



TAYLOR LIMA DE SOUZA

**EFICIÊNCIA AGRONÔMICA DE
FERTILIZANTES NITROGENADOS, EMISSÃO
DE CO₂ E VOLATILIZAÇÃO DE NH₃ NA
CULTURA DO MILHO**

LAVRAS – MG

2015

TAYLOR LIMA DE SOUZA

**EFICIÊNCIA AGRONÔMICA DE FERTILIZANTES NITROGENADOS,
EMISSÃO DE CO₂ E VOLATILIZAÇÃO DE NH₃ 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 Mestre.

Orientador

Dr. Douglas Ramos Guelfi Silva

LAVRAS – MG

2015

**Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha
Catalográfica da Biblioteca Universitária da UFLA**

Souza, Taylor Lima de.

Eficiência agrônômica de fertilizantes nitrogenados, emissão de CO₂ e volatilização de NH₃ na cultura do milho / Taylor Lima de Souza. – Lavras : UFLA, 2015.

98 il.

Dissertação (mestrado) –Universidade Federal de Lavras, 2015.

Orientador(a): Douglas Ramos Guelfi Silva.

Bibliografia.

1. Gás carbônico. 2. Amônia. 3. Plantio direto. I. Universidade Federal de Lavras. II. Título.

TAYLOR LIMA DE SOUZA

**EFICIÊNCIA AGRONÔMICA DE FERTILIZANTES NITROGENADOS,
EMISSÃO DE CO₂ E VOLATILIZAÇÃO DE NH₃ 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 Mestre.

APROVADA em 05 de agosto de 2015.

Dr. Carlos Alberto Silva

UFLA

Dr. Renzo Garcia Von Pinho

UFLA

Dr. José Carlos Polidoro

EMBRAPA SOLOS

Dr. Douglas Ramos Guelfi Silva

Orientador

LAVRAS – MG

2015

À Deus, por fazer da minha vontade a sua também.

DEDICO

AGRADECIMENTOS

A Deus, por fazer parte da minha vida em todos os momentos durante minha caminhada, por me guiar nos caminhos da luz, da fé e me dar forças para acreditar que conseguiria chegar onde fosse da sua vontade.

Aos meus pais Antônio e Ilda, meus irmãos Tiago e Tacio, por acreditar e me incentivar em todos os momentos durante minha caminhada.

A meu avô Lázaro de Lima(*in memoriam*) por ser minha referência como pessoa que me ensinou: que o esforço tem que ser válido e devemos lutar por eles e não desistir nunca.

À minha namorada, por me dar forças, ser minha grande companheira e por compartilhar comigo os melhores momentos.

Ao meu orientador, Douglas Ramos Guelfi Silva, pela amizade, por me orientar, por ser um grande profissional e ser muito prestativo durante o desenvolvimento dos trabalhos.

A todos que me ajudaram no desenvolvimento deste trabalho: André Baldansi, André Caputo, André Leite, Arthur, Bruno (sabiá), Bruno Silveira, Eduardo Bucsan, Douglas Amaral, Eduardo Cancellier, Everton, Gustavo (xurinha), Ivens, Thales e Wantuir.

Aos funcionários, do Departamento de Ciência do Solo, Cristina, Dirce, Dorotéo (Téo), Jean, Livia, Roberto, Maria Alice, Milton e “Pezão”, por ajudarem e dar o apoio necessário para o desenvolvimento deste trabalho.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo apoio financeiro na condução dos trabalhos e concessão de bolsa.

A Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) e o Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro nas pesquisas.

Ao Departamento de Ciência do Solo da Universidade Federal de Lavras pelo suporte em materiais e laboratórios para o desenvolvimento das análises.

A todos que contribuíram de alguma forma para a realização deste trabalho.

“O coração do homem dispõe o seu caminho, mas é o Senhor quem dirige
seus passos”.

Provérbios 16, 9.

RESUMO

O aumento na produtividade do milho implica em um maior fornecimento de nutrientes, dentre eles se destaca o nitrogênio (N). A ureia é o fertilizante nitrogenado mais utilizado na agricultura, que destaca-se por apresentar elevada concentração de N e menor custo efetivo. O objetivo deste trabalho foi avaliar a eficiência agrônômica de fertilizantes nitrogenados convencionais, estabilizados, de liberação lenta e controlada, emissão de CO₂ e volatilização de NH₃ na cultura do milho. O experimento foi realizado no município de Lavras, Estado de Minas Gerais, Brasil. Os tratamentos utilizados foram: Ureia perolada, ureia granulada, ureia perolada incorporada a 2 cm de profundidade, sulfato de amônio, nitrato de amônio, ureia revestida com 16% de S elementar (S⁰), ureia + 530 mg kg⁻¹ de NBPT, ureia revestida com 7,9% de S⁰ + polímeros, hidrolisado de couro, ureia + resina termoplástica. Todos os fertilizantes foram aplicados na dose de 150 kg de N ha⁻¹ em cobertura e o tratamento controle (sem aplicação de N em cobertura). Foram avaliados: As emissões diárias e acumuladas de CO₂ após 33 dias a partir da aplicação dos fertilizantes nitrogenados, as perdas de amônia por volatilização, a massa seca da parte aérea (palhada), a produtividade de grãos, o acúmulo de nitrogênio e enxofre nos grãos e na palhada e calculados dois índices de eficiência agrônômica dos fertilizantes nitrogenados. As maiores perdas de N-NH₃ da ureia convencional (granulada ou perolada) ocorrem até o 7º dia da sua aplicação em cobertura no milho. A ureia + NBPT, ureia + 16% S⁰, ureia + 7,9% S⁰ + polímeros promoveram atraso e redução no pico de volatilização de amônia. O hidrolisado de couro promoveu a maior emissão de C-CO₂ em comparação aos demais fertilizantes nitrogenados. Enquanto que a ureia revestida com resina termoplástica, o nitrato e o sulfato de amônio proporcionaram menores valores de emissão acumulada de CO₂. Os fertilizantes nitrogenados aplicados em cobertura no milho promoveram diferenças no acúmulo total de nitrogênio e enxofre. A ureia + resina termoplástica e a ureia + S⁰ + polímeros promoveram menor produtividade e eficiência agrônômica relativa em comparação aos demais fertilizantes nitrogenados.

Palavras-chave: Gás carbônico. Amônia. Plantio direto. *Zea mays* L.

ABSTRACT

The increase in corn productivity implies a proper supply of nutrients, among which nitrogen (N) stands out. Urea is the most widely nitrogen fertilizer used in agriculture, it presents high concentration of N and less cost. The objective of this study was to evaluate the agronomic efficiency of conventional, stabilized, and slow and controlled release nitrogen fertilizers in corn crop. The experiment was conducted in Lavras, Minas Gerais state, Brazil. The treatments were: Prilled urea, granulated urea, urea incorporated into 2 cm deep, ammonium nitrate, sulfur coated urea (16% of elementary sulfur -S⁰) urea + 530 mg kg⁻¹ NBPT, Polymer coating of sulfur-coated urea (7.9% of S⁰ + polymers), hydrolyzed leather, urea + thermoplastic resin. All fertilizers were applied at 150 kg ha⁻¹ of N in top dressing and the control treatment (without nitrogen in topdressing). Were evaluated: Daily and cumulative CO₂ emissions after 33 days from the application of nitrogen fertilizers, ammonia losses by volatilization, dry weight of shoots (straw), grain productivity, accumulation of nitrogen and sulfur in the grains and in straw and two agronomic efficiency index were calculated. The largest losses of N-NH₃ from conventional urea (granulated or prilled) occur until the 7th day of application in coverage. The Urea + NBPT, urea + 16% S⁰, urea + 7.9% + S⁰ + polymers promoted delay and reduction in peak of ammonia volatilization. Hydrolyzed leather promoted greater emission of C-CO₂ compared to other nitrogen fertilizers. While the thermoplastic resin coated urea, ammonium nitrate and ammonium sulfate gave lower values of cumulative CO₂ emission. The nitrogen fertilizers applied in topdressing promoted differences in the total accumulation of nitrogen and sulfur. Urea + thermoplastic resin and urea + S⁰ + polymers promoted lower productivity and relative agronomic efficiency compared to other nitrogen fertilizers.

Keywords: Carbon Dioxide. Ammonia. Tillage. *Zea mays* L.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 Eletromicrografia de varredura do hidrolisado de couro. Hidrolisado de couro (A), mapeamento por EDS de carbono, oxigênio, sódio e enxofre (B), hidrolisado de couro (C), mapeamento por EDS de carbono, oxigênio, cromo, enxofre e cloro (D).....34
- Figura 2 Eletromicrografia de varredura da ureia revestida com resina termoplástica. Ureia revestida com resina termoplástica (A), mapeamento por EDS de carbono e nitrogênio (B), aspecto geral do grânulo e do revestimento (C), aspecto externo do revestimento da ureia com resina termoplástica (D), espessura do revestimento igual a 23,84 μm (E).....35
- Figura 3 Eletromicrografia de varredura da ureia revestida com 16% de enxofre elementar (S^0). Ureia revestida com 16% de enxofre elementar (A), mapeamento por EDS de nitrogênio, enxofre e oxigênio (B), mapeamento por EDS de nitrogênio (C), mapeamento por EDS de enxofre (D), Aspecto externo do revestimento com S) (E), mapeamento por EDS de nitrogênio, enxofre e oxigênio da superfície externa do grânulo do fertilizante (F).....36
- Figura 4 Precipitação, temperatura máxima, mínima e umidade relativa do ar, durante o período de condução do experimento.....38

- Figura 5 Dados climáticos (A) e perdas diárias de N-NH₃ (B) após 55 dias da aplicação fertilizantes convencionais, estabilizados e de liberação lenta e controlada em cobertura no milho. As barras verticais representam o erro padrão das médias (n = 3).....42
- Figura 6 Perda acumulada de N-NH₃ por volatilização, após 55 dias após da aplicação fertilizantes convencionais, estabilizados e de liberação lenta e controlada em cobertura no milho. As barras verticais representam o erro padrão das médias (n = 3). Tratamentos agrupados pela mesma letra não diferem entre si pelo teste de Skott-Knott a 5% de significância. As barras verticais representam o erro padrão das médias (n = 3).....47
- Figura 7 Emissão diária de CO₂ do solo após 32 dias após da aplicação fertilizantes convencionais, estabilizados e de liberação lenta e controlada em cobertura no milho. As barras verticais representam o erro padrão das médias (n = 3).....54
- Figura 8 Acúmulo de emissão de CO₂ do solo, após 32 dias após da aplicação fertilizantes convencionais, estabilizados e de liberação lenta e controlada em cobertura no milho. As letras iguais não diferem entre si pelo teste Skott-Knott a 5% de significância. As barras verticais representam o erro padrão das médias (n = 3).....57
- Figura 9 Acúmulo de nitrogênio nos grãos, na massa seca da parte aérea (MSPA) e total (massa seca + grãos) após a aplicação fertilizantes convencionais, estabilizados e de liberação lenta e controlada em

cobertura no milho. As letras iguais não diferem entre si pelo teste Skott-Knott a 5% de significância. As barras verticais representam o erro padrão das médias (n = 3).....59

Figura 10 Acúmulo de enxofre nos grãos, na massa seca da parte aérea (MSPA) e total (massa seca + grãos) após a aplicação fertilizantes convencionais, estabilizados e de liberação lenta e controlada em cobertura no milho. As letras iguais não diferem entre si pelo teste Skott-Knott a 5% de significância. As barras verticais representam o erro padrão das médias (n = 3).....62

Figura 11 Produtividade de grãos de milho adubado com fertilizantes convencionais, estabilizados e de liberação lenta e controlada em cobertura no milho. As letras iguais não diferem entre si pelo teste Skott-Knott a 5% de significância. As barras verticais representam o erro padrão das médias (n = 3).....65

Figura 12 Produtividade de massa seca da parte aérea (MSPA) do milho adubado com fertilizantes convencionais, estabilizados e de liberação lenta e controlada em cobertura no milho. As letras iguais não diferem entre si pelo teste Skott-Knott a 5% de significância. As barras verticais representam o erro padrão das médias (n = 3).....69

Figura 13 Índice de eficiência agrônômica relativa (IEAR) de fertilizantes convencionais, estabilizados e de liberação lenta e controlada em cobertura no milho. As letras iguais não diferem entre si pelo teste

Skott-Knott a 5% de significância. As barras verticais representam o erro padrão das médias (n = 3).....71

Figura 14 Eficiência Agronômica (EA) a adubação nitrogenada com fertilizantes convencionais, estabilizados e de liberação lenta e controlada em cobertura no milho. As letras iguais não diferem entre si pelo teste Skott-Knott a 5% de significância. As barras verticais representam o erro padrão das médias (n = 3).....73

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Análise química e física do solo.....	88
Tabela 2. Caracterização do hidrolisado de couro.....	89
Tabela 3. Relação N:CO ₂ dos tratamentos com fontes de N avaliados em um período de 32 dias após a aplicação em cobertura.....	55
Tabela 4. Custo de produção da adubação nitrogenada na cultura do milho fertilizado com diferentes fontes.....	90

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	16
2 REFERENCIAL TEÓRICO	19
2.1 Cultura do milho	19
2.2 Fertilizantes nitrogenados	21
2.2.1 Hidrolisado de couro	23
2.2.2 Fertilizantes estabilizados e de liberação lenta e controlada	25
2.3 Volatilização de N-NH₃ de fontes nitrogenadas	26
2.4 Emissão CO₂ por fertilizantes nitrogenados	30
3 MATERIAL E MÉTODOS	32
3.1 Caracterização da área experimental	32
3.2 Delineamento experimental	32
3.3 Caracterização dos fertilizantes nitrogenados	33
3.4 Semeadura e tratos culturais	38
3.5 Dados climáticos	39
3.6 Avaliações	39
3.6.1 Perdas de nitrogênio por volatilização de amônia	39
3.6.2 Fluxos diários e emissões de CO₂ após a aplicação dos fertilizantes nitrogenados	41
3.6.3 Produtividade, acúmulo de nitrogênio, enxofre e eficiência agrônômica	42
3.7 Análises estatísticas	43
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
4.1 Volatilização de N-NH₃	44
4.2 Fluxos diários e emissões de CO₂ 32 dias após aplicação dos fertilizantes nitrogenados	57
4.3 Parâmetros nutricionais e produtivos	64
4.3.1 Acúmulo de nitrogênio	64
4.3.2 Acúmulo de enxofre	67
4.3.3 Produtividade de grãos do milho	71
4.3.4 Produtividade de palhada	75
4.4 Eficiência agrônômica	77
5 CONCLUSÕES	82
REFERÊNCIAS	83
APÊNDICES	96
APÊNCIDE A – TABELAS	96

1 INTRODUÇÃO

O aumento da população humana fará a demanda por alimentos crescer, segundo a Organização das Nações Unidas para a Alimentação e a Agricultura (FAO) a população deverá chegar a nove bilhões em 2050. O grande desafio será produzir alimentos utilizando os recursos naturais disponíveis. Esses recursos encontram-se ameaçados devido ao uso de maneira inadequada, o que vem causar a degradação dos solos. O cenário atual da agricultura apresenta uma alteração nos elementos naturais do ambiente, as concentrações crescentes dos gases que contribuem com o aquecimento global, como o dióxido de carbono (CO_2), metano (N_2) e óxido nitroso (N_2O) aquecem o planeta e desestabiliza o clima global. Grandes áreas são cultivadas por uma variedade muito grande de culturas o que altera a capacidade do solo em produzir alimentos, devido a estes motivos o grande desafio é promover o desenvolvimento global mais sustentável.

