



ADRIANNE BRAGA DA FONSECA

**TECNOLOGIAS DE INIBIÇÃO DA UREASE COMO
ESTRATÉGIA PARA AUMENTAR A EFICIÊNCIA DA UREIA
NA CULTURA DO MILHO**

**LAVRAS – MG
2021**

ADRIANNE BRAGA DA FONSECA

**TECNOLOGIAS DE INIBIÇÃO DA UREASE COMO ESTRATÉGIA PARA
AUMENTAR A EFICIÊNCIA DA UREIA NA CULTURA DO MILHO**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós- Graduação em Ciência do Solo, área de concentração em Fertilidade do Solo e Nutrição de Plantas, para a obtenção do título de Mestra.

Orientador: Dr. Douglas Ramos Guelfi Silva

**LAVRAS – MG
2021**

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da Biblioteca
Universitária da UFLA, com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

Fonseca, Adrienne Braga.

Tecnologias de inibição da urease como estratégia para
aumentar a eficiência da ureia na cultura do milho / Adrienne Braga
Fonseca. - 2021.

88 p.: il.

Orientador(a): Douglas Ramos Guelfi Silva.

Dissertação (mestrado acadêmico) - Universidade Federal de
Lavras, 2021.

Bibliografia.

1. Tecnologias; armazenamento; NBPT. 2. Fertilizantes
nitrogenados; volatilização. I. Silva, Douglas Ramos Guelfi. II.

ADRIANNE BRAGA DA FONSECA

**TECNOLOGIAS DE INIBIÇÃO DA UREASE COMO
ESTRATÉGIA PARA AUMENTAR A EFICIÊNCIA DA UREIA
NA CULTURA DO MILHO**

**UREASIS INHIBITION TECHNOLOGIES AS A STRATEGY
TO INCREASE THE EFFICIENCY OF UREASE IN CORN
CROP**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, área de concentração em Fertilidade do Solo e Nutrição de Plantas, para a obtenção do título de Mestra.

APROVADA em 10 de agosto de 2021.

Dr. Douglas Ramos Guelfi Silva.

Universidade Federal de Lavras

Dr. Heitor Cantarella.

Instituto Agronômico de Campinas

Dr. Rodrigo Coqui da Silva.

University of Adelaide



Dr. Douglas Ramos Guelfi Silva
Orientador

**LAVRAS – MG
2021**

Aos meus pais, Antonio Carlos Gomes da Fonseca e Rosimeire Braga da Fonseca, e aos meus irmãos, Antonio Carlos Jr. e Antony Kauã, que sempre estiveram dispostos para me ajudar a alcançar meus objetivos.

DEDICO.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por fazer dos meus sonhos Seus planos;

À minha família, por todo apoio e incentivo que me deram;

Ao Departamento de Ciência do Solo, ao laboratório de tecnologias para fertilizantes, por todo apoio para realização deste trabalho;

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela concessão da bolsa de mestrado;

À fazenda Palheta situadas nos municípios de Luminárias e Ingaí que me concederam espaço para execução do trabalho em campo.

Ao Sr^o. Adelmo pelo cafezinho durante os dias de coletas no município de Ingaí e as boas conversas.

Aos técnicos das Fazendas, Sr^o. Cláudio, Sr^o. Ednaldo, e Marlon por todas as informações sobre a área experimental e o manejo que era realizado.

Ao professor Dr. Douglas Guelfi, pela orientação, oportunidade, conselhos, ideias para execução dos trabalhos e por todos os ensinamentos passados. Muito obrigada!

Aos laboratoristas Sr^o. Humberto, Bethânia Mansur, Cristina, que estiveram sempre presentes mesmo com os percalços da pandemia.

Às amigas e colegas do laboratório, Ana Paula, Maria Eliza, Thalita, por toda ajuda, apoio, conversas e risadas durante a execução deste trabalho.

Às amigas de casa Letícia, Renata e Vanessa, pela compreensão, apoio, conversas e conselhos durante a escrita.

A meu namorado César por ter estado comigo nos trabalhos em campo, laboratório e sobretudo pelo incentivo, amor e compreensão. Muito Obrigada!

Aos membros da banca e suplentes, Heitor Cantarella, Rodrigo Coqui, Valdemar Faquin e Tales Fernandes, pela disponibilidade e contribuição com o trabalho.

A todos que de alguma forma ajudaram na realização desse trabalho.

Às agências de fomento como a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e a Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de Minas Gerais, pelo apoio financeiro para execução desse trabalho.

MUITO OBRIGADA!

*Devemos acreditar que somos
talentosos para alguma coisa, e que
essa coisa, a qualquer custo, deve
ser alcançada.*

Marie Curie.

RESUMO

O uso de novas tecnologias para fertilizantes, tem proporcionado aumento significativo na produtividade das culturas agrícolas no Brasil. Este ganho em produtividade é decorrente da integração de diferentes tecnologias, como o desenvolvimento e uso de cultivares mais resistentes às intempéries do campo, agricultura de precisão, utilização de máquinas agrícolas de alto desempenho, assim como da utilização de insumos químicos e biológicos. Nesse consumo, destacam-se os fertilizantes nitrogenados que fornece o elemento bastante requerido pelas plantas, principalmente para o milho, o nitrogênio (N). E dentre as principais fontes de N utilizadas no Brasil e no mundo, destaca-se a ureia. A utilização deste insumo está relacionada à sua elevada concentração de nitrogênio (45%) e menor custo por unidade de N, o que proporciona redução nos custos de transporte. Na tentativa de aumentar o uso eficiente de N reduzindo as perdas na forma de N-NH₃, diversas técnicas podem ser utilizadas. Dentre elas, uma das tecnologias mais promissoras para o aumento da eficiência de N, é a utilização de fertilizantes estabilizados contendo inibidores de urease, o NBPT. O NBPT teve início no mercado no ano de 2006 e está sendo utilizado no Brasil e em muitas regiões no mundo. No Brasil e em diversos países no mundo já comprovaram a eficácia do NBPT na ureia para redução da volatilização de NH₃. Contudo, para se alcançar êxito na aplicação destas tecnologias, é necessário entender que para ela ser eficiente, depende de alguns fatores, que são: temperatura, umidade do solo e, principalmente as condições climáticas do local que são determinantes para maior ou menor redução das perdas de N. Analisando toda essa questão, vale ressaltar que os estudos envolvendo a aplicação do NBPT na ureia, estão sendo melhorados com o passar dos anos, e atualmente, verifica-se outras abordagens nas pesquisas envolvendo as condições de armazenamento do inibidor à diferentes temperatura e quando armazenado em contato com fertilizantes fosfatados e potássicos ao longo do tempo. Diante disso, o objetivo do primeiro capítulo foi analisar o comportamento do NBPT revestido na ureia após armazenamento com fertilizantes fosfatados convencionais e revestidos, além disso, determinar o tempo de meia vida do inibidor. Já o segundo capítulo, teve como objetivo analisar as diferentes tecnologias de NBPT aplicadas na cultura do milho e quantificar a estabilidade dessas tecnologias antes do seu uso e após aplicação, em cobertura, em solo de fertilidade construída sob sistema de plantio direto.

Palavras-chave: Tecnologias. Armazenamento. NBPT. Volatilização de amônia.

ABSTRACT

The use of new technologies for fertilizers has provided a significant increase in the productivity of agricultural crops in Brazil. This gain in productivity is due to the integration of different technologies, such as the development and use of cultivars that are more resistant to field weather, precision agriculture, use of high-performance agricultural machines, as well as the use of chemical and biological inputs. In this consumption, nitrogen fertilizers stand out, providing the element much required by plants, especially for corn, nitrogen (N). And among the main sources of N used in Brazil and in the world, urea stands out. The use of this input is related to its high concentration of nitrogen (45%) and lower cost per unit of N, which provides a reduction in transport costs. To increase the efficient use of N by reducing losses in the form of N-NH₃, several techniques can be used. Among them, one of the most promising technologies for increasing N efficiency is the use of stabilized fertilizers containing urease inhibitors, NBPT. NBPT started on the market in 2006 and is being used in Brazil and in many regions around the world. In Brazil and in several countries around the world, the efficacy of NBPT in urea has already been proven to reduce NH₃ volatilization. However, to achieve success in the application of these technologies, it is necessary to understand that for it to be efficient, it depends on some factors, which are: temperature, soil moisture and, especially, the local climatic conditions that are decisive for a greater or lesser reduction of N losses. Analyzing this whole issue, it is noteworthy that studies involving the application of NBPT in urea are being improved over the years, and currently, there are other approaches in research involving the storage conditions of the inhibitor to different temperature and when stored in contact with phosphate and potassium fertilizers over time. Therefore, the objective of the first chapter was to analyze the behavior of NBPT coated on urea after storage with conventional and coated phosphate fertilizers, and, furthermore, to determine the half-life of the inhibitor. The second chapter aimed to analyze the different NBPT technologies applied in the corn crop and quantify the stability of these technologies before their use and after application, in coverage, in fertility soil built under a no-tillage system.

Keywords: Technologies. Storage. NBPT. Ammonia volatilization.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO GERAL	12
	REFERÊNCIAS	14
	SEGUNDA PARTE – ARTIGOS	16
	ARTIGO 1 - ESTABILIDADE DO NBPT NA PRESENÇA DE FERTILIZANTES FOSFATADOS CONVENCIONAIS E REVESTIDOS AO LONGO DO TEMPO	16
	RESUMO	17
	NBPT STABILITY IN THE PRESENCE OF CONVENTIONAL AND COATED PHOSPHATE FERTILIZERS OVER TIME	18
	ABSTRACT	18
1	INTRODUÇÃO	19
2	MATERIAL E MÉTODOS.....	21
2.6	Preparação dos fertilizantes	21
2.6.1	Ureia granulada + NBPT	22
2.6.2	Fertilizantes fosfatos convencionais e revestidos.....	22
2.7	Preparação da mistura da ureia granulada com fertilizantes fosfatados	22
2.8	Dissolução da ureia após separação dos fertilizantes fosfatados	23
2.9	Quantificação da concentração do NBPT na ureia após armazenamento.....	23
3	ANÁLISE ESTATÍSTICA	24
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	24
4.6	Impacto do armazenamento misto de ureia e fertilizantes fosfatados convencionais e revestidos sobre a eficácia do inibidor de urease	24
5	CONCLUSÕES	31
	REFERÊNCIAS	32
	ARTIGO 2 – FORMULAÇÕES DE INIBIDORES DE UREASE PARA AUMENTAR A EFICIÊNCIA AGRONÔMICA DA UREIA NA CULTURA DO MILHO.....	34
	RESUMO	35
	UREASE INHIBITOR FORMULATIONS TO INCREASE THE AGRONOMIC EFFICIENCY OF UREIA IN THE CORN CROP.....	36

ABSTRACT	36
1 INTRODUÇÃO.....	37
REFERÊNCIAS	39
2 MATERIAL E MÉTODOS	41
2.6 Tratamento da ureia com NBPT N-(n-butil) triamida tiofosfórica, aduto de NBPT e NPPT N-(n-propil) triamida tiofosfórica.....	41
2.6.1 Ureia + NBPT + NPPT (U_{NBPT 1})	41
2.6.2 Ureia + Aduto de NBPT (U_{NBPT 2})	42
2.6.3 Ureia + NBPT (U_{NBPT 3}).....	42
2.6.4 Ureia + NBPT (U_{NBPT 4}).....	42
2.6.5 Quantificação da concentração de NBPT na ureia.....	43
2.7 Teste de armazenamento: Degradação do NBPT na ureia tratada com diferentes formulações de inibidores de urease	43
2.8 Experimentos com a cultura do milho realizados em condições de campo	44
2.8.1 Localização das áreas experimentais	44
2.8.2 Caracterização das áreas experimentais.....	45
2.8.3 Estimativa da mineralização anual de nitrogênio.....	49
2.8.4 Semeadura do milho e tratos culturais	50
2.8.5 Delineamento experimental.....	51
2.8.6 Determinação da atividade da urease	51
2.8.7 Quantificação das perdas de N-NH₃ por volatilização	52
2.8.8 Nutrição e produtividade do milho.....	53
2.8.9 Acúmulo de N no florescimento do milho.....	53
2.8.10 Produtividade de grãos	54
2.8.11 Remoção de N nos grãos de milho	54
3 ANÁLISE ESTATÍSTICA	54
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	55
4.6 Teste de armazenamento: Degradação do NBPT na ureia tratada com diferentes formulações de inibidores de urease.....	55

4.7	Condições climáticas.....	57
4.8	Atividade da urease e perdas por volatilização de N-NH₃.....	58
4.9	Variação do pH do solo.....	75
4.10	Acúmulo de N na planta no estágio de florescimento.....	76
4.11	Produtividade de grãos.....	79
4.7	Remoção de N pelo grão.....	82
5	CONCLUSÕES.....	85
	REFERÊNCIAS.....	86

PRIMEIRA PARTE

1 INTRODUÇÃO GERAL

O uso de novas tecnologias para fertilizantes, tem proporcionado aumento significativo na produtividade das culturas agrícolas no Brasil. Estima-se que este aumento da produtividade média brasileira, para a cultura do milho nos últimos anos, foi muito significativo, passando de 4,2 t ha⁻¹ em 2011 para 5,7 t ha⁻¹ no ano de 2019 (FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION - FAO, 2019).

Este ganho em produtividade é decorrente da integração de diferentes tecnologias, como o desenvolvimento e uso de cultivares mais resistentes às intempéries do campo, agricultura de precisão, utilização de máquinas agrícolas de alto desempenho, assim como da utilização de insumos químicos e biológicos (LOPES & GUILHERME, 2005; PIMENTEL, et al., 2019). Contudo, o aumento da produtividade das culturas, implica em maiores exigências de nutrientes pela cultura, logo, promove maior consumo de fertilizantes.

Nesse consumo, destacam-se os fertilizantes nitrogenados que fornece o elemento bastante requerido pelas plantas, principalmente para o milho, o nitrogênio (N). E dentre as principais fontes de N utilizadas no Brasil e no mundo, destaca-se a ureia (INTERNATIONAL FERTILIZER ASSOCIATION – IFA, 2020), que é normalmente um fertilizante granulado sólido com N na forma amídica. A utilização deste insumo está relacionada à sua elevada concentração de nitrogênio (45%) e menor custo por unidade de N, o que proporciona redução nos custos de transporte. No entanto, a aplicação deste fertilizante no solo implica na elevação do pH na região próxima aos grânulos durante a hidrólise, e conseqüentemente gera perdas de N por volatilização na forma de amônia (NH₃) (WATSON, et al., 2008; TRENKEL, 2010; CANCELLIER, et al., 2016; JIANG et al., 2017; SHA, et al., 2019; SANTOS, et. al, 2020).

Na tentativa de aumentar o uso eficiente de N reduzindo as perdas na forma de N-NH₃, diversas técnicas podem ser utilizadas. Dentre elas, uma das tecnologias mais promissoras para o aumento da eficiência de N, é a utilização de fertilizantes estabilizados contendo inibidores de urease. Diversos produtos, incluindo metais, micronutriente boro e outros compostos orgânicos, tem apresentado grande capacidade de inibir a atividade da urease (CANTARELLA & MONTEZANO, 2010). Contudo, o composto mais eficiente e de maior impacto na agricultura atualmente, é o N-n-butiltriamida tiofosfórico (NBPT), que ao ser revestido na ureia, possui capacidade de inibição da atividade da urease (WATSON, 2008; CHIEN, 2009).

O NBPT teve início no mercado no ano de 2006 e está sendo utilizado no Brasil e em muitas regiões no mundo (CANTARELLA & MONTEZANO, 2010). E desde então, novas tecnologias de inibição vêm sendo testadas (DOMÍNGUEZ, et al., 2008) e outras já estão no mercado, como a formulação do NBPT Limus®, que confere maior eficácia em relação ao NBPT utilizado comumente no mercado (PASDA, et al., 2016). Em regiões de clima tropical, o NBPT é capaz de inibir a atividade da urease até o 7º dia após aplicação de N, após esse período, há um decréscimo na ação inibidora (CHAGAS, et al., 2016; DOMINGHETTI et al., 2016; ADOTEY, et al., 2017; SANTOS, et al., 2019).

No Brasil e em diversos países no mundo já comprovaram a eficácia do NBPT na ureia para redução da volatilização de NH_3 (TRENKEL, et al. 1997; CANTARELLA, et al., 2005; WATSON, 2008; SANTOS, et al. 2020; SANTOS, et al., 2021). Contudo, para se alcançar êxito na aplicação destas tecnologias, é necessário entender que para ela ser eficiente, depende de alguns fatores, que são: temperatura, umidade do solo (WATSON et al., 2008; CANTARELLA et al., 2016), pH (DOMÍNGUEZ, et al., 2008; ENGEL, et al., 2015) e, principalmente as condições climáticas do local que são determinantes para maior ou menor redução das perdas de N. Todavia, este inibidor pode de toda forma proporcionar maior eficiência de uso da ureia aplicada ao solo (SANTOS, et al., 2020).

Analisando toda essa questão, vale ressaltar que os estudos envolvendo a aplicação do NBPT na ureia, estão sendo melhorados com o passar dos anos, e atualmente, verifica-se outras abordagens nas pesquisas envolvendo as condições de armazenamento do inibidor à diferentes temperaturas (CANTARELLA, et al., 2015) e quando armazenado em contato com fertilizantes fosfatados e potássicos ao longo do tempo (SHA, et al. 2019).

Diante disso, o objetivo do primeiro capítulo foi analisar o comportamento do NBPT revestido na ureia após armazenamento com fertilizantes fosfatados convencionais e revestidos, além disso, determinar o tempo de meia vida do inibidor. Já o segundo capítulo, teve como objetivo analisar as diferentes tecnologias de NBPT aplicadas na cultura do milho e quantificar a estabilidade dessas tecnologias antes do seu uso e após aplicação, em cobertura, em solo de fertilidade construída sob sistema de plantio direto.

REFERÊNCIAS

- ADOTEY, N.; KONGCHUMA, M.; LIB, J.; et al. Ammonia volatilization of zinc sulfate-coated and NBPT-treated urea fertilizers. **Agronomy Journal**, vol. 109, p. 2918-2926, 2017.
- CANCELLIER, E. L.; SILVA, D. R. G.; FAQUIN, V.; Ammonia volatilization from enhanced-efficiency urea on no-till maize in brazilian cerrado with improved soil fertility. **Ciência e Agrotecnologia**, vol. 40, Mar/Apr. 2016.
- CANTARELA, H.; MONTEZANO, Z. F.; **Nitrogênio e enxofre. Boas práticas para uso eficiente de fertilizantes: nutrientes**. vol. 2, 362 p. Piracicaba, 2010.
- CANTARELLA, H. SOARES, J. R.; SOUSA, R. M.; Stability of urease inhibitor added to urea. Proceedings of the 2016 International Nitrogen Initiative Conference, "Solutions to improve nitrogen use efficiency for the world". p. 4-8, Melbourne, 2016.
- CHAGAS, W.F.T., GUELFY, D.R., CAPUTO, A.L.C.; et al. Ammonia volatilization from blends with stabilized and controlled released urea in the coffee system. **Ciência e Agrotecnologia**. vol. 40, 2016.
- CHIEN, S.H.; PROCHNOW, LI; CANTARELLA, H. Recent developments of fertilizer production and use to improve nutrient efficiency and minimize environmental impacts. **Advances in Agronomy**. vol. 102, p. 267-322, 2009.
- DOMINGHETTI, A.W.; SILVA, D.R.G.; GUIMARÃES, R.J.; et al. Nitrogen loss by volatilization of nitrogen fertilizers applied to coffee orchard. **Ciência e Agrotecnologia**. vol., 40, 2016.
- DOMÍNGUEZ, M. J.; SANMARTÍN, C.; FONT, M.; et al. Design, synthesis, and biological evaluation of phosphoramidate derivatives as urease inhibitors. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 56, n. 10, 2008.
- ENGEL, R. E.; TOWEY, B. D.; GRAVENS, E. Degradation of the urease inhibitor NBPT as affected by soil pH. **Soil Science Society America Journal**. vol., 11, 2015.
- FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION. FAOSTAT/Production/Crops. Disponível em: <<http://faostat.fao.org/site/567/DesktopDefault.aspx?PageID=567#ancor>>. Acesso em: 21 jul. 2021.
- IFA International Fertilizer Association. Strategic Forum. World Outlook for Fertilizer Demand, Nitrogen, Phosphates and Potash from 2020 to 2021. Disponível em: <https://www.fertilizer.org/Public/Stewardship/Publication_Detail.aspx?SEQN=6149&PUBKEY=50AB625D-48C3-4EB9-AFBF-FF47DF1FE623> Acesso em: 23 de jul. 2021.
- JIANG Y, DENG A, BLOSZIES S, HUANG S, ZHANG W. Nonlinear response of soil ammonia emissions to fertilizer nitrogen. **Biology Fertility of Soils**, vol. 53, p. 269-274, 2017.

- LOPES, A. S.; GUILHERME, L. R. **Uso eficiente de fertilizantes e corretivos agrícolas: aspectos agronômicos**. 3. ed., São Paulo, ANDA, 72 p., 2000.
- PASDA, G.; WISSEMEIER, A.; VANCE, L.; MULLER, M.; UNGRU, A.; LEX, M.; et al. A novel combination of urease inhibitors and its formulation with better performance concerning biology, handling, transport, and storage compared to existing products, 19th nitrogen workshop, June 27-29, Skara, Sweden. 2016.
- PIMENTEL, G.; MOREIRA, S. G.; AVILA, M. O. T.; et al. Interactions Between Herbicide Application and Timing of Nitrogen Fertilization in Maize Hybrids. **Journal of Agricultural Science**. vol. 11, n. 9. 2019.
- SANTOS, C. F.; ARAGÃO, O. O. S.; SILVA, D. R. G.; et al. Environmentally friendly urea produced from the association of N-(n-butyl) thiophosphoric triamide with biodegradable polymer coating obtained from a soybean processing byproduct. **Journal of Cleaner Production**. vol. 276, 2020.
- SANTOS, C. F.; NUNES, A. P. P.; ARAGÃO, O. O. S.; GUELFY, D.; et al. Dual Functional Coatings for Urea to Reduce Ammonia Volatilization and Improve Nutrients Use Efficiency in a Brazilian Corn Crop System. **Journal of Soil Science and Plant Nutrition**, vol. 21, p. 1591-1609, 2021.
- SHA, Z.; LV, T.; STAAL, M.; et al. Effect of combining urea fertilizer with P and K fertilizers on the efficacy of urease inhibitors under different storage conditions. **Journal of Soils and Sediments**, vol. 20, p. 2130-2140, 2019.
- TRENKEL, M. Slow- and controlled-release and stabilized fertilizers: an option for enhancing nutrient efficiency in agriculture. 2 ed. 163 p., Paris: International Fertilizer Industry Association, 2010.
- WATSON, C. J.; et al. Rate and mode of application of the urease inhibitor N-(n-butyl) thiophosphoric triamide on ammonia volatilization from surface-applied urea. **Soil Use and Management**. vol. 24, p. 246-253, 2008.

SEGUNDA PARTE – ARTIGOS

ARTIGO 1 - ESTABILIDADE DO NBPT NA PRESENÇA DE FERTILIZANTES FOSFATADOS CONVENCIONAIS E REVESTIDOS AO LONGO DO TEMPO

Artigo redigido conforme a NBR 6022 (ABNT, 2018) e formatado de acordo com o Manual da UFLA de apresentação de teses e dissertações.

RESUMO

O uso dos inibidores de urease são alternativas de tecnologias que tem como principal mecanismo de ação, inibir a taxa ou velocidade de hidrólise da ureia, que por sua vez, reduzem as perdas por volatilização de nitrogênio na forma de amônia. Desta forma, no intuito de abordar acerca destes conhecimentos e oferecer resultados pertinentes relacionados à utilização, formulação e armazenamento do NBPT, foi realizado um estudo em laboratório para avaliar a concentração do NBPT em grânulos de ureia após o seu armazenamento em mistura com grânulos de fertilizantes fosfatados convencionais e fosfatados revestidos, em diferentes proporções durante determinado tempo. Foram conduzidos dois experimentos com o objetivo de analisar a influência dos fertilizantes fosfatados na concentração do NBPT na ureia tratada com esse aditivo. A diferença entre os dois experimentos foi apenas a proporção de fertilizante fosfatado e ureia tratada com NBPT na mistura. No experimento I a proporção foi de 30/70 (Ureia + NBPT e Fertilizante fosfatado) e no outro, a proporção foi de 70/30 (Ureia + NBPT e Fertilizante fosfatado), ou seja, o inverso do experimento I. O primeiro fator foi a mistura da ureia NBPT e os fertilizantes fosfatados (Ureia NBPT + Fosfato Monoamônico, Ureia NBPT + Super Fosfato Simples, Ureia NBPT + Super Fosfato Triplo, Ureia NBPT + Agrocote®, Ureia NBPT + Policote®, Ureia NBPT + PhosBlack®). O segundo fator foi o tempo de armazenamento em horas (0, 24, 72, 120 e 168). A mistura dos fertilizantes foi realizada seguindo a proporção de 30 e 70% em relação à ureia, com o objetivo de avaliar a influência da quantidade dos fertilizantes fosfatados sobre a ureia tratada com NBPT. A mistura de fertilizantes, contendo 5g no total, foi armazenada em um *vial* de vidro de aproximadamente 25 mL. A concentração do NBPT presente na solução após armazenamento com os fertilizantes fosfatos, foi quantificada por cromatografia líquida. Diante dos resultados, houve interação significativa no entre a mistura dos fertilizantes e o tempo de armazenamento. Observamos que na ausência do contato com os fertilizantes fosfatados, a concentração do NBPT não foi afetada durante o período de armazenamento em ambos os tratamentos. Contudo, a mistura da ureia com o P-fertilizante, afetou de maneira significativa a concentração do NBPT ao logo do tempo de armazenamento em ambas as proporções. O NBPT apresentou menor tempo de meia via quando armazenando com fertilizantes fosfatados convencionais. A maior proporção dos fertilizantes em relação à ureia, promoveu maior degradação da molécula do NBPT. Dentre os fertilizantes estudados, observou-se menor degradação da UR_{NBPT} após o armazenamento com o fertilizante P_{AGR} em ambas as proporções ao longo do tempo de armazenamento. O P_{AGR} pode ser uma possível alternativa nas formulações NPK devido à menor degradação ocorrida na molécula do NBPT ao longo do tempo. Contudo, são necessários estudos mais aprofundados acerca destas formulações.

