnologia associada registraram $23,93 \text{ mg dm}^{-3}$ e $8,26 \text{ mg dm}^{-3}$, para UNBPT e UPS, respectivamente (Tabela 2). A eficiência dos fertilizantes nitrogenados com novas tecnologias tem sido testada e resultados promissores têm sido obtidos, como a redução de 54 % de volatilização quando comparadas com as perdas ocasionadas pela ureia convencional (STAFANATO et al., 2013).

Tabela 2 - Valores médios das perdas por volatilização de N-NH₃ total acumulado (mg dm⁻³) em 23 dias de avaliação pelas aplicações de três fontes nitrogenadas, sob três temperaturas e três manejos da umidade do solo

Fontes	25 °C			35 °C			45 °C		
	M1	M2	M3	M1	M2	M3	M1	M2	M3
UC	14,48	22,77	26,63	16,99	27,23	28,20	30,54	33,25	33,33
UNBPT	10,96	18,80	24,53	14,24	21,74	24,21	24,72	34,67	41,50
UPS	0,29	1,10	0,78	0,51	10,95	10,23	13,69	13,77	23,02

UC: Ureia convencional; UPS: Ureia revestida com polímero de enxofre; UNBPT: Ureia revestida com NBPT; NBPT: tiofosfato de N-n-butiltriamida, M: Manejo da umidade do solo (1 = no dia da adubação, 2 = 3° dia após adubação e 3 = 6° dia após adubação).

A maior eficiência dos fertilizantes com tecnologia associada (UPS e UNBPT) em relação à UC (C1, Tabela 3) ocorreu, contudo, em função da UPS, que registrou as menores médias e reduziu em 68,15 % os valores de volatilização, enquanto a UNBPT obteve redução de apenas 7,71 %.

A adição do inibidor de urease ao grânulo de ureia pode reduzir as perdas por volatilização de amônia em 15 a 78 %, de acordo com as condições climáticas no momento da aplicação (SOARES et al., 2012), porém, quando aplicado em condições de temperatura elevada e umidade intermediária (em torno de 10 %), sua eficiência pode ser reduzida, como observado neste experimento. Corroborando essas informações, Oliveira et al. (2014) registraram perdas de 18,2 mg dm⁻³ de NH₃ no primeiro dia após a aplicação da UNBPT submetida a 50 °C, representando 44 % das perdas em único dia.

Tabela 3 - Contrastes médios (Ci) das perdas de N-NH₃, pelas aplicações das fontes nitrogenadas em três temperaturas distintas e três manejos da umidade do solo

Variável	C1	C2
NH ₃	9,84**	15,67**

C1 = UC vs (UPS + UNBPT); C2 = UNBPT vs UPS; UC: Ureia convencional; UPS: Ureia revestida com polímero e enxofre; UNBPT: Ureia revestida com NBPT; NBPT: tiofosfato de N-n-butiltriamida; ** Significativo a 1 %.

Por sua vez, a UPS foi mais eficiente em relação à UNBPT (C2, Tabela 3) e reduziu em 65,48 % os valores de volatilização. A maior eficiência registrada para os fertilizantes com tecnologia associada, como a UPS, vem do recobrimento do grânulo

de ureia com polímeros, que promovem a lenta liberação de N no solo, e com isso, reduzem as perdas no sistema solo-atmosfera.

Ao se avaliar a eficiência do revestimento polimérico do grânulo de ureia, ao longo de 11 dias, pesquisas apontam redução de 21 % de volatilização ao se aplicar uma dose de 40 mg dm⁻³ de N no solo (PEREIRA et al., 2009). Esses valores de volatilização podem ser ainda inferiores, como ocorreu com a UPS, que por possuir um revestimento adicional de enxofre, ao oxidar-se reduz o pH ao redor do grânulo, reduzindo a formação de amônia pela reação: $N-NH_4^+ + OH^- \rightarrow H_2O + N-NH_3$.