O milho está entre os cereais mais cultivados do mundo, com grande importância econômica, devido sua diversidade de utilização na alimentação animal, humana e fornecimento de matéria-prima para indústrias. No Brasil a maior parte da produção é destinada para ração de granjas de suinocultura, avicultura e bovinocultura (EMBRAPA, 2006a).

Segundo a CONAB a produção do milho no Brasil tem apresentado aumento, nos últimos cinco anos a produção saiu de 56 milhões de t no ano agrícola de 2009/2010 para 80 milhões de t em 2013/2014, e uma produtividade média de $4,3 \text{ t ha}^{-1}$ em 2009/2010 para $5, \text{ t ha}^{-1}$ em 2013/2014.

Este aumento na produtividade se deve ao melhoramento genético, com adaptações para diferentes regiões, manejo integrado de pragas e doenças maior controle das plantas daninhas, menor revolvimento do solo devido a adoção do

sistema de plantio direto, maior eficiência de recomendação e aplicação de corretivos e fertilizantes. Dentre os fatores que podem aumentar o rendimento do milho, destacam-se o manejo da fertilidade do solo e, em especial, o da adubação nitrogenada (FONTOURA & BAYER, 2009).

O aumento na produtividade do milho implica em um maior fornecimento de nutrientes, dentre eles se destaca o nitrogênio (N), que segundo Faquin, (2005) encontra-se por volta de 90% na forma orgânica, e desempenha suas funções como componente estrutural de macromoléculas e constituinte de enzimas. Andrade et al. (2003) afirma que o N tem fundamental importância no metabolismo vegetal por participar diretamente na biossíntese de proteínas e clorofilas. Na cultura do milho, o N é o nutriente exigido em maior quantidade (FAQUIN, 2005).

Cerca de 80% do N é importado de países como a Rússia, China, Tunísia e EUA, o que indica uma grande dependência de outros países para que o Brasil de mantenha grandes produções e aumento na eficiência da produtividade.

Dentre as fontes de N mais utilizadas na agricultura, destaca-se a ureia por apresentar elevada concentração no nutriente em sua formulação e menor preço do N. Entretanto quando aplicada em superfície nos solos o N pode se perdido para a atmosfera por volatilização da amônia (NH_3) (CANTARELLA, 2007). O N aplicado ao solo pode também ser perdido por desnitrificação do óxido nitroso (N_2O), gás nitrogênio (N_2), lixiviação e erosão. A grande preocupação com o manejo de fertilizantes nitrogenados é buscar a máxima eficiência no fornecimento as plantas de maneira a oferecer nas fases de maior absorção e evitar ao máximo as perdas, principalmente por volatilização.

Diante da importância do nutriente N para o aumento na produção de biomassa, fibras, energia e alimentos para atender a demanda da sociedade, e seus efeitos no ambiente, o objetivo deste trabalho foi avaliar a eficiência

agronômica de fertilizantes nitrogenados, emissão de CO₂ e volatilização de NH₃ na cultura do milho sob sistema de plantio direto, no município de Lavras, MG.

2. REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Cultura do milho

O milho é uma planta monocotiledônea, pertencente a família Poaceae, do gênero *Zea* e espécie *Zea mays* L.. É uma planta herbácea, monóica, portanto possuem os dois sexos na mesma planta em inflorescências diferentes. O ciclo da cultura vai da sementeira até a maturação fisiológica, e encerra a absorção de água pelas raízes, em um período que varia de 100 a 170 dias. No entanto essa duração irá depender do híbrido (normal, precoce, superprecoce), das condições climáticas da região e época de sementeira.

A cultura do milho necessita que os índices dos fatores climáticos, especialmente a temperatura, a precipitação pluviométrica e o fotoperíodo, atinjam níveis considerados ótimos para que o seu potencial genético de produção se expresse ao máximo.

A melhor época de sementeira do milho é o período que ocorre a maior distribuição de chuvas, para que no período de floração se tenha os dias mais longos do ano e o enchimento de grãos coincidam com o período de temperaturas mais elevadas e alta disponibilidade de radiação solar (EMBRAPA, 2006a). No período de emergência à floração é ideal que se tenha uma temperatura de 24 a 30°C para um bom desenvolvimento. O milho é uma planta muito exigente em água, pode ser cultivado em regiões, onde as precipitações estejam entre 250mm até 5000 mm anuais. A quantidade de água consumida pela planta, durante seu ciclo, está em torno de 600 mm (EMBRAPA, 2006a).

No Brasil a produção de milho tem definido uma divisão da sementeira em duas épocas. A época de sementeira é dada em função de diferentes fatores climáticos, que são variáveis em cada região. Na primeira safra (verão) a

semeadura é realizada no período chuvoso que varia entre regiões, na região Sul do Brasil coincide com o final de agosto e início de setembro, na região Sudeste e Centro Oeste, no final de outubro e início de novembro, e na região Nordeste no início de janeiro. Na segunda safra (safrinha) a semeadura é realizada no período de fevereiro a abril, conhecido como milho de sequeiro, e tem normalmente a soja precoce de cultura antecessora, ocorrendo na região Centro Oeste, Paraná e São Paulo. As semeaduras de segunda safra mesmo realizadas em condições menos favoráveis de clima, tem apresentado bons resultados e aumentado o rendimento das lavouras e fazendo que o Brasil apresente altos ganhos em produção nas duas safras durante o ano.

A necessidade nutricional da planta de milho é determinada pela quantidade de nutriente extraída durante o seu ciclo e dependerá do rendimento requerido para a produção de grãos e silagem. A quantidade de nutriente a ser fornecida, deverá ter no mínimo a quantidade extraída, que pode ser fornecida pelo solo e através de fertilizantes. Segundo Cantarella (2007), a planta de milho pode extrair até 340 kg ha^{-1} de N com exportação de aproximadamente 200 kg ha^{-1} de N. O milho apresenta dois períodos de máxima absorção do nitrogênio, durante as fases de desenvolvimento vegetativo e reprodutivo ou formação da espiga, e menores taxas de absorção no período que coincide com a emissão do pendão e o início da formação da espiga (OLNESS & BENOIT, 1992). As principais entradas de N no milho são através da adição de fertilizantes minerais e orgânicos. As saídas são devidas à exportação pelas culturas através de grãos e silagem (massa seca), à volatilização de NH_3 , à desnitrificação, e à lixiviação. O aproveitamento do N de fertilizantes pelas plantas é, geralmente menor do que 50 % (TRIVELIN & FRANCO, 2011).

2.2 Fertilizantes nitrogenados

As áreas de plantio direto têm aumentado no Brasil, devido as suas vantagens, como o aumento no teor de matéria orgânica, menores perdas de solo e nutrientes por erosão e maior umidade do solo. Neste sistema procura-se conservar da palhada na superfície do solo, o que diminui a eficiência dos fertilizantes nitrogenados, principalmente a ureia.

As principais fontes de N utilizadas no Brasil são a ureia, o sulfato de amônio e o nitrato de amônio. A ureia, apresenta alta concentração de N (45%) na forma amídica, o que baixa o custo com transporte e distribuição, é solúvel em água, apresenta alta higroscopicidade e é perdida para a atmosfera na forma de NH_3 , principalmente quando aplicada em superfície em sistemas de plantio direto. O sulfato de amônio $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, apresenta em torno de 21% de N e 23% de enxofre(S), é solúvel em água, é cristalizado e pouco higroscópico. O nitrato de amônio, $(\text{NH}_4^+\text{NO}_3^-)$, apresenta em torno de 32% de N, é solúvel em água, e metade do N está na forma nítrica e metade na amoniacal.

Segundo Mar et al., (2003) a máxima eficiência do fertilizante nitrogenado é obtida no momento em que o nutriente é mais exigido pelas plantas, o que permite a correção de uma deficiência que possa ocorrer durante seu o ciclo de desenvolvimento. A eficiência da adubação nitrogenada é dependente de vários fatores como as condições climáticas, o tipo de solo, a acidez, o teor de argila, o genótipo, a cultura antecessora, a distribuição das chuvas, a dose do fertilizante nitrogenado e a sua interação com outros nutrientes (SIMS et al., 1998).

O fertilizante nitrogenado aplicado ao solo na forma de ureia é muito susceptível a perdas e o manejo muitas vezes se torna preocupante pois em culturas anuais no caso do milho o parcelamento é dificultado. Esta

suscetibilidade às perdas implica na principal diferença entre os fertilizantes nitrogenados mais utilizados no Brasil (ureia e sulfato de amônio), quanto maior o cuidado para evitar as perdas, maior será a comparação da ureia com o sulfato de amônio com relação à eficiência no sistema de produção (SOARES & RESTLE, 2002). O ideal é que as adubações nitrogenadas sejam parceladas principalmente quando aplicado em altas doses de N, para se evitar principalmente as perdas por volatilização e lixiviação. Segundo Lara Cabezas et al., (2000) o N também pode ser perdido por desnitrificação, escoamento superficial, e imobilização microbiana.

Em solos que apresentam pH ácido, o N se apresenta predominantemente na forma de NH_4^+ , e em condições de solos alcalinos na forma de NH_3 . Os solos brasileiros apresentam em sua maioria ácidos, portanto a perda por volatilização do N na forma de NH_3 não tem grande importância, com exceção da ureia, que quando aplicada no solo, como fonte de N, ocorre a hidrólise e gera NH_3 e CO_2 , independentemente do pH do solo e se perde para a atmosfera N-NH_3 e CO_2 por volatilização.

A lixiviação ocorre quando o ânion NO_3^- apresenta baixa interação com os minerais do solo, e quando o solo apresenta altas concentrações de cargas negativas, nestas condições o NO_3^- perde a competição pelos sítios de adsorção para outros ânions, e desce em profundidade no perfil do solo (CANTARELLA, 2007).

O processo de desnitrificação ocorre em diferentes fases, das inúmeras reações de N no solo, nestas reações, o N-NO_3^- irá reduzir para as formas de N_2O , NO e N_2 e ser perdido para a atmosfera, em condições de anaerobiose, quando os solos apresentarem total ou parcialmente inundados (CANTARELLA, 2007).

2.2.1 Hidrolisado de couro

A transformação da pele do bovino para produtos de couros, como calçados, bolsas, produtos têxteis, acessórios nas indústrias de automóveis e outros derivados, passa por um processo de curtimento. Neste processo, 80% a 95% das fábricas existentes utilizam o cromo (Cr) como elemento curtidor, o que torna a pele estável, flexível e maleável (MARTINS, 2009). O principal processo de curtimento utilizado é o mineral e a fonte de cromo utilizada é o sulfato básico de cromo $\text{Cr}_2\text{OH}_2(\text{SO}_4)_2$ (PACHECO, 2005). Após o curtimento, as peles passam por um processo de descanso, enxugamento e depois são cortadas, com isso é gerado um grande volume de resíduos sólidos, como serragens e aparas de couro, contaminados com Cr, o que segundo Vieira (2004), apresenta de 3 a 7% de Cr em sua composição.

De acordo com a legislação vigente (ABNT, 2004), os resíduos sólidos gerados após o processo de curtimento são considerados perigosos (Classe I), por conter Cr e devem ser destinados para os aterros de resíduos industriais perigosos (ARIP's).

Uma alternativa proposta para o tratamento dos resíduos sólidos de couro, visando um destino que cause menor dano ambiental, é a hidrólise térmica ou enzimática. Segundo Bavaresco (2012), a hidrólise térmica ou enzimática consiste na hidrólise dos resíduos, em ambiente controlado, a alta temperatura e pressão (160-165°C e 5-6 bars, respectivamente), sem a adição de enzimas hidrolíticas ou quaisquer outras substâncias catalisadoras, obtendo-se um fertilizante orgânico. Neste fertilizante orgânico, o nutriente N está presente, nas proteínas da pele, que após o tratamento apresenta de 11 a 13% de N.

Com a utilização destes fertilizantes na agricultura menor será o acúmulo dos resíduos contendo Cr em aterros sanitários. O teor de N presente

neste fertilizante orgânico (hidrolisado de couro) é baixo comparado com fontes convencionais, ureia (45%), nitrato de amônio (32%) e sulfato de amônio (20%), mas é alto comparado com fontes orgânicas, que segundo Lisboa (2004) a esterco de aves apresenta (2,8%) e o esterco bovino (1,6%).

Após o processo de curtimento, o produto é separado em pó (menor que 3 mm de diâmetro) ou floculado (3 a 5 mm de diâmetro) (MARTINS, 2009). A fração pó é utilizada principalmente na fabricação de fertilizantes organo-minerais e a fração floculada é usada diretamente na agricultura como fonte de liberação lenta de nitrogênio (Ciavatta e Gessa, 1997). A utilização do hidrolisado de couro quando aplicado no solo apresenta liberação lenta do N disponível em função da taxa de mineralização, de modo a reduzir as perdas e a garantir o suprimento de N para as culturas em quantidade adequada durante o ciclo vegetativo (BENEDETTI, 1983).