Palavras-chave: Acidez livre. Mistura de fertilizantes. Armazenamento. Inibidor de urease.

NBPT STABILITY IN THE PRESENCE OF CONVENTIONAL AND COATED PHOSPHATE FERTILIZERS OVER TIME

ABSTRACT

The use of urease inhibitors are alternative technologies whose main mechanism of action is to inhibit the rate or speed of urea hydrolysis, which in turn, reduces losses by nitrogen volatilization in the form of ammonia. Thus, to address this knowledge and offer relevant results related to the use, basis, and storage of NBPT, a laboratory study was carried out to evaluate the concentration of NBPT in urea granules after its storage in mixture with fertilizer granules conventional phosphates and coated phosphates, in different proportions for a given time. Two experiments were carried out to analyze the influence of phosphate fertilizers on the concentration of NBPT in urea treated with this additive. The difference between the two experiments was only a proportion of phosphate fertilizer and NBPT-treated urea in the mixture. In no experiment I the ratio was 30/70 (Urea + NBPT and Phosphate Fertilizer) and no other, the ratio was 70/30 (Urea + NBPT and Phosphate Fertilizer), either the inverse of experiment I. The first factor was the mixture of NBPT urea and phosphate fertilizers (NBPT Urea + Monoammonium Phosphate, NBPT Urea + Simple Super Phosphate, NBPT Urea + Triple Super Phosphate, NBPT Urea + Agrocote®, NBPT Urea + Policote®, NBPT Urea + PhosBlack®). The second factor was the storage time in hours (0, 24, 72, 120 and 168). The mixture of fertilizers was carried out following a proportion of 30 and 70% in relation to urea, with the aim of evaluating the amount of phosphate fertilizers on urea treated with NBPT. The fertilizer mixture, containing 5g in total, was stored in a glass *vial* of approximately 25 mL. The concentration of NBPT present in the solution after storage with phosphate fertilizers was quantified by liquid chromatography. In view of the results, there was a slowness between the mixture of fertilizers and the storage time. We observed that in the absence of contact with phosphate fertilizers, the NBPT concentration was not affected during the storage period in both treatments. However, the mixture of urea and P-fertilizer briefly affected the concentration of NBPT over the storage time in both proportions. NBPT has a shorter half-way time when storing with conventional phosphate fertilizers. The greater proportion of fertilizers in relation to urea promoted greater degradation of the NBPT molecule. Among the studied fertilizers, it was observed lesser degradation of URNBPT after storage with PAGR fertilizer in both proportions over the storage time. PAGR may be a possible alternative in NPK formulations due to less degradation occurring in the NBPT molecule over time. In some studies, they are further studies of these formulations.

Keywords: Acidity free. Fertilizer mix. Storage. Urease inhibitor.

1 INTRODUÇÃO

A utilização de fertilizantes nitrogenados na agricultura tem sido amplamente utilizada desde o início do seu processo de fabricação por Haber-Bosch no qual, contribuiu consideravelmente na produção agrícola em escala global (LOPES & GUILHERME, 2016).

Nesse sentido, tendo em vista a elevada demanda desse nutriente pelas plantas e as perdas de N principalmente por volatilização proveniente da utilização de fertilizantes nitrogenados, é imprescindível a busca por tecnologias capazes de intensificar a eficiência do uso de N na agricultura, no intuito de proporcionar melhores garantias na produção de alimentos e ganhos econômicos e ambientais (GUELF, 2017).

Dentre os fertilizantes nitrogenados, a ureia é o fertilizante mais utilizado na agricultura em função da alta concentração de N e ao menor custo em relação às outras fontes nitrogenadas. Todavia, quando a ureia é aplicada na superfície do solo, proporciona altas taxas de perda de amônia para atmosfera (NOVAIS, et al. 2007; CANTARELLA, et al., 2008; TASCA, et al., 2011; MARCHESAN, et al., 2013; CANCELLIER, et al., 2016).

Sendo assim, o uso dos inibidores de urease NBPT (N-(n-butil) triamida tiofosfórica), são alternativas de tecnologias que tem como principal mecanismo de ação, inibir a taxa ou velocidade de hidrólise da ureia, que por sua vez, reduzem as perdas por volatilização de nitrogênio na forma de amônia (NH₃) (WATSON, et al., 2008; SANTOS, et al., 2019). Nesse contexto, mediante aos bons resultados obtidos com o uso desta tecnologia, há um grande interesse em aprimorar as formas de utilização do NBPT visando reduzir as perdas de nitrogênio por volatilização.

Contudo, há poucos estudos que avaliem a viabilidade do inibidor de urease quando em contato com fertilizantes fosfatados ao longo do tempo. Nos trabalhos desenvolvidos por Soares e Cantarella (2012), houve redução da concentração do NBPT armazenado durante 6 meses, logo, a sua eficiência em reduzir a volatilização de amônia foi comprometida.

De acordo com Watson (2008), há diversos fatores responsáveis para manutenção da estabilidade do inibidor, dentre eles está relacionado à temperatura e ao tempo de armazenamento do fertilizante tratado com NBPT. Para Sha, et al. 2020, a estabilidade dos fertilizantes armazenados ao longo do tempo, determina a sua eficácia produto no campo. Há ainda grande possibilidade de utilização desses inibidores de urease em formulações utilizando a combinação da ureia tratada com NBPT com fertilizantes fosfatados e potássicos. Contudo, são necessários estudos mais aprofundados a fim de entender os mecanismos que levam a

degradação da molécula de NBPT, e ainda, soluções que resolvam o problema e que ao mesmo tempo sejam de baixo custo.

Desta forma, no intuito de abordar acerca destes conhecimentos e oferecer resultados pertinentes relacionados à utilização, formulação e armazenamento do NBPT, foi realizado um estudo em laboratório para avaliar a concentração do NBPT em grânulos de ureia após o seu armazenamento em mistura com grânulos de fertilizantes fosfatados convencionais e fosfatados revestidos, em diferentes proporções durante determinado tempo.

2 MATERIAL E MÉTODOS

Foram conduzidos dois experimentos com o objetivo de analisar a influência dos fertilizantes fosfatados na concentração do NBPT na ureia tratada com esse aditivo. A diferença entre os dois experimentos foi apenas a proporção de fertilizante fosfatado e ureia tratada com NBPT na mistura. No experimento I a proporção foi de 30/70 (Ureia + NBPT e Fertilizante fosfatado) e no outro, a proporção foi de 70/30 (Ureia + NBPT e Fertilizante fosfatado), ou seja, o inverso do experimento I. Ambos os experimentos foram realizados em delineamento inteiramente casualizado em esquema fatorial $(6 \times 5) + 1$ com 6 repetições. O primeiro fator foi a mistura da ureia NBPT e os fertilizantes fosfatados (Ureia NBPT + Fosfato Monoamônico, Ureia NBPT + Super Fosfato Simples, Ureia NBPT + Super Fosfato Triplo, Ureia NBPT + Agrocote®, Ureia NBPT + Policote®, Ureia NBPT + PhosBlack®). O segundo fator foi o tempo de armazenamento em horas (0, 24, 72, 120 e 168). E foi adicionado um tratamento controle, que consistiu apenas na ureia tratada com NBPT. Desta forma, os tratamentos consistiram das combinações entre estes fatores, totalizando 31 tratamentos totalizando 186 unidades experimentais em cada experimento.

2.6 Preparação dos fertilizantes

A mistura de fertilizantes utilizadas neste experimento foram: 1) Ureia granulada + NBPT (UR_{NBPT}); 2) Ureia + Fosfato Monoamônico ($UR_{NBPT+P_{MAP}}$); 3) Ureia + Super Fosfato Simples ($UR_{NBPT+P_{SFS}}$); 4) Ureia + Super Fosfato Triplo ($UR_{NBPT+P_{SFT}}$), para mistura com fertilizantes fosfatados convencionais. Para a mistura com os fertilizantes fosfatados revestidos, os fertilizantes utilizados foram: 5) Ureia granulada + NBPT (UR_{NBPT}); 6) Ureia + Agrocote® ($UR_{NBPT+P_{AGR}}$); 7) Ureia + Policote® ($UR_{NBPT+P_{POL}}$); 8) Ureia + PhosBlack® ($UR_{NBPT+P_{PB}}$), de acordo com a metodologia proposta por Staal, et al. (2019). Todos os tratamentos foram preparados no laboratório de tecnologias para fertilizantes, da Universidade Federal de Lavras, Minas Gerais, Brasil.

O tratamento da ureia com o inibidor de urease, consistiu na diluição do produto em seu estado sólido (pó), em um solvente não aquoso. A escolha desse solvente, levou em consideração algumas características, e a principal delas foi a de proporcionar dissolução completa dos grânulos sem que haja a formação de cristais, além disso, garantir a estabilidade da molécula de NBPT por um período que garanta o aumento da eficiência da ureia tratada em

mistura com fertilizantes fosfatados ao longo do tempo. A seguir será descrito o processo de preparo dos fertilizantes.

2.6.1 Ureia granulada + NBPT

O inibidor de urease utilizado neste estudo, para tratar os grânulos da ureia, foi o NBPT P.A. O inibidor foi aplicado na dose de $2,12 \text{ kg t}^{-1}$ de ureia. Para isso, 700 g de ureia granulada (46% de N) foi pesada e adicionada à um misturador de bancada Marca *Super Bio Fast*. Após esse procedimento, foram adicionados 1,48g gramas do produto, e a mistura foi homogeneizada durante 5 minutos a 30 rpm.

2.6.2 Fertilizantes fosfatos convencionais e revestidos

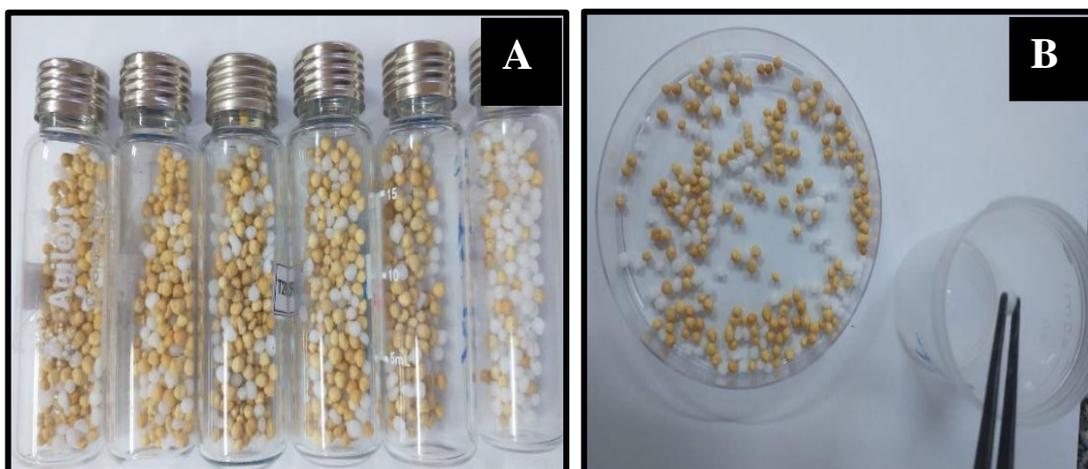
Os fertilizantes fosfatados foram adquiridos em estabelecimento comercial e foram utilizados neste estudo com o objetivo de comparar os seus efeitos na degradação do NBPT em ureia após o armazenamento ao longo do tempo. Para isso, foram peneirados de forma que os grânulos estivessem no intervalo de diâmetro de 4 mm a 3,35 mm, para melhor uniformidade deles. Em seguida, foram quarteados homogeneamente utilizando-se um quarteador de fertilizantes da marca SONDATERRA.

2.7 Preparação da mistura da ureia granulada com fertilizantes fosfatados

A mistura dos fertilizantes foi realizada seguindo a proporção de 30 e 70% em relação à ureia, com o objetivo de avaliar a influência da quantidade dos fertilizantes fosfatados sobre a ureia tratada com NBPT, conforme apresentado no item 2.

A mistura de fertilizantes, contendo 5g no total, foi armazenada em um *vial*¹ de vidro de aproximadamente 25 mL (FIGURA 1A). Os *vials*¹ foram fechados e agitados manualmente e em seguida, armazenados em uma câmara BOD a 25 °C. Após o período de 0, 24, 72, 120 e 168 horas de armazenamento, os *vials* foram retirados da câmara BOD para proceder a separação dos grânulos dos fertilizantes da ureia dos grânulos dos fertilizantes fosfatados, conforme ilustra a Figura 1B.

¹Figura 1 – Teste de armazenamentos fertilizantes. A: Procedimento para realização da mistura dos fertilizantes para armazenamento em *vials*. B: Realização da separação da ureia após armazenamento em mistura.



Fonte: Fonseca (2020).

2.8 Dissolução da ureia após separação dos fertilizantes fosfatados

O fertilizante $U_{GRAN+NBPT}$ previamente separado dos fertilizantes fosfatados, foi dissolvido em água ultrapura. A partir da solução formada após a dissolução dos grânulos, restou apenas a solução contendo a ureia dissolvida com o NBPT após o armazenamento com os fertilizantes fosfatados. Foi retirada uma alíquota de 1 mL desta solução e inserida em um *vial* de cor âmbar. Em seguida, as amostras foram armazenadas no freezer para garantir a manutenção da molécula de NBPT nas amostras até o momento da quantificação da concentração do inibidor presente na solução.

2.9 Quantificação da concentração do NBPT na ureia após armazenamento

A concentração do NBPT presente na solução após armazenamento com os fertilizantes fosfatos, foi quantificada por cromatografia líquida em aparelho HP1100 Agilent com detector de arranjo de dióxido (DAD) de acordo com a metodologia descrita por European Committee for Standardization (2008).

¹ Termo comumente utilizado na área de cromatografia. Refere-se ao “pequeno frasco”, cujo volume preenchido é de 1,5 mL, não havendo tradução literal para o português.

3 ANÁLISE ESTATÍSTICA

A análise de variância foi aplicada para testar a influência dos fertilizantes fosfatados convencionais e revestidos, em diferentes proporções, na degradação da molécula de NBPT tratada na ureia ao longo do tempo de armazenamento. Para isso, utilizou-se um modelo de regressão não linear proposto por Henderson (HENDERSON & PABIS, 1961), que é indicado para descrever um padrão de decaimento de acordo com a *Equação 1*:

$$Y = \alpha * e^{-k*t} + C_1 \quad (1)$$

Em que:

Y é a observação da quantidade de NBPT (mg kg^{-1}); t representa o tempo (h) de armazenamento dos grânulos dos fertilizantes; α corresponde à condição inicial da parcela, este valor representa a estimativa de 100% da quantidade de NBPT aplicada; k é o valor que indica a degradação de NBPT (referente à variação da perda de NBPT pelo tempo do processo); C_1 é o erro aleatório associado à i -ésima observação.

Para obter a estimativa do tempo de meia vida, com base no modelo de Henderson igualou-se a *Equação 1* com a meia vida da Ureia tratada com NBPT e isolou-se a variável tempo. Desta forma, temos que a estimativa do tempo de meia vida é:

Equação 2:

$$t = \frac{\ln \frac{(MV)}{\alpha}}{-k} \quad (2)$$

em que, MV representa o tempo de meia vida em questão. As análises estatísticas foram realizadas utilizando o programa estatístico Rstudio versão 1.4.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.6 Impacto do armazenamento misto de ureia e fertilizantes fosfatados convencionais e revestidos sobre a eficácia do inibidor de urease

Diante dos resultados, houve interação significativa entre a mistura dos fertilizantes e o tempo de armazenamento. Observamos que na ausência do contato com os fertilizantes fosfatados, a concentração do NBPT não foi afetada durante o período de armazenamento em ambos os tratamentos. Contudo, a mistura da ureia com o P-fertilizante, afetou de maneira significativa a concentração do NBPT ao longo do tempo de armazenamento em ambas as

proporções (FIGURAS 2 -7 A). Durante os testes de armazenamento, como já era esperado, observamos que o P-fertilizante em maior proporção, promoveu maior degradação da molécula de NBPT, ou seja, a composição da molécula dos fertilizantes fosfatados seria o principal responsável pelo menor tempo de meia vida do NBPT na ureia.

Dentre os fertilizantes fosfatados convencionais, a maior degradação ao fertilizante UR_{NBPT} foi proporcionada pela mistura com o fertilizante P_{SFT} (FIGURA 4) em ambas as proporções. Contudo, em função da maior degradação na proporção de 30% de ureia e 70% de P_{SFT} , não foi possível realizar um ajuste para apresentar graficamente o armazenamento da mistura $UR_{NBPT} + P_{SFT}$ pois, ocorreu uma redução abrupta para zero na concentração do UR_{NBPT} após o armazenamento. Os demais fertilizantes P_{MAP} e P_{SFS} , apresentaram comportamentos semelhantes quanto à degradação da UR_{NBPT} em ambas as proporções.

Estudos semelhantes a este conduzidos por SHA, et al (2020), avaliando o efeito do armazenamento em mistura com o DAP (Fosfato Diamônico) na eficácia do NBPT Limus®, observaram que a estabilidade do inibidor foi reduzida pelo armazenamento misto com este fertilizante. Este impacto na mistura, foi decorrente da presença de ácido fosfórico (H_2PO_4) na molécula do fertilizante DAP, o que proporciona maior acidez livre no meio. Assim, a degradação ocasionada pelos fertilizantes fosfatados convencionais, foi em função do ácido fosfórico presente na molécula de ambos os fertilizantes que de certa forma, ao longo do tempo de armazenamento, criou condições mais ácidas do meio consequentemente, o tempo de armazenamento da UR_{NBPT} foi reduzido (ENGEL, et al., 2015).

O tempo de meia vida do tratamento UR_{NBPT} após armazenamento com P_{MAP} , P_{SFS} e P_{SFT} ocorreu em aproximadamente 44, 24 e 8 horas, respectivamente na proporção de 70% de UR_{NBPT} (FIGURAS 2A e 4A). Enquanto na proporção de 30% de UR_{NBPT} , o tempo de meia vida foi de 11, 10 e 8 horas aproximadamente, para os fertilizantes P_{MAP} , P_{SFS} e P_{SFT} . Com isso, pode-se dizer que o armazenamento da UR_{NBPT} com o fertilizante P_{MAP} obteve maior tempo de meia vida em relação aos demais fertilizantes fosfatados convencionais, o que justifica a maior concentração do NBPT ao final do teste de armazenamento.

Figura 2 – Teste de armazenamento da UR_{NBPT} durante um período de 0, 24, 72, 120 e 168 horas, em contato com fertilizante fosfatado convencional P_{MAP}. A: Concentração do NBPT na ureia durante o armazenamento. B: Remanescente do NBPT.

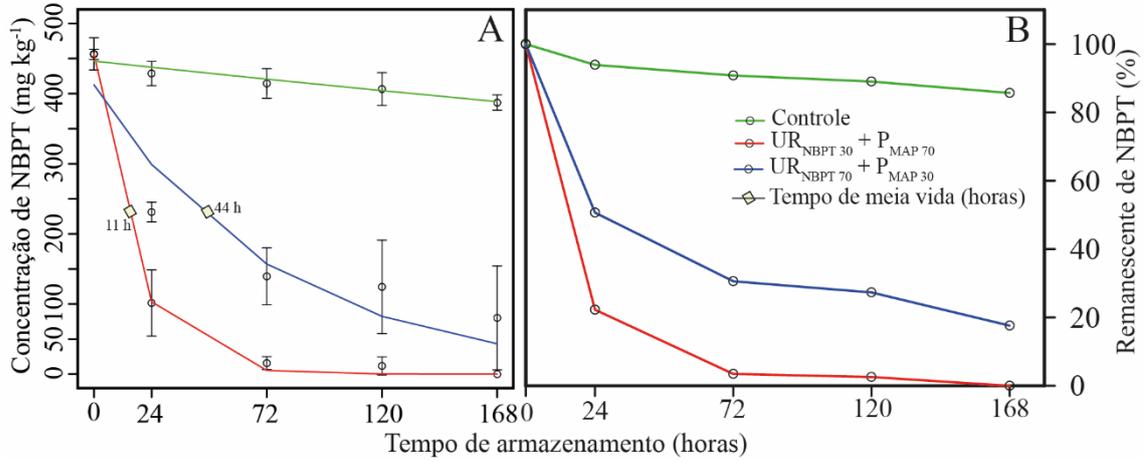


Figura 3 – Teste de armazenamento da UR_{NBPT} durante um período de 0, 24, 72, 120 e 168 horas, em contato com fertilizante fosfatado convencional P_{SFS}. A: Concentração do NBPT na ureia durante o armazenamento. B: Remanescente do NBPT.

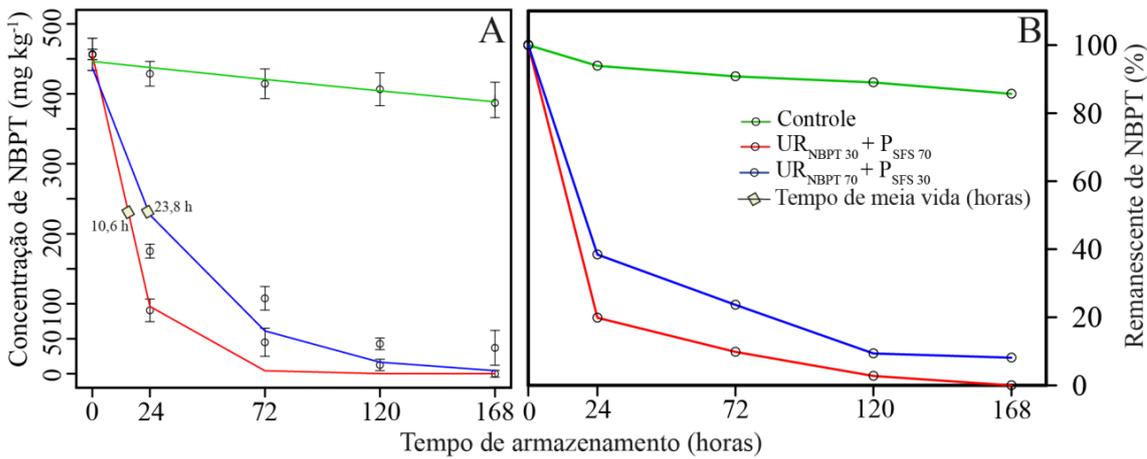
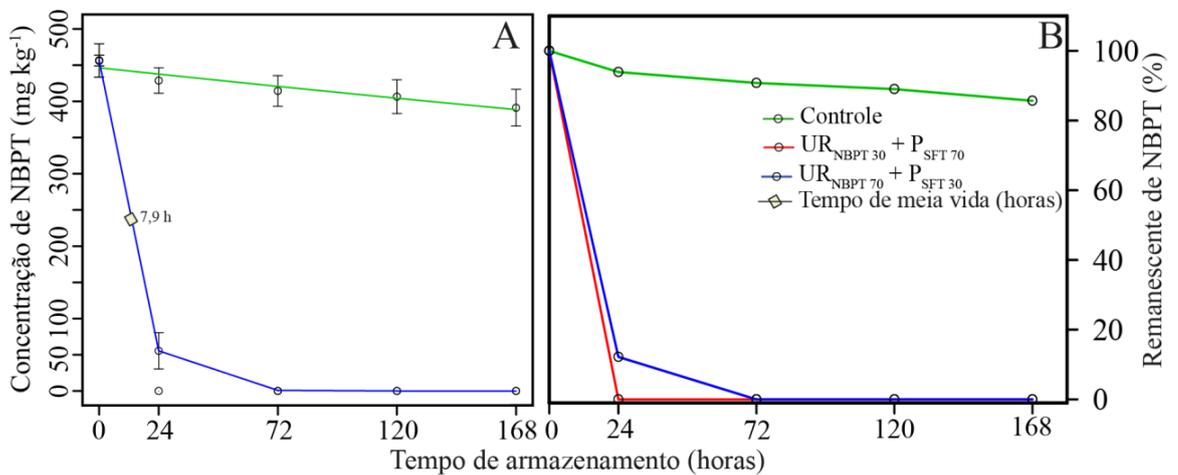


Figura 4 – Teste de armazenamento da UR_{NBPT} durante um período de 0, 24, 72, 120 e 168 horas, em contato com fertilizante fosfatado convencional P_{SFT}. A: Concentração do NBPT na ureia durante o armazenamento. B: Remanescente do NBPT.