O padrão de volatilização de NH₃ acumulada ao longo de 23 dias foi semelhante para as três temperaturas utilizadas. Os fertilizantes UC, UPS e UNBPT apresentaram, respectivamente, perdas médias por volatilização de NH₃ de 32,37 mg dm⁻³, 16,82 mg dm⁻³ e 33,63 mg dm⁻³ a 45 °C, respectivamente, enquanto valores médios intermediários de volatilização, de 24,14 mg dm⁻³, 7,23 mg dm⁻³ e 20,06 mg dm⁻³ foram registrados a 35 °C e 21,29 mg dm⁻³, 0,72 mg dm⁻³ e 18,09 mg dm⁻³ a 25°C (Tabela 3).

A temperatura de 45 °C apresentou a maior volatilização de NH₃ (C3, Tabela 4) em relação às demais temperaturas para todos os fertilizantes, enquanto a temperatura de 35 °C registrou maiores valores de volatilização em relação a 25 °C apenas para o fertilizante UPS (C4, Tabela 4).

Os maiores valores de volatilização de N-NH₃ para a temperatura de 45°C estão relacionados a maior atividade de enzima urease no solo, aumentando a taxa de hidrólise da ureia e facilitando a difusão ascendente da amônia, que ocorre juntamente com a evaporação de água no solo (AL-KANANI et al., 1991). Em relação à UPS, a diferença de volatilização mesmo para as temperaturas de 25 e 35 °C pode ser relacionada à expansão da camada polimérica, e o maior contato da umidade do solo com o fertilizante promoveu maior solubilização da ureia.

Tabela 4 - Contrastes médios (Ci) da influência da temperatura nas perdas de N-NH₃ pelas aplicações das 3 fontes nitrogenadas e 3 manejos da umidade do solo

Fontes	C3	C4
UC	9,66**	2,84 ^{ns}
UNBPT	12,85**	6,51 ^{ns}
UPS	14,55**	1,97**

C3 = 45°C vs (35 + 25°C); C4 = 35°C vs 25°C; UC: Ureia convencional; UPS: Ureia revestida com polímero de enxofre; UNBPT: Ureia revestida com NBPT; NBPT: tiofosfato de N-n-butiltriamida; ** significativo a 1 % e ns, não significativo.

Tasca et al. (2011) encontraram valores de volatilização cerca de 4,6 vezes superiores com a elevação de temperatura de 18 a 35°C ao se aplicar ureia convencional sobre a superfície do solo. Ainda segundo os autores, esse aumento de temperatura pode resultar em incremento na volatilização de até 12 vezes, para o fertilizante UNBPT, pois quanto maior a temperatura, maior a volatilização, motivada pela degradação da molécula NBPT (ENGEL et al., 2011). Contudo, ao elevar a temperatura de 25 para 35°C, não houve diferença de volatilização, sugerindo que apenas para temperaturas a partir de 35 °C há influência na decomposição do NBPT a NBPTO (N-(n-butil) fosfórico triamida) (KRAJEWSKA, 2009) e, conseqüentemente, reduzindo a estabilidade da ureia.

A ureia convencional apresentou as maiores perdas por volatilização em relação aos fertilizantes com tecnologia associada e pode-se relacionar à mudança na declividade da reta, que enaltece o pico de volatilização (Figura 2) ocorrido até o 3° dia após a aplicação do fertilizante no solo, para as três temperaturas avaliadas. Os fertilizantes com tecnologia associada prolongaram o tempo de liberação de N, retardando o pico de volatilização até o 6° dia, como no caso do UNBPT ou até mesmo promoveu a liberação gradual do fertilizante no solo, como a UPS.