O hidrolisado de couro, de origem orgânica apresenta liberação lenta do nutriente, disponibilizado para as plantas, pela atividade microbiológica, e que a relação custo/benefício é, em geral, melhor, pois além do suprimento de nutrientes às plantas, melhora a atividade biológica do solo e contribuem para a diminuição da carga poluidora em aterros sanitários (MARTINS 2009).

A mineralização do N presente no hidrolisado de couro poderá ocorrer em diferentes velocidades, será maior quando o solo apresentar alta atividade microbiológica, e pode depender do tamanho das partículas adicionadas ao solo. Em um trabalho realizado por Abate et al. (2003), para avaliar a mineralização de C e do N de três hidrolisados de couro com diferentes granulometrias, em dois solos com atividades microbiológicas diferentes, observaram que a mineralização de C e de N do fertilizante foi maior no solo com a maior atividade microbiológica e quando foi adicionado o fertilizante em pó.

Em um trabalho realizado por Ribeiro (2006) em vasos de três litros, utilizando um hidrolisado de couro de origem brasileira com 14,2% de N e 2,3% de Cr e sulfato de amônio como fonte de nitrogênio na cultura do milho (*Zea mays* L.), concluiu que, o hidrolisado de couro foi eficiente como fonte de N para o milho, apresentando um índice de eficiência agrônômica (IEA) de 78,7%, quando se considera sulfato de amônio com IEA de 100%.

Abichequer et al. (2008), avaliou o hidrolisado de couro com 11,79% de N e 2,4 % de Cr em vaso na cultura do milho, determinando-se o rendimento e a absorção de nutrientes pelas plantas, em dois tipos de solos, Argissolo Vermelho-Amarelo (PVa) e um Latossolo Vermelho-Escuro (LVd), e pôde concluir que o hidrolisado de couro apresentou eficiência semelhante à da ureia como fonte de N para o milho, com rendimentos de grãos e teores de N nas folhas semelhantes.

2.2.2 Fertilizantes estabilizados, liberação lenta e controlada

O fertilizante de liberação lenta e controlada irá disponibilizar o nutriente por um tempo prolongado ou atrasar sua disponibilidade inicial. Segundo Shaviv, (2005) estes fertilizantes podem também ser definidos como fertilizantes que contêm compostos que são capazes de controlar química, física ou microbiologicamente as taxas de liberação dos nutrientes presentes no fertilizante.

Dentre os fertilizantes nitrogenados de liberação lenta e controlada tem também os fertilizantes estabilizados, que atuam na inibição da urease e da nitrificação. Segundo Contin (2007) estes inibidores competem pelo mesmo sítio ativo da enzima urease e tornando menor a atividade da urease e maior estabilidade da ureia.

Trenkel (2010) dividiu os compostos que controlam a liberação de nutrientes nos fertilizantes de liberação lenta ou controlada em três grupos: 1) fertilizantes com revestimentos orgânicos e inorgânicos (subdividido em três grupos: revestidos com enxofre; revestidos com polímeros e revestidos com enxofre e polímeros); 2) fertilizantes revestidos com inibidores da urease NBPT (N-butiltiofosfóricotriamida) e 3) com inibidores da nitrificação (Nitrapirina, DCD, DMPP, Triazol, 3-MP e 2-amino-4-chloro-6-metil-pirimidina).

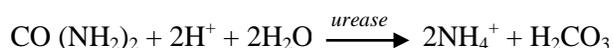
2.3 Volatilização de N-NH₃ de fontes nitrogenadas

A amônia (NH₃) é um gás, perdido facilmente para atmosfera. Alguns fatores como o clima, umidade relativa do ar, a velocidade do vento e a concentração de amônia na atmosfera podem interferir sobre a volatilização de N-NH₃, porém, a temperatura e a precipitação pluviométrica são, normalmente, os fatores climáticos mais importantes nesse processo de perda (HARPER & SHARPE, 1995).

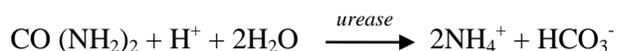
A volatilização de NH₃ é um processo que inicialmente ocorre devido a hidrólise da fonte nitrogenada por meio da urease (CANTARELLA, 2007). A urease é uma enzima extracelular produzida por bactérias, actinomicetos e fungos do solo ou, ainda, originada de restos vegetais (COSTA et al., 2003). Quando a hidrólise ocorre, tem-se a formação de carbonato de amônio, e devido as características apresentadas pela urease, os fatores que influenciam a atividade dos microrganismos também influenciam a hidrólise da ureia, promovendo grande variação na taxa de hidrólise para diferentes solos (REYNOLDS et al., 1987). O carbonato de amônio resultante da hidrólise da ureia não é estável e desdobra-se em NH₃, CO₂ e água (VOLK, 1959). Quanto

mais rápida a hidrólise, maior o potencial de perda de NH_3 (COSTA et al., 2003).

Solos que apresentam pH abaixo de 6,3, tem-se a seguinte reação da ureia segundo (KOELLIKER & KISSEL, 1988):



Solos que apresentam $\text{pH} \geq 6,3$, formam amônio e carbonato após a hidrólise segundo (KOELLEKER & KISSEL, 1988):



A volatilização de NH_3 após as reações de equilíbrio que ocorrem no solo (CATARELLA, 2007).



Como pode ser observado nas reações, o pH tem influência na volatilização de NH_3 . Segundo Tasca et al. (2011), o pH próximo ao grânulo de ureia é o principal fator que influencia o processo de perda. A volatilização de N na forma amoniacal N-NH_3 provindos de fontes de N amídico (ureia), ocorre devido ao meio se tornar alcalino durante a hidrólise, que é catalisada pela urease e contribui na formação de íons bicarbonato (HCO_3^-) e hidroxila (OH^-) (VITTI et al. 2002).

A presença de água tem influência direta sobre a hidrólise e promove o aumento da difusão da ureia e, conseqüentemente, maior contato com a urease no solo (SAVANT et al., 1987). Segundo Volk (1959), a hidrólise da ureia

ocorre em ampla faixa de umidade de solo. A ureia quando aplicada no solo é rapidamente hidrolisada por volta de dois ou três dias, e a taxa de hidrólise é dependente de fatores como a temperatura do solo, umidade do solo, quantidade e forma que a ureia é aplicada ao solo (BYRNES, 2000).

Segundo Contin (2007), os fertilizantes nitrogenados contendo N amoniacal (sulfato de amônio e nitrato de amônio) quando aplicados sob restos de culturas e em solos ácidos (pH inferior a 7,0) não apresentam perdas por volatilização de NH_3 , pois estes fertilizantes apresentam as características de não aumentar o pH no local onde são aplicados.

As perdas de NH_3 podem se apresentar pequenas de 1 a 15%. Em um trabalho realizado por Sangoi et al., (2003), com o objetivo de avaliar as perdas de NH_3 em decorrência da forma de aplicação de ureia, manejo de resíduos e tipo de solo, em condições de laboratório, pôde concluir que a aplicação superficial apresentou maior perda de N-NH_3 , 14% em relação à sua incorporação que foi de 1,1%, independentemente do manejo dos restos culturais de aveia preta, das características texturais, do teor de matéria orgânica e da CTC do solo.

Cantarella et al. (2008) avaliaram as perdas de NH_3 por volatilização a partir da aplicação em superfície da ureia convencional, nitrato de amônio e ureia + NBPT na cultura da cana-de-açúcar com restos de palhada em superfície, em diferentes localidades e em um período seco (junho a agosto) e pôde observar que a ureia + NBPT apresentou perdas menores de 20% da dose aplicada para a maioria das áreas de estudos. Já a ureia convencional apresentou maiores perdas quando comparadas com a ureia + NBPT e com nitrato de amônio onde as perdas foram insignificantes.

As perdas de NH_3 também podem ser altas, maiores que 50% do N aplicado. Lara-Cabezas et al. (2000), realizaram um trabalho para estudar o

balanço ^{15}N do N da ureia e do N da ureia do uran, com as fontes aplicadas em superfície e incorporadas (5-7 cm), na cobertura nitrogenada de milho em sistema plantio direto, e também quantificar as perdas por volatilização de NH_3 nesses tratamentos e na aplicação superficial das misturas de ureia + KCl (sólida) e uran + KCl (fluida). Em ordem decrescente, para as fontes aplicadas em superfície, as perdas acumuladas em 26 dias por volatilização de NH_3 foram de 54, 41, 17 e 14% do N aplicado, para a ureia, ureia + KCl, uran e uran + KCl, respectivamente. Quando se incorporou a ureia e o uran a uma profundidade de 5-7 cm, a perda foi 5 e 3,5% do N aplicado respectivamente.

Cancellier (2013), no seu trabalho de dissertação quantificou a eficiência da ureia estabilizada e de liberação controlada, aplicada em cobertura, na cultura do milho em solo de fertilidade construída sob sistema de plantio direto no município de Lavras, MG sendo utilizado os tratamentos ureia, ureia revestida com enxofre e polímero orgânico, ureia + boro + cobre e ureia + NBPT. Como resultado, obteve-se a sequência decrescente da perda acumulada de N por volatilização, 31,2; 25,6; 25,4 e 19,6% do N aplicado, sendo ureia, ureia + Cu + B, ureia + NBPT e ureia revestida com enxofre e polímero orgânico respectivamente.

Zavaschi (2014) realizou um estudo com o objetivo de avaliar o efeito da aplicação de ureia convencional e ureia revestida com polímero sobre volatilização de NH_3 , aplicados em cobertura na cultura do milho em um sistema e plantio direto. O pico de volatilização ocorreu por volta do 15º dia após a cobertura para as duas fontes e em suas diferentes doses. Segundo o autor o baixo conteúdo de água no solo pode ter sido insuficiente para ocorrer à hidrólise a ureia, evitando a solubilização do fertilizante. A ureia revestida de polímero apresentou redução de perdas de NH_3 por volatilização, quando comparado com a ureia convencional.

Pereira et al (2009), trabalhando com ureia convencional, ureia revestida com polímeros e ureia + NBPT aplicados em cobertura sob um sistema de plantio direto em dois parcelamentos na cultura do milho, sendo o primeiro em um período mais seco e o segundo úmido, pôde observar que o pico de volatilização de NH_3 ocorreu no 2 e 4º dia e 4 e 5º respectivamente após aplicação dos fertilizantes.

2.4 Emissão de CO_2 por fertilizantes nitrogenados

O aquecimento global está associado ao aumento da emissão de gases na atmosfera, resultantes de diversas atividades produtivas (IPCC, 2007). Dentre estas atividades, destaca-se a agricultura. A aplicação de fertilizantes nitrogenados pode causar volatilização de amônia (NH_3), que é um processo de perda de N via gasosa, além de outros gases como N_2 , NO e N_2O .

Um importante gás associado ao aquecimento global é o dióxido de carbono (CO_2). Segundo Embrapa, (2006a) a agricultura contribui por volta de 75% da emissão total CO_2 no Brasil. Essas emissões podem ocorrer naturalmente pela respiração de microrganismos aeróbios presentes no solo, que é um importante reservatório de CO_2 . No entanto, diversas práticas agrícolas influenciam o fluxo desse gás para a atmosfera. Uma dessas práticas é a aplicação de fertilizantes nitrogenados em lavouras.

A emissão de CO_2 representa uma via de perda de carbono do solo. Portanto, pesquisas sobre a melhor forma de se manejar os fertilizantes nitrogenados devem ser feitas para que as emissões deste gás sejam as menores possíveis (Liu et al., 2006). Muitos fatores estão envolvidos na emissão deste gás, principalmente alterações na atividade dos microrganismos presentes no solo (AL-KAISI et al. 2008). Segundo Andres et al. (2012), os dois fatores

principais que governam os fluxos de CO_2 são temperatura e umidade. Quando o fertilizante nitrogenado (ureia) é aplicado ao solo com pH menores que 6,3, ocorre a atividade da urease, esta enzima promove a quebra da molécula da ureia, e nesta quebra é liberado CO_2 (Cantarella, 2007).

A aplicação de ureia no solo, promove perdas de CO_2 para a atmosfera devido sua composição na molécula de ureia ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$) no processo de fixação industrial. Estas perdas segundo dados do IPCC (2006) podem ser estimadas 73% CO_2 de do total de ureia aplicada por ano.

Os fertilizantes nitrogenados podem também influenciar os fluxos de CO_2 do solo pela maior entrada de carbono no sistema devido ao incremento em biomassa promovido por este nutriente, e também pelos resíduos de plantas (CHENG-FANG et al. 2012).

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Caracterização da área experimental

O experimento foi realizado na área experimental do Centro de Desenvolvimento e Tecnológico em Agropecuária da Universidade Federal de Lavras, no município de Lavras, MG (coordenadas geográficas 21°12'12,60"S e 46°58'41,73"W) no período de novembro 2013 a maio de 2014, sem irrigação.

O clima da região é do tipo Cwb clima tropical úmido com inverno seco e verão temperado, segundo classificação de Köppen. O clima apresenta duas estações bem definidas. Uma seca, que corresponde aos meses de maio a setembro, e outra chuvosa, relativa ao período de outubro a abril. A temperatura média anual é de 19,3°C com precipitação média de 1.493mm.

Na área experimental é adotado o sistema de plantio direto a mais de 20 anos e realizada a rotação de culturas: feijão/soja/milho. O cultivo anterior a implantação do experimento foi com a cultura do feijão.

O solo da área experimental foi classificado como Latossolo Vermelho Amarelo distrófico, de textura argilosa (EMBRAPA, 2013). Para caracterização química e textural antes da implantação do experimento foi realizada a coleta de solo nas profundidades de 0-5, 0-20 e 21-40cm (ANEXOS Tabela 1).

3.2 Delineamento experimental

Foi utilizado delineamento experimental em blocos casualizados, com 11 tratamentos e três repetições totalizando 33 parcelas. A parcela experimental foi formada por quatro linhas de quatro metros de comprimento com

espaçamento de 0,6 m. A área útil foi formada por três metros das duas linhas centrais (a bordadura foi atribuída às duas linhas das extremidades).

Os tratamentos utilizados foram os seguintes: dez fertilizantes nitrogenados aplicados na dose de 150 kg de N ha⁻¹ aplicados em cobertura, mais o controle (sem aplicação de nitrogênio em cobertura): 1) Ureia perolada; 2) Ureia granulada; 3) Ureia perolada incorporada a 2 cm de profundidade; 4) Sulfato de amônio; 5) Nitrato de amônio; 6) Ureia revestida com S elementar (S⁰); 7) Ureia tratada com 530 mg kg⁻¹ de (N-(n-butil) tiofosfórico triamida) (NBPT); 8) Ureia revestida de S⁰ + polímero; 9) Hidrolisado de couro; 10) Ureia + resina termoplástica; 11) Controle.