Com relação ao armazenamento da UR_{NBPT} dos fertilizantes fosfatados revestidos, observa-se que semelhante aos fertilizantes fosfatados convencionais, a maior proporção dos P-fertilizantes em relação à ureia, promoveu maior degradação da UR_{NBPT} (FIGURAS 5-7). Tal degradação foi mais evidente no armazenamento misto da UR_{NBPT} com o fertilizante P_{PB} e ao polímero Policote (P_{POL}) (FIGURAS 6 e 7). Entretanto, no armazenamento em mistura da UR_{NBPT} com P_{AGR}, observamos que durante o teste de armazenamento, a degradação do inibidor foi menos pronunciada em relação a todos os fertilizantes fosfatados utilizados neste estudo, em ambas as proporções (FIGURA 5).

Na Figura 8 é possível observar o grânulo do fertilizante P_{PB} antes e após armazenamento com a UR_{NBPT}. Nota-se que o revestimento do grânulo foi comprometido apresentando pequenos desgastes no seu revestimento após o armazenamento com a UR_{NBPT}, conseqüentemente pode ter aumentado o contato do fósforo com os grânulos de ureia influenciando na degradação do NBPT (FIGURA 8B).

Figura 5 – Teste de armazenamento da UR_{NBPT} durante um período de 0, 24, 72, 120 e 168 horas, em contato com fertilizante fosfatado convencional P_{AGR}. A: Concentração do NBPT na ureia durante o armazenamento. B: Remanescente de NBPT.

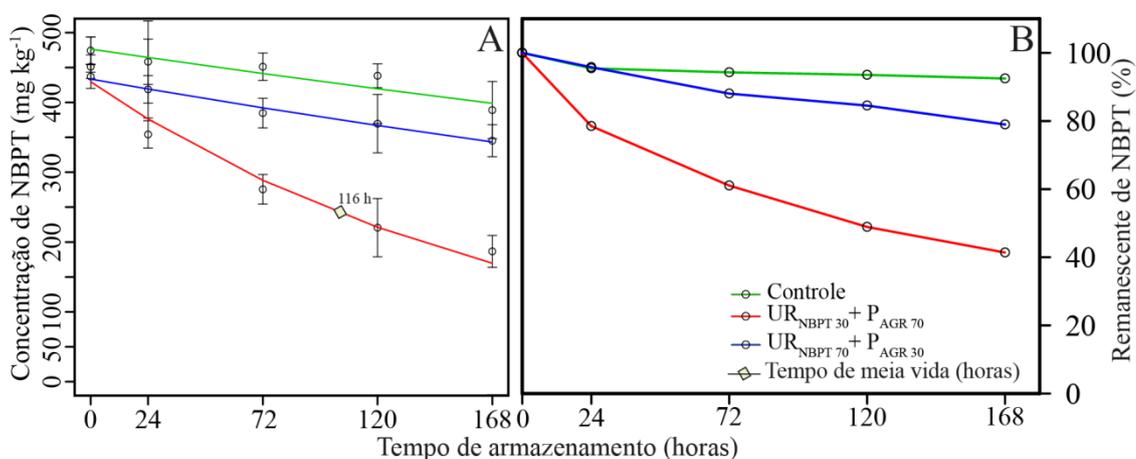


Figura 6 – Teste de armazenamento da UR_{NBPT} durante um período de 0, 24, 72, 120 e 168 horas, em contato com fertilizante fosfatado convencional P_{POL}. A: Concentração do NBPT na ureia durante o armazenamento. B: Remanescente do NBPT.

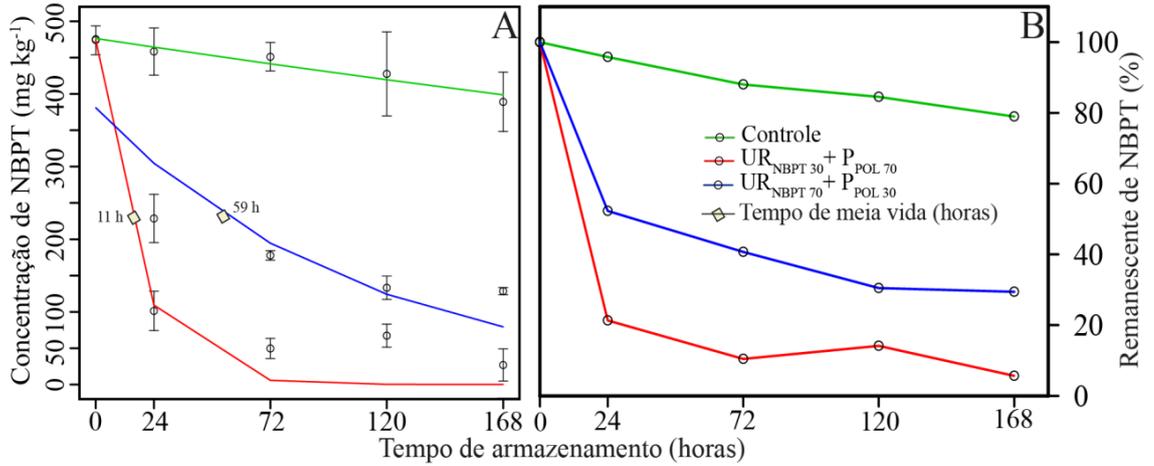


Figura 7 – Teste de armazenamento da UR_{NBPT} durante um período de 0, 24, 72, 120 e 168 horas, em contato com fertilizante fosfatado convencional P_{PB}. A: Concentração do NBPT na ureia durante o armazenamento. B: Remanescente do NBPT.

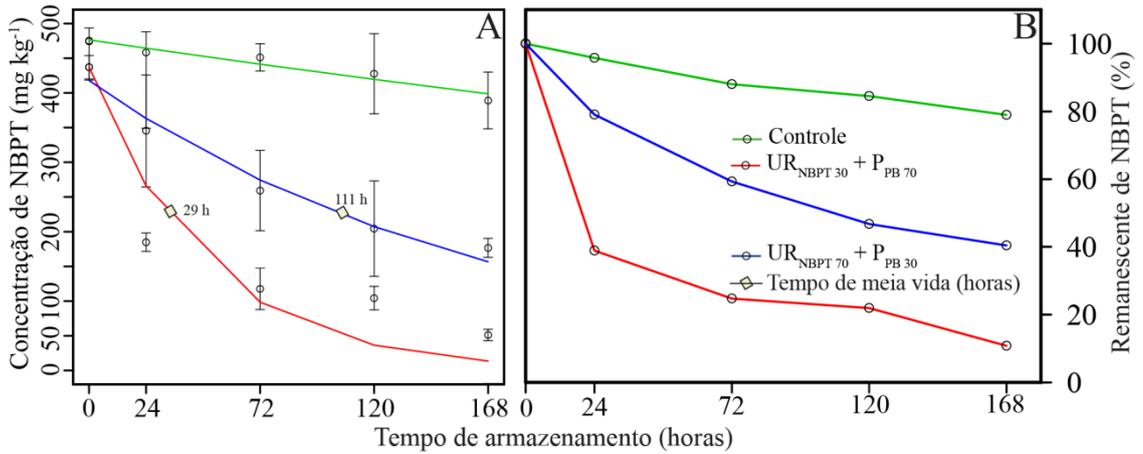
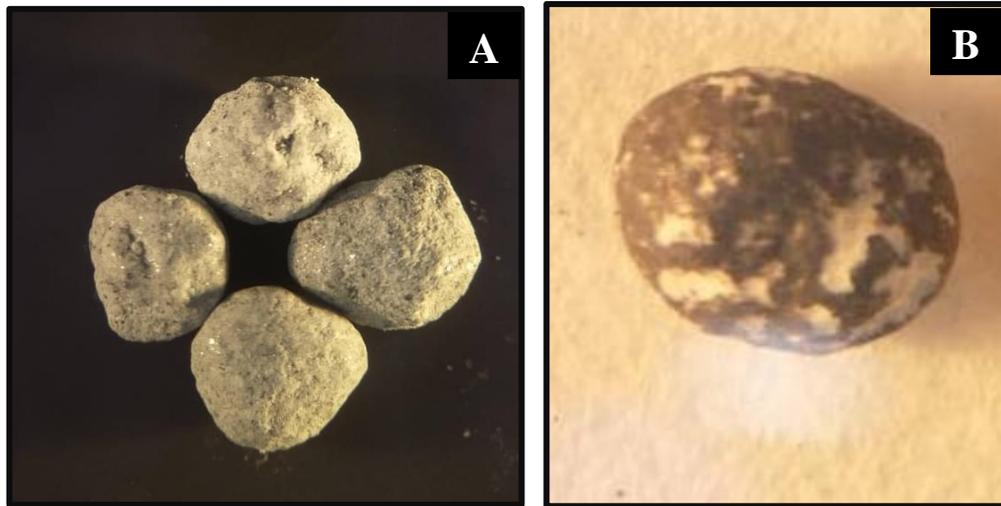


Figura 8 – A: Grânulos de fertilizante fosfatado revestido P_{PB} antes do teste de armazenamento. B: Grânulo do fertilizante P_{PB} após armazenamento com UR_{NBPT} .



Fonte: Fonseca (2020).

Figura 9 – Grânulos do fertilizante P_{AGR} após o teste de armazenamento com UR_{NBPT} .



Fonte: Fonseca (2020).

Na figura 9, é possível observar a formação de rachaduras em alguns grânulos do fertilizante P_{AGR} após o armazenamento com a UR_{NBPT} . Diante disso, há duas possibilidades, o fertilizante já apresentava pequenas fissuras antes do teste de armazenamento, ou foram provocadas pela mistura com a UR_{NBPT} . No entanto, se a segunda hipótese for verdadeira, não foi possível explicar os mecanismos envolvidos que levaram a formação dessas fissuras. O que

se sabe, é que pode ter sido responsável pela degradação da UR_{NBPT} , já que possivelmente, os grânulos da ureia teriam mais contato com o fertilizante que foi revestido.

Nos estudos realizados por Sha et al. (2020), observaram que o NBPT Limus® apresentou maior estabilidade após armazenamento de 6 meses com o fertilizante DAP. Os autores relacionaram este acontecimento em função das diferenças nas estruturas químicas do fertilizante (FAN & MACKENZIE, 1993). Com isso, relacionando aos resultados obtidos neste estudo, em função das diferenças estruturais químicas, pode ser mais um fator a justificar a menor degradação ocorrida na UR_{NBPT} após o armazenamento com fertilizante P_{AGR} .

O tempo de meia vida da UR_{NBPT} após o armazenamento com fertilizantes fosfatados revestidos, não atingiu o tempo mínimo adequado de meia vida durante o armazenamento com o P_{AGR} na proporção de 70% de UR_{NBPT} (FIGURA 5B). Logo, este comportamento justifica a menor degradação ocorrida à UR_{NBPT} após o contato com este fertilizante ao longo do tempo. Já na proporção de 30% de UR_{NBPT} , o tempo de meia vida foi de 116 horas. No armazenamento com os fertilizantes fosfatados P_{PB} e P_{POL} , o tempo de meia vida da UR_{NBPT} foi de 29 e 11 horas, na proporção de 70% de P-fertilizante e 59, 111 proporção de 30% de P-fertilizante, respectivamente (FIGURA 6B e 7B).

5 CONCLUSÕES

- a) O NBPT apresentou menor tempo de meia via quando armazenando com fertilizantes fosfatados convencionais.
- b) A maior proporção dos fertilizantes em relação à ureia, promoveu maior degradação da molécula do NBPT.
- c) Dentre os fertilizantes estudados, observou-se menor degradação da UR_{NBPT} após o armazenamento com o fertilizante P_{AGR} em ambas as proporções ao longo do tempo de armazenamento.
- d) O P_{AGR} pode ser uma possível alternativa nas formulações NPK devido à menor degradação ocorrida na molécula do NBPT ao longo do tempo. Contudo, são necessários estudos mais aprofundados acerca destas formulações.

REFERÊNCIAS

- CANCELLIER, E. L.; GUELFY, D. R.; FAQUIN, V.; Ammonia volatilization from enhanced-efficiency urea on no-till maize in Brazilian cerrado with improved soil fertility. **Ciência e Agrotecnologia**, p.133-144, 2016.
- CANTARELLA, H.; TRIVELIN, P. C. O.; CONTIN, T. L. M.; Ammonia volatilization from urease inhibitor – treated urea applied to sugarcane trash blankets. **Scientia Agrícola**. Piracicaba, v.65, n.4, p.397-401, 2008.
- ENGEL, R. E.; TOWEY, B. D.; GRAVENS, T E.; Degradation of NBPT as Affected by Soil pH. **Soil Science Society of America Journal**. P. 1674–1683. 2015.
- EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION. Fertilizers-Determination of urease inhibitor N-(n-butyl) thiophosphoric triamide (NBPT) using high performance liquid chromatography (HPLC). 2008. Disponível em: <<https://infostore.saiglobal.com/preview/is/en/2015/i.s.en166512015.pdf?sku/41809089>> (Acessado em julho de 2021).
- FAN, M. X; MACKENZIE, A. F.; et al. Urea and phosphate interactions in fertilizer microsites: ammonia volatilization and pH changes. **Soil Science Society America Journal** 57:839–845. 1993.
- GUELFY, D.; **Fertilizantes nitrogenados estabilizados, de liberação lenta ou controlada**. IPNI, Informações agronômicas. N° 157, p. 3, 2017.
- HENDERSON, S. M.; PABIS, S. Grain drying theory I. Temperature effect on drying coefficient. **Journal of Agriculture Engineering Research**, v.6, n.3, p.169-174, 1961.
- LOPES, A. S. S.; GUILHERME, L. R.G. A career perspective on soil management in the Cerrado region of Brazil. **Advance in Agronomy**, 2016.
- MARCHESAN, E.; GROHS, M.; WALTER, M.; SILVA, L. S. et al.; Agronomic performance of rice to the use of urease inhibitor in two cropping systems. **Revista Ciência Agrônômica**. V. 44, n. 3, p. 594-603, set, 2013.
- NOVAIS, R. F.; ALVAREZ, V. H.; BARROS, N. F.; FONTES, R. L. F.; Fertilidade do Solo. **Sociedade Brasileira de Ciência do Solo**. vol. 8, 1017 p., 2007.
- SANTOS, C. F.; ARAGÃO, O. O. S.; SILVA, D. R. G.; et al. Environmentally friendly urea produced from the association of N-(nbutyl) thiophosphoric triamide with biodegradable polymer coating obtained from a soybean processing byproduct. **Journal Cleaner Production**. 2019.
- SHA, Z.; LV, T.; STAAL, M.; et al. Effect of combining urea fertilizer with P and K fertilizers on the efficacy of urease inhibitors under different storage conditions. **Journal of Soils and Sediments**, v. 20, n. 4, 2020.
- SOARES J. R.; CANTARELLA, H.; Ammonia volatilization losses from surface-applied urea with urease and nitrifications inhibitors. **Soil Biology & Biochemistry** 52: 82-89. 2012.

STAAL, M.; REUVERS, J. G.; ZERULLA, W.; SCHMID, M.; THIEL, U. Use of a cation source to prevent decomposition of (thio) phosphoric acid triamide urease inhibitors when a phosphorus – containing fertilizer is present. Titular: BASF SE. US 2019 / 0112241 A1. Concessão: 18 de abril de 2019.

TASCA, F. A.; ERNANI, P. R.; ROGERI, D. A.; et al.; Volatilização de amônia o 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) thiophosphoric triamide on ammonia volatilization from surface-applied urea. **Soil use and management**, 24, p. 246–253. Set., 2008.

ARTIGO 2 – FORMULAÇÕES DE INIBIDORES DE UREASE PARA AUMENTAR A EFICIÊNCIA AGRONÔMICA DA UREIA NA CULTURA DO MILHO

Artigo redigido conforme a NBR 6022 (ABNT, 2018) e formatado de acordo com o Manual da UFLA de apresentação de teses e dissertações.

RESUMO

O inibidor de urease NBPT tem sido usado de forma crescente devido a maior possibilidade de redução de perdas de N-NH₃ e assim, proporcionar aumento no uso eficiente da ureia. O objetivo deste trabalho foi avaliar a estabilidade de diferentes tecnologias de inibidores de urease durante o seu armazenamento e sua eficiência após aplicação no solo em locais distintos no propósito de aumentar o uso eficiente de N pela cultura do milho. Os fertilizantes nitrogenados utilizados neste estudo foram: 1) Ureia granulada (U_{GRAN}); 2) Ureia + NBPT + NPPT (U_{NBPT1}); 3) Ureia + aduto de NBPT (U_{NBPT2}); 4) Ureia + NBPT (U_{NBPT3}); 5) Ureia + NBPT (U_{NBPT4}), ambos com 46% de N. A quantificação da concentração do NBPT foi realizada por cromatografia líquida, em aparelho, modelo HP1100 Agilente, com detector de arranjo de diodos (DAD). Nas mesmas amostras usadas para adubação em campo, foram retiradas sub amostras para realização do teste de armazenamento dos fertilizantes utilizados em cada tratamento durante 6 meses. Os experimentos foram realizados simultaneamente em três áreas distintas: o experimento I foi conduzido em Lavras, experimento II em Ingaí e experimento III em Luminárias. Os resultados do teste de armazenamento dos fertilizantes utilizados neste experimento mostraram que as concentrações dos inibidores na Ureia diminuíram ao longo dos 6 meses de armazenamento. As tecnologias dos fertilizantes foram eficientes na redução da volatilização em relação da ureia em ambas as áreas experimentais. Nos resultados obtidos para avaliar o pH, podemos notar que nos primeiros dias após aplicação de N, houve um aumento do pH em todas as áreas estudadas, em relação ao pH inicial do solo para todos os tratamentos. O acúmulo de N na planta na área de Luminárias foi 32% superior às demais áreas experimentais estudadas. A produtividade de grãos em ambas as áreas experimentais não foi influenciada pela interação entre fonte e doses e nem para o efeito isolado de fontes. O tratamento UNBPT1 apresentou maior concentração residual de NBPT durante os 6 meses de armazenamento, devido ao maior tempo de meia vida (4,7 meses). E nos testes em campo, esta foi a tecnologia que apresentou menor perda acumulada na área 2. A umidade, precipitação e altas temperaturas, foram os fatores que mais influenciaram na volatilização de N-NH₃ em ambas as áreas estudadas. Os resultados apresentados neste estudo, mostraram que as eficiências dos inibidores foram distintas em cada área experimental. Tal comportamento, pode estar relacionado à adaptação das tecnologias à diferentes condições edáficas e climáticas. O uso combinado de tecnologias com o propósito de reduzir a volatilização de N, mostrou ser importante. Contudo, a eficiência das tecnologias com mais de um aditivo, pode ser influenciado de acordo com as propriedades do solo e condições climáticas do local.

Palavras-chave: Volatilização de amônia. Tecnologias. NBPT.

UREASE INHIBITOR FORMULATIONS TO INCREASE THE AGRONOMIC EFFICIENCY OF UREA IN THE CORN CROP

ABSTRACT

The NBPT reduction inhibitor has been increasingly used due to the greater possibility of reducing N-NH₃ losses and thus providing an increase in the efficient use of urea. The objective of this work was to evaluate the stability of this urease inhibitor technology during its storage and its efficiency after application to the soil in different places to increase the efficient use of N by the corn crop. The nitrogen fertilizers used in this study were: 1) granulated urea (UGRAN); 2) Urea + NBPT + NPPT (UNBPT1); 3) Urea + NBPT adduct (UNBPT2); 4) Urea + NBPT (UNBPT3); 5) Urea + NBPT (UNBPT4), both with 46% N. The quantification of the NBPT concentration was performed by liquid chromatography, in a device, model HP1100 Agilent, with a diode array detector (DAD). In the shaped ones used for field fertilization, subclusters were removed to carry out the storage test of the fertilizers used in each treatment for 6 months. The experiments were carried out simultaneously in three different areas: experiment I was carried out in Lavras, experiment II in Ingaí and experiment II in Luminárias. The results of the storage test of the fertilizers used in this experiment mitigated that the inhibitor rules in Urea decreased over the 6 months of storage. Fertilizer technologies were efficient in reducing volatilization in relation to urea in both experimental areas. In the results obtained to evaluate the pH, we can note that in the first days after N application, there was an increase in pH in all areas studied, in relation to the initial pH of the soil for all treatments. The accumulation of N in the plant in the Luminaries area was 32% higher than in the other experimental areas studied. Grain yield in both experimental areas was not influenced by the interaction between source and doses, nor by the isolated effect of sources. The UNBPT1 treatment had the highest residual concentration of NBPT during the 6 months of storage, due to the longer half-life (4.7 months). And in field tests, this was the technology with the lowest accumulated loss in area 2. Exclusion, exclusion, and installed highs were the factors that most influenced the volatilization of N-NH₃ in both studied areas. The results of this study show that the inhibitors' efficiencies were different in each experimental area. Such behavior may be related to the adaptation of technologies to different edaphic and climatic conditions. The combined use of technologies for the purpose of reducing N volatilization proved to be important. However, the efficiency of technologies with more than one additive can be influenced according to soil properties and local climatic conditions.

Keywords: Ammonia volatilization. Technologies. NBPT.

1 INTRODUÇÃO

O uso de fertilizantes agrícolas nos sistemas de produção é uma das importantes práticas de manejo que promovem o incremento de elementos bastante requeridos pelas culturas, em especial o Nitrogênio (N). A deficiência desse nutriente no solo, pode promover danos irreparáveis ao sistema de produção, como em redução na produtividade e rendimento das culturas (LU & TIAN, 2017). Em contrapartida, a aplicação deste insumo em doses mais elevadas pode causar prejuízos ambientais, sociais e econômicos (POZZER, et al., 2017).

Tendo em vista a dinâmica do nitrogênio no solo, diversos fatores devem ser levados em consideração para garantir a sua eficiência no sistema. Assim, a escolha da fonte nitrogenada e do modo de aplicação pode ser determinante para o uso eficiente desse nutriente (CANTARELA & MONTEZANO, 2010).

A ureia é o principal fertilizante nitrogenado utilizado no mercado (BRUULSELMA, et al., 2009). A aplicação deste insumo no solo promove grandes perdas de N por volatilização devido a hidrólise realizada pela ação da atividade da urease, principalmente em solos com umidade e temperaturas adequadas, onde o N é facilmente transformado em amônia (PAN, et al., 2016; SU, e. al., 2014). Alguns estudos comprovaram o aumento da atividade da urease com o aumento da temperatura, conseqüentemente, promove maior volatilização de N-NH₃ (BEHERA, et al., 2013; CANCELIER, et al., 2016; SANTOS et al., 2019).

A hidrólise da ureia ocorre em maior proporção durante a primeira semana após aplicação de N, de modo que, em um intervalo de aproximadamente 2 a 5 dias, o nitrogênio amídico se transforma em amoniacal (BREMNER, et al., 1978; SANTOS et al., 2019; SANTOS, et al., 2021). Estima-se que até 64% do N aplicado no solo pode ser volatilizado na forma de N-NH₃ dependendo das propriedades do solo e condições climáticas do local (PAN, et al., 2016).

Diante disso, há diversas estratégias de mitigação de amônia nos sistemas de produção agrícola, e estão sendo amplamente estudados. Como por exemplo, a colocação profunda da ureia em profundidade, que tende a promover redução na volatilização de N-NH₃, conforme foi relatado pelos autores, Rochette, et al. (2013) e Junejo et al. (2013). Outras formas de estratégias, incluem a substituição de um fertilizante de maior emissão por outro de menor (SHA, et al., 2020) e uso de fertilizantes com maior eficiência (ABALOS, et al., 2014; PAN et al., 2016).

Além dessas e outras práticas de mitigação do N-NH₃ nos agros ecossistemas, há muitos estudos sobre fertilizantes de eficiência aumentada com o propósito de aumentar a eficiência de uso de nitrogênio no solo com o uso de fertilizantes nitrogenados (SHA, et al., 2019), como por exemplo, os fertilizantes de liberação lenta e liberação controlada. Além destes, há os fertilizantes nitrogenados que contêm aditivos, também chamados de fertilizantes estabilizados (TRENKEL, et al., 1997). Esses insumos são divididos em duas classes: os inibidores de nitrificação e os inibidores de urease (CANTARELA & MONTEZANO, 2010). O inibidor de urease NBPT (N – (n-butil) tiofosfórica) tem sido usado de forma crescente devido a maior possibilidade de redução de perdas de N-NH₃ e assim, proporcionar aumento no uso eficiente da ureia (LIU, et al., 2019).