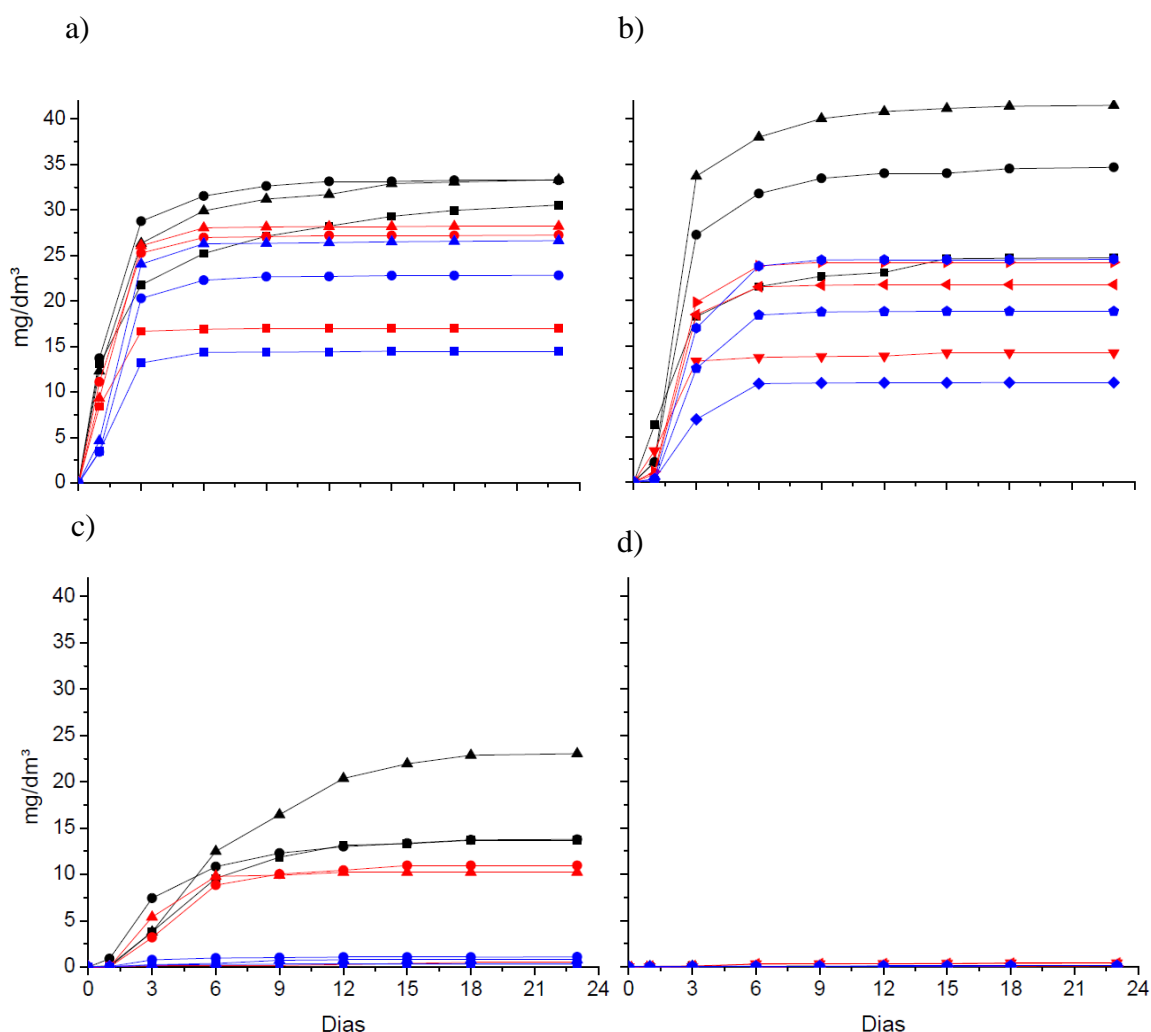


Figura 2 - Volatilização acumulada de NH_3 .