3.3 Caracterização dos fertilizantes nitrogenados

Ureia perolada: Ureia fertilizante convencional (46% N). O termo perolado é utilizado para especificar o processo de acabamento da ureia produzida por meio de solidificação das gotas de soluções que caem dentro de uma torre de perolação. A ureia perolada tem a maioria das partículas no formato esférico e com diâmetro entre 1 e 3 mm. A caracterização por microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada por Cancellier et al. (2013).

Ureia granulada: Ureia fertilizante convencional (45% N). O termo granulado é utilizado para especificar o processo de acabamento da ureia produzida por aglomeração por meio de um processo físico ou químico. A ureia granulada tem as partículas esféricas e diâmetro entre 2 e 4 mm.

Ureia perolada incorporada a 2 cm de profundidade: Ureia fertilizante convencional (45% N) . Tratamento inserido para mostrar os efeitos da incorporação mecânica inadequada da ureia.

Ureia + NBPT: Ureia granulada, fertilizante convencional, contendo 45% de N e tratada com 530 mg kg⁻¹ de (N-(n-butil) tiofosfórico triamida).

Ureia + resina termoplástica (44% N): Ureia granulada, fertilizante convencional, contendo revestimento com resina de poliuretano.

Ureia revestida + S⁰: Ureia granulada, fertilizante convencional, contendo 37% de N + 16% S⁰ que promoveu fornecimento adicional de 65 kg ha⁻¹ de S-S⁰

Ureia + S⁰ + polímero: Mistura de ureia granulada convencional (30 %) e ureia revestida com S⁰ + polímeros (70%), contendo 40% de N + 7,9 % S⁰ + polímeros que promoveu fornecimento adicional de 30 kg ha⁻¹ de S-S⁰. A caracterização por microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada por Cancellier et al. (2013).

Sulfato de amônio: Sulfato de amônio, fertilizante convencional, contendo 19% N e 22% de S que promoveu fornecimento adicional de 174 kg ha⁻¹ de S-SO₄⁻².

Nitrato de amônio: Fertilizante convencional contendo 30% de N.

Hidrolisado de couro: Resíduo de processamento industrial de couro bovino. Fornecimento adicional de 4 kg ha⁻¹ de S (ANEXOS Tabela 2).

Após a escolha dos fertilizantes nitrogenados para avaliação agronômica na cultura do milho alguns deles (ureia + resina termoplástica, hidrolisado de couro e ureia + 16% de S⁰) foram caracterizados por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva por raios X (EDS); (Figuras 1, 2 e 3).

A análise foi realizada no Laboratório de Microscopia Eletrônica e Análise Ultra estrutural (LME), situado no Departamento de Fitopatologia (DFP), UFLA. As amostras de fertilizantes foram cortadas com auxílio de bisturi, montadas em “stubs”, metalizadas no aparelho evaporador de carbono modelo Union CED 020 e observadas em Microscópio Eletrônico de Varredura

modelo LEO EVO 40 XVP Zeiss. Foram qualificadas, quantificadas e mapeadas quanto à composição química por Espectroscopia de Energia Dispersiva por Raios X no aparelho QuantaXFlash5010 Bruker conforme metodologia realizada por Cancellier(2013).

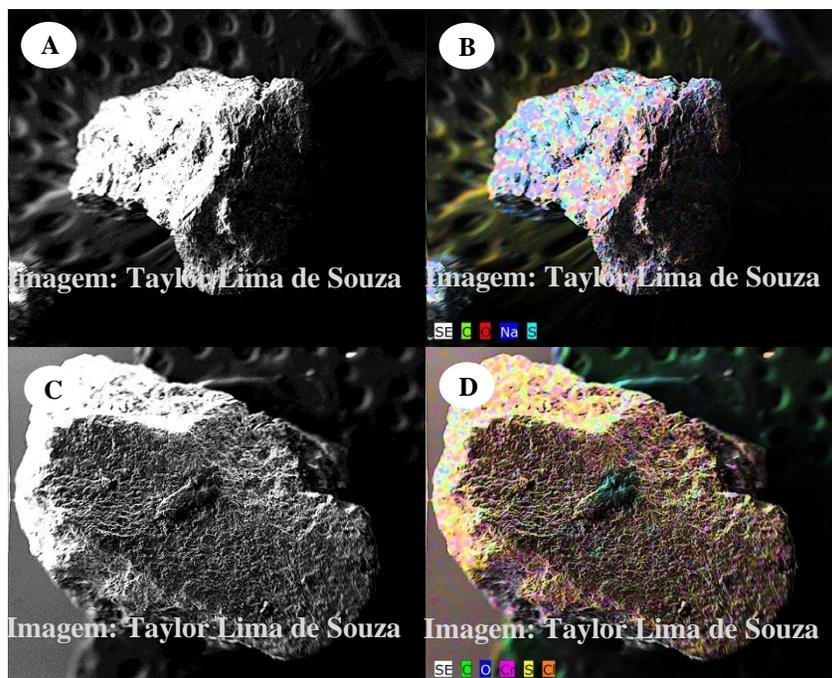


Figura 1 Eletromicrografia de varredura do hidrolisado de couro
Hidrolisado de couro (A), mapeamento por EDS de carbono, oxigênio, sódio e enxofre (B), hidrolisado de couro (C), mapeamento por EDS de carbono, oxigênio, cromo, enxofre e cloro (D).

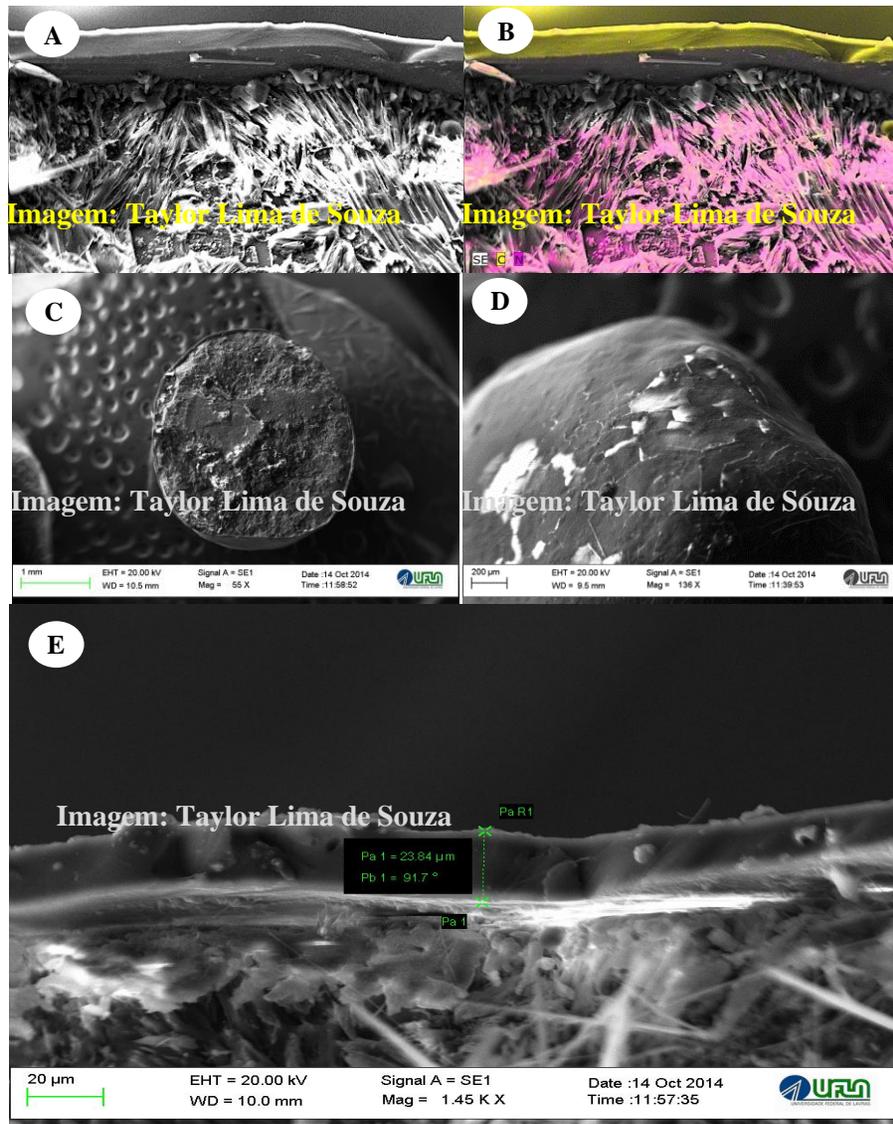


Figura 2 Eletromicrografia de varredura da ureia revestida com resina termoplástica

Ureia revestida com resina termoplástica (A), mapeamento por EDS de carbono e nitrogênio (B), aspecto geral do grânulo e do revestimento (C), aspecto externo do revestimento da ureia com resina termoplástica (D), espessura do revestimento igual a 23,84 μm (E)

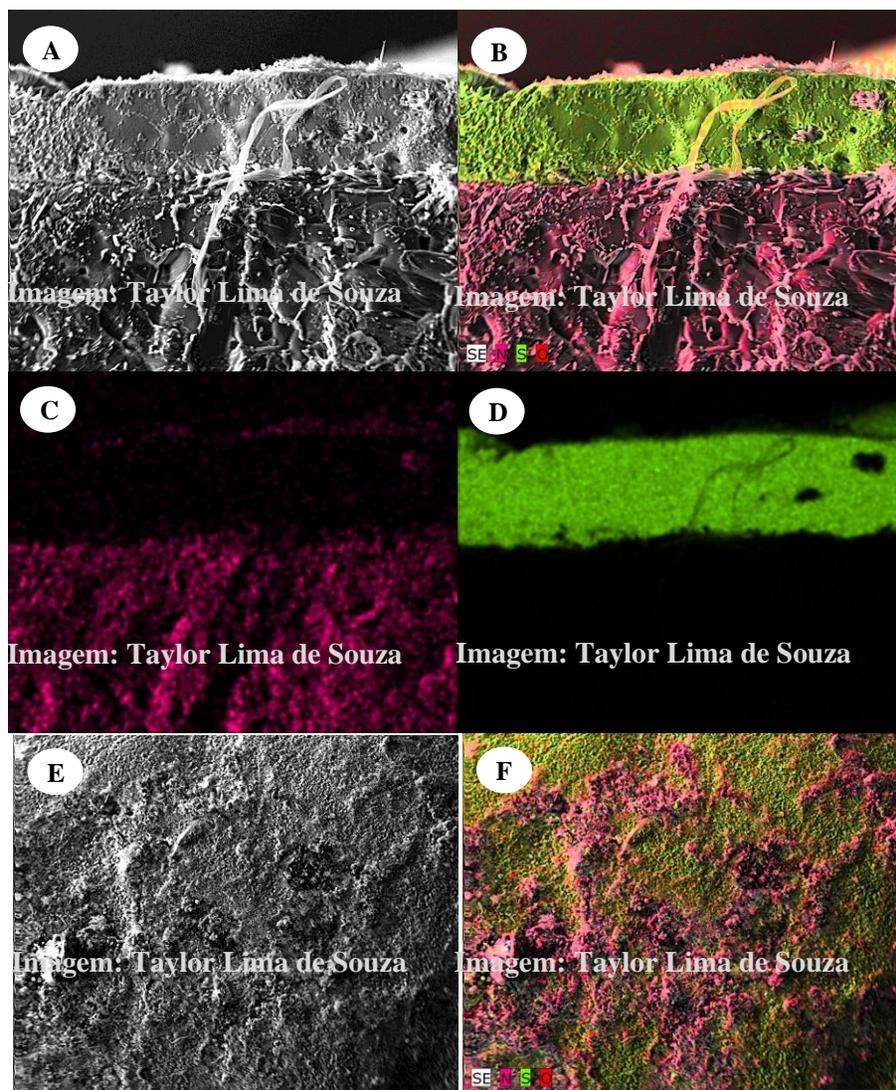


Figura 3 Eletromicrografia de varredura da ureia revestida com 16% de enxofre elementar (S^0)

Ureia revestida com 16% de enxofre elementar (A), mapeamento por EDS de nitrogênio, enxofre e oxigênio (B), mapeamento por EDS de nitrogênio (C), mapeamento por EDS de enxofre (D), Aspecto externo do revestimento com (S) (E), mapeamento por EDS de nitrogênio, enxofre e oxigênio da superfície externa do grânulo do fertilizante (F).

3.4 Semeadura e tratos culturais

Para a semeadura do milho foi utilizado o híbrido simples DKB 390 VTPRO2[®]. A semeadura e a adubação foram realizadas mecanicamente no dia 15/11/2013. O espaçamento na entre linha foi de 0,6 m, com estande final de 77.089 plantas ha⁻¹.

Foram realizadas três aplicações de herbicidas com bomba costal. A primeira no dia 23 de outubro de 2013, 22 dias antes da semeadura com Tembotriene (Soberan[®]) na dose de 1 ml L⁻¹ e Atrazina na dose de 15 ml L⁻¹. Após 20 dias da data de semeadura, no dia 06 de dezembro de 2013 foi aplicado Glifozate (Roundup[®]) na dose de 9 ml L⁻¹. Após o período de 21 dias da última aplicação foi realizada no dia 27 de dezembro de 2013 a última aplicação de Tembotriene (Soberan[®]) na dose de 1 ml L⁻¹ e Atrazina na dose de 15 ml L⁻¹.

A adubação de semeadura foi realizada com base na análise de solo e nas recomendações de FANCELLI (2010). Foram aplicados 429 kg ha⁻¹ do fertilizante mineral misto: 08-28-16 + 1,6% Ca + 2,1% S + 0,05% B + 0,06% Mn + 0,27% Zn + 6,5% da CaCO₃.

Quando as plantas apresentavam cinco folhas completamente expandidas (estádio V5) aos 28 dias após a semeadura (15/11/2013) foi realizada a adubação de cobertura com os fertilizantes nitrogenados (tratamentos). Os fertilizantes foram distribuídos manualmente em faixas e a uma distância de 10 cm do colmo das plantas de milho, sem parcelamento nas doses de 150 kg ha⁻¹ de N (tratamentos) e 120 kg ha⁻¹ de K₂O (cloreto de potássio com 58% de K₂O).