Este inibidor tem sido amplamente utilizado pela indústria de fertilizantes devido à maior resposta de redução da volatilização em relação à ureia convencional. Reduções de 9,5% para 1% e 25% para 0,6% de N-NH₃ utilizando NBPT revestido na ureia, foram observadas por Turner et al., 2010 e Li, et al., 2015.

Para que o inibidor seja efetivo, é necessário que ele esteja mais tempo no solo para controlar as perdas de N-NH₃. No entanto, este período permanece ativo dependendo das características do solo e condições climáticas. A fertilização de ureia revestida com NBPT pode proporcionar maior perda de N-NH₃ no 7º dia após aplicação no solo, ou seja, houve maior atraso de volatilização em relação à ureia convencional (WATSON, et al., 2008). Assim, estudos que possam promover a alteração da composição do solvente do NBPT, podem de certa forma contribuir para longevidade e estabilidade do inibidor tanto no seu armazenamento quanto após sua aplicação no solo. Portanto, há muitos desafios a serem alcançados para melhorar ainda mais a eficiência dos inibidores de urease e integrá-las com práticas agronômicas fundamentais para reduzir a volatilização de N-NH₃.

Nesse contexto, o objetivo deste trabalho foi avaliar a estabilidade de diferentes tecnologias de inibidores de urease durante o seu armazenamento e sua eficiência após aplicação no solo em locais distintos no propósito de aumentar o uso eficiente de N pela cultura do milho.

REFERÊNCIAS

- ABALOS, D.; JEFFERY, S.; SANZ-COBENAA, A.; et al. Meta-analysis of the effect of urease and nitrification inhibitors on crop productivity and nitrogen use efficiency. **Agriculture Ecosystems and Environmental**, 2014.
- BEHERA, S.N., SHARMA, M., ANEJA, V.P., BALASUBRAMANIAN, R. Ammonia in the atmosphere: a review on emission sources, atmospheric chemistry, and deposition on terrestrial bodies. **Environmental Science and Pollution Research**, 2013.
- BRUULSEMA, T.; LEMUNYON, J. B.; et al. Know your fertilizer rights. **Crop Soil and Environment Sciences** 42, 13–18. 2009.
- CANCELLIER, E. L.; SILVA, D. R. G.; FAQUIN, V.; Ammonia volatilization from enhanced-efficiency urea on no-till maize cerrado with improved soil fertility. **Ciência e Agrotecnologia**, Mar/Apr. 2016.
- CANTARELA, H.; MONTEZANO, Z. F.; **Nitrogênio e enxofre**. Boas práticas para uso eficiente de fertilizantes: nutrientes. V. 2, 362 p. Piracicaba, 2010.
- JUNEJO, N.; KHANIF, M.; HANFI, M.; et al. Role of inhibitors and biodegradable material in mitigation of nitrogen losses from fertilized lands. **African Journal Biotechnology**, 2013.
- LI, Q., YANG, A., WANG, Z., ROELCKE, M., et al. Effect of a new urease inhibitor on ammonia volatilization and nitrogen utilization in wheat in north and northwest China. **Field Crop Research**. 2015.
- LIU, J.; YANG, Y.; GAO, B. Bio-based elastic polyurethane for controlled-release urea fertilizer: fabrication, properties, swelling and nitrogen release characteristics. **Journal Cleanear Production**, 2019.
- LU, C., TIAN, H.; et al. Global nitrogen and phosphorus fertilizer use for agriculture production in the past half century: shifed hot spots and nutrient imbalance. **Earth System Science**. 2017.
- PAN, B. B.; LAM, S. K.; MOSIER, A.; LUO, Y. Q.; et al. Ammonia volatilization from synthetic fertilizers and its mitigation strategies: a global synthesis. **Agriculture Ecosystems and Environmental**, 2016.
- POZZER, A.; TSIMPIDI A.P.; et al. Impact of agricultural emission reductions on fine-particulate matter and public health. **Atmosphere Chemistry Physics**, 2017.
- ROCHETTE, P.; ANGERS, D. A.; CHANTIGNY, M.H.; et al. Ammonia volatilization and nitrogen retention: how deep to incorporate urea. **Journal Environmental Quality**, 2013.
- SANTOS, C. F.; ARAGÃO, O. O. S.; SILVA, D. R. G.; et al. Environmentally friendly urea produced from the association of N-(nbutyl) thiophosphoric triamide with biodegradable polymer coating obtained from a soybean processing byproduct. **Journal Cleaner Production**. 2019.

SHA, Z.; LV, T.; STAAL, M.; et al. Effect of combining urea fertilizer with P and K fertilizers on the efficacy of urease inhibitors under different storage conditions. **Journal of Soils and Sediments**, v. 20, n. 4, 2020.

SU, W.; LU, J.; WANG, W.; et al. Influence of rice straw mulching on seed yield and nitrogen use efficiency of winter oilseed rape (*Brassica napus* L.) in intensive rice–oilseed rape cropping system. *Field Crop Research*. 2014.

TRENKEL, M. E. Controlled release and Stabilized Fertilizers in Agriculture. International fertilizer Industry Association, Paris, France. 1997.

TURNER, D. A.; EDIS, R. E.; CHEN, D.; et al. Ammonia volatilization from nitrogen fertilizers applied to cereals in two cropping areas of southern. **Nutrient Cycling Agroecosystem**, 2012.

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) thiophosphoric triamide on ammonia volatilization from surface-applied urea. **Soil Use and Management**, 24, p. 246–253. Sep, 2008.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.6 Tratamento da ureia com NBPT N-(n-butil) triamida tiofosfórica, aduto de NBPT e NPPT N-(n-propil) triamida tiofosfórica

Os fertilizantes nitrogenados utilizados neste estudo foram: 1) Ureia granulada (U_{GRAN}); 2) Ureia + NBPT + NPPT (U_{NBPT1}); 3) Ureia + aduto de NBPT (U_{NBPT2}); 4) Ureia + NBPT (U_{NBPT3}); 5) Ureia + NBPT (U_{NBPT4}), ambos com 46% de N. Todos os tratamentos deste estudo, com exceção da U_{NBPT2} , foram preparados no Laboratório de Tecnologias para Fertilizantes da Universidade Federal de Lavras, Minas Gerais, Brasil.

O tratamento da ureia com as formulações de inibidores de urease consistiu na diluição do produto em seu estado sólido (pó) em um solvente não aquoso. Esse solvente foi escolhido avaliando algumas características: como proporcionar dissolução completa do produto, sem que haja a formação de cristais, manter a estabilidade da molécula de NBPT por um período de tempo que garanta o aumento da eficiência da ureia tratada em relação à ureia convencional. Dessa forma, sabendo-se a concentração de inibidores de urease adicionada ao solvente, foi possível trabalhar a sua concentração adicionada a ureia.

Os solventes a serem utilizados como veículos para o NBPT devem, além das características citadas, possuir um custo que viabilize seu uso na indústria de fertilizantes. Diante disso, existe um grande esforço em testes de produtos que podem ser utilizados para esse fim, os quais geralmente são mantidos sob posse de quem os testam ou registrados por meio de patentes. Para o tratamento da ureia com esse aditivo, as empresas indicam a dose do produto que deverá ser utilizada por tonelada de ureia.

Em nosso estudo, os produtos adicionados à ureia foram fornecidos pelos respectivos fabricantes. No entanto, a concentração de NBPT e NPPT na ureia foi definida pelo nosso grupo de pesquisa, com exceção do aditivo utilizado no tratamento U_{NBPT3} . A seguir será descrito o processo de preparo dos fertilizantes.

2.6.1 Ureia + NBPT + NPPT ($U_{NBPT 1}$)

Para o tratamento da $U_{NBPT 1}$, foi fornecido pelo fabricante a solução com os inibidores de urease já dissolvidos em um solvente na proporção de 3:1 de NBPT e NPPT. O produto foi aplicado na dose de 2 kg t^{-1} de ureia. Para isso, 7,5 kg de ureia granulada (46% de N) foi pesada

e adicionada a um misturador de bancada Marca Super Bio Fast. Logo após, foram adicionados 15 gramas do produto, e a mistura foi homogeneizada durante 5 minutos a 30 rpm.

2.6.2 Ureia + Aduto de NBPT ($U_{NBPT 2}$)

Esse tratamento foi adquirido em estabelecimento comercial, e o objetivo da sua utilização neste trabalho foi para efeitos comparativos em relação a ureia que tratamos no laboratório e o tratamento industrial. A ureia tratada possui em sua composição um aduto de NBPT.

2.6.3 Ureia + NBPT ($U_{NBPT 3}$)

O preparo deste fertilizante foi realizado após anos de estudo do Grupo de Pesquisa do Laboratório de Tecnologias para Fertilizantes da Universidade Federal de Lavras, que vem ao longo do tempo realizando estudos acerca de novos solventes para NBPT. Após diversos testes com misturas de diferentes solventes, em proporções variadas e entre tratamentos laboratoriais específicos, foi possível obter a completa diluição do produto em um único solvente, que chamaremos apenas de SolLC.

Para diluição do NBPT, uma quantidade conhecida de NBPT (P.A) foi pesada e adicionada ao solvente SolLC, e a mistura foi posteriormente submetida a processos laboratoriais específicos, o que garantiu a inteira diluição do pó. Após esse processo, temos o NBPT completamente diluído nesta solução, que recebe 1% em peso de corante e possui concentração de aproximadamente 20% de NBPT. Essa concentração, pelos testes realizados em laboratório, poderá ser superior a 40%, sem que haja a formação de cristais.

Ao finalizar o produto, 7,5 kg de ureia granulada foi pesada e adicionada ao misturador de bancada, onde foram adicionados 26,25 gramas da solução contendo NBPT e procedeu-se a mistura por igual tempo e rotação descritos no item anterior.

2.6.4 Ureia + NBPT ($U_{NBPT 4}$)

Da mesma forma que no tratamento $U_{NBPT 1}$, para esse tratamento, o aditivo foi fornecido pelo fabricante do aditivo e a quantidade aplicada por tonelada de ureia foi definida pelo nosso grupo de pesquisa. Sendo assim, para este tratamento, foram aplicados 1,9 kg do

produto por tonelada de ureia. Para isso, 7,5 kg de ureia granulada foi pesada e adicionada ao misturador de bancada, onde posteriormente foram adicionados 14,25 gramas do produto e a mistura foi homogeneizada por mesmo tempo e rotação descritos nos tópicos anteriores.

2.6.5 Quantificação da concentração de NBPT na ureia

A quantificação da concentração do NBPT foi realizada por cromatografia líquida, em aparelho, modelo HP1100 Agilente, com detector de arranjo de diodos (DAD), de acordo com o método descrito em European Committee for Standardization (2008). As concentrações de NBPT dos tratamentos em estudo são descritas na Tabela 1.

Tabela 1 – Concentração de NBPT na ureia tratada com diferentes formulações de inibidores de urease.

Tratamentos	Concentração de NBPT (mg kg ⁻¹)
U _{GRAN}	0
U _{NBPT 1}	460*
U _{NBPT 2}	250**
U _{NBPT 3}	760
U _{NBPT 4}	600

* De acordo com informações do fabricante esse produto tem 75% de NBPT e 25% de NPPT (Relação 3:1), dessa forma não foi possível a detecção do NPPT na amostra por HPLC, justificando menores teores do inibidor em relação aos demais tratamentos.

**De acordo com informações do fabricante desse produto, 50% do NBPT presente está na forma de um aduto dessa molécula, dessa forma não foi possível a detecção total do NBPT na amostra por HPLC, justificando menores teores do inibidor em relação aos demais tratamentos.

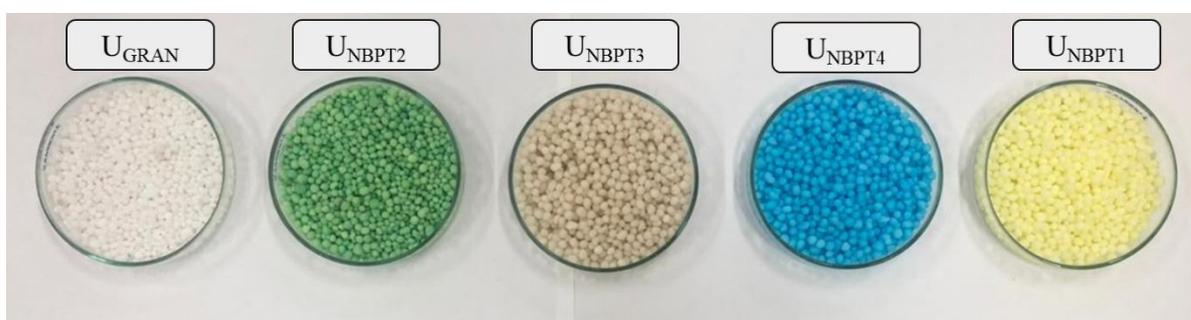
2.7 Teste de armazenamento: Degradação do NBPT na ureia tratada com diferentes formulações de inibidores de urease

Quando usamos um determinado solvente como veículo para a aplicação do NBPT aos grânulos de ureia, deve-se levar em consideração a capacidade deste em garantir a estabilidade da molécula, ou seja, impedir ou diminuir sua degradação quando aplicado aos grânulos de ureia. Pensando em como avaliar esse comportamento, nas mesmas amostras usadas para

adubação em campo, foram retiradas sub amostras para realização do teste de armazenamento dos fertilizantes utilizados em cada tratamento (FIGURA 1).

As amostras foram armazenadas em saquinhos plásticos lacrados e identificados e permaneceram em ambiente com temperatura e umidade relativa do ar em torno de 25°C e 76% respectivamente. As coletas de amostras para determinação da concentração de NBPT foram realizadas em triplicata e em intervalos de 30 dias entre coletas, durante 6 meses de armazenamento. A determinação da concentração de NBPT foi realizada de acordo com metodologia descrita no item 2.1.5.

Figura 1 – Tecnologias de fertilizantes utilizadas no teste de armazenamento.



Fonte: Fonseca (2021).

2.7.1 Experimentos com a cultura do milho realizados em condições de campo

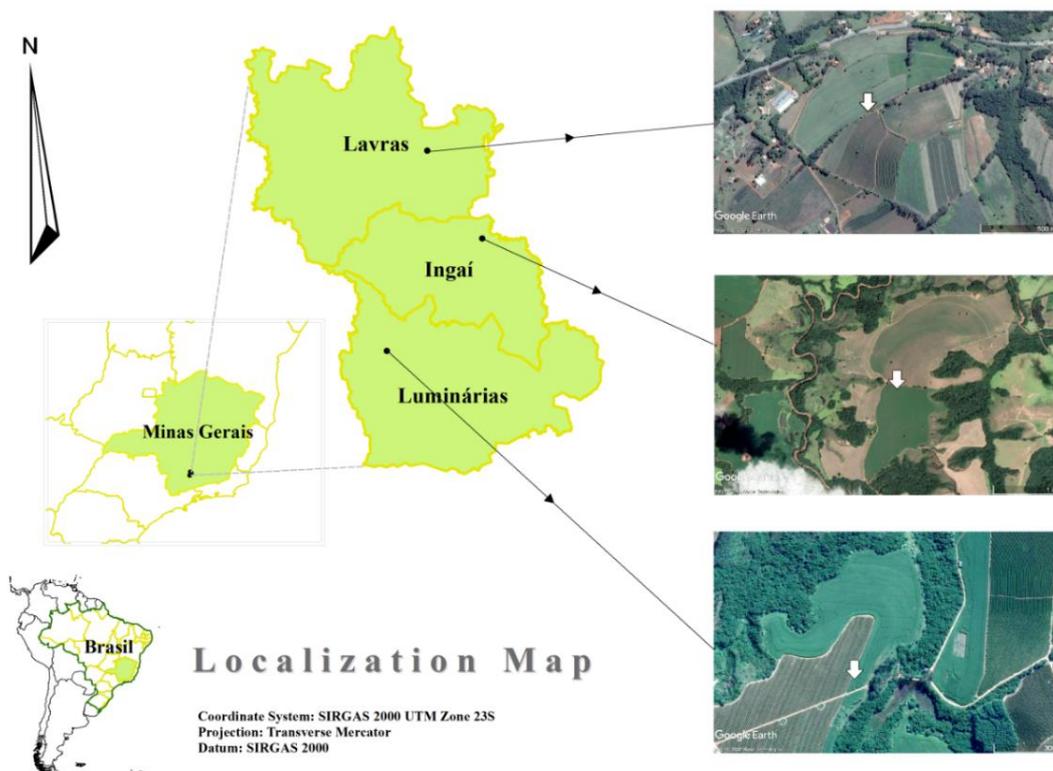
Em experimentos realizados com o objetivo de testar fertilizantes nitrogenados é importante a repetição de áreas ou safras a fim de validar os resultados em diferentes condições edafoclimáticas como: clima, solo, teor de matéria orgânica, atividade da urease, disponibilidade de N mineral e estoques de N total. Isso é necessário devido à complexidade de transformações do N no solo e suas relações com o clima, culturas, sistemas de cultivos e manejo da adubação nitrogenada. Pensando nesse aspecto, decidimos realizar experimentos em três localidades, com o objetivo de validação dos resultados das perdas de N por volatilização, atividade da urease e parâmetros agrônômicos em condições de campo.

2.7.2 Localização das áreas experimentais

Os experimentos foram realizados simultaneamente em três áreas distintas, no estado de Minas Gerais, no período compreendido entre novembro de 2020 e maio de 2021. O experimento I foi conduzido em Lavras (21° 16' 00" S; 44° 57' 27" W), o experimento II em

Ingai (21° 22' 08" S; 44° 53' 23" W); e o experimento III em Luminárias (21° 29' 59" S; 45° 00' 26" W). O mapa de localização das áreas experimentais é apresentado na Figura 2.

Figura 2 – Localização das áreas experimentais I, II e III, nos municípios de Lavras, Ingai e Luminárias, respectivamente.



Fonte: Procópio (2020)

2.7.3 Caracterização das áreas experimentais

Com relação ao clima da região onde foram conduzidos os experimentos, os municípios de Lavras, Ingai e Luminárias possuem clima do tipo Cwa com inverno seco e verão chuvoso, subtropical, com temperatura média de 19,9 °C, 19,6, 21 °C e °C respectivamente.

As áreas experimentais escolhidas para realização dos experimentos são destinadas a produção comercial de grãos. As áreas de Lavras e Ingai são cultivadas sob sistema de plantio direto em vias de consolidação, já a área de Luminárias era ocupada por floresta de eucalipto e foi recentemente migrada para produção de grãos. Em todas as áreas se emprega a sucessão de culturas soja/milho ou soja/trigo, e no cultivo anterior a instalação dos experimentos, essas áreas foram cultivadas com soja.

Os solos das áreas experimentais são classificados de acordo com Santos et al. (2013), como: Latossolo Vermelho; Latossolo Vermelho e Cambissolo Háplico; para as áreas de Lavras, Ingaí e Luminárias, respectivamente. Anterior a implantação dos experimentos, foram coletadas amostras de solos em quatro profundidades para caracterização química do solo nas camadas de 0-5; 5-10; 10-20; 20-40 cm, e os resultados são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 – Características químicas do solo das áreas I, II e III de Lavras, Ingaí e Luminárias, respectivamente.

Área	Prof. (cm)	pH (CaCl ₂)	K --- mg dm ⁻³ ---	P ----- cmol _c dm ⁻³ -----	Ca ----- cmol _c dm ⁻³ -----	Mg ----- cmol _c dm ⁻³ -----	Al ----- cmol _c dm ⁻³ -----	H+Al ----- cmol _c dm ⁻³ -----	SB ----- cmol _c dm ⁻³ -----	t ----- cmol _c dm ⁻³ -----	T ----- cmol _c dm ⁻³ -----	V ----- %-----	m	Zn ----- mg dm ⁻³ -----	Fe ----- mg dm ⁻³ -----	Mn ----- mg dm ⁻³ -----	Cu ----- mg dm ⁻³ -----	B ----- mg dm ⁻³ -----	S ----- mg dm ⁻³ -----
LAVRAS	0-5	5,8	303,6	6,5	3,5	1,6	0	2,9	5,9	6,0	8,8	67,3	1,6	5	53,3	11,3	1,9	0,2	12,4
	5-10	5,3	306,2	5,5	3,0	1,3	0,1	3	5,2	5,3	8,2	63,5	1,8	6,2	63,8	10,6	2,5	0,3	13,9
	10-20	5,2	207,4	1,0	1,8	0,8	0,1	3,2	3,2	3,2	6,4	50,5	0	1,8	48,2	5	2,5	0,2	19,8
	20-40	5,4	193,3	0,7	1,4	0,6	0	3	2,5	2,5	5,5	46,2	0	1,5	48,9	4	2,4	0,1	18,8
INGAÍ	0-5	5,6	255,8	15,8	3,6	1,0	0,1	5,3	5,4	5,5	10,7	50,4	1,8	2,7	54,2	12,8	0,7	0,2	27,7
	5-10	5,5	182,0	9,1	2,8	0,9	0,1	5,9	4,2	4,3	10,1	41,9	2,2	2	62,1	9,5	0,81	0,2	87,2
	10-20	5,7	135,7	0,5	2,4	0,9	0	5,2	3,7	3,7	8,9	41,6	0	1	58,4	5,9	0,9	0,2	133,8
	20-40	5,5	96,7	0	1,3	0,5	0	4,3	2,1	2,1	6,4	33,1	0	0,5	36	4,1	1,4	0,1	106,4
LUMINÁRIAS	0-5	6,4	335,4	16,7	4,6	1,3	0,1	2,1	6,9	7	9	76,7	1,4	2,5	29,2	11	0,7	0,3	16,8
	5-10	5,9	237	13,4	4	1,1	0,1	2,9	5,7	5,8	8,6	66,4	1,7	2,2	33,7	8,3	0,9	0,2	26,5
	10-20	5,4	153	4,17	2,2	0,6	0,1	4,5	3,2	3,2	7,7	41,7	0	1,4	41,7	4,1	1,0	0,1	114,3
	20-40	4,7	119,2	0,4	1,1	0,3	0	5	1,8	1,8	6,8	26,5	0	0,9	35,6	2,3	0,8	0	193,4

Tabela 3 – Estoques de N total, N Mineral e características físicas do solo das áreas I, II e III de Lavras, Ingaí e Luminárias, respectivamente.
 MOS: matéria orgânica do solo; DS: Densidade do solo; E_{NT}: Estoque de N total; E-NH₄⁺: Estoque de NH₄⁺; E-NO₃⁻: Estoque de NO₃⁻; NM: Nitrogênio Mineral.

Áreas	Profundidade	MOS	N total	N-NH ₄ ⁺	N-NO ₃ ⁻	DS	E _{NT}	E-NH ₄ ⁺	E-NO ₃ ⁻	NM	Areia	Silte	Argila
	cm	%	g kg ⁻¹	-----mg kg ⁻¹ -----		g cm ⁻³	-----Kg ha ⁻¹ -----				-----%-----		
LAVRAS	0-5	4,2	3,0	22,0	106,1	1,1	1798,4	13,0	62,8	75,8	22	23	55
	5-10	3,8	2,2	73,0	94,3	1,1	1356,4	43,6	56,3	99,9	22	24	54
	10-20	2,9	1,6	41,1	78,7	1,2	1950,5	49,3	94,5	143,5	22	21	57
	20-40	2,3	1,7	26,9	77,2	1,2	4282,0	66,1	189,7	255,8	21	24	55
	0-20	3,4	2,1	44,3	89,4		1763,9	63,45	77,0	187,4			
INGAÍ	0-5	3,9	2,6	20,1	97,1	0,9	1237,6	9,5	46,1	55,6	31	29	40
	5-10	4,2	0,2	32,8	42,3	1,1	159,8	19,1	24,6	43,7	31	22	47
	10-20	3,0	0,2	29,3	86,5	1,1	323,0	32,2	95,2	127,4	29	18	53
	20-40	2,1	1,2	29,0	85,7	1,0	2639,3	59,2	175,0	234,2	26	15	59
	0-20	3,5	0,8	27,8	78,1		510,8	23,2	65,2	88,5			
LUMINÁRIAS	0-5	3,6	0,2	25,1	72,2	1,0	149,2	12,7	36,7	49,4	30	30	40
	5-10	3,1	0,4	25,5	73,3	1,1	242,5	15,0	43,2	58,2	30	28	42
	10-20	3,1	0,2	21,7	90,0	1,2	360,3	26,7	110,5	137,2	30	28	42
	20-40	2,1	1,4	21,1	87,4	1,2	3442,8	51,6	213,6	265,2	30	30	40
	0-20	3,2	0,2	23,5	81,3		278,0	20,27	75,2	95,5			

O N total foi determinado utilizando como extrator o KCl na concentração de 1 mol L⁻¹. No momento da coleta, 10 gramas de solo foram pesados e imediatamente colocados em recipiente contendo 100 mL de solução de KCl em um pote com capacidade para 200 mL. A determinação do N mineral foi realizada no mesmo dia da coleta. Em laboratório, após agitação por 30 minutos e repouso de 60 minutos, 20 mL do sobrenadante foi pipetado e determinado o N pelo método de Kjeldhal (Kjeldhal, 1883), utilizando óxido de magnésio e liga de devarda, de acordo com o método sugerido por Tedesco et al. (1995). Os estoques de N foram calculados de acordo com a seguinte equação utilizada por Santos et al. (2021):

$$N_{estoque} = (N_{con} \times DS \times T1) \quad (1)$$

em que, N_{con} equivale a concentração de N (g kg⁻¹); DS , densidade do solo na camada amostrada (kg m⁻³); $T1$, massa de solo coletada por hectare (kg).