Legenda: a) UC (ureia convencional), b) UNBPT (ureia + NBPT), c) UPS (ureia + polímero + enxofre) d) Controle (sem aplicação de N), aplicados sobre superfície de solo (100 mg/dm^3) em câmaras de volatilização, em três temperaturas distintas e três manejos da umidade do solo, sendo ■ 45°C /Manejo 1, ● 45°C /Manejo 2, ▲ 45°C /Manejo 3, ■ 35°C /Manejo 1, ● 35°C /Manejo 2, ▲ 35°C /Manejo 3 e ■ 25°C /Manejo 1, ● 25°C /Manejo 2, ▲ 25°C /Manejo 3.

Outros estudos têm relatado o retardo no pico de volatilização observado para o fertilizante UNBPT até a primeira semana após sua aplicação (TASCA et al., 2011; ROCHETTE et al., 2009) e essa hidrólise mais lenta do fertilizante não só garante seu maior tempo de permanência no solo, mas permite uma maior probabilidade de ocorrência de eventos de chuva que proporcionem a sua incorporação, reduzindo as perdas por volatilização (WATSON et al., 2008). As perdas de N são ainda menores quando a cinética de liberação de N ocorre em um ritmo mais lento (AZEEM et al., 2014), como ocorre com a UPS, que principalmente para a temperatura de 25°C , não apresenta pico de volatilização e as perdas de N do sistema são reduzidas.

As condições ambientais de temperatura e umidade do ar e do solo afetam diretamente as taxas de volatilização, mesmo para os fertilizantes com tecnologia associada, alterando a taxa de conversão de N e influenciando nos valores de volatilização.

De maneira geral, os três manejos da umidade do solo (aplicação de água imediatamente após adubação, no 3° e no 6° dia após adubação) influenciaram a volatilização de NH_3 para os fertilizantes UC e UNBPT. Para a UC, o 1° manejo da umidade do solo se diferenciou para as temperaturas de 25 e 35 °C, identificado pelo contraste significativo e negativo (C5, Tabela 5), volatilizando 14,48 mg dm^{-3} NH_3 e 16,99 mg dm^{-3} NH_3 respectivamente (Tabela 2). A volatilização de NH_3 , contudo, não se diferenciou para a temperatura de 45 °C nos três manejos da umidade do solo (C6, Tabela 5) e tem-se como hipótese que a alta temperatura eleva a taxa de evaporação de água do solo, favorecendo a difusão da amônia e aumentando os valores de volatilização mesmo no 1° manejo da umidade do solo.

A UNBPT se diferenciou no primeiro manejo da umidade do solo em relação aos demais, para as três temperaturas avaliadas (C5, Tabela 5) volatilizando 10,96; 14,24 e 27,72 mg dm^{-3} NH_3 , a 25, 35 e 45 °C, respectivamente (Tabela 2), representando redução de 39,64 % de volatilização em relação aos demais manejos da umidade do solo. Isso ocorre, pois, o fertilizante UNBPT inibe temporariamente a degradação enzimática da ureia (TASCA et al., 2011) e o aumento do potencial mátrico durante o primeiro manejo da umidade do solo aliado à reposição diária de água, por gotejamento, proporcionou a melhor incorporação do fertilizante no solo. Em contrapartida, entre o 2° e o 3° tempo de aplicação de água não houve diferença de volatilização entre as temperaturas analisadas (C6, Tabela 5), pois a hidrólise do fertilizante ocorre nos primeiros dias após a aplicação.

A UPS não apresentou diferença de volatilização entre os três manejos da umidade do solo (C5, C6, Tabela 5). Por este ser um fertilizante de liberação controlada e possuir revestimento com polímero, a passagem de água para o seu interior ocorre de forma restrita (CIVARDI et al., 2011), reduzindo as perdas por NH_3 , e por isso, não se pôde estabelecer uma relação entre as temperaturas avaliadas e os três manejos da umidade do solo testados, uma vez que os fertilizantes com revestimento polimérico mantêm sua eficiência mesmo em condições de veranico.