3.5 Dados climáticos

Os dados de precipitação, temperatura máxima, mínima e umidade relativa do ar foram mensurados diariamente em todo período de realização do experimento por estação climatológica (Figura 4).

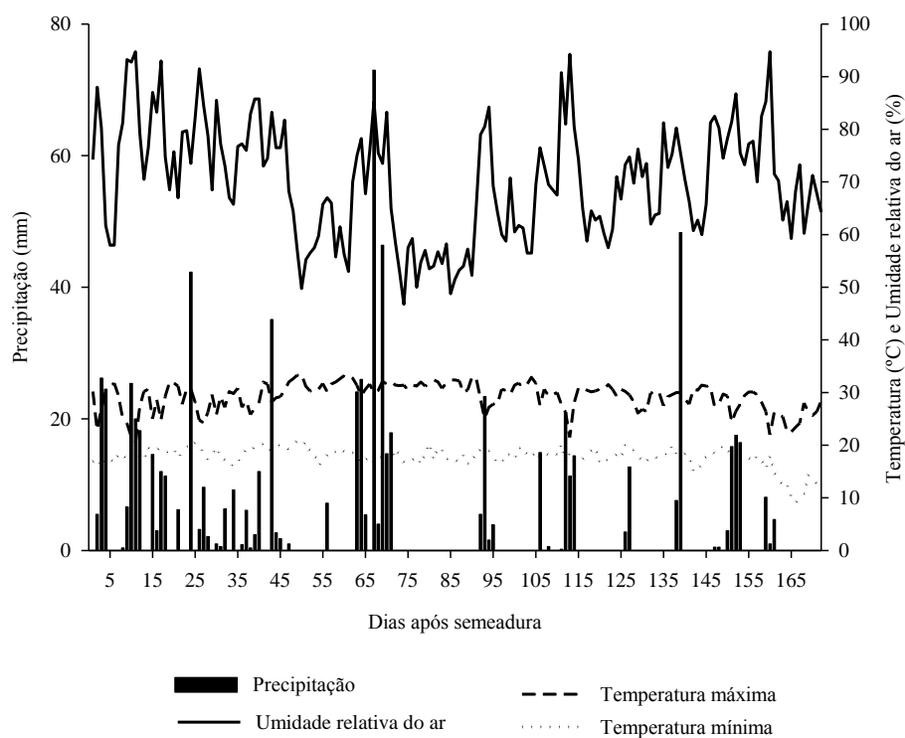


Figura 4 Precipitação, temperatura máxima, mínima e umidade relativa do ar, durante o período de condução do experimento

3.6 Avaliações

3.6.1 Perdas de nitrogênio por volatilização de amônia

Para quantificação da volatilização de amônia foi utilizado o método do coletor semiaberto, adaptado por Lara Cabezas (1999). Foram utilizadas bases fixas para rotação das câmaras a cada avaliação. As câmaras foram confeccionadas por tubos de PVC com 20 cm de diâmetro e 50 cm de altura. As câmaras foram acopladas a uma altura de 5 cm a um outro tubo de PVC (base) com 20 cm de diâmetro e 15 cm de altura. A base foi inserida no solo a uma profundidade de 10 cm, na entrelinha a uma distância de 10 cm da linha de semeadura do milho espaçadas 50 cm, com três repetições por parcela.

Para a coleta da amônia volatilizada foram utilizados dois discos de espuma laminada com densidade de $0,02 \text{ g cm}^{-3}$ e 2,5 cm de espessura. As espumas foram embebidas com 80 mL de solução de ácido fosfórico (H_3PO_4) e glicerina nos volumes de 60 ml L^{-1} e 50 ml L^{-1} . Posteriormente, foram fixadas nas alturas de 25 e 45 cm do solo. A esponja na altura de 45 cm possui a função de evitar a contaminação da esponja inferior e por este motivo não foi avaliada. A esponja inferior (altura 25 cm) foi utilizada para determinação da amônia volatilizada.

As perdas diárias de nitrogênio por volatilização foram determinadas no 1º, 2º, 3º, 4º, 5º, 7º, 10º, 14º, 17º, 22º, 27º, 32º, 38º, 46º e 55º dia após a adubação nitrogenada de cobertura.

A solução das esponjas coletadas a campo foram extraídas por meio de filtragem em funil de Büchner com auxílio de uma bomba de vácuo, após 5 lavagens em extrações sequenciais com 80 mL de água deionizada cada. A partir do extrato foram retiradas alíquotas para determinação do teor de N por destilação pelo método de Kjeldahl.

3.6.2 Fluxos diários e emissões de CO₂ após a aplicação dos fertilizantes nitrogenados

A quantificação dos fluxos diários de CO₂ foi realizada após a aplicação dos fertilizantes nitrogenados em cobertura realizada em 15/11/2013 até 14/01/2014.

As câmaras dinâmicas consistiram de em um sistema fechado no qual anéis de PVC com diâmetro de 10 cm foram inseridos a 3 cm no solo e a uma distância de 15 cm da linha de semeadura de milho em cada tratamento. Os anéis foram inseridos após a emergência das plantas de milho

Para quantificação dos fluxos diários de CO₂ foi utilizado o equipamento LICOR-8100^a (LICOR Inc., Lincoln, NE). Os fluxos de CO₂ dentro da câmara foram quantificados durante um período de 2 minutos em cada parcela. As leituras foram realizadas sempre no mesmo horário do dia, 08h00min às 10h00min, de forma a diminuir a interferência da temperatura ambiente sobre fluxo de CO₂ emitido pelos fertilizantes.

A quantificação dos fluxos de CO₂ foram realizadas um dia antes (0^o), no 1^o, 2^o, 3^o, 4^o, 5^o, 7^o, 10^o, 14^o, 17^o, 22^o, 27^o e 32^o dia após a aplicação dos fertilizantes nitrogenado sem cobertura.

Os dados diários obtidos, expressos em $\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ de CO₂ foram convertidos para $\text{kg ha}^{-1} \text{d}^{-1}$ e, posteriormente foi calculada de emissão total de CO₂ no período de 32 dias (Al-Kaisi et al., 2008):

$$\text{Emissão total de CO}_2 (t) = \sum_i^n \frac{X_i + X_{i+1}}{2} \cdot (t_{i+1} - t_i)$$

Onde: X_i representa o 1^o dia de quantificação de CO₂ e X_{i+1} os dias seguintes nos tempos t_i e t_{i+1}, respectivamente; n é o período final da

quantificação de CO₂ do período de estudo. Para as datas adjacentes de amostragens, foi realizado o cálculo por meio de interpolação.

3.6.3 Produtividade, acúmulo de nitrogênio, enxofre e eficiência agronômica

A colheita foi realizada no dia 07/05/2014 e a produtividade foi quantificada colhendo-se as espigas de milho da área útil das parcelas. A umidade dos grãos foi corrigida para 14% e os valores obtidos convertidos para kg ha⁻¹.

Para a quantificação da massa seca da parte aérea (MSPA) foram utilizadas as mesmas plantas colhidas para determinação da produtividade. As plantas foram cortadas na base do colmo, a 2 centímetros do solo e posteriormente pesadas.

Para a determinação dos teores de nitrogênio e enxofre nas amostras de massa seca da parte aérea e nos grãos foi utilizada a metodologia proposta por TEDESCO et al. (1995).

Com os dados do teor de nitrogênio, enxofre, massa seca da parte aérea e produção de grãos foram obtidos os valores de acúmulo desses nutrientes na parte aérea e nos grãos das plantas de milho.

O Índice de eficiência agronômica relativa (IEAR) foi calculado com os dados de produtividade, tomando-se o a ureia granulada como referência (100%) a partir da seguinte equação:

$$IEAR = \left(\frac{\text{Produtividade em kg ha}^{-1}(\text{fonte testada}) - \text{Produtividade em kg ha}^{-1}(\text{controle})}{\text{Produtividade em kg ha}^{-1}(\text{ureia granulada}) - \text{Produtividade em kg ha}^{-1}(\text{controle})} \right) \times 100$$

A eficiência agronômica (EA) foi calculada pela seguinte equação (FAGERIA, 1998):

$$EA = \left(\frac{\text{Produtividade em kg ha}^{-1} \text{ (com adubação)} - \text{Produtividade em kg ha}^{-1} \text{ (controle)}}{\text{Quantidade de N aplicado em cobertura em kg ha}^{-1}} \right)$$

3.7 Análises estatísticas

Os dados foram submetidos à análise de variância (ANOVA) e as médias comparadas pelo teste de Skott Knott ($\alpha = 0,05$). A ANOVA foi realizada após a verificação da normalidade (Shapiro–Wilk's test) e homogeneidade de variância (Teste de Bartlett) dos dados. As análises estatísticas foram realizadas utilizando-se o programa de análise estatística SISVAR 5.3[®] (Ferreira, 2010).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Volatilização de N-NH₃

As variações nas perdas diárias de amônia (N-NH₃), precipitação temperatura e umidade relativa do ar, 55 dias após a aplicação dos fertilizantes nitrogenados no milho são apresentadas na Figura 5A e 5B.

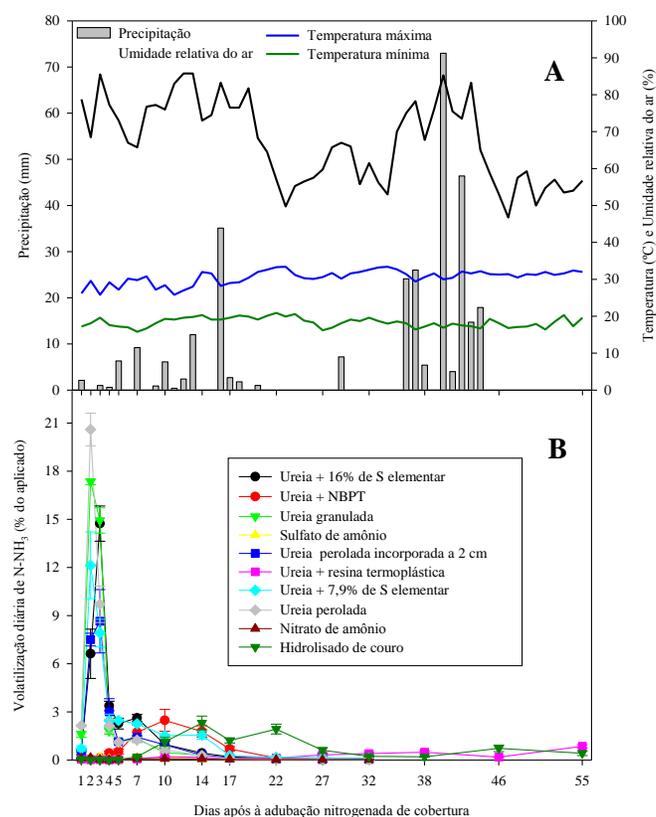


Figura 5 Dados climáticos (A) e perdas diárias de N-NH₃ (B) após 55 dias da aplicação fertilizantes convencionais, estabilizados e de liberação lenta e controlada em cobertura no milho
As barras verticais representam o erro padrão das médias (n = 3)

As perdas diárias de N-NH_3 foram influenciadas significativamente ($p \leq 0,05$) pelos fertilizantes nitrogenados convencionais, estabilizados e de liberação lenta e controlada aplicados em cobertura na cultura do milho (Figura 5B).

A volatilização de amônia é influenciada por fatores relacionados ao solo e ao clima da área de cultivo, como, temperatura e umidade do solo, umidade relativa do ar, velocidade do vento, precipitação pluviométrica, capacidade de troca de cátions, poder tampão de acidez do solo, matéria orgânica e fonte de nitrogênio (Jones et al., 2007) e atividade da urease (Watson et al., 2008). Além desses fatores, a perda de N-NH_3 é diretamente relacionada com o pH próximo aos grânulos do fertilizante. O qual determina a razão entre NH_3 e NH_4^+ na solução do solo (Jones et al., 2007).

A precipitação total nos primeiros 30 dias após a aplicação dos fertilizantes nitrogenados foi igual a 89 mm, com 2 mm no dia da adubação de cobertura, e 0, 1, 1, 6, 9 e 0 mm no período compreendido entre o segundo e oitavo dia após a fertilização nitrogenada, com temperatura média de 23°C (Figura 5A). O pH do solo na camada de 0-5 cm na região de aplicação dos fertilizantes na superfície do solo foi de 5,7.

Além disso, a umidade relativa crítica de ureia (fertilizante) é de 74,3% a 30°C , ou seja, quando a umidade relativa do ar do está maior do que 74,3% a ureia começa a absorver água da atmosfera, o que caracteriza o início do processo de dissolução dos grânulos. No presente estudo, os valores de umidade relativa do ar foram superiores a 75% em 3 dias, no período de 7 dias após a aplicação dos fertilizantes nitrogenados. Essa condição contribuiu para a rápida dissolução da ureia no solo e ocorrência de picos de volatilização logo nos primeiros dias após a aplicação de fertilizantes nitrogenados.

A porcentagem do total de amônia volatilizado nos sete primeiros dias foram de: ureia granulada (97%), ureia perolada (97%), ureia revestida com 16% de S⁰ (94%), ureia revestida com 7,9% de S⁰ (88%), ureia incorporada a 2 cm (93%), ureia + NBPT (36%), hidrolisado de couro (4%), sulfato de amônio (71%), ureia + resina termoplástica (6%) e nitrato de amônio (60%).

Todos os fertilizantes nitrogenados convencionais, estabilizados e de liberação lenta e controlada promoveram redução nos picos de volatilização de amônia em comparação a ureia perolada ou granulada (Figura 5B).

A ureia + NBPT promoveu redução e atraso nas perdas de N-NH₃ que começaram a aumentar no 5º dia após a adubação nitrogenada de cobertura, com valor máximo igual a 2,5 % do N aplicado, 10 dias após a sua aplicação na superfície do solo.

Em trabalho realizado por Cancellier (2013), com diferentes condições climáticas a desse estudo, a maior perda diária de N-NH₃ da ureia foi de 12% do nitrogênio total aplicado na adubação de cobertura, e também ocorreu no 2º dia após a adubação. A ureia revestida com S⁰ + polímeros (5,6% do N aplicado) e a ureia tratada com NBPT (7% do N aplicado), promoveram pico de volatilização após o 3º e 4º dia após a fertilização nitrogenada, respectivamente.