2.7.4 Estimativa da mineralização anual de nitrogênio

Como maneira de entender melhor a dinâmica do N nos sistemas agrícolas tropicais e ainda visando uma melhor explicação da contribuição do N mineralizado no solo para a produtividade e nutrição da cultura do milho, realizamos a estimativa da mineralização anual de N, como apresentado na equação 2, de acordo com o proposto por Brady & Weil, 2013.

Equação 2:

$$MN = \left[\frac{SOM \times NSOM \times MASOM}{1000000} \right] \times MSA \quad (2)$$

em que: MN , equivale a mineralização anual de N em cada camada amostrada (kg ha⁻¹); SOM , concentração da matéria orgânica do solo (%); $NSOM$, concentração de nitrogênio na matéria orgânica do solo (%); $MASOM$, matéria orgânica mineralizada por ano (%); MSA , massa de amostra de solo em kg.

Tabela 4 – Estimativa da mineralização e disponibilidade de N nas áreas estudadas.

Área	Profundidade (cm)	N- Mineralizado ^a (kg ha ⁻¹ ano ⁻¹)	N- Mineral (kg ha ⁻¹)	Disponibilidade de N ^c (kg ha ⁻¹)
LAVRAS	0 – 5	42,8	75,8	118,6
	5 – 10	31,2	99,9	131,1
	10 – 20	45,0	143,5	188,5
	20 – 40	100,6	255,8	356,4
	0 – 20	41,0	115,6	156,5
INGAÍ	0 – 5	29,5	55,6	85,1
	5 – 10	2,8	43,7	46,5
	10 – 20	4,8	127,4	132,2
	20 – 40	60,0	234,2	294,2
	0 – 20	10,4	88,5	99,0
LUMINÁRIAS	0 – 5	2,4	49,4	51,8
	5 – 10	4,5	58,2	62,7
	10 – 20	5,5	137,2	142,7
	20 – 40	79,3	265,2	344,5
	0 – 20	4,47	95,5	99,9

^a: Estimativa de mineralização anual de nitrogênio.

^b: Dados referentes à Tabela 3, correspondente a soma de NH₄⁺ e NO₃⁻ disponível.

^c: Valor de N em potencial, pois depende da taxa de mineralização de nitrogênio.

2.7.5 Semeadura do milho e tratos culturais

A semeadura do milho, em ambos os experimentos, foi realizada com o híbrido AG8070 PRO3 na primeira safra de 2020, no mês de novembro. O espaçamento de semeadura foi 0,5 m entre linhas com estande final de 70.000 plantas/ha. De acordo com a empresa, esse híbrido apresenta elevado potencial produtivo e tolerância a pragas e doenças. A adubação potássica foi realizada em pré semeadura (15 dias antes da semeadura) com a aplicação de 90 kg ha⁻¹ de K₂O e na semeadura foram utilizados 300 kg do formulado 13-33-00. A adubação nitrogenada em cobertura foi realizada em uma única aplicação, de forma manual, nas doses de 50, 100 e 150 kg ha⁻¹.

Aos 45 dias após a semeadura foi realizada a aplicação de fungicida à base de Trifloxistrobina (100 g/L) + Tebuconazol (200 g/L) e acaricida à base de mancozebe nas doses de 0,6 L ha⁻¹ e 2 kg ha⁻¹, respectivamente. Aos 60 dias após a semeadura, foi realizada a segunda aplicação de fungicida, com produto à base de picoxistrobina (200 g L⁻¹) + ciproconazol (80 g L⁻¹) na dose de 400 mL ha⁻¹. As aplicações foram realizadas no mesmo dia em ambas as áreas experimentais.

2.7.6 Delineamento experimental

Os experimentos foram realizados em delineamento blocos ao acaso em esquema fatorial 5x3 + 1 com três repetições, totalizando 48 unidades experimentais por área. Os tratamentos consistiram na aplicação de 5 fontes: 1) Ureia granulada (U_{GRAN}), 2) Ureia + NBPT + NPPT (U_{NBPT 1}), 3) Ureia + Aduto de NBPT (U_{NBPT 2}), 4) Ureia + NBPT (U_{NBPT 3}), 5) Ureia + NBPT (U_{NBPT 4}) e três doses de N: 50, 100 e 150 kg ha⁻¹ e ainda um tratamento controle, sem aplicação de N. Cada unidade experimental foi composta por 5 linhas de semeadura com 5 metros de comprimento (10 m²). Para coleta dos dados, foi considerada como área útil apenas as 3 linhas e 3 metros centrais (4,5 m²).

2.7.7 Determinação da atividade da urease

As amostras de solo para determinação da atividade da urease foram coletadas nas linhas de aplicação dos fertilizantes nitrogenados na profundidade de 0 a 2 cm. As amostras foram coletadas no 1º, 2º, 3º, 4º, 5º, 6º, 7º, 9, 11, 13, 15, 21 e 30 dias após a aplicação dos fertilizantes. O solo foi peneirado em malha de 2 mm para uniformização das amostras e remoção de restos vegetais.

Em seguida foram armazenados em sacos plásticos devidamente identificados, e mantidos sobre refrigeração a temperatura de 4° C por no máximo duas semanas antes da realização da análise.

A metodologia utilizada para quantificar a atividade da urease no solo foi a descrita por Tabatabai & Bremmer (1972) e é baseada na determinação da amônia liberada após a incubação do solo com uma solução de ureia.

Desta forma, foram pesadas amostras de 5 g de solo, às quais foram adicionados 0,2 mL de tolueno, 9,0 mL de solução tampão a pH 9,0 e 1,0 mL de solução de ureia (0,2 mol L⁻¹). Em seguida, este arranjo foi incubado por 2 horas a 37° C em uma incubadora. Após a incubação,

foram adicionados 35 mL de solução de cloreto de potássio (KCl) 2 mol L⁻¹ + sulfato de prata (Ag₂SO₄) (100 mg L⁻¹) com o objetivo de interromper a reação.

Esta solução foi agitada e colocada em repouso durante 5 minutos em temperatura ambiente e o volume foi completado para 50 mL com KCl e Ag₂SO₄, seguido de agitação. Desta solução, foram retiradas alíquotas de 20 ml do sobrenadante, colocados em tubos de destilação contendo 0,2 g de óxido de magnésio e levados a um aparelho de micro destilação (Kjeldahl, 1883). As amostras destiladas foram coletadas em Erlenmeyer contendo solução de ácido bórico com os indicadores vermelho de metila verde de bromocresol, sendo esta solução titulada com solução padrão de H₂SO₄ (0,005 mol L⁻¹). A amostra controle seguiu os mesmos procedimentos realizados nas demais amostras, entretanto, a ureia foi adicionada após a adição da solução de KCl + Ag₂SO₄.

2.7.8 Quantificação das perdas de N-NH₃ por volatilização

A quantificação das perdas de N na forma de amônia nos experimentos foi realizada nas parcelas adubadas com a dose de 150 kg N ha⁻¹. Para isto, em cada parcela experimental, foram instaladas 3 bases de tubos PVC de 20 cm de diâmetro e 20 cm de altura a uma distância de 10 cm da linha de semeadura do milho. Dentro das três bases, foi realizada a aplicação dos fertilizantes, sem incorporação, na dose de 150 kg N ha⁻¹ e, logo em seguida, foram instalados sobre as bases os coletores, confeccionados em tubos de PVC com mesmo diâmetro das bases, mas com 50 cm de altura. Em cada coletor foram colocadas duas esponjas (densidade de 0,02 g cm³) umedecidas com ácido fosfórico (60 mL L⁻¹) e glicerina (50 mL L⁻¹). A 1^a esponja localizada na parte superior do coletor foi utilizada para evitar possíveis contaminações da esponja inferior por gases atmosféricos, e a 2^a esponja inserida na parte inferior foi utilizada para capturar a amônia volatilizada.

As coletas de esponjas foram realizadas no 1^o, 2^o, 3^o, 4^o, 5^o, 6^o, 7^o, 9, 11, 13, 15, 21 e 30 dias após a aplicação dos fertilizantes totalizando 13 coletas. As coletas foram realizadas por sete dias consecutivos em função das maiores perdas de N-NH₃ ocorrerem durante esse período (Santos, et al. 2020).

Após cada coleta de esponja, os coletores de cada parcela experimental foram intercalados nas bases instaladas com o objetivo de reduzir a formação de um microclima no interior dos coletores e diminuir a variabilidade espacial da emissão de amônia (Santos, et al. 2020).

As esponjas coletadas no campo foram encaminhadas ao laboratório para determinação da concentração de N-NH₃. Com o auxílio de uma bomba de vácuo após 5 lavagens sequenciadas com 80 mL de água deionizada a solução das esponjas foi extraída. Após a extração, foram pipetados 20 mL de cada amostra para determinação do teor de N por destilação (Kjeldahl, 1883). Para a quantificação do conteúdo de N na amostra foi utilizada a seguinte equação:

Equação 3:

$$NT = (Va - Vb) \times F \times 0.1 \times 0.014 \times 100 / PI \quad (3)$$

em que: *NT*, nitrogênio total da amostra (%); *Va*, volume da solução de ácido clorídrico utilizada na titulação da amostra (mL); *Vb*, volume de solução de ácido clorídrico usado na titulação branca (mL); *F*, fator de correção para ácido clorídrico 0,01 mol L⁻¹; *PI*, massa da amostra (g).

Após a quantificação de N das amostras, o valor obtido referente à área ocupada pelas bases das câmaras, foi convertido para porcentagem de perdas de NH₃ por hectare. As perdas acumuladas durante os dias de avaliação foram calculadas a partir da soma dos dias 1 e 2, somados às perdas do dia 3, e assim sucessivamente até o trigésimo dia.

2.7.9 Nutrição e produtividade do milho

Por se tratar de um experimento realizado em condições de campo, fizemos ao longo do ciclo e após a colheita do milho algumas análises e estimativas, como o acúmulo de N na parte aérea do milho no estágio de florescimento, a produtividade de grãos e remoção de N pelos grãos de milho. A seguir serão descritos com detalhes as metodologias utilizadas para realização destas análises.

2.7.10 Acúmulo de N no florescimento do milho

Para calcular o acúmulo de N pelas plantas de milho no estágio de florescimento, 3 plantas de milho foram coletadas em cada parcela (uma planta em cada uma das 3 linhas centrais), foram secas a 65°C até peso constante. Posteriormente as plantas de milho secas foram pesadas e trituradas em triturador forrageiro marca Pinheiro, modelo PP-35. Em seguida, o material foi novamente triturado em moinho tipo Willey com o objetivo de homogeneização. Em laboratório, o teor de N nesse material foi determinado após digestão sulfúrica das amostras. Para validação do método utilizado para determinação do teor de N, utilizou-se o material de

referência padrão (NIST – 1573^a – Tomato Leaves) com concentração de 29,2 g N kg⁻¹. Os resultados das análises do NIST mostraram uma recuperação de 100% pelo método de análise utilizado para determinação do teor de N na massa seca no florescimento

De posse dos teores de N nas plantas de milho, esse valor em g kg⁻¹ foi multiplicado pela massa das 3 plantas em kg e dessa forma foi obtido o acúmulo de N nas plantas, que foi transformado para kg de N ha⁻¹.

2.7.11 Produtividade de grãos

Para a determinação da produtividade de grãos, 15 espigas de milho foram colhidas nas três fileiras centrais das parcelas. As espigas foram debulhadas, pesadas e a umidade determinada em equipamento Marca Gehaka, modelo G600i. A massa de grãos obtida de 15 plantas de milho foi corrigida para 13% de umidade e o valor extrapolado para kg ha⁻¹.

2.7.12 Remoção de N nos grãos de milho

Após determinação da produtividade, sub amostras de grãos foram levadas a estufa a 65 °C até peso constante. Foram moídas em moinho tipo Willey e usadas para a determinação do teor de N nos grãos. Os teores de N nos grãos foram determinados pelo método Kjeldhal (Kjeldhal, 1883), após digestão sulfúrica das amostras. Para validação do método, utilizou-se o material de referência padrão (NIST – 1573^a – Tomato Leaves). Os resultados das análises do NIST também mostraram uma recuperação de 100% pelo método de análise utilizado para quantificação do teor de N nos grãos. Em posse dos teores de N nos grãos, foi calculada a remoção de N pelo milho. Para isso, os dados de teores de N em g kg⁻¹ foram multiplicados pela produtividade de milho e os valores convertidos para kg N ha⁻¹.

3 ANÁLISE ESTATÍSTICA

A análise de variância foi aplicada para testar a influência da ureia e tecnologias para NBPT associadas, nos parâmetros: Volatilização de N-NH₃, atividade da urease, acúmulo de N na planta, produtividade de grãos e remoção de N pelos grãos. Para os parâmetros que apresentaram diferenças significativas na análise de variância, foi aplicado o teste de Tukey a 5% de probabilidade. Para o efeito de doses nos parâmetros acúmulo de N na planta,

produtividade de grãos e remoção de N pelos grãos, foram ajustados os modelos de regressão linear ou quadrática. Todas as análises foram realizadas no programa estatístico SISVAR versão 5.8 (FERREIRA, 2008).

As perdas acumuladas de amônia foram submetidas à análise de regressão não linear utilizando o modelo estatístico (Equação 4). Este mesmo modelo já é utilizado para estimar o crescimento de plantas, mas recentemente, tem sido utilizado para estimar a perda de N-NH₃ acumulada (SOARES et al., 2012; SILVA et al., 2017).

Equação 4:

$$Y_i = [\alpha / \{1 + e^{-k(b - daa_i)}\}] + E_i \quad (4)$$

onde: Y_i é a i -ésima observação da perda acumulada de N-NH₃ em porcentagem, sendo $i = 1, 2, \dots, n$; daa_i é o i -ésimo dia após a aplicação; α é o valor assintótico que pode ser interpretado como a quantidade máxima acumulada de perda de N-NH₃; b é abscissa do ponto de inflexão e indica o dia em que ocorre a perda máxima por volatilização; k é o valor que indica o índice de precocidade e quanto maior for o valor de k menos tempo será necessário para se atingir o valor de perda acumulada máxima (α); E_i é o erro aleatório associado à i -ésima observação, o qual se supõe que seja independente e identicamente distribuído segundo uma norma de media zero e variância constante, $E \sim N(0, I\sigma^2)$.

Para a estimativa da perda máxima diária, ou seja, determinação do ponto de inflexão da curva, foi utilizada a seguinte equação:

Equação 5:

$$PMD = k \times (\alpha/4) \quad (5)$$

em que, k é um índice relativo usado para se obter a perda máxima diária (PMD), e α seria o valor assintótico que pode ser interpretado como a quantidade máxima acumulada de perda de N-NH₃.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.6 Teste de armazenamento: Degradação do NBPT na ureia tratada com diferentes formulações de inibidores de urease

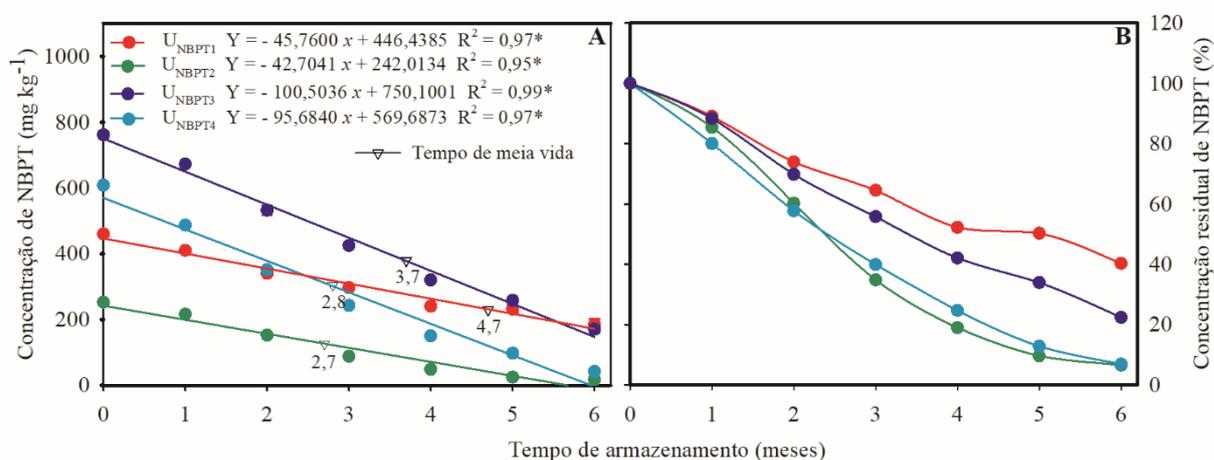
Os resultados do teste de armazenamento dos fertilizantes utilizados neste experimento mostraram que as concentrações dos inibidores na Ureia diminuíram ao longo dos 6 meses de armazenamento (FIGURA 3). Durante a avaliação da degradação do inibidor, notamos que o

tratamento $U_{NBPT\ 1}$ apresentou maior concentração residual de NBPT (FIGURA 3B), seguido do tratamento $U_{NBPT\ 3}$ que apresentou comportamento semelhante, mas com menor concentração residual de NBPT, ou seja, ambas as formulações possuem uma característica importante que seria a proteção da molécula (SHA, et al., 2021).

Os demais tratamentos, $U_{NBPT\ 2}$ e $U_{NBPT\ 4}$, apresentaram comportamento semelhantes entre si, ou seja, menor concentração residual de NBPT. Esses tratamentos possuem em sua composição um aduto de NBPT e 25% de NPPT, respectivamente, que impedem a leitura desses compostos no HPLC. Dessa forma, mais importante que os resultados do teste de armazenamento, seria a avaliação desses tratamentos em campo, uma vez que a fração “protegida” desses tratamentos podem ser mais efetivas na redução da atividade da urease no solo (FIGURA 3B).

Em testes de armazenamento com o intuito de avaliar o tempo necessário para degradação do NBPT é comum a realização do cálculo do tempo de meia vida do inibidor, que é o tempo correspondente a degradação de 50% da concentração inicial. Nesse estudo, realizamos esses cálculos e os valores foram de 230 mg kg^{-1} para o $U_{NBPT\ 1}$; 126 mg kg^{-1} para o $U_{NBPT\ 2}$; 380 mg kg^{-1} para o $U_{NBPT\ 3}$ e 304 mg kg^{-1} para o $U_{NBPT\ 4}$. O tempo de meia vida para os tratamentos $U_{NBPT\ 2}$ e $U_{NBPT\ 4}$, ocorreram no mês 2,7 e 2,8 de armazenamento, respectivamente (FIGURA 3^a). Enquanto os tratamentos $U_{NBPT\ 3}$ e $U_{NBPT\ 1}$, o tempo de meia vida foi em 3,7 e 4,7 meses de armazenamento (FIGURA 3^a). Logo, pode-se dizer que o tratamento $U_{NBPT\ 1}$ obteve maior tempo de meia vida em relação aos demais tratamentos, o que justifica a maior concentração residual de NBPT ao final do teste (WATSON, et al., 2008; SHA, et al., 2020).

Figura 3 – Teste de armazenamento de ureia tratada com as diferentes tecnologias em função do tempo de armazenamento.



4.7 Condições climáticas

No experimento I, a precipitação acumulada nos 30 dias após a fertilização foi de 279,3 mm, e sem chuva durante os primeiros 3 dias (FIGURA 4 A). Nos primeiros 7 dias após aplicação, houve precipitação pluviométrica de 1,2 mm no 4º dia e 27,6 no 5º dia. A umidade relativa do ar apresentou variação entre 70% e 76%, até o 8º dia após aplicação, com maior umidade observada de 80,5% no 3º dia. A temperatura média na área de Lavras, durante os 30 dias de avaliação, foi de 23,8 °C. Na primeira semana de avaliação, a temperatura mínima e máxima foi de 18,8 °C e 32,4, e ocorreu no 2º dia após aplicação de N.

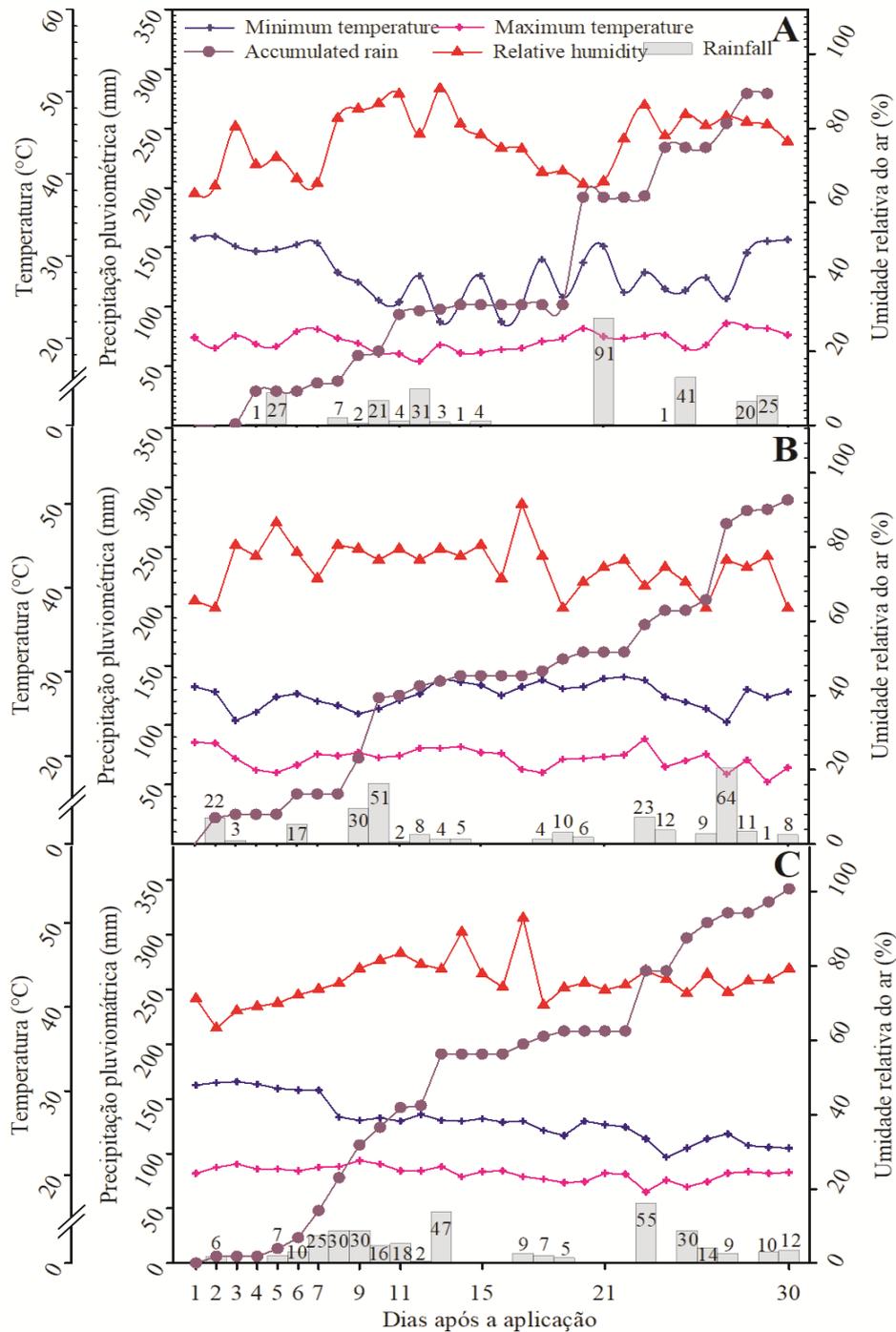
Em relação ao experimento II (FIGURA 4 B), a precipitação acumulada aos 30 dias após a fertilização foi de 289,5 mm e com ausência de chuva no 1º dia após a fertilização. Durante os 7 dias de avaliação, houve precipitação pluviométrica de 22 mm no 2º dia; 3 mm no 3º e 17 mm no 6º dia.

Houve variação na umidade relativa do ar entre 72% e 79% nos primeiros 8 dias de avaliação. A maior umidade observada de foi 87% ao 5º dia de avaliação. A temperatura média na área de Ingaí, durante os 30 dias de avaliação, foi de 23,4 °C, com temperatura mínima de 18 °C no 5º dia após fertilização e máxima de 28°C no 1º dia.