Tabela 5 - Contrastes médios (Ci) da influência do manejo da umidade do solo água nas perdas de N-NH₃ utilizando 3 fontes nitrogenadas sob 3 temperaturas

Fontes	25 °C		35 °C		45 °C	
	C5	C6	C5	C6	C5	C6
UC	-10,22**	-3,86 ^{ns}	-10,72**	-0,97 ^{ns}	-2,75 ^{ns}	-0,08 ^{ns}
UPS	-0,65 ^{ns}	0,32 ^{ns}	-10,08**	0,72 ^{ns}	-4,71 ^{ns}	-9,25 ^{ns}
UNBPT	-10,71**	-5,73 ^{ns}	-8,74**	-2,47 ^{ns}	-13,37**	-6,83 ^{ns}

C5 = M1 vs (M2 + M3); C6 = M2 vs M3; UC: Ureia convencional; UPS: Ureia revestida com polímero de enxofre; UNBPT: Ureia revestida com NBPT; M: Manejo da umidade do solo (no dia da adubação, 2 = 3° dia após adubação e 3 = 6° dia após adubação); NBPT: tiosfato de N-n-butiltriamida; ** significativo a 1 % e ns, não significativo.

De modo geral, os manejos da umidade do solo mantiveram o mesmo padrão de volatilização de NH₃ para as três fontes nitrogenadas utilizadas (Figura 3), obtendo valores reduzidos, intermediários e superiores para o 1°, 2° e 3° manejo, respectivamente. A elevação do potencial mátrico de -100 a -50 kPa melhorou a difusão do fertilizante no solo, proporcionando sua melhor incorporação e registrando menores perdas.

O tempo de meia vida do fertilizante no solo traz uma informação adicional sobre o decaimento da metade da concentração de N e permite estabelecer uma relação entre os valores de volatilização de NH₃ e a estabilidade do fertilizante no solo. Para se definir o tempo de meia vida, os valores de volatilização acumulada de N-NH₃ em função do tempo de coleta, foram ajustados segundo a equação logística [$Y = a/(1+e^{-(b+cx)})$] (PASSOS et al., 2007; ANDRADE et al., 2013), que apresenta os parâmetros a, b e c, sendo “a” o parâmetro que representa a saturação da curva, “b” é o parâmetro de posição que desloca a curva horizontalmente e “c” relaciona-se com a taxa de crescimento da função, e através da equação “-b/c” tem-se o tempo de meia vida (t/2).

O fertilizante UC apresentou menor tempo de meia vida em relação aos fertilizantes com tecnologia associada (Tabela 6), para as três temperaturas e os três manejos da umidade do solo analisados, registrando em média, 1,41 dia, enquanto os fertilizantes com tecnologia associada dobraram esse tempo, para 3,22 dias. Por sua vez, o fertilizante UPS registrou tempo de meia vida de 4,11 dias enquanto o UNBPT, de 2,31 dias.

Esses valores podem ser relacionados à tecnologia presente nos fertilizantes. A UC, por não possuir revestimento no grânulo de ureia, sua disponibilidade inicial é alta, pois a hidrólise do fertilizante ocorre nos primeiros dias após sua aplicação e com isso,

apresenta pico de volatilização de NH_3 até o 3º dia (Figura 2), explicando o curto tempo de meia vida.