No caso dos fertilizantes nitrogenados estabilizados, como a ureia + NBPT, o aditivo adicionado à ureia no processo de produção (inibidor da enzima urease) promove atraso na conversão do nitrogênio da forma amídica (NH₂)₂CO presente no fertilizante para amônia (N-NH₃) proporcionando diminuição e atraso nos picos de volatilização.

A adição de NBPT à ureia provocou atraso e diminuição do início da volatilização de N-NH₃ (Contin, 2007). O atraso pode ocorrer porque depois de aplicado juntamente com a ureia, o NBPT inibe a atividade da urease e, conseqüentemente, a hidrólise da ureia por um período que pode variar de 3 a 14

dias, dependendo das condições ambientais na local de aplicação (Cantarella, 2007).

Cantarella et al. (2008) observaram que o pico de volatilização da ureia + NBPT ocorreu no 7º dia após a aplicação em na superfície do solo.

Dessa forma, a intensidade e o atraso (3 a 14 dias) na redução das perdas diárias de amônia da ureia tratada com NBPT também são dependentes de fatores edafoclimáticos, ainda que em menor intensidade em comparação a ureia convencional.

A manutenção do nitrogênio na forma amídica (N-NH₂) por mais 5 dias, devido a ação do NBPT a ureia, foi suficiente para a ocorrência de uma precipitação de 10 mm. Essa precipitação, acumulada à dos quatro dias anteriores (11 mm), promoveu incorporação do fertilizante em profundidade e redução na perda acumulada de N-NH₃ da ureia tratada com 530 mg kg⁻¹ de NBPT (Figura 4).

Os picos de volatilização de amônia após a aplicação da ureia granulada, ureia perolada e ureia revestida com 7,9% de S⁰ + polímeros ocorreram no 2º dia após a sua aplicação e os valores da perda diária de N-NH₃ foram: 20,6; 17,3 e 12,1% do N aplicado.

As perdas de N-NH₃ após a aplicação da ureia em superfície, em condições de solo úmido e alta temperatura, geralmente apresentam valor máximo no 2º ou 3º dia após a sua aplicação (CANTARELLA, 2007).

Para a ureia revestida com 16% de S⁰ e a ureia perolada incorporada a 2 cm de profundidade a máxima perda diária de N-NH₃ ocorreu no 3º dia após a adubação com valores iguais a 14,7 e 8,7% do N aplicado.

O revestimento da ureia com S⁰ e polímeros diminui o contato da umidade do solo com a ureia no interior do grânulo revestido ocasionando diminuição na sua dissolução e nos picos de volatilização de amônia. Esse atraso

varia em função do tipo, espessura e qualidade do revestimento, bem como, em função das condições ambientais.

Esse fato é relevante, visto que, permite liberação gradual do nutriente para a solução do solo e um maior período para incorporação da ureia em profundidade após as chuvas em sequência, diferentemente do que ocorre com a ureia convencional que logo após a sua aplicação fica sujeita as transformações no sistema solo – planta – atmosfera.

Quando a ureia foi incorporada a 2 cm ocorreu redução em seu pico de volatilização de $N-NH_3$ (8,6% do N aplicado), valor este menor que a metade quando comparado ao da ureia perolada (20,6 % do N aplicado) ou granulada (17,3% do N aplicado) aplicadas em superfície.

As perdas de $N-NH_3$ são maiores quando a ureia é aplicada em superfície, ou seja, sem incorporação mecânica ou pela água da chuva e/ou irrigação (Rochette et al., 2009).

A ureia é frequentemente aplicada quando as condições ambientais são inadequadas. Esse manejo inadequado reflete em diminuição da produtividade e custos extras devido à ineficiência do uso do fertilizante ocasionada em grande parte devido às perdas de $N-NH_3$ (Souad et al., 2011).

A incorporação de ureia a uma profundidade de 5 cm, é suficiente para controlar a perda de $N-NH_3$ (Cantarella et al., 1999). Entretanto, quando incorporada inadequadamente no solo, esse processo não é totalmente eficiente no controle das perdas de $N-NH_3$.

O sulfato e o nitrato de amônio, a ureia revestida com resina termoplástica e o hidrolisado de couro não promoveram picos de perda diária de $N-NH_3$.

No 14º dia o hidrolisado de couro teve 2,3% do N aplicado volatilizado. O período de maior concentração de chuvas ocorreu entre o 10º e o 20º dia

(Figura 5A) e coincidiram com a maior volatilização do N-NH₃ do hidrolisado de couro.

Esse resultado pode ser atribuído a maior atividade microbiológica no solo e as temperaturas elevadas de 32°C no 14º dia promovendo a máxima volatilização do N-NH₃.

O hidrolisado de couro promove liberação do nutriente em função da taxa de mineralização do N presente nas formas orgânicas em sua composição (Tabela 2).

A mineralização para o solo ocorre em função da atividade microbiológica e, conseqüentemente pelas condições climáticas e de solo (Martins, 2009).

A perda acumulada de N-NH₃ pelos fertilizantes nitrogenados convencionais, estabilizados e de liberação lenta e controlada em ordem decrescente foi: Ureia granulada (39 % do N aplicado) = ureia perolada (38 %) > ureia + 16% de S⁰ (32 %) = ureia + 7,9% de S⁰ + polímeros (32 %) > ureia perolada incorporada (24 %) > ureia + NBPT (8 %) = hidrolisado de couro (9 %) > ureia + resina termoplástica (3 %) = sulfato de amônio (1 %) = nitrato de amônio (0,7 %); (Figura 6).

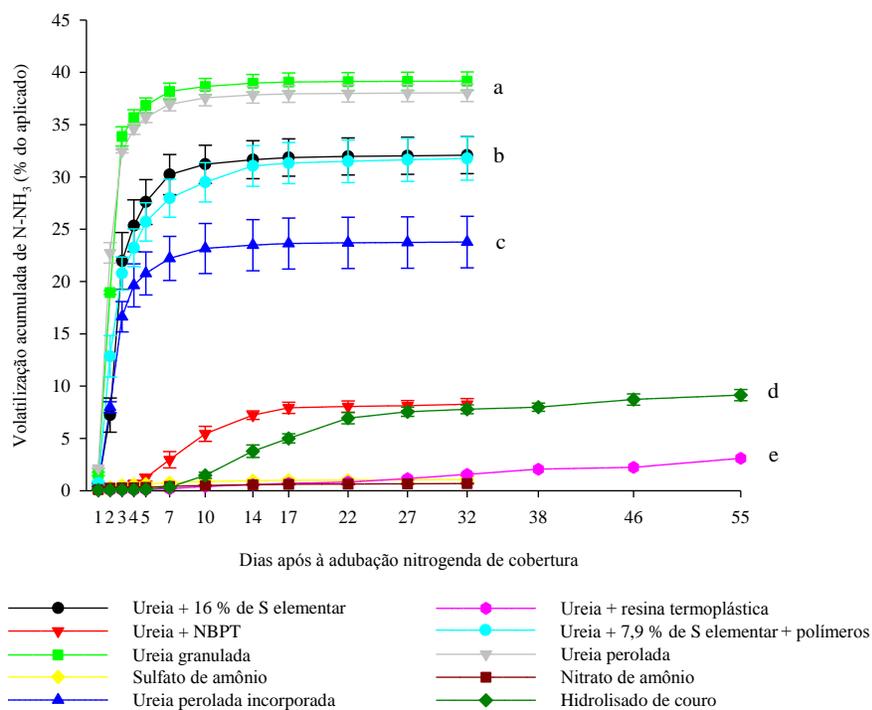


Figura 6 Perda acumulada de N-NH₃ por volatilização, após 55 dias após da aplicação fertilizantes convencionais, estabilizados e de liberação lenta e controlada em cobertura no milho

Tratamentos agrupados pela mesma letra não diferem entre si pelo teste de Skott-Knott a 5% de significância. As barras verticais representam o erro padrão das médias (n = 3)

As porcentagens de redução das perdas de N-NH₃ pelos fertilizantes nitrogenados aplicados em cobertura na cultura do milho em comparação a ureia granulada foram: 98; 97; 92; 79; 77; 39; 19; 18 e; 3% para o nitrato de amônio, sulfato de amônio, ureia revestida com resina termoplástica, ureia + NBPT, hidrolisado de couro, ureia incorporada a 2 cm, ureia revestida com 7,9% de S⁰ + polímero, ureia revestida com 16% de S⁰ e ureia perolada respectivamente.

A adição de NBPT a ureia causou uma redução nas perdas de N-NH₃ entre 15% a 78%, em comparação com a ureia convencional em experimentos realizados em diferentes localidades com cana de açúcar (Cantarella et al., 2008).

No município de Lavras (MG), em cultivo de milho no ano agrícola 2012/2013, as porcentagens de redução para a ureia + NBPT e ureia + S⁰ + polímeros a porcentagem de redução em comparação a ureia foram iguais a 18,6 e 37,2 % (CANCELIER et al., 2013).

As perdas acumuladas de N-NH₃ variaram entre 0,7 a 39% do N aplicado para o nitrato de amônio e ureia granulada. Esses valores correspondem a uma quantidade de 1 e 59 kg ha⁻¹ de N-NH₃ perdidos, relativas ao total de 150 kg de N ha⁻¹ aplicados em cobertura.

Atualmente o custo de uma unidade de nitrogênio no Brasil, oriundo da ureia, é de aproximadamente R\$ 3,15 ou U\$S 1,00. Dessa forma, uma perda de 59 kg ha⁻¹ de N-NH₃ proporciona custo extra de R\$ 185,85 ou U\$S 59,00 no custo de produção referente à adubação nitrogenada, excluídos o gastos com transporte e aplicação.

Dessa forma, para a escolha do fertilizante nitrogenado a ser utilizado em áreas agrícolas deve-se levar em consideração para cálculo do custo efetivo da unidade de N (Preço da tonelada do fertilizante nitrogenado na propriedade/concentração de nitrogênio) as potenciais perdas de N-NH₃ da ureia aplicada em superfície (Preço da tonelada do fertilizante nitrogenado na propriedade/Concentração de nitrogênio no fertilizante – Perda média de nitrogênio por volatilização do fertilizante nas condições de aplicação).

Os dois tipos de acabamento (perolada e granulada) utilizados nos processos de produção da ureia não interferiram na perda acumulada de N-NH₃ (Figura 6).

A ureia incorporada a 2 cm de profundidade promoveu perda acumulada de N-NH₃ igual a 23,8% do N aplicado. O processo de incorporação da ureia, mesmo que na profundidade inadequada (2 cm), foi mais eficiente em reduzir as perdas de N-NH₃ em comparação a ureia granulada (39,2 % do N aplicado) e perolada (38,0 % do N aplicado) aplicadas em superfície e a ureia + mistura de 16% de S⁰ (32,1 % do N aplicado) e ureia + 7,9% de S elementar + polímero (31,8 % do N aplicado).

Fontoura e Bayer (2010) encontraram perda acumulada (média de 4 avaliações) de 1,1% do N aplicado, quando incorporada a um profundidade de 15 a 20 cm.

A incorporação da ureia irá permitir uma menor volatilização de N-NH₃, pelo fato da molécula de ureia estar em contato com os coloides do solo. O NH₄⁺ obtido na reação de quebra da ureia poderá ficar retido nos coloides do solo, oxidar a NO₃⁻, pelo processo de nitrificação e ser absorvido pelas plantas e microrganismos (SOARES, 2011).

O revestimento da ureia somente com 16% de S⁰ ou com 7,9 % de S⁰ + polímeros (“blend” de 30% de ureia convencional com 70% de ureia revestida com 7,6% de S⁰ + polímeros) não promoveram diferença significativa (p≤ 0,05) na perda acumulada de N-NH₃, quando comparadas entre si. Entretanto promoveram redução nas perdas de N-NH₃ em comparação a ureia perolada e granulada (Figura 4).

Cancellier (2013) encontrou diferença significativa (p≤0,05) na perda acumulada de N-NH₃ da ureia (de 31,2% do N aplicado em cobertura) em comparação a ureia + 7,9% de S⁰+ polímeros (“blend” de ureia convencional com a ureia revestida com 7,6% de S⁰ + polímeros) (19,6%).

É importante mencionar que a primeira ureia revestida por S⁰ foi desenvolvida e patenteada em 1968 pelo Tennessee Valley Authority (TVA),

Muscle Shoals, Alabama como um processo econômico de redução da dissolução das partículas de ureia para aplicação ao solo com fertilizantes. Entretanto, um resultado posterior a este trabalho mostrou a necessidade de aplicação de um selante para corrigir imperfeições na camada de enxofre que devido ao “efeito burst” (liberação rápida inicial de nitrogênio) seguido de lock-off (liberação muito lenta) (Azeem et al., 2014).

Existem problemas inerentes aos fertilizantes revestidos com enxofre. Especificamente é possível listar o principal que é a ocorrência de formas indesejáveis de enxofre que promovem maior presença de fissuras do que o desejado no revestimento resultando em perdas na propriedade de diminuição da taxa de dissolução dos grânulos (SHIRLEY. JR & MELINE, 1975; TIMMONS & GOERTZ, 1995). O pré-aquecimento do fertilizante é necessário para evitar esse tipo de problema (SHIRLEY. JR & MELINE, 1975). O controle de temperatura durante todo o processo de recobrimento também é um fator importante (SHIRLEY. JR & MELINE, 1975).

A propriedade de controlar a liberação dos fertilizantes revestidos com enxofre também pode ser melhorada pela utilização de uma camada de polímeros (GOERTZ et al., 1993; TIMMONS & GOERTZ, 1995; HUDSON et al., 1995).

Ceras com base para os selantes também podem ser utilizadas (FERSCH & STEARNS, 1977; HUDSON et al., 1995; HUDSON, 1995; HUDSON, 1999). Tentativas de melhorar as propriedades de controle dos fertilizantes revestidos com enxofre também têm sido realizadas mecanicamente pelo entrelaçamento do enxofre e do fertilizante (SHIRLEY JR, 1989). Camadas de polímeros – enxofre – polímeros também foram avaliadas (DETRICK, 2002).