No experimento III (FIGURA 4 C), a precipitação acumulada aos 30 dias após fertilização foi de 342 mm. Não houve precipitação no primeiro dia após aplicação de N. A precipitação nos 7 primeiros dias, ocorreu no 2º dia após aplicação de N, com 6 mm; 7 mm no 5º dia; 10 mm no 6º dia e 25 mm no 7º dia de avaliação.

A umidade relativa do ar apresentou variação entre 68% e 73% nos primeiros 8 dias de avaliação. A maior umidade foi de 74% no 7º dia de avaliação. A temperatura média em Luminárias foi de 23,4 °C, com mínima de 20,2 °C no 1º dia e máxima de 31,1 °C no 3º dia de avaliação.

Figura 4 – Precipitação diária, precipitação acumulada, temperatura mínima e máxima do ar e umidade relativa do ar nas áreas experimentais nos municípios de Lavras (a), Ingaí (b) e Luminárias (c), durante os 30 dias de avaliação.



4.8 Atividade da urease e perdas por volatilização de N-NH₃

No experimento I, não houve diferença estatística na atividade inicial da urease no solo (dia 0) (TABELA 5). Houve diferença estatística na atividade da urease após o 2º dia de

avaliação, com menor atividade nos tratamentos contendo o inibidor, com conseqüente redução das perdas por volatilização em relação à U_{GRAN} .

Observando a Tabela 5 e 6, o tratamento U_{GRAN} apresentou perda máxima de 23,4 kg do N aplicado já no dia 1,76 após aplicação (TABELA 6). As demais fontes apresentaram perda máxima aproximadamente no 5° dia de avaliação, mas com diferentes valores de N-NH₃. Esses valores foram de 9,3 kg, 4,8 kg, 7,5 kg e 3,8 kg do N aplicado para os tratamentos U_{NBPT1} , U_{NBPT2} , U_{NBPT3} e U_{NBPT4} , respectivamente (TABELA 6; FIGURA 4 B-E). Contudo, como pode ser observado, as tecnologias dos fertilizantes foram eficientes na redução da volatilização em relação da ureia pois, como foi apresentado na Tabela 5, a redução da atividade da urease para os tratamentos foi de 69,30%; 40,82%; 22,13%; 23,64% para os tratamentos U_{NBPT1} , U_{NBPT2} , U_{NBPT3} e U_{NBPT4} , respectivamente no 5° dia após aplicação de N.

A ocorrência das perdas para o tratamento U_{GRAN} nos dois primeiros dias, mostram que a aplicação da ureia ao solo sem a utilização de tecnologias eficientes para redução da atividade da urease, promove maiores perdas de N-NH₃ (CANCELIER, et al., 2016; POZZER, et al., 2017; CANTARELLA, et al. 2018; PINHEIRO, et al. 2018; SANTOS, et al., 2019). Outros fatores podem contribuir para intensificar essas perdas, como: precipitação insuficiente para incorporação do fertilizante ao solo; umidade relativa do ar e presença de resíduos vegetais que favorecem a maior presença e atividade da urease (TERMAN, 1979; VOLK, 1966; CANTARELLA, et al. 2007; SANTOS, et al. 2019).

A ausência de precipitação nos dois primeiros dias, associada a umidade relativa do ar de 64%, temperatura do ar de 32 °C e atividade da urease de 2,9 $\mu\text{g NH}_4^+$ g de solo seco⁻¹ h⁻¹ foram fatores importantes para promover a dissolução dos grânulos de ureia, mas não para incorporação da ureia ao solo, favorecendo a maior taxa de volatilização de N-NH₃ no dia 1,76 (TABELA 6; FIGURA 5A).

Tabela 5 – Volatilização, atividade da urease e redução da atividade da urease em relação à ureia após 30 dias à aplicação de N na área experimental I de Lavras.

LAVRAS	Tratamento	Dias após aplicação de N													
		0	1	2	3	4	5	6	7	9	11	13	15	21	30
		NH ₃ Vol. (%)	Controle	-	0,12b	0,20b	0,19b	0,10c	0,13d	0,11c	0,15c	0,13c	0,08c	0,07d	0,09b
Atividade da urease	U _{GRAN}	-	6,95a	15,6a	9,27a	2,36b	0,71d	0,29c	0,35c	0,61c	0,32c	0,25dbc	0,31a	0,11cb	0,09ba
	U _{NBPT1}	-	0,24b	0,39b	0,31b	2,78b	7,24a	5,26a	1,63ba	2,69b	0,53cb	0,68a	0,20ba	0,24a	0,08ba
	U _{NBPT2}	-	0,23b	0,40b	1,32b	5,12a	2,50c	1,78b	2,46a	2,79b	1,62a	0,22cd	0,11b	0,11cb	0,11a
	U _{NBPT3}	-	0,30b	0,29b	0,74b	2,62b	4,58b	6,02a	1,70ba	4,30a	1,19ba	0,44b	0,08b	0,13cb	0,09ba
	U _{NBPT4}	-	0,22b	0,34b	1,40b	1,74b	2,27c	2,71b	1,50b	3,06ba	0,62cb	0,30cb	0,16ba	0,18ba	0,10ba
	Controle	1,32a	1,30a	1,48cb	1,92ba	2,14bc	2,56ba	1,85a	1,75ba	1,30a	2,04ba	1,86ba	0,85b	2,01a	1,53c
	U _{GRAN}	1,29a	1,47a	2,98a	3,41a	2,63a	2,74ba	0,91ba	1,53cb	0,95a	2,48a	1,55cba	0,82b	1,38ba	2,97a
	U _{NBPT1}	1,89a	1,17a	0,75db	0,59b	0,54c	0,84b	2,05a	0,58c	0,84a	2,15a	0,69dc	0,87ba	1,12b	1,79cb
	U _{NBPT2}	1,92a	1,15a	1,79b	2,03ba	2,75a	3,86a	1,90a	0,60c	0,82a	0,92cb	0,54d	1,91a	1,13b	1,82cb
	U _{NBPT3}	1,58a	0,52a	0,15c	1,20b	0,90c	2,13ba	0,53b	1,40cb	1,56a	0,16c	1,38dbc	1,56ba	1,51ba	1,88cb
U _{NBPT4}	2,40a	1,48a	2,19ba	2,25ba	1,46cb	3,39a	1,74ba	2,72b	1,69a	1,92ba	2,43a	0,96ba	1,91a	2,60ba	
Redução da atividade da Urease (%)	U _{NBPT1}	47,12	20,47	74,77	82,77	79,43	69,30	125,84	61,93	11,42	13,24	55,38	6,34	18,73	39,87
	U _{NBPT2}	49,10	22,24	39,95	40,68	4,58	40,82	109,11	60,67	13,67	62,89	64,92	132,84	17,98	38,66
	U _{NBPT3}	22,77	64,67	94,97	64,74	65,64	22,13	41,68	8,60	63,72	93,44	11,27	89,72	9,47	36,83
	U _{NBPT4}	86,41	0,16	26,56	33,98	44,54	23,64	92,05	77,29	77,63	22,61	56,30	16,64	38,63	12,41

* Médias seguidas de mesma letra na coluna não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

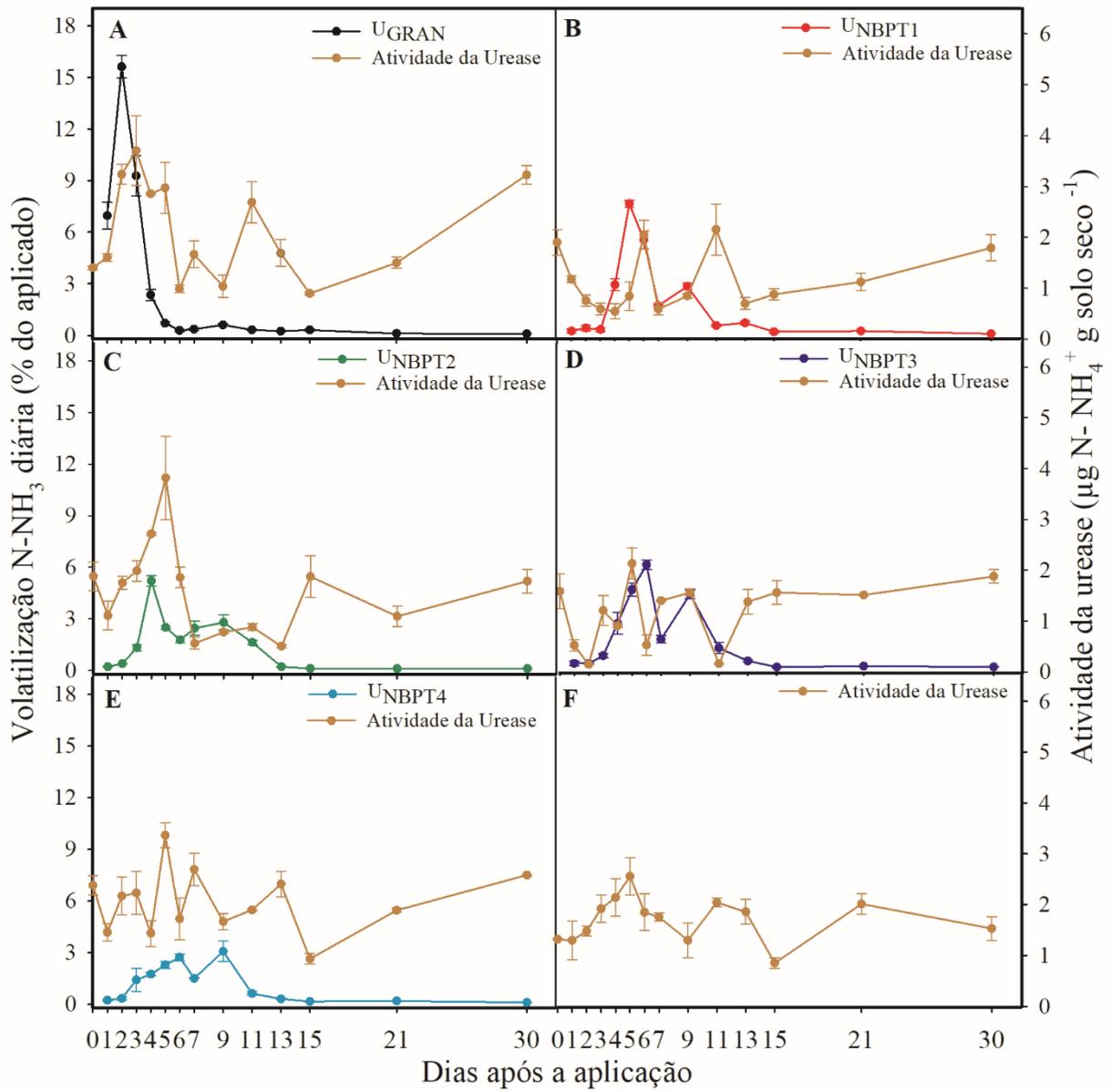
*Atividade da urease em $\mu\text{g N-NH}_4^+$ g de solo seco h^{-1} .

Tabela 6 – Resultados modelados de perdas de N-NH₃ para as áreas de Lavras.

Área	Tratamento	Parâmetros				PMD (kg)
		a	b	k	R ²	
		Perda acumulada de NH ₃ (%)	Dia de perda máx.			
LAVRAS	UGRAN	36,14	1,76	1,73	0,99	23,44
	UNBPT1	21,58	5,13	1,16	0,99	9,38
	UNBPT2	18,54	5,17	0,70	0,98	4,86
	UNBPT3	22,11	5,54	0,91	0,99	7,54
	UNBPT4	14,38	5,53	0,71	0,99	3,82

* α : valor assintótico (percentagem de volatilização máxima); b: Dia que ocorre a máxima perda de N-NH₃; k: Índice relativo; PMD – Perda máxima diária.

Figura 5 – Perdas diárias de volatilização de N-NH₃ e atividade da urease no município de Lavras, Minas Gerais, Brasil.



No experimento II, não houve diferença estatística na atividade inicial da urease no solo (dia 0) (TABELA 7). Houve diferença estatística na atividade enzimática após no 1º dia de avaliação e a partir do 5º dia, com menor atividade da urease nos tratamentos contendo as tecnologias para fertilizantes. Ambos os tratamentos apresentaram menores perdas por volatilização em relação à U_{GRAN} .

Os resultados da Tabela 7 mostram que nos dias 2 e 3 após a aplicação, mesmo não havendo diferença na atividade da urease entre os tratamentos, houve redução das perdas de $N-NH_3$ nos tratamentos com inibidores. Isso se deve ao procedimento de coleta do solo para determinação da atividade da urease que se difere da coleta de esponja, uma vez que a amônia volatilizada se acumula e a atividade da urease é instável ao longo do tempo. Dessa forma, é possível que em algumas coletas de solo a atividade da urease máxima não seja mensurada, principalmente no tratamento U_{GRAN} , onde após a aplicação, esta ureia é rapidamente hidrolisada pela enzima (SANTOS, et. al. 2019).

Observando os resultados apresentados na Tabela 7 e 8, o tratamento U_{GRAN} apresentou perda máxima de 23,1 kg do N aplicado no 1º dia após aplicação. Com relação às demais fontes, a perda máxima de $N-NH_3$ ocorreu aproximadamente no 5º dia de avaliação para os tratamentos $U_{NBPT 1}$, $U_{NBPT 2}$ e $U_{NBPT 4}$. Já para o tratamento $U_{NBPT 3}$, a perda máxima ocorreu somente no 6º dia após aplicação. As perdas diárias máximas de $N-NH_3$ para os tratamentos $U_{NBPT 1}$, $U_{NBPT 2}$, $U_{NBPT 3}$ e $U_{NBPT 4}$ foram de 0,5 kg, 0,7 kg, 0,4 kg e 0,5 kg do N total aplicado, respectivamente (TABELA 8; FIGURA 5B – E).

Todavia, assim como foi apresentado no experimento I, as tecnologias aplicadas aos fertilizantes, foram eficientes na redução da atividade da urease e conseqüente redução nas perdas de $N-NH_3$ em relação ao fertilizante U_{GRAN} , com exceção do tratamento $U_{NBPT 2}$ que apresentou atividade da urease estatisticamente igual a atividade enzimática do tratamento U_{GRAN} no 1º dia após aplicação, mas com redução das perdas de $N-NH_3$ (TABELA 7). Esse menor potencial de inibição da urease em relação aos outros tratamentos, pode estar relacionado à fração “insolúvel” (aduto) do NBPT nesse tratamento. Se formos considerar a concentração de NBPT disponível, este seria o tratamento de menor concentração, o que confere menor redução da atividade da urease no solo.

A redução da atividade da urease para ambos os tratamentos com inibidores, em relação à U_{GRAN} , foi de: 46,0%; 10,4% e 11,9% para as tecnologias $U_{NBPT 1}$, $U_{NBPT 2}$ e $U_{NBPT 4}$, respectivamente, no 5º dia após aplicação, enquanto a tecnologia $U_{NBPT 3}$, apresentou redução na atividade da urease de 10% no 6º dia após aplicação (TABELA 8). Este atraso no dia de

perda diária máxima de N-NH_3 para o tratamento U_{NBPT3} em relação aos demais, está relacionado com a maior concentração inicial de NBPT de 760 mg kg^{-1} neste tratamento.

Com os resultados obtidos para esta área experimental, observa-se que houve maior precipitação pluviométrica na primeira semana de avaliação (FIGURA 4B), o que pode ter sido responsável pela menor volatilização ocorrida principalmente nos 5 primeiros dias nos tratamentos com uso das tecnologias. A redução da volatilização de N-NH_3 após a precipitação, ocorre em virtude da infiltração da ureia no solo e imobilização de NH_4^+ nos sítios de cargas do solo (PINHEIRO, et al., 2018). Ao contrário do que ocorreu no tratamento U_{GRAN} , que logo após a aplicação já apresentou perdas consideráveis (34% do N aplicado) nos 3 primeiros dias, mesmo com uma precipitação acumulada de 25 mm nesse período (FIGURA 4B; FIGURA 6ª e TABELA 7). Esses resultados mostram que mesmo que haja precipitação nos primeiros dias após aplicação, o uso de tecnologias que reduzam a hidrólise da ureia é indispensável para que haja tempo para a incorporação da ureia ao solo, pois os tratamentos com inibidores nesta área, reduziram em 37 vezes as perdas de N-NH_3 nos 3 primeiros dias em relação a U_{GRAN} .

Além disso, as temperaturas mais baixas, em torno de 19°C durante a primeira semana de avaliação, podem ter potencializado a eficiência dos inibidores. Relacionado a isso, Watson, et al. (2008), afirmam que a degradação do NBPT sob temperaturas mais baixas pode levar de 10 a 15 dias, o que garante a efetividade do inibidor até que as chuvas possam incorporar o fertilizante no solo.

Tabela 7 – Volatilização, atividade da urease e redução da atividade da urease em relação à ureia após 30 dias à aplicação de N na área experimental II de Ingaí.

INGAÍ	Tratamento	Dias após aplicação													
		0	1	2	3	4	5	6	7	9	11	13	15	21	30
		NH ₃ Vol. (%)	U _{GRAN}	-	17,08a	13,99a	3,30a	0,53a	1,01a	0,31a	0,24a	0,26a	0,27a	0,15ab	0,13a
	U _{NBPT1}	-	0,21b	0,21b	0,26b	0,56a	0,38b	0,26a	0,25a	0,36a	0,26a	0,14ab	0,10a	0,12b	0,10a
	U _{NBPT2}	-	0,36b	0,35b	0,41b	0,53a	0,65ab	0,46a	0,26a	0,45a	0,30a	0,02b	0,15a	0,16ab	0,10a
	U _{NBPT3}	-	0,25b	0,29b	0,27b	0,28a	0,35b	0,35a	0,28a	0,29a	0,55a	0,16ab	0,12a	0,20a	0,09a
	U _{NBPT4}	-	0,26b	0,30b	0,43b	0,31a	0,26b	0,33a	0,36a	0,38a	0,26a	0,12b	0,07a	0,15ab	0,08a
	Controle	1,59a	1,39a	1,71a	2,10a	1,66a	1,80ba	0,86ba	1,58a	0,81b	2,26c	0,42c	1,09cba	1,26a	1,92a
	U _{GRAN}	1,32a	1,37a	1,38a	2,37a	1,67a	2,46a	1,40a	0,42c	2,10a	1,23cb	1,24a	0,86cb	1,15a	1,42a
	U _{NBPT1}	1,53a	0,62b	0,83a	2,26a	1,55a	1,32b	1,15a	1,04cba	0,38b	1,00 c	1,18a	1,57a	1,48a	1,55a
	U _{NBPT2}	1,41a	1,40a	1,18a	1,76a	1,24a	2,20ba	0,28b	1,34ba	0,63b	1,24cb	0,76b	0,72cb	1,08a	1,60a
	U _{NBPT3}	1,58a	0,43b	1,22a	1,66a	1,23a	1,40b	1,26a	0,73cb	0,66b	1,66ba	1,30a	1,20ba	1,44a	1,52a
	U _{NBPT4}	1,87a	0,65b	2,59a	2,22a	0,89a	2,16ba	1,45a	0,74cba	2,08a	0,66c	0,90b	0,61c	1,38a	1,93 a
	U _{NBPT1}	15,66	54,85	39,85	4,90	6,76	46,04	17,74	144,75	81,64	19,11	94,53	81,34	28,94	9,09
	U _{NBPT2}	6,49	1,94	14,25	25,93	25,67	10,46	80,17	216,36	70,08	0,45	38,49	16,56	5,60	12,48
	U _{NBPT3}	19,90	68,44	11,35	29,92	25,97	42,83	10,07	73,80	68,42	35,06	5,26	38,18	26,34	7,14
	U _{NBPT4}	41,55	52,66	87,68	6,43	46,53	11,95	3,49	74,92	0,52	45,81	26,97	29,23	20,49	35,79

* Médias seguidas de mesma letra na coluna não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

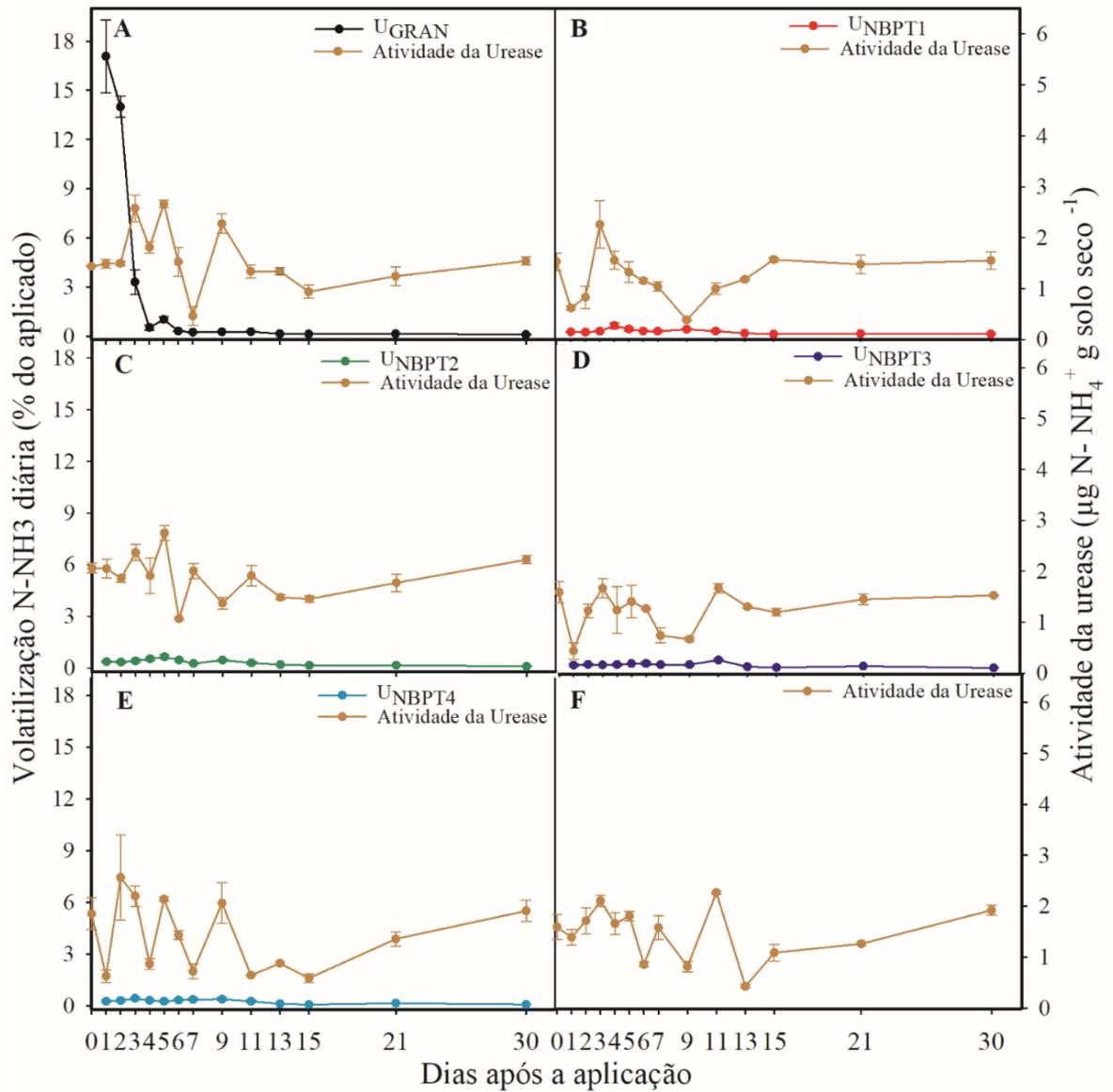
*Atividade da urease em $\mu\text{g N-NH}_4^+$ g de solo seco h^{-1} .

Tabela 8 – Resultados modelados de perdas de N-NH₃ para as áreas de Ingai.

Área	Tratamento	Parâmetros			R ²	PMD (kg)
		a	b	k		
		Perda acumulada de NH ₃ (%)	Dia de perda máx.			
INGAI	UGRAN	36,67	1,06	1,68	0,98	23,10
	UNBPT1	3,06	5,16	0,48	0,98	0,55
	UNBPT2	4,19	4,90	0,49	0,98	0,77
	UNBPT3	3,42	6,00	0,37	0,99	0,47
	UNBPT4	3,24	5,11	0,44	0,99	0,53

*a: valor assintótico (percentagem de volatilização máxima); b: Dia que ocorre a máxima perda de N-NH₃; k: Índice relativo; PMD – Perda máxima diária.

Figura 6 – Perdas diárias de volatilização de N-NH₃ e atividade da urease no município de Ingaí, Minas Gerais, Brasil.



No experimento III, houve diferença estatística na atividade inicial da urease no solo (dia 0) (TABELA 9). Não houve diferença estatística na atividade da urease no 2° e 4° dia após aplicação N, mas houve diferença estatística no 1° e 3° dia após aplicação. Contudo, diferentemente das áreas I e II estudadas, a atividade da urease nos tratamentos com uso das tecnologias, foi menor apenas no primeiro dia de avaliação. No entanto, apresentaram menores perdas de N-NH₃ em relação ao tratamento U_{GRAN} (TABELA 9; FIGURA 7).