Tabela 6 - Coeficientes da equação logística, determinação e tempo necessário para atingir a metade da produção máxima de N-NH_3 ($t_{1/2} = -b/c$) para as diferentes fontes nitrogenadas e temperaturas em um período de 23 dias

Fontes	Temp.	Manejo	a ¹	b ¹	c ¹	R ²	t _{1/2} (dias)
UC	25	1	14,42	-2,89	1,75	0,99	1,65
		2	22,66	-3,67	1,94	1,00	1,89
		3	26,45	-3,47	1,92	1,00	1,81
	35	1	16,96	-2,02	2,00	1,00	1,01
		2	27,13	-1,85	1,49	1,00	1,24
		3	28,16	-2,32	1,61	1,00	1,44
	45	1	29,35	-0,50	0,42	0,98	1,19
		2	32,24	-10,21	9,91	0,99	1,03
		3	32,14	-1,40	0,94	0,99	1,48
UNBPT	25	1	10,92	-6,85	2,46	1,00	2,78
		2	18,71	-7,50	2,73	0,99	2,75
		3	24,38	-6,69	2,51	1,00	2,66
	35	1	14,02	-3,14	2,02	0,99	1,55
		2	21,68	-5,68	2,47	1,00	2,30
		3	24,12	-5,27	2,26	1,00	2,33
	45	1	23,63	-2,02	1,05	0,98	1,92
		2	33,74	-4,70	2,04	0,99	2,30
		3	40,48	-5,06	2,22	0,99	2,28
UPS	25	1	0,28	-5,53	2,26	0,99	2,45
		2	1,05	-4,62	1,87	0,99	2,47
		3	0,28	-5,56	2,26	0,99	2,46
	35	1	0,55	-2,01	0,23	0,96	8,70
		2	10,69	-3,59	0,87	0,99	4,12
		3	10,10	-7,87	2,66	1,00	2,96
	45	1	13,33	-3,08	0,66	0,99	4,66
		2	13,06	-2,58	0,86	0,98	3,00
		3	22,44	-2,86	0,46	0,99	6,21

(1) equação logística $Y = a/(1+e^{-(b+cx)})$; UC: Ureia convencional UNBPT: Ureia + NBPT, UPS: Ureia revestida com polímero e enxofre; Temp: temperatura do solo; NBPT: tiofosfato de N-n-butiltriamida.

O revestimento químico presente no fertilizante UNBPT é capaz de diminuir a velocidade de hidrólise do grânulo de ureia, por meio da inibição da atividade da urease, aumentando a permanência do fertilizante, e conseqüentemente, o pico de volatilização e tempo de meia vida (WATSON et al., 2008). Já o fertilizante UPS, possui mecanismos que controlam a liberação do fertilizante, e essa disponibilidade de N ao

longo do tempo reduz a atividade enzimática no solo, diminuindo os valores de volatilização e prolongando ainda mais o tempo de meia vida.

O aumento do tempo de meia vida pode ser relacionado aos valores de volatilização de NH_3 , pois quanto maior a estabilidade do fertilizante, menor a sua disponibilidade inicial, e consequentemente, menos N-NH_3 emitido.

As condições de experimentação em campo divergem das condições de laboratório, onde a temperatura e umidade são controladas e não sofrem influência da variação de luminosidade, ventilação e outros fatores ambientais, podendo os valores de N-NH_3 coletado estarem subestimados. Com as mudanças climáticas experimentadas no último século, torna-se imprescindível a busca por alternativas que aumentam a eficiência da adubação nitrogenada e com essa motivação, o uso de fertilizantes estabilizados e de liberação lenta ou controlada são consideradas estratégias promissoras para melhorar a utilização do nutriente e diminuir as perdas no sistema solo-atmosfera.

4 CONCLUSÕES

A ordem crescente de volatilização de N-NH_3 foi: $\text{UPS} < \text{UNBPT} < \text{UC}$, para a temperatura de $45\text{ }^\circ\text{C}$ em relação às demais.

Para as tecnologias estudadas, a volatilização de NH_3 , a UPS não foi afetada pelos manejos da umidade do solo, mantendo baixos os valores de volatilização. A UNBPT teve comportamento semelhante à UC.

O pico de volatilização de NH_3 para UC ocorreu até o 3^o dia, a UNBPT prolongou esse pico por até 6 dias e a UPS não apresentou pico de volatilização.