O mecanismo de liberação de nutrientes das ureias revestida com S^0 tem sido assunto de vários estudos. Entretanto, atualmente se aceita a teoria de que

as “ureias” revestidas permitem a liberação do nitrogênio na forma amídica através dos poros e fissuras que surgem na camada de enxofre após o contato com a água. Além disso, é necessária a colonização da superfície da camada de enxofre com micro-organismos com a capacidade de degradá-la. A degradação será dependente da taxa de crescimento e atividade das colônias de micro-organismos, influenciada por condições edafoclimáticas. A ureia não é liberada para a solução do solo até que apareçam microporos e fissuras na camada de enxofre após a exposição e degradação das camadas de selantes/polímeros.

Dois dos fertilizantes utilizados nesse estudo representam essas tecnologias: ureia revestida somente com 16% S⁰, sem selante (Figura 3) e ureia revestida com 16% S⁰ + polímeros (com selante), que são em geral de poliuretano ou polietileno.

Conforme ilustrado nas Figuras 3A, 3B e 3C é possível observar que o revestimento da ureia com 16% S⁰ não apresentava fissuras. Avaliação semelhante foi realizada por Cancellier (2013) com a ureia + 7,9% S⁰ + polímeros. A diferença entre os dois tipos de revestimento é que a camada adicional de polímeros serve como mais uma barreira a entrada de água e dissolução da ureia presente no interior dos grânulos.

A perda acumulada de N-NH₃ com aplicação da ureia + NBPT foi de 8,3% do N aplicado, uma redução significativa em comparação a ureia perolada e granulada aplicadas em superfície.

Cancellier (2013) relata perda acumulada de N-NH₃ igual a 25,4% do N aplicado na forma de ureia tratada com NBPT e aplicada sob superfície em cultivo de milho em área de SPD. Resultados obtidos por Cantarella et al. (2008) mostraram que as perdas acumuladas de N-NH₃ da ureia + NBPT foram de 7,2; 15,2; 21,3; 1,6; 13,4; 0,8 e 11,2 em diferentes localidades e épocas de aplicação.

Diversos estudos vêm mostrando que a aplicação da ureia estabilizada com inibidores da urease, como o NBPT, está associada à redução, em diferentes intensidades, na perda de nitrogênio por volatilização (RAWLUK et al., 2001; CANTARELLA et al., 2008; WATSON et al., 2008; PEREIRA et al., 2009; GROHS et al., 2011).

Como o NBPT é uma cera, pouco viscosa e difícil de manusear, sensível a elevação de temperatura e a umidade, normalmente, esse composto é misturado a solventes como os glicóis ou seus derivados e, posteriormente, distribuído homogeneamente a ureia (SUTTON & THORNSBERRY et al., 2013; WHITEHURST & WHITEHURST, 2014).

A estabilização da ureia com NBPT tem como principais benefícios: o atraso no pico de volatilização, que proporciona um maior período de tempo para incorporação da ureia pela água da chuva; redução das perdas por volatilização devido à excessiva hidrólise da ureia na superfície do solo; aumento da absorção de nitrogênio e na produtividade das culturas (WATSON et al., 2008). Como o NBPT reduz a conversão de ureia a amônio pode-se dizer que essa molécula também influencia, indiretamente, a nitrificação devido à redução da concentração íons NH_4^+ no solo para conversão a nitrato (NO_3^-).

A conversão do NBPT ao seu análogo NBPTO, molécula que tem a capacidade de reduzir a atividade da urease no solo, tem sido a explicação mais utilizada para esclarecer o atraso na conversão da ureia a amônio após a aplicação da ureia no solo, nos picos de volatilização e a redução de sua intensidade (CREASON et al., 1990; BYRNES & FRENEY, 1995; PHONGPAN et al., 1995; WATSON, 2008).

Por outro lado, uma das desvantagens da molécula de NBPT é a sua instabilidade em condições de acidez, elevada temperatura e umidade, em parte, ocasionada, pelo solvente que é utilizado para sua dissolução antes da sua

mistura com a ureia na indústria de fertilizantes (OMILINSKY et al., 1997; GABRIELSON et al., 2014; SUTTON et al., 2013; WHITEHURST & WHITEHURST, 2014).

A ureia + resina termoplástica (3,1 % do N aplicado), sulfato (1,1 %) e nitrato de amônio (0,7%) não apresentaram diferenças significativas ($p \leq 0,05$) entre si e proporcionaram as menores perdas acumuladas de N-NH₃ (Figura 4).

Para os fertilizantes amoniacais (sulfato e nitrato de amônio), de reação ácida ou neutra, as perdas de N-NH₃ foram menores. Isso ocorre devido o íon amônio permanecer na forma iônica N-NH₄⁺, ou seja, não foi convertido para N-NH₃.

Trabalhos realizados anteriormente com sulfato de amônio e nitrato de amônio na cultura do milho, também reportaram menores perdas de N-NH₃ em comparação a ureia (Lara Cabezas et al., 2008; Fontoura e Bayer, 2010; Nascimento et al., 2013; Stafanato et al., 2013). Os fertilizantes amoniacais quando aplicados sob restos de culturas e em solos ácidos (pH <7,0) apresentaram perdas por volatilização de NH₃ menores do que 2% do aplicado (Contin, 2007).

Fontoura e Bayer (2010) em trabalhos realizados na região centro sul do Estado do Paraná, em quatro safras de milho sob um sistema de plantio direto, reportou resultados de quatro avaliações das perdas acumuladas de N-NH₃ que foram iguais a 12,5; 6,6; 1,9; 1,1 e 1,0% para a ureia, ureia + NBPT, sulfato de amônio, ureia incorporada na profundidade de 15-20 cm e nitrato de amônio, respectivamente.

A reduzida perda acumulada de N-NH₃ da ureia + resina termoplástica se deve ao modo de liberação de N do fertilizante para a solução do solo.

Esse processo envolve a difusão do fertilizante solúvel do interior do grânulo (ureia) para a solução do solo. Devido ao aumento na pressão de vapor a

água penetra pela resina de poliuretano (plástica) e aumenta a pressão osmótica no interior do grânulo promovendo gradiente de difusão, a qual é influenciada principalmente pela temperatura e umidade (Lei de Fick). Além disso, ocorre a flexibilidade na membrana de revestimento e aumento no tamanho dos poros que facilita a difusão do fertilizante para a solução do solo (AZEEM et al., 2014; TIMILSENA et al., 2015).

4.2 Fluxos diários e emissões de CO₂ 32 dias após aplicação dos fertilizantes nitrogenados

Os fluxos diários de CO₂ foram influenciados significativamente ($p \leq 0,05$) pelos fertilizantes nitrogenados convencionais, estabilizados e de liberação lenta e controlada aplicados em cobertura na cultura do milho (Figura 7).

O maior fluxo diário de CO₂ (Figura 7), dos fertilizantes nitrogenados, à exceção do hidrolisado de couro, ocorreram nos 4 primeiros dias após sua aplicação e que coincidiu com as maiores perdas diárias de N-NH₃ (Figura 5B).

No 1 e 3º dia após a aplicação dos fertilizantes nitrogenados, ocorreram os maiores picos de emissão de CO₂. As fontes ureia perolada, ureia granulada, ureia revestida com 7,9% de S⁰ + polímeros, ureia + resina termoplástica, ureia revestida com 16% de S⁰, ureia incorporada e nitrato de amônio apresentaram pico de emissão de CO₂ nos três primeiros dias após sua aplicação. Pode se observar nas Figuras 7 e 5B que as maiores emissões de CO₂ coincidiram com os maiores valores volatilizados de N-NH₃.

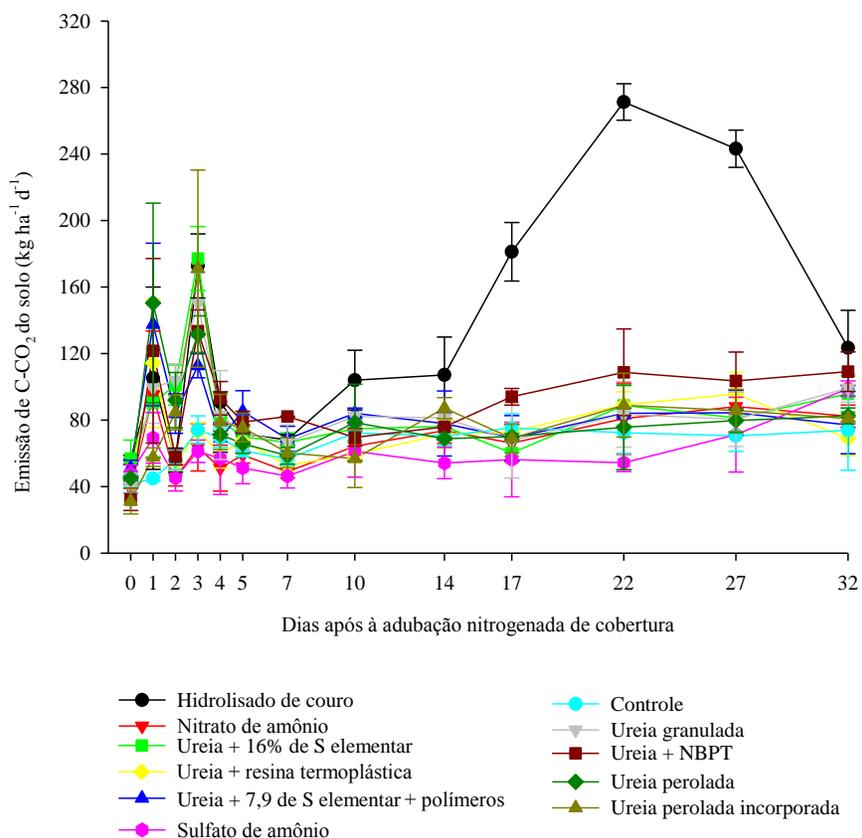


Figura 7 Emissão diária de CO_2 do solo após 32 dias após da aplicação fertilizantes convencionais, estabilizados e de liberação lenta e controlada em cobertura no milho

As barras verticais representam o erro padrão das médias ($n = 3$)

No 1º dia, a ureia perolada, ureia + 7,9% de S^0 + polímeros, ureia + resina termoplástica e nitrato de amônio promoveram de emissões diária de CO_2 iguais a 150, 137, 114 e 95 $\text{kg ha}^{-1} \text{d}^{-1}$, respectivamente.

No 3º dia a ureia revestida com 16% de S^0 , ureia incorporada, ureia granulada, ureia + NBPT, apresentaram pico de emissão de CO_2 com valores de

177, 171, 150 e 133 kg ha⁻¹ d⁻¹. O hidrolisado de couro apresentou pico de emissão de CO₂ no 22º e o sulfato de amônio apenas no 32º dia com valores de 271 e 99 kg ha⁻¹ d⁻¹ respectivamente (Figura 7).

As emissões diárias de CO₂ do hidrolisado de couro começaram a aumentar a partir do 7º dia quando houve precipitação de 9,2 mm. Após o 10º dia as emissões ficaram estáveis e depois aumentaram novamente a partir do dia 14º. No dia 16º ocorreu precipitação de 35 mm, e as emissões de CO₂ aumentaram até atingir valor máximo de 271 kg ha⁻¹ d⁻¹ de CO₂ para o hidrolisado de couro no dia 22º após sua aplicação em cobertura. No 22º dia em que o pico da emissão de CO₂ é alcançado se tem também os maiores valores temperatura máxima (33°C) e mínima (21°C).

Andres et al. (2012) reportaram em seu trabalho que os dois fatores principais que governam os fluxos de CO₂ são temperatura e umidade do solo. Neste contexto as emissões de CO₂ do hidrolisado de couro foram influenciadas pela presença da umidade no solo. O aumento dos valores das perdas diárias de N-NH₃ (Figura 5B) do hidrolisado de couro coincidiram com a elevação das emissões de CO₂, enfatizando a ocorrência de mineralização de nitrogênio devido a decomposição de compostos orgânicos presentes no hidrolisado de couro com relação C:N de 2/1 (Tabela 2). Em materiais com relação C:N < 30/1, como o hidrolisado de couro, ocorre predomínio de mineralização do N.

A ureia + NBPT promoveu pico de emissão de CO₂ no 3º dia após sua aplicação. Posteriormente, a emissão de CO₂ diminuiu após o 4º dia e voltando a aumentar após o 10º dia.

Após a hidrólise da ureia, pela ação da urease em solos com pH<6,3 o CO₂ é liberado para a atmosfera. Contudo pode-se atribuir a maior emissão de CO₂ aliada à maior atividade da urease em conjunto com os fatores climáticos,

temperatura e umidade do solo, que também são fatores que contribuem para maior a volatilização de N-NH_3 (Cantarella, 2007).

A atividade dos microrganismos presentes no solo promove a emissão de CO_2 do solo. O efeito do N aplicado no solo e sua promoção na atividade dos microrganismos é divergente. Willson et al., (2001) encontrou influencia da adubação nitrogenada na atividade da biomassa microbiana do solo em um sistema de rotação milho-soja. Dick, (1992) ao contrário relata que a atividade microbiana do solo pode aumentar com a adubação nitrogenada, devido ao aumento da produção da biomassa de plantas, em que o que estimula a atividade biológica do solo.

O tratamento controle não apresentou pico de emissão evidente durante as leituras realizadas. Pode-se observar também que o tratamento controle apresentou baixa emissão quando comparado com as demais fontes, com a excessão do sulfato de amônio que apresentou menor emissão de CO_2 do 2 ao 22º dia.

As emissões totais de CO_2 no período de 32 dias foram influenciadas significativamente ($p \leq 0,05$) pelos fertilizantes nitrogenados convencionais, estabilizados e de liberação lenta e controlada aplicados em cobertura na cultura do milho (Figura 8).