De acordo com a Tabela 9 e 10, podemos observar que o tratamento U_{GRAN} apresentou perda máxima de 15,5 kg do N aplicado aproximadamente no 3° dia de avaliação. Com relação às tecnologias, a perda máxima de N-NH₃ ocorreu no 5,28 dia após aplicação para o tratamento U_{NBPT 2}, enquanto para o tratamento U_{NBPT 1} ocorreu aproximadamente no dia 6. Já para os tratamentos U_{NBPT1} e U_{NBPT4} o dia de perda máxima de N-NH₃ foi aproximadamente no 7° dia de avaliação. Os valores de perda máxima diária de N-NH₃ foram iguais para os tratamentos U_{NBPT1}, U_{NBPT2} e U_{NBPT4}, apresentando em média 11 kg do N aplicado. Já o tratamento U_{NBPT 3}, apresentou perda máxima de 6 kg de N-NH₃.

Contudo, assim como observado nos experimentos I e II, as tecnologias em estudo foram eficientes na redução das perdas de N-NH₃ em relação ao tratamento U_{GRAN}, principalmente na primeira semana (PAN, et al., 20. Desta forma, a eficiência na redução da atividade da urease para ambos os tratamentos com inibidor, em relação à ureia, foi de: 58,3%; 12,1%; 0,46% e 0,96% para os tratamentos U_{NBPT 1}, U_{NBPT 2}, U_{NBPT 3} e U_{NBPT 4}, respectivamente, no 2° dia após aplicação (TABELA 9).

Observa-se que a ocorrência de volatilização para as tecnologias foi menor em relação ao tratamento U_{GRAN} ao longo dos dias de avaliação, o que confirma mais uma vez a importância da utilização de tecnologias com inibidores no campo. Contudo, as perdas de N-NH₃ por volatilização nesta área, foram superiores às áreas experimentais I e II. Tal comportamento, pode estar relacionado à baixa precipitação nos 4 primeiros dias (6 mm), o que promoveu o início da dissolução dos grânulos de ureia (U_{GRAN}), mas que não incorporou estes ao solo (FIGURA 4 C). Pinheiro et al. (2018) observaram que após pequeno volume de chuva de 1.6 mm, uma parte da ureia e NH₄⁺ ainda permaneciam sobre a palha, situação que favorece a volatilização de NH₃, o que pode explicar as maiores perdas de N-NH₃ ocorridas nesta área experimental.

Ao contrário do que ocorreu com o tratamento U_{GRAN}, observamos que para os tratamentos com inibidores, o dia de perda máxima diária ocorreu a partir do 5° dia (TABELA 10). Essa manutenção do N na forma amídica foi importante para que houvesse a incorporação dos fertilizantes pela água da chuva (108 mm) a partir do 9° dia após a aplicação com

consequente redução das perdas de N-NH₃, apresentando uma correlação positiva com a alta umidade do solo (FIGURA 7 C).

Tabela 9 – Volatilização, atividade da urease e redução da atividade da urease em relação à ureia após 30 dias à aplicação de N na área experimental III de Luminárias.

		Tratamento	Dias após aplicação													
			0	1	2	3	4	5	6	7	9	11	13	15	21	30
LUMINÁRIAS	NH ₃ Vol. (%)	U _{GRAN}	-	0,21a	13,6a	5,81a	4,06a	16,4a	2,10d	1,89b	1,03b	0,47c	0,12a	0,15a	0,12a	0,09a
		U _{NBPT1}	-	0,18a	0,34b	0,25b	0,85c	8,9cb	6,03a	3,32a	12,2a	0,82cb	0,23a	0,20a	0,22a	0,09a
		U _{NBPT2}	-	0,13a	0,25b	0,38b	3,03ba	8,4cb	5,52ba	3,72a	3,38b	0,76cb	0,17a	0,14a	0,19a	0,08a
		U _{NBPT3}	-	0,16a	0,22b	0,30b	0,96c	2,0c	3,37cd	4,20a	5,64b	1,83a	0,23a	0,12a	0,23a	0,09a
		U _{NBPT4}	-	0,15a	0,28b	0,44b	1,31c	4,0dc	3,98cb	4,12a	16,13a	1,18b	0,27a	0,11a	0,24a	0,11a
	Atividade da urease	Controle	0,88b	1,08ba	1,65a	0,93b	1,60a	2,55a	1,18b	1,02b	1,69a	0,76b	1,60a	0,32b	1,37a	0,77b
		U _{GRAN}	1,60ba	1,90a	2,16a	1,50b	1,57a	2,41ba	1,97a	1,38ba	1,30a	1,65a	1,82a	1,36a	0,39c	1,78a
		U _{NBPT1}	1,83a	0,62cb	0,90a	1,55b	1,61a	1,67b	0,52c	0,80b	2,28a	1,10ba	0,88b	1,67a	0,89b	2,13a
		U _{NBPT2}	1,50ba	1,21ba	2,42a	1,63b	1,16a	2,01ba	1,57ba	2,03a	1,28a	1,61a	1,62a	1,31a	1,25ba	1,47ba
		U _{NBPT3}	1,79a	1,75a	2,17a	1,42b	1,11a	1,77ba	0,59c	0,96b	1,58a	1,76a	1,36ba	1,75a	0,98ba	1,37ba
	Redução da atividade da Urease (%)	U _{NBPT4}	2,04a	0,14c	2,14a	2,57a	1,43a	2,41ba	1,19b	2,06b	1,27a	1,40ba	1,36ba	1,20a	1,20ba	2,13a
		U _{NBPT1}	14,45	67,36	58,39	3,08	2,33	30,83	73,53	41,92	75,24	33,03	51,59	23,11	128,84	19,97
		U _{NBPT2}	6,22	36,31	12,17	8,38	26,39	16,80	20,37	46,84	1,32	2,34	10,79	3,73	219,79	17,34
		U _{NBPT3}	11,79	7,89	0,46	5,51	29,09	26,39	70,00	30,73	21,63	6,93	25,43	28,51	151,58	23,33
		U _{NBPT4}	26,91	92,63	0,96	70,44	9,12	0,20	39,69	49,09	2,36	14,82	25,07	11,57	208,06	19,36

* Médias seguidas de mesma letra na coluna não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

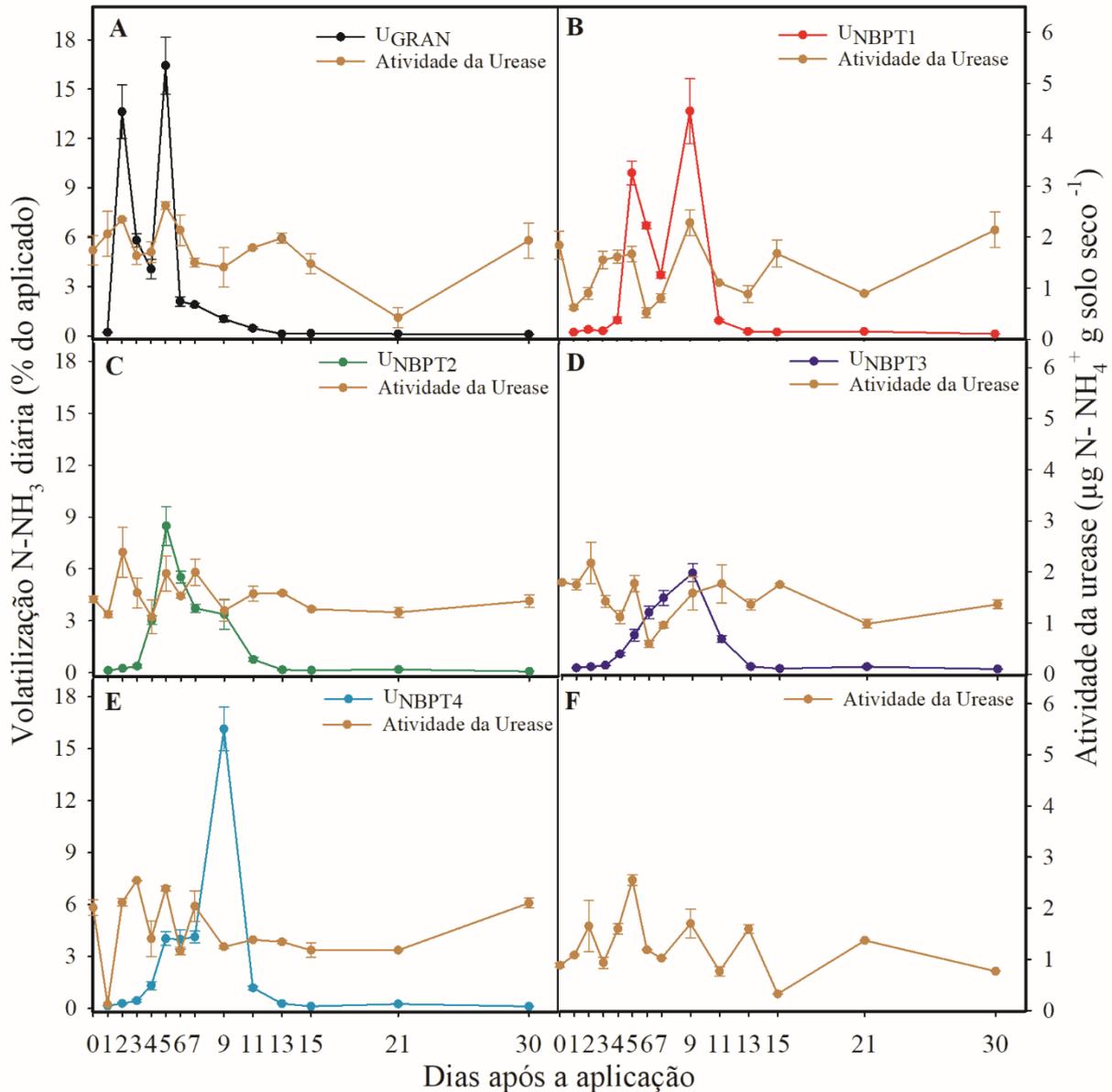
* Atividade da urease em $\mu\text{g N-NH}_4^+ \text{ g de solo seco h}^{-1}$.

Tabela 10 – Resultados modelados de perdas de N-NH₃ para as áreas de Luminárias.

Área	Tratamento	Parâmetros				PMD (kg)
		a	b	k	R ²	
		Perda acumulada de NH ₃ (%)	Dia de perda máx.			
LUMINÁRIAS	U _{GRAN}	45,97	3,44	0,90	0,97	15,51
	U _{NBPT1}	33,63	6,23	0,88	0,99	11,09
	U _{NBPT2}	25,78	5,28	1,15	0,99	11,11
	U _{NBPT3}	19,11	6,57	0,84	0,99	6,01
	U _{NBPT4}	32,47	6,94	0,91	0,99	11,08

* α : valor assintótico (percentagem de volatilização máxima); b: Dia que ocorre a máxima perda de N-NH₃; k: índice relativo; PMD – Perda máxima Diária

Figura 7 – Perdas diárias de volatilização de N-NH₃ e atividade da urease no município de Luminárias, Minas Gerais, Brasil.



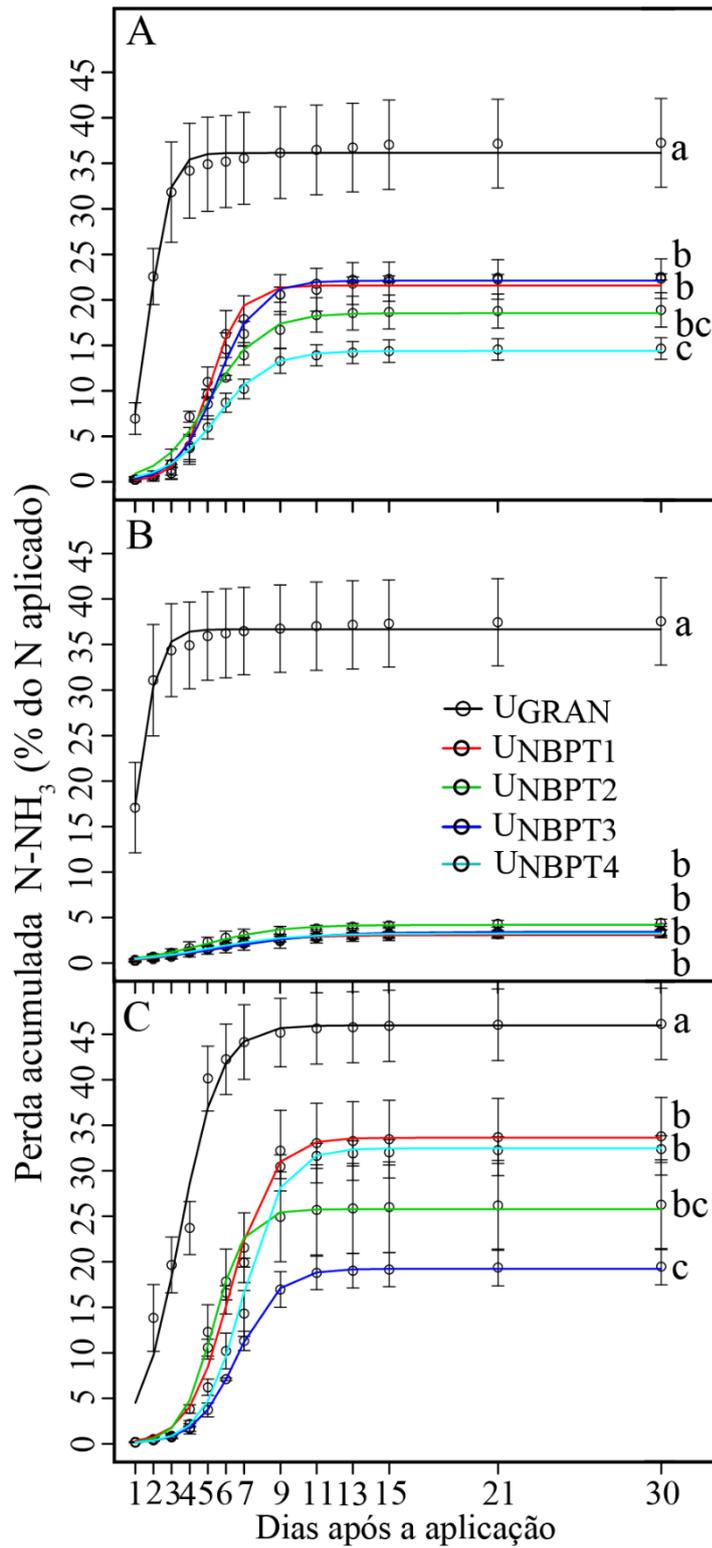
As perdas de N-NH₃ acumuladas ao longo dos 30 dias de avaliação em ambas as áreas em estudo, foram influenciadas significativamente ($p < 0,05$) pelas fontes de N aplicadas. No experimento I (FIGURA 8^a), podemos observar que a maior perda acumulada de 36,1% (54 kg de N ha⁻¹) foi pra o tratamento U_{GRAN}. Os tratamentos U_{NBPT3}, U_{NBPT1} e U_{NBPT2} não diferiram entre si e apresentaram perdas de 22,1% (33 kg ha⁻¹); 21,5% (32 kg ha⁻¹) e 18,5% (28 kg ha⁻¹), respectivamente. Mas o tratamento U_{NBPT2} também não se difere do tratamento U_{NBPT4}, que apresentou a menor perda acumulada de 14,3% (21,6 kg ha⁻¹). As porcentagens de redução das perdas de N-NH₃ acumuladas pelos tratamentos com inibidores em relação a U_{GRAN} foram de 63, 67, 95, 150% para os tratamentos U_{NBPT3}, U_{NBPT1}, U_{NBPT2} e U_{NBPT4}, respectivamente.

A maior eficiência do tratamento U_{NBPT4} em relação as demais tecnologias para esta área experimental, pode estar relacionado ao solvente utilizado na preparação do NBPT. Esse solvente provavelmente conferiu uma maior proteção da molécula do NBPT contra a degradação por fatores como temperatura e pH do solo, durante os dias de avaliação nesta área experimental (WATSON et al., 2008; ENGEL, et al., 2015).

Já no experimento II, o comportamento das fontes com relação as perdas acumuladas apresentaram comportamento distinto em relação à área I (FIGURA 8 B). No entanto, para o tratamento U_{GRAN} o comportamento foi semelhante, apresentando maior perda acumulada de 36,6% (55 kg ha^{-1}). Os demais tratamentos não diferiram entre si e apresentaram perdas de 3,0 ($4,6 \text{ kg ha}^{-1}$), 4,19% ($6,3 \text{ kg ha}^{-1}$), 3,42% ($5,1 \text{ kg ha}^{-1}$), 3,2 ($4,8 \text{ kg ha}^{-1}$), para $U_{NBPT 1}$, $U_{NBPT 2}$, $U_{NBPT 3}$ e $U_{NBPT 4}$, respectivamente. A porcentagem de redução das perdas acumuladas de $N-NH_3$ nos tratamentos com aditivo em relação a U_{GRAN} foram superiores a 100%. Os resultados para esta área sugerem que, mesmo em condições de elevada precipitação, o uso das tecnologias que reduzam a taxa de hidrólise da ureia no solo é importante (SANTOS, et al., 2021). Mas ao mesmo tempo podemos afirmar que independente da formulação de NBPT e da concentração utilizada o efeito na redução das perdas é semelhante.

No experimento III (FIGURA 8 C), podemos observar que a maior perda acumulada de 45,9% ($69 \text{ kg de N ha}^{-1}$) foi para o tratamento U_{GRAN} . Os tratamentos $U_{NBPT 1}$, $U_{NBPT 4}$ e $U_{NBPT 2}$ não diferiram entre si e apresentaram perdas de 33,6% ($50,4 \text{ kg ha}^{-1}$); 32,4% (49 kg ha^{-1}) e 25,7% (38 kg ha^{-1}), respectivamente. No entanto, o tratamento U_{NBPT2} também não se difere do tratamento $U_{NBPT 3}$, que dentre os demais, apresentou menor perda acumulada de 19,1% (29 kg ha^{-1}). As porcentagens de redução das perdas de $N-NH_3$ acumuladas pelos tratamentos com inibidores em relação a U_{GRAN} foram de 37, 78, 140 e 41%, para U_{NBPT1} , $U_{NBPT 2}$, $U_{NBPT 3}$ e $U_{NBPT 4}$, respectivamente. A maior eficiência no tratamento $U_{NBPT 3}$ pode estar relacionado à maior concentração de 760 mg kg^{-1} de NBPT presente neste tratamento, o que lhe confere maior redução nas perdas de $N-NH_3$ em relação às demais tecnologias aplicadas nesta área experimental.

Figura 8 – Perda acumulada de N-NH₃ nas áreas de Lavras (A), Ingaí (B) e Luminárias (C).

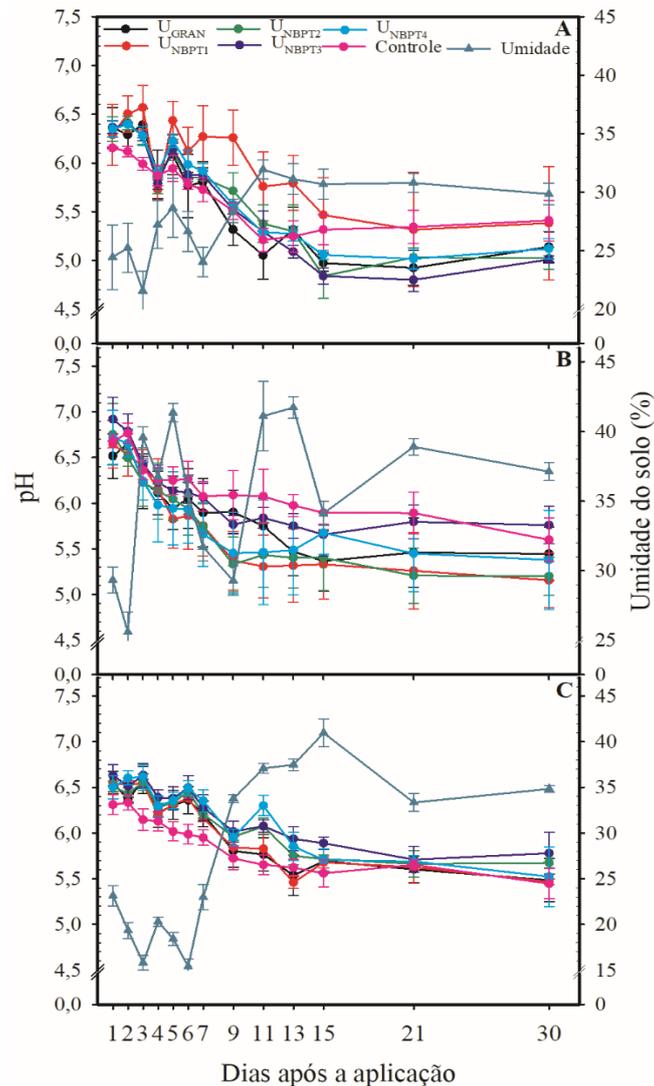


*Médias seguidas pela mesma letra não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

4.9 Variação do pH do solo

Nos resultados obtidos para avaliar o pH do solo nas áreas experimentais, observamos a grande influência da aplicação da U_{GRAN} e dos tratamentos com tecnologias nas mudanças do pH do solo (FIGURA 9). Podemos notar que nos primeiros dias após aplicação de N, houve um aumento do pH em todas as áreas estudadas, em relação ao pH inicial do solo (TABELA 2), para todos os tratamentos (SANTOS, et al., 2019). Tal comportamento, está relacionado à hidrólise da ureia, catalisada pela urease presente no solo, no qual envolve o consumo de prótons e consequente aumento do pH na área ao redor dos grânulos dos fertilizantes (FAN & MACKENZIE, 1993; CANTARELLA et al., 2007; SANTOS, et al., 2019). Além disso, podemos notar o comportamento da umidade do solo para ambas as áreas, onde apresentou relação positiva de acordo com a precipitação ocorrida em cada área experimental.

Figura 8 – Condições de pH e umidade do solo durante os 30 dias de avaliação, para as áreas de Lavras (A), Ingaí (B) e Luminárias (C).



4.10 Acúmulo de N na planta no estágio de florescimento

No experimento I, não houve diferença para interação fonte e doses de N ($p > 0,05$) e nem para efeito isolado de fontes. Houve diferença significativa apenas para o efeito de doses de N aplicadas ($p < 0,05$). Nessa área, o acúmulo de N na planta variou de 137 à 180 kg de N ha^{-1} , nas doses 0 e 50 kg de N ha aplicado (FIGURA 10A). O acúmulo de N na planta teve ajuste ao modelo quadrático e o máximo valor foi de 181 kg de N ha^{-1} com a aplicação da dose de 95,5 kg ha^{-1} .