O fertilizante UC possui o menor tempo de meia vida das perdas de NH_3 no solo, enquanto os fertilizantes UNBPT e UPS possuem o dobro e três vezes mais esse tempo, respectivamente, em relação à UC.

REFERÊNCIAS

- ANDA. ASSOCIAÇÃO NACIONAL PARA DIFUSÃO DE ADUBOS. Principais indicadores do setor de fertilizantes. Disponível em: <http://www.anda.org.br/estatistica/Principais_Indicadores_2018.pdf>. Acesso em: 23 mai. 2018.
- ANDRADE, F. V.; MENDONÇA, E. S.; SILVA, I. R. Organic acids adsorption and mineralization in oxisols with different textures. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 37:976-985, 2013.

- AL-KANANI, T.; MACKENZIE, A. F.; BARTHAKUR, N. N. Soil water and ammonia volatilization relationships with surface-applied nitrogen fertilizer solutions. **Soil Science Society of America Journal**, 55:1761-1766, 1991.
- ARAÚJO, E.S.; MARSOLA, T.; MIYAZAWA, M.; SOARES, L.H.B.; URQUIAGA, S.; BODDEY, R.M.; ALVES, B.J.R. Calibração de câmara semiaberta estática para quantificação de amônia volatilizada do solo. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, 44:769-776, 2010.
- AZEEM, B., KUSHAARI, K., MAN, Z. B., BASIT, A., & THANH, T. H. AZEEM, Babar et al. Review on materials & methods to produce controlled release coated urea fertilizer. **Journal of Controlled Release**, 181:11-21, 2014.
- BEUSEN, A. H. W.; BOUWMAN, A. F.; HEUBERGER, P. S. C.; VAN DRECHT, G.; VAN DER HOEK, K. W. Bottom-up uncertainty estimates of global ammonia emissions from global agricultural production systems. **Atmospheric Environment**, 42:6067-6077, 2008.
- CIVARDI, E. A.; SILVEIRA NETO, A. N.; RAGAGNIN, V. A.; GODOY, E. R.; BROD, E. Ureia de liberação lenta aplicada superficialmente e ureia comum incorporada ao solo no rendimento do milho. **Pesquisa Agropecuária Tropical**, 41:52-59, 2011.
- CLAY, D. E.; MALZER, G. L.; ANDERSON, J. L. Ammonia volatilization from urea as influenced by soil temperature, soil water content, and nitrification and hydrolysis inhibitors. **Soil Science Society of America Journal**, 54:263-266, 1990.
- DE JODE, A. Assessing national livestock populations for the production of methane emission inventories. **Environmental Monitoring and Assessment**, 38:217-229, 1995.
- ENGEL, R., JONES, C., WALLANDER, R. Ammonia volatilization from urea and mitigation by NBPT following surface application to cold soils. Nutrient Management and. **Soil and Plant Analysis**, 75:2348-2357, 2011.
- ERNST, J.W.; MASSEY, H.F. The effects of several factors on volatilization of ammonia formed from urea in the soil. **Soil Science Society America Proceedings**, 24:87-90, 1960.
- GIROTO, A. S., GUIMARÃES, G. G., FOSCHINI, M., & RIBEIRO, C. Role of Slow-Release Nanocomposite Fertilizers on Nitrogen and Phosphate Availability in Soil. **Scientific Reports**, 7:46032, 2017.
- KOEFENDER, E. **Enriquecimento da cana-de-açúcar com fontes de nitrogênio em agroecossistemas do norte e noroeste do Paraná**. 2012. 76 p. Tese (Mestrado) - Universidade de Federal de Santa Catarina, Florianópolis.
- KRAJEWSKA, B. Ureases I. functional, catalytic and kinetic properties: a review. **Journal of Molecular Catalysis, Amsterdam**, 59:9-21, 2009.
- LIU, GUODONG; LI, YUNCONG; ALVA, A. K. High water regime can reduce ammonia volatilization from soils under potato production. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, 38:1203-1220, 2007.
- MARSOLA, T.; TAKAHASHI, H. W.; MIYAZAWA, M. **Calibração de um sistema coletor de amônia volatilizada do solo e aplicada em campo**. In: IV Mostra acadêmica de trabalhos de agronomia, Londrina: Editora UEL, v. 4, 2000.