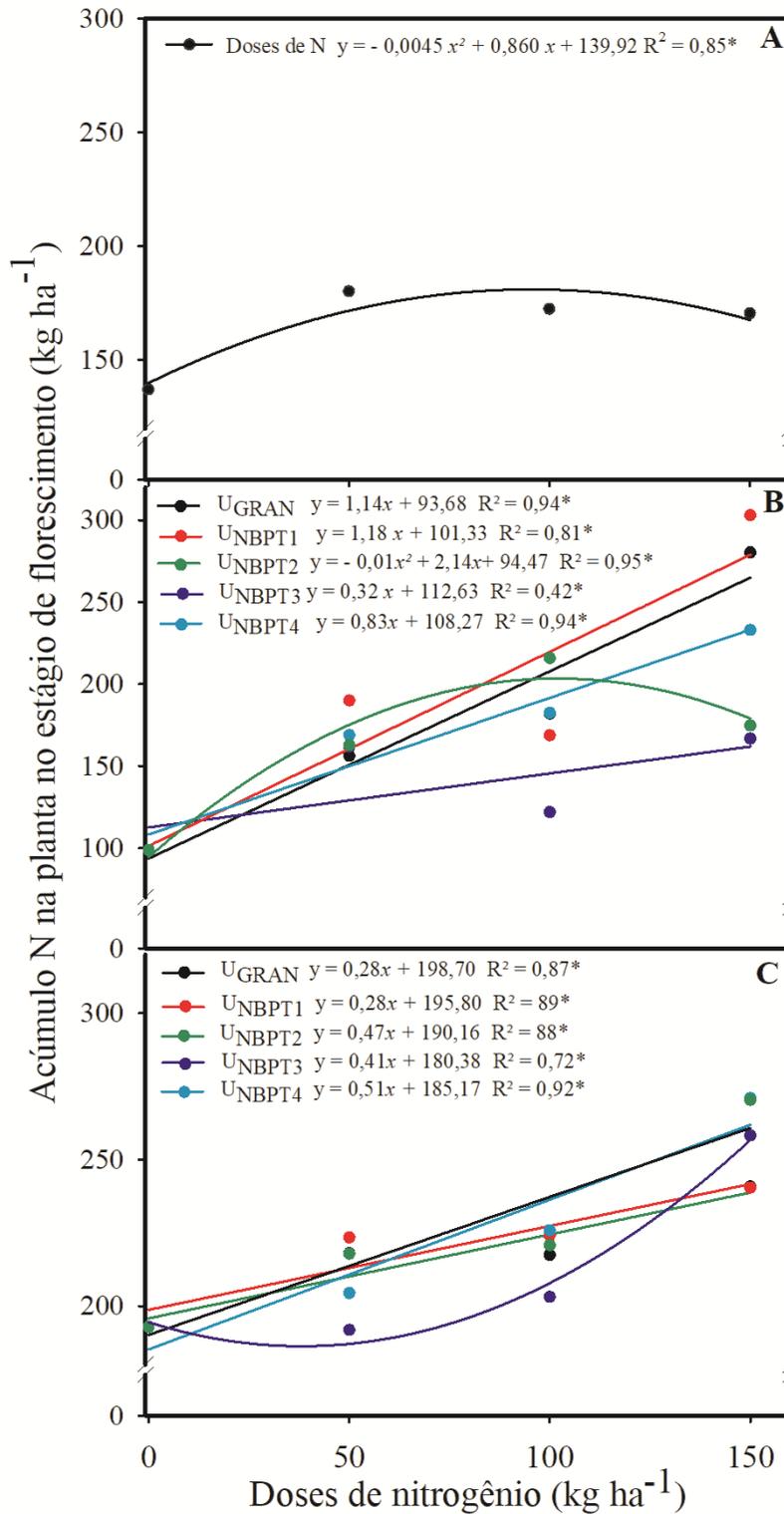
Em relação ao experimento II, o acúmulo de N foi influenciado pela interação entre fonte e doses ($p < 0,05$) (FIGURA 10B). O acúmulo de N na planta para esta área apresentou variação entre 98 e 231 kg de N ha^{-1} , para as doses de 0 e 150 kg de N ha^{-1} . Todos os tratamentos

apresentaram ajuste ao modelo linear, com exceção do tratamento $U_{NBPT\ 2}$, que apresentou ajuste ao modelo quadrático (FIGURA 10B). Desta forma, a cada 10kg de N ha⁻¹ aplicados, há um acúmulo de: 105 kg de N ha⁻¹, U_{GRAN} ; 124 kg de N ha⁻¹, $U_{NBPT\ 1}$; 115 kg de N ha⁻¹, $U_{NBPT\ 2}$; 115 kg de N ha⁻¹, $U_{NBPT\ 3}$; e 116 kg de N ha⁻¹, $U_{NBPT\ 4}$.

No experimento III, o acúmulo de N na planta foi influenciado pela interação entre fonte e dose ($p < 0,05$) (FIGURA 10C). O acúmulo de N na planta nesta área experimental, apresentou variação de 192 a 256 kg de N ha⁻¹, para as doses de 0 e 150 kg de N ha⁻¹. Assim como no experimento II, todos os tratamentos apresentaram ajuste ao modelo linear, com exceção do tratamento $U_{NBPT\ 3}$, que apresentou ajuste ao modelo quadrático (FIGURA 9C). Desta forma, a cada 10 kg de N ha⁻¹ aplicado, há um acúmulo de 198 kg de N ha⁻¹, U_{GRAN} ; 201 kg de N ha⁻¹, $U_{NBPT\ 1}$; 194 kg de N ha⁻¹, $U_{NBPT\ 2}$; 184 kg de N ha⁻¹, $U_{NBPT\ 3}$; 190 kg de N ha⁻¹, $U_{NBPT\ 4}$.

O acúmulo de N pela planta no estágio VT é bem divergente na literatura, mas estão entre 180 kg ha⁻¹ (BENDER et al., 2013) e 270 kg ha⁻¹ (KARLEN, et al., 1988). Comparando os resultados encontrados neste estudo, os experimentos I e II apresentaram acúmulo médio de 166 e 168 kg ha⁻¹ de N na planta, respectivamente. Enquanto no experimento III, o acúmulo foi de 219 kg ha⁻¹ de N na planta, ou seja, esse valor foi 32% superior às demais áreas. Esse resultado está relacionado à menor produção de massa seca nas áreas I e II, que ao ser multiplicado pelo teor de N nas plantas, reduzem o valor do acúmulo, no entanto, os teores em ambas as áreas são considerados adequados a nutrição do milho.

Figura 10 – Acúmulo de N na planta durante o estágio de florescimento em resposta às diferentes doses de N aplicadas, para as áreas de Lavras (A), Ingaí (B) e Luminárias (C).



4.11 Produtividade de grãos

A produtividade de grãos em ambas as áreas experimentais não foi influenciada pela interação entre fonte e doses ($p > 0,05$) e nem para o efeito isolado de fontes. Houve diferença significativa apenas para o efeito de doses de N aplicadas ($p < 0,05$) e para todas as áreas o ajuste foi ao modelo linear. No experimento I, houve variação na produtividade de grãos do milho entre 12.444 e 13.811 kg de grãos ha^{-1} nas doses de 0 e 150 kg de N ha^{-1} aplicado (FIGURA 11A). Os incrementos na produtividade de grãos foram de 3, 7 e 11% para as doses de 50, 100 e 150 kg de N ha^{-1} em relação ao controle. Esses valores correspondem à 8, 15 e 23 sacas de 60kg de milho ha^{-1} .

A produtividade na dose 0 nesta área foi de 12.444 kg de grãos ha^{-1} , ou seja, 9% superior em relação à média para o estado de Minas Gerais, que é de 6.249 kg de grãos ha^{-1} (CONAB, 2020). Isso evidencia que a adoção do sistema de plantio direto há mais de 15 anos, conferiu uma boa capacidade de suprimento de N pelo solo de 156 kg de N ha^{-1} na camada de 0 – 20 cm (TABELA 4).

No experimento II, a produtividade de grãos do milho apresentou variação entre 9.225 e 12.113 kg de grãos ha^{-1} , para as doses de 0 e 150 kg de N ha^{-1} (FIGURA 11B). Esses valores foram 10, 18 e 27% superiores para as doses de 50, 100 e 150 kg de N ha^{-1} em relação ao controle, ou seja, um incremento de 14, 28 e 42 sacas de 60 kg de milho ha^{-1} . Para esta área, por se tratar de uma área de menor potencial de suprimento de N (99 kg de N ha^{-1}) em relação a área I, houve maior resposta a aplicação das doses de N. Se formos considerar uma dose mínima para atingir a média de produtividade para o estado de Minas Gerais, esse valor seria de 144 kg de N ha^{-1} .

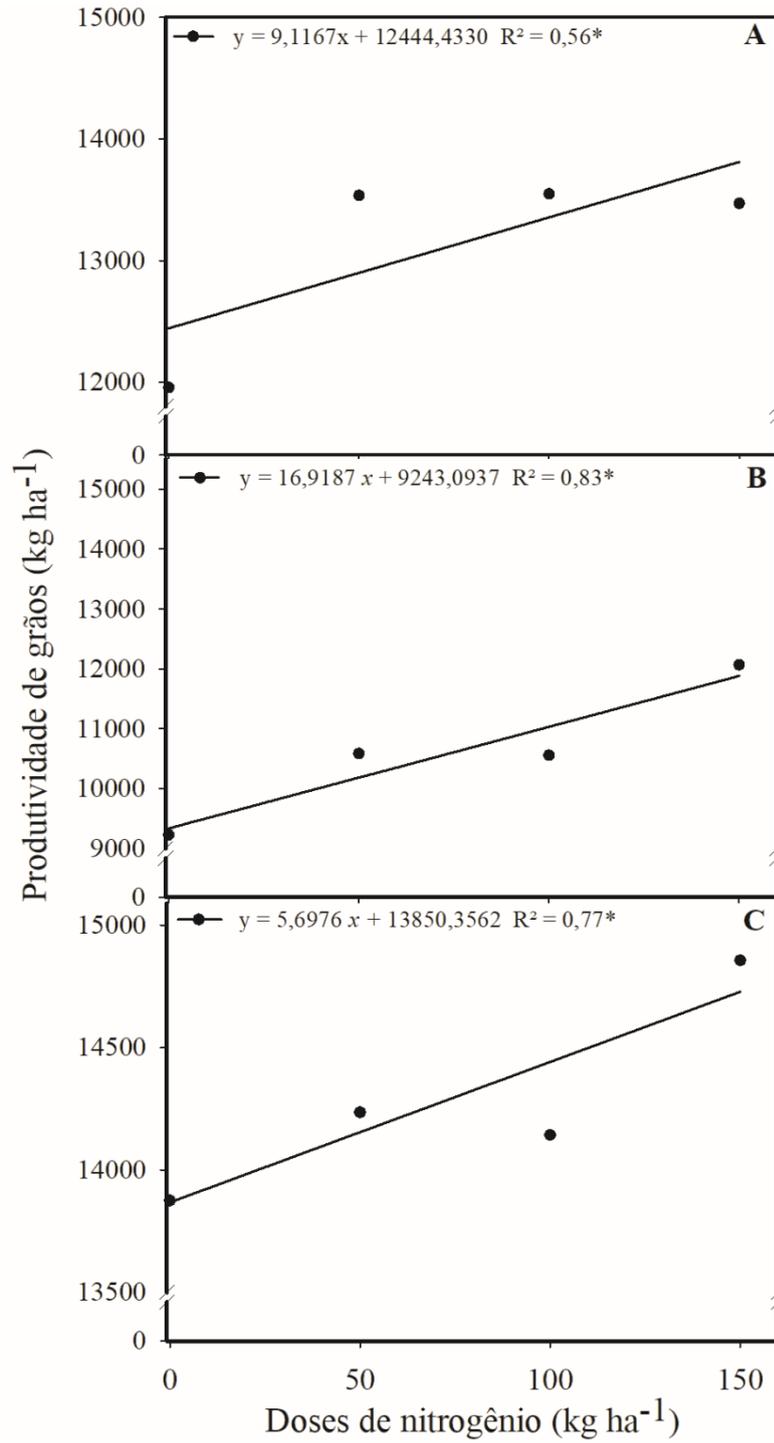
Já para o experimento III, houve variação no rendimento de grãos entre 13.866 kg de grãos ha^{-1} a 14.728 kg de grãos ha^{-1} nas doses 0 e 150 kg de N ha^{-1} (FIGURA 11C). Esses valores são correspondentes a 2, 4 e 6% para as doses de 50, 100 e 150 kg de N ha^{-1} em relação ao controle, correspondendo em média à 5, 10 e 14 sacas ha^{-1} . A baixa resposta desta área com a aplicação das doses de N pode ter relação com o maior acúmulo de N pela planta no estágio de florescimento (FIGURA 10B) em relação as demais áreas, que no estágio de enchimento de grãos pode ter contribuído com a nutrição da planta, translocando o N da parte aérea para os grãos.

Apesar de haver algumas diferenças na produtividade de grãos em relação as áreas de cultivo, ambas as áreas responderam somente as doses de N aplicadas. Isso evidencia que para

áreas com um bom suprimento de N pelo solo, não há respostas positivas com a aplicação de diferentes fontes de N, mesmo que as perdas de N-NH₃ por volatilização sejam diferentes entre estas fontes.

O comportamento observado neste estudo é comum na literatura científica em (FONTOURA & BAYER, 2010; CANCELLIER, et al. 2016), onde não existe uma tendência em aumento de produtividade com a redução das perdas de N pelas fontes. No entanto, a redução das perdas de N do sistema vai além de respostas em produtividade, uma vez que a manutenção do N na matéria orgânica do solo pode contribuir para cultivos sucessivos e reduzir a emissão de gases causadores de mudanças climáticas (PAN, et al., 2016).

Figura 11 – Produtividade de grãos em kg ha^{-1} em resposta às diferentes doses de N aplicadas para as áreas de Lavras (A), Ingaí (B) e Luminárias (C).



4.7 Remoção de N pelo grão

No experimento I e II não houve diferença para interação fonte e doses de N ($p > 0,05$) e nem para efeito isolado de fontes. Houve diferença significativa apenas para o efeito das doses de N aplicadas ($p < 0,05$). Na área I houve variação na remoção de N pelos grãos entre 204 e 247 kg de N ha⁻¹, nas doses 0 e 150 kg de N ha aplicado (FIGURA 12A). No experimento II, houve variação na remoção de N pelo grão entre 140 e 185 kg de N ha⁻¹, nas doses de 0 e 150 kg de N ha⁻¹. Em relação ao experimento III, não houve diferença para interação fonte e doses de N e nem para o efeito isolado de fontes e doses de N aplicadas ($p > 0,05$) e a remoção média foi de 272 kg de N ha⁻¹.

De acordo com os valores obtidos, a remoção de N pelos grãos para ambas as áreas estudadas, apresentaram na dose 0 e 150 kg de N ha⁻¹, valores acima do alcance de 145 kg de N ha⁻¹ proposto por Bender et al. (2013) para a cultura do milho.

Diante disso, verifica-se que na área I, a quantidade exportada nos grãos pela colheita foi superior a 150 kg de N ha⁻¹, na dose 0, enquanto na área III (FIGURA 12C), a média geral apresentou-se superior à dose máxima de N aplicada. Desta forma, este comportamento pode estar relacionado ao acúmulo de N na planta, e principalmente ao maior aproveitamento de N disponível no solo, e a maior produtividade da cultura. Resultados semelhantes ao presente estudo, foram encontrados por Duete et al. (2009), onde verificaram que a quantidade de N acumulada nos grãos foram semelhantes às doses de N aplicadas ao solo assim como do aumento da produtividade das áreas estudadas. Além disso, pode-se afirmar que com o aumento das doses de N na semeadura, há maior translocação do nutriente das partes vegetativas e conseqüentemente um maior acúmulo de N nos grãos (FERNANDES & LIBARDI, 2012; KORSKOV, et al., 2012; CANCELLIER, 2016; SANTOS, et al., 2021).

O mesmo comportamento foi observado para o experimento II (FIGURA 12B), contudo, por apresentar menor produtividade e acúmulo de N nas plantas, apresentou menor remoção de N pelo grão em relação às demais áreas. Durante as análises no campo, foi possível observar os sintomas de deficiência de N nesta área, o que integra ao que foi observado no menor acúmulo de N nos grãos (FIGURA 13).

Figura 12 – Remoção de N no grão em resposta às diferentes doses de N aplicadas, para as áreas de Lavras (A) e Luminárias (B).

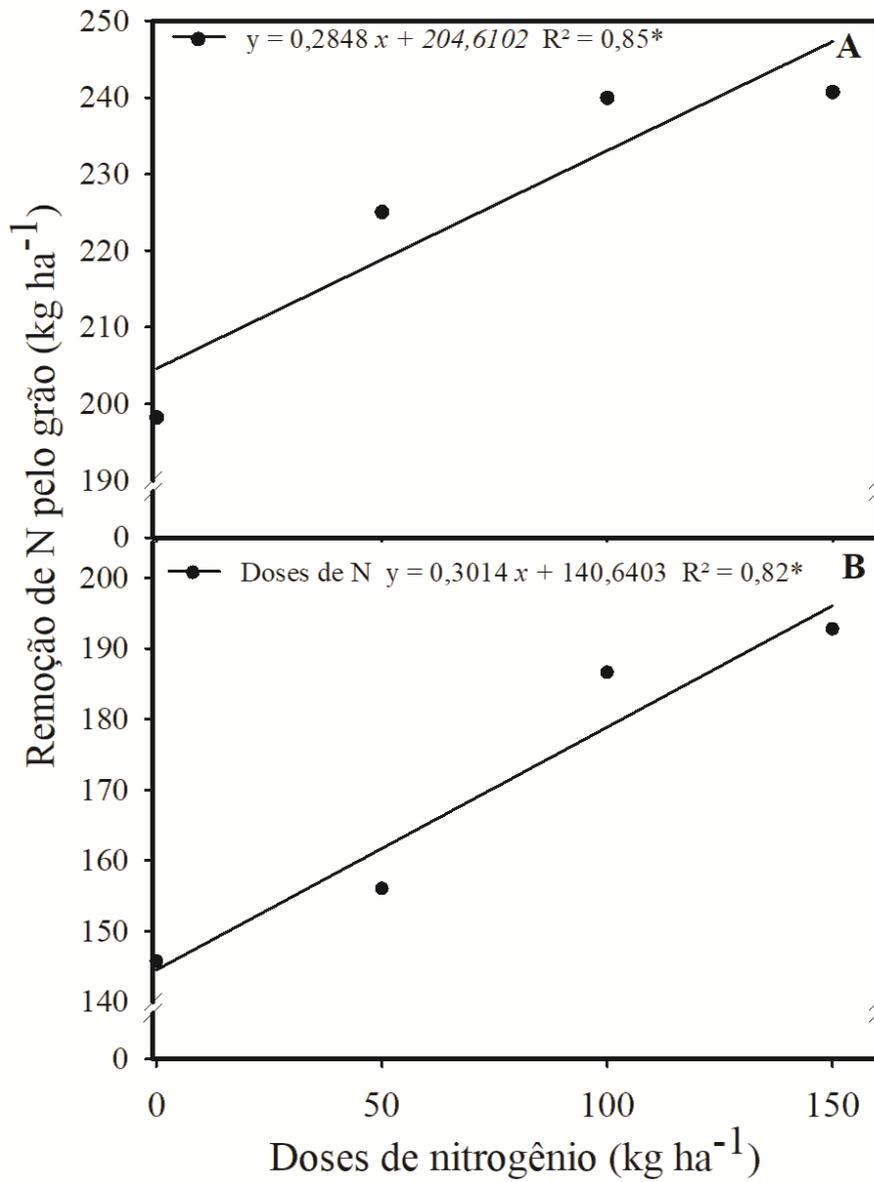


Figura 13 – Sintomas de deficiência do milho na área de Ingá (experimento II).



Fonte: Fonseca (2021)

5 CONCLUSÕES

- a) O tratamento U_{NBPT1} apresentou maior concentração residual de NBPT durante os 6 meses de armazenamento, devido ao maior tempo de meia vida (4,7 meses). E nos testes em campo, esta foi a tecnologia que apresentou menor perda acumulada na área 2.
- b) A umidade, precipitação e altas temperaturas, foram os fatores que mais influenciaram na volatilização de $N-NH_3$ em ambas as áreas estudadas.
- c) Os resultados apresentados neste estudo, mostraram que as eficiências dos inibidores foram distintas em cada área experimental. Tal comportamento, pode estar relacionado à adaptação das tecnologias à diferentes condições edáficas e climáticas.
- d) O uso combinado de tecnologias com o propósito de reduzir a volatilização de N, mostrou ser importante. Contudo, a eficiência das tecnologias com mais de um aditivo, pode ser influenciado de acordo com as propriedades do solo e condições climáticas do local.

REFERÊNCIAS

- BENDER, R. R.; HAEGELE, J. W.; RUFFO, M. L. et al., Nutrient Uptake, Partitioning, and Remobilization in Modern, Transgenic Insect-Protected Maize Hybrids. **Agronomy Journal**. Vol. 105, 161-170, 2013.
- CANCELLIER, E. L.; SILVA, D. R. G.; FAQUIN, V.; Ammonia volatilization from enhanced-efficiency urea on no-till maize in brazilian cerrado with improved soil fertility. **Ciência e Agrotecnologia**, vol. 40. 133-144. Mar/Apr. 2016.
- CANTARELLA, H.; NOVAES, R. F.; HUGO, A. V. V.; et al. Nitrogênio. Fertilidade do Solo. Viçosa: **Sociedade Brasileira de Ciência do Solo**; 2007.
- CANTARELLA, H.; OTTO, R.; SOARES, J. R.; et al. Agronomic efficiency of NBPT as a urease inhibitor: A review. **Journal of Advanced Research**, v.13, 19-27 p. 2018.
- COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO - CONAB. Histórico mensal de milho. 2020. Disponível em: < www.conab.gov.br/info-agro/analises-do-mercado-agropecuário-e-extrativista/analises-do-mercado/historico-mensal-de-milho>. Acesso em: 20 jul. 2021.
- DUETE, R. R. C. et al. Acúmulo de nitrogênio (15N) pelos grãos de milho em função da fonte nitrogenada em Latossolo vermelho. **Bragantia**, Campinas, 2009. v. 68, n. 2, p. 463-472.
- DUETE, R. R. C.; MURAOKA, T.; SILVA, E. C.; et al. Acúmulo de nitrogênio (15N) pelos grãos de milho em função da fonte nitrogenada em Latossolo Vermelho. *Revista Bragantia*. Campinas, v.68, n.2, p.463-472, 2009.
- ENGEL, R.E.; TOWEY, B.D.; GRAVENS, E.; Degradation of the urease inhibitor NBPT as affected by soil pH. **Soil Science Society American Journal**. 79, 2015.
- European Committee for Standardization Fertilizersdetermination of urease inhibitor N-(n-butyl) thiophosphoric triamide (NBPT) using high-performance liquid chromatography (HPLC). 2008 Disponível em: < <https://infostore.saiglobal.com/preview/is/en/2015/i.s.en16651-2015.pdf?sku=1809089>>Acessado em: 20 jul. 2021.
- FAN, M.; MACKENZIE, A. Urea and phosphate interactions in fertilizer microsites: ammonia volatilization and ph changes. **Soil Science. Society. American. Journal**. 57, 839–845. 1993.
- FERREIRA, D. F. **Estatística multivariada**. Lavras: Editora Ufla, 2008. 662 p.
- FONTOURA, S. M. V.; BAYER, C. Ammonia volatilization in no-till system in the south-central region of the State of Paraná, Brazil. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 34(5):1677-1684, 2010.
- KARLEN, D. L.; FLANNERY, R. L.; SADLER, E. J. Aerial accumulation and partitioning of nutrients by corn. **Agronomy Journal**. 1988.

KJELDAHL, J. N. Methode zur Bestimmung des Stickstoffs in organischen Körpern. Fresenius, Zeitschrift f. anal. Chemie 22, 366–382, 1883.

KORSAKOV, H.; RUBIO, G.; LAVADO, R. S. Fate of the nitrogen from fertilizers in field grown maize. **Nutrient Cycling in Agroecosystems**, Dordrecht, v. 93, n. 3, p. 253–263, Jul. 2012.

LU, C., TIAN, H.; et al. Global nitrogen and phosphorus fertilizer use for agriculture production in the past half century: shifted hot spots and nutrient imbalance. **Earth System Science**. Data, 9, 181–192, 2017.

PAN, B. B.; LAM, S. K.; MOSIER, A.; LUO, Y. Q.; et al. Ammonia volatilization from synthetic fertilizers and its mitigation strategies: a global synthesis. **Agriculture Ecosystems and Environmental**, vol. 232, 2016.

PINHEIRO, P. L.; RECOUS, S.; DIETRICH, G.; et al. Straw removal reduces the mulch physical barrier and ammonia volatilization after urea application in sugarcane. **Atmospheric Environment**, v.194, 179-187 p. 2018.

POZZER, A.; TSIMPIDI A.P.; KARYDIS, V. A.; et al. Impact of agricultural emission reductions on fine-particulate matter and public health. **Atmosphere Chemistry Physics**, vol. 17, 12813-12826, 2017.

SANTOS, F. C.; NUNES, A. P. P; ARAGÃO, O. O. S.; GUELFY, D.; et al. Dual functional coatings for urea to reduce ammonia volatilization and improve nutrients use efficiency in a brazilian corn crop system. **Journal of Soil Science and Plant Nutrition**, 21, pages1591–1609, 2021.

SHA, Z.; LV, T.; STAAL, M.; et al. Effect of combining urea fertilizer with P and K fertilizers on the efficacy of urease inhibitors under different storage conditions. **Journal of Soils and Sediments**, v. 20, n. 4, 2020.

SILVA, A. G. B.; SEQUEIRA, C. H.; SERMARINI, R. A.; et al. Urease inhibitor NBPT on ammonia volatilization and crop productivity: a meta-analysis. **Agronomic Journal**. vol. 109, 1-13, 2017.

SOARES, M. R.; ALLEONI, L. R. F.; CASAGRANDE, J. C.; Parâmetros termodinâmicos da reação de adsorção de boro em solos tropicais altamente intemperizados. **Revista Química Nova**, vol. 28, 2005.

TABATABAI, M.A.; BREMNER, J.M. Assay of urease activity in soils. **Soil Biology Biochemistry**. Vol. 4, 479-487, 1972.

TERMAN G. L; Volatilization losses of nitrogen as ammonia from surface-applied fertilizers, organic amendments, and crop residues. **Advanced Agronomy**. Vol. 31, 189-223, 1979.

VOLK, G. M. Efficiency of fertilizer urea as affected by method of application, soil moisture, and lime. **Agronomy Journal**, vol. 58, 249-252, 1966.

WATSON, C. J.; AKHONZADA, N. A.; MATTHEWS, D. I.; Rate and mode of application of the urease inhibitor N-(n-butyl) thiophosphoric triamide on ammonia volatilization from surface-applied urea. **Soil Use and Management**, v. 24, 246-253 p. 2008.