- NAZ, Y. M.; SULAIMAN, S. A. Slow release coating remedy for nitrogen loss from conventional urea: A review. **Journal of Controlled Release**, 225:109-120, 2016.
- NEYMAN, G. B.; DERR, E. A. **Homogeneous granules of slow-release fertilizer and method of making the same**. U.S. Patent n. 6,464,746, 2002.
- OERTEL, C., MATSCHULLAT, J., ZURBA, K., ZIMMERMANN, F., & ERASMI, S. Greenhouse gas emissions from soils—A review. **Chemie der Erde-Geochemistry**, 76:327-352, 2016.
- OLIVEIRA, J. A. de; STAFANATO, J. B.; GOULART, E. Z.; LIMA, E.; MAZUR, N.; PEREIRA, C. G.; SOUZA, H. N. de; COSTA, F. G. M. Volatilização de amônia proveniente de ureia compactada com enxofre e bentonita, em ambiente controlado. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 38:1558- 1564, 2014.
- PASSOS, R. R.; RUIZ, H. A.; MENDONÇA, E. S.; CANTARUTTI, R. B.; SOUZA, A. P. Substâncias húmicas, atividade microbiana e carbono orgânico lábil em agregados de um Latossolo Vermelho distrófico sob duas coberturas vegetais. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 31, 2007.
- PEREIRA, H. S.; LEÃO, A. F.; VERGINASSI, A.; CARNEIRO, M. A. C. Ammonia volatilization of urea in the out-of-season corn. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 33:1685-1694, 2009.
- RAYMOND, J. E.; FOX, T. E.; STRAHM, B. D.; ZERPA, J. Ammonia volatilization following nitrogen fertilization with enhanced efficiency fertilizers and urea in loblolly pine (*Pinus taeda* L.) plantations of the southern United States. **Forest Ecology and Management**, 376:247-255, 2016.
- REICHARDT, K. Capacidade de campo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 12:211-216, 1988.
- ROCHETTE, P.; MacDONALD, J.D.; ANGERS, D.; CHANTINI, M.H.; GASSER, M. & BERTRAND, N. Banding urea increased ammonia volatilization in a dry acidic soil. **Journal of Environmental Quality**, 38:1383-1390, 2009.
- SILVA D. F.; ANDRADE, C.L.T.; SIMEONE, M.L.F.; AMARAL, T.A.; CASTRO L.A. **Análise de nitrato e amônio em solo e água**. Sete Lagoas: Embrapa Milho e Sorgo, 2010. 55p.
- SOARES J.R, CANTARELLA, H., MENEGALE, M. L. C. Ammonia volatilization losses from surface-applied urea with urease and nitrification inhibitors. **Soil Biol Biochem**, 52:82-89, 2012.
- STAFANATO, J.B. Volatilização de amônia oriunda de ureia pastilhada com micronutrientes em ambiente controlado. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 37, 2013.
- TASCA, F.A.; ERNANI, P.R.; ROGERI, D.A.; GATIBONI, L.C.; CASSOL, P.C. Volatilização de amônia do solo após a aplicação de ureia convencional ou com inibidor de urease. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 35:493-502, 2011.
- WATSON, C. J.; AKHONZADA, N. A.; HAMILTON, J. T. G.; MATTHEWS, D.I. Rate and mode of application of the urease inhibitor N-(n-butyl) thiophosphorictriamide on ammonia volatilization from surface-applied urea. **Soil use and Management**, 24:246-253, 2008.