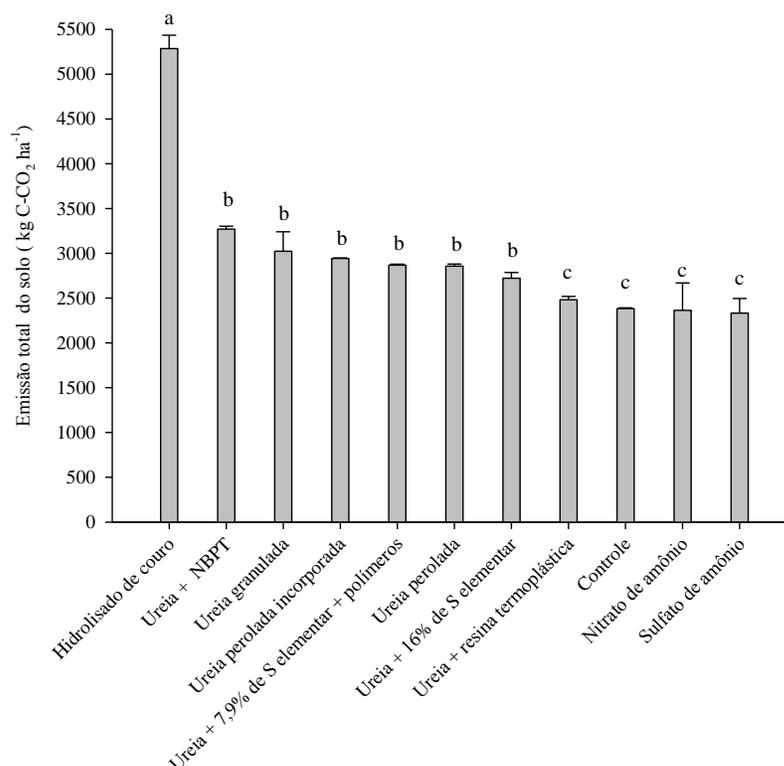


Figura 8 Acúmulo de emissão de CO₂ do solo, após 32 dias após da aplicação fertilizantes convencionais, estabilizados e de liberação lenta e controlada em cobertura no milho

As letras iguais não diferem entre si pelo teste Skott-Knott a 5% de significância. As barras verticais representam o erro padrão das médias (n = 3)

As emissões de totais de CO₂ pelos fertilizantes nitrogenados convencionais, estabilizados e de liberação lenta e controlada em ordem decrescente foi: hidrolisado de couro (5.287 kg ha⁻¹ de CO₂) > ureia + NBPT (3.270 kg ha⁻¹ de CO₂) = ureia granulada (3.023 kg ha⁻¹ de CO₂) = ureia perolada incorporada (2.942 kg ha⁻¹ de CO₂) = ureia + 7,7% de S⁰ + polímeros (2.869 kg ha⁻¹ de CO₂) = ureia perolada (2.858 kg ha⁻¹ de CO₂) = ureia + 16% de S⁰ (2722

kg ha⁻¹ de CO₂) > ureia + resina termoplástica (2.481 kg ha⁻¹ de CO₂) = nitrato de amônio (2.364 kg ha⁻¹ de CO₂) = controle (2.383 kg ha⁻¹ de CO₂) = sulfato de amônio (2.332 kg ha⁻¹ de CO₂).

Tomando a base de referência a ureia granulada com um valor de porcentagem de (100%), as de emissões totais de CO₂ em kg ha⁻¹ pelos tratamentos aplicados em cobertura na cultura do milho foram: 175, 108, 100, 97, 95, 95, 90, 82, 79, 78 e 77 % para o hidrolisado de couro, ureia + NBPT, ureia incorporada, ureia + 7,9% de S⁰ + polímeros, ureia perolada, ureia + mistura de 16% de S⁰, ureia + resina termoplástica, nitrato de amônio, controle, sulfato de amônio respectivamente.

Quando se subtrai os valores emitidos das fontes provindas das ureias, com a emissão do controle se tem os seguintes valores no período de 32 dias de avaliação: 2093, 887, 640, 559, 486, 475 e 339 kg de CO₂, para os tratamentos hidrolisado de couro, ureia + NBPT, ureia granulada, ureia perolada incorporada, ureia + 7,9% de S⁰ + polímeros, ureia perolada e ureia + 16% de S⁰ com média de 564 kg de CO₂. A ureia + resina termoplástica com emissão de 98 kg de CO₂.

A relação N: CO₂ segundo o relatório do IPCC é de 0,61 para a fonte de ureia com 45% de N. Na Tabela 3 pode ser observado as relações N: CO₂ encontrados no trabalho para os diferentes tratamentos.

De acordo com resultados na Tabela 3 o tratamento provindo da ureia que apresentou menor relação N: CO₂ comparado com o relatório do IPCC de (0,61), foi a ureia + NBPT com (0, 17) e a maior relação N: CO₂ foi a ureia + resina termoplástica de (1,55).

Tabela 3 Relação N:CO₂ dos tratamentos com fontes de N avaliados em um período de 32 dias após a aplicação em cobertura

Tratamentos	N:CO ₂ ⁽¹⁾	N: CO ₂ ⁽²⁾
Hidrolisado de couro	0,05	-
Ureia + NBPT	0,17	0,61
Ureia granulada	0,23	0,61
Ureia perolada incorporada	0,27	0,63
Ureia + 7,9% de S ⁰ + Polímeros	0,31	0,60
Ureia perolada	0,32	0,63
Ureia + 16% de S ⁰	0,44	0,55
Ureia + resina termoplástica	1,55	0,60
Nitrato de amônio	-	-
Sulfato de amônio	-	-

⁽¹⁾Relação N:CO₂ provindos dos dados obtidos em campo: (150 kg N ha⁻¹ aplicados em cobertura/Emissão total de CO₂ de cada fonte – controle). ⁽²⁾Relação N:CO₂ provindos da dose de (150 kg N ha⁻¹ aplicados em cobertura/Emissão de CO₂ de cada fontes segundo relatório do IPCC)

Os tratamentos nitrato de amônio e sulfato de amônio apresentaram médias menores que o tratamento controle, por isso não foi calculada a relação N: CO₂.

Al-Kaisi et al. (2008) não encontrou diferenças significativas nas emissões acumuladas de c no tratamento controle (sem aplicação de fertilizante) para o nitrato de amônio aplicado nas doses de 90, 180 e 225 kg de N ha⁻¹. Neste trabalho de Al-Kaisi et al., (2008), foi reportado que em uma das áreas de três na quais foram avaliados as emissões de CO₂, no tratamento controle (sem aplicação de fertilizante) houve maior emissão de CO₂ (4 Mg ha⁻¹) em comparação ao nitrato de amônio na dose de 225 kg de N ha⁻¹. Segundo estes autores o efeito da adubação nitrogenada é inconsistente e altamente específica do local, o que segundo eles podem ser devido à variabilidade das condições de umidade dos solos e temperatura do ar nas áreas.

Jager et al. (2011) quantificaram as emissões de CO₂ de solos com diferentes teores de matéria orgânica e fertilizados com esterco de bovino e

nitrato de potássio, em um período de 100 dias em laboratório. As emissões de CO₂ foram até duas vezes maiores para o esterco quando comparado com o nitrato de potássio e o controle.

4.3 Parâmetros nutricionais e produtivos

4.3.1 Acúmulo de nitrogênio

O acúmulo de N nos grãos e o total (grãos + MSPA) foram influenciados significativamente ($p \leq 0,05$) pelos fertilizantes nitrogenados e o tratamento controle (sem aplicação de N em cobertura) (Figura 9).

Não houve diferença significativa ($p \leq 0,05$), entre os tratamentos, para o acúmulo de N na MSPA. O valor médio para o acúmulo de N na MSPA foi de 49 kg ha⁻¹. Esse valor representa a quantidade de nitrogênio extraída que, após a colheita, retornará na palhada para o cultivo em sucessão.

A diferença entre o maior valor médio de N acumulado na MSPA com a aplicação de ureia + NBPT (64 kg ha⁻¹) e o controle (sem a aplicação de N), (35 kg ha⁻¹) foi de 29 kg ha⁻¹ de N, que representa 44% a mais de N aportado para o próximo cultivo.

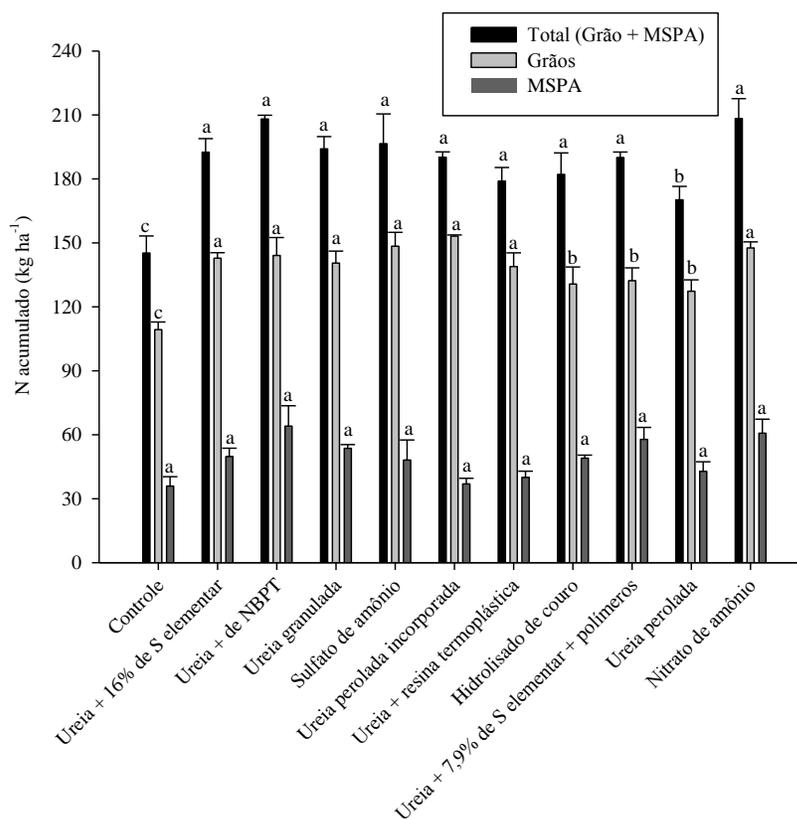


Figura 9 Acúmulo de nitrogênio nos grãos, na massa seca da parte aérea (MSPA) e total (massa seca + grãos) após a aplicação fertilizantes convencionais, estabilizados e de liberação lenta e controlada em cobertura no milho

As letras iguais não diferem entre si pelo teste Skott-Knott a 5% de significância. As barras verticais representam o erro padrão das médias ($n = 3$)

Cancellier (2013) reportou valor acúmulo de N na MSPA igual a 61 kg ha⁻¹ de N no tratamento (sem aplicação de N em cobertura). Quando foram aplicadas doses de 50; 100; 150 e; 200 kg ha⁻¹ de N em cobertura a quantidade

de N aportada na palhada de milho foi, em média, de 82 kg ha⁻¹ de N, com diferença significativa ($p \leq 0,05$) para o efeito de doses de N.

Fontoura & Bayer (2009) trabalhando com adubação nitrogenada para alto rendimento de milho em plantio direto na região centro-sul do Paraná, verificaram, que para a produtividade de 10,1 a 12 t ha⁻¹ são necessários em média 150 kg ha⁻¹ de N acumulado. Neste trabalho realizado por Fontoura & Bayer (2009) foram avaliados 27 experimentos, constituídos por doses de N (0; 50; 75; 100; 150; 200 e 225 kg de N ha⁻¹) em cobertura no milho, diferentes plantas de cobertura, híbridos, populações de plantas, locais e anos agrícolas e como fontes de N a ureia, sulfato de amônio, nitrato de amônio e ureia + NBPT.

O total de N aplicado no em campo somando a adubação de semeadura + cobertura tem-se o valor de 184,3 kg de N ha⁻¹, ou seja além do total aplicado via fertilizante, foi fornecido N presente na MO.

Os maiores valores N acumulado nos grãos (exportado na colheita) ocorreram com a aplicação da ureia revestida com 16% de S⁰ (143 kg ha⁻¹ de N), ureia + NBPT (144 kg ha⁻¹), ureia granulada (141 kg ha⁻¹), sulfato de amônio (148 kg ha⁻¹), ureia incorporada (153 kg ha⁻¹), ureia + resina termoplástica (138 kg ha⁻¹) e nitrato de amônio (148 kg ha⁻¹). No controle a exportação de N foi menor (109 kg ha⁻¹) em comparação aos demais tratamentos. O hidrolisado de couro, ureia revestida com 16% de S⁰ e ureia perolada apresentaram média de (130 kg ha⁻¹).

Para o acumulado total de N (grãos + MSPA) o menor valor ocorreu para o controle (145 kg ha⁻¹). A ureia perolada apresentou valor acúmulo total de N superior ao controle (170 kg ha⁻¹) e inferior aos demais tratamentos. Os demais fertilizantes nitrogenados, aplicados na dose de 150 kg ha⁻¹ em cobertura, promoveram maiores valores de acúmulo e a média foi de 194 kg ha⁻¹ de N.

Para a obtenção da produtividade de 1 t ha^{-1} de grãos no tratamento controle foram extraídos 16 kg de N, ureia revestida com 16% de S^0 (17 kg), ureia + NBPT (18 kg), ureia granulada (17 kg), sulfato de amônio (17 kg), ureia incorporada (16 kg), ureia + resina termoplástica (17 kg) e hidrolisado de couro (17 kg), ureia revestida de 7,9% de S^0 + polímeros (18 kg), ureia perolada (15 kg) e nitrato de amônio (18 kg). Para obtenção da produtividade média de 11 t ha^{-1} foram necessários 187 kg ha^{-1} de N em média o que corresponde a 17 kg de N para cada tonelada de grãos produzida.

Silva et al., (2011) trabalhando com fornecimento de N aplicados em cobertura na cultura do milho no município de Planaltina, no Estado do DF, na dose de $180 \text{ kg de N ha}^{-1}$, reportaram que para a obtenção de 1 t ha^{-1} de grãos de milho foi necessária uma extração de 16 kg de N.

Araújo et al., (2004) com o objetivo de determinar a resposta do milho à aplicação de nitrogênio (ureia), aplicada em cobertura na dose de $180 \text{ kg de N ha}^{-1}$, obteve como resultado que para a produtividade de 1 t ha^{-1} de grãos de milho foi necessário a extração de 28 kg de N.

O maior valor de acúmulo total de N (208 kg ha^{-1}) ocorreu com a aplicação da ureia + NBPT e do nitrato de amônio, mostrando uma diferença de 30% em comparação com o tratamento sem a aplicação de N.

4.3.2 Acúmulo de enxofre

O acúmulo na palhada, grãos e total de S foram influenciados significativamente ($p \leq 0,05$) pelos fertilizantes nitrogenados convencionais, estabilizados e de liberação lenta e controlada (Figura 10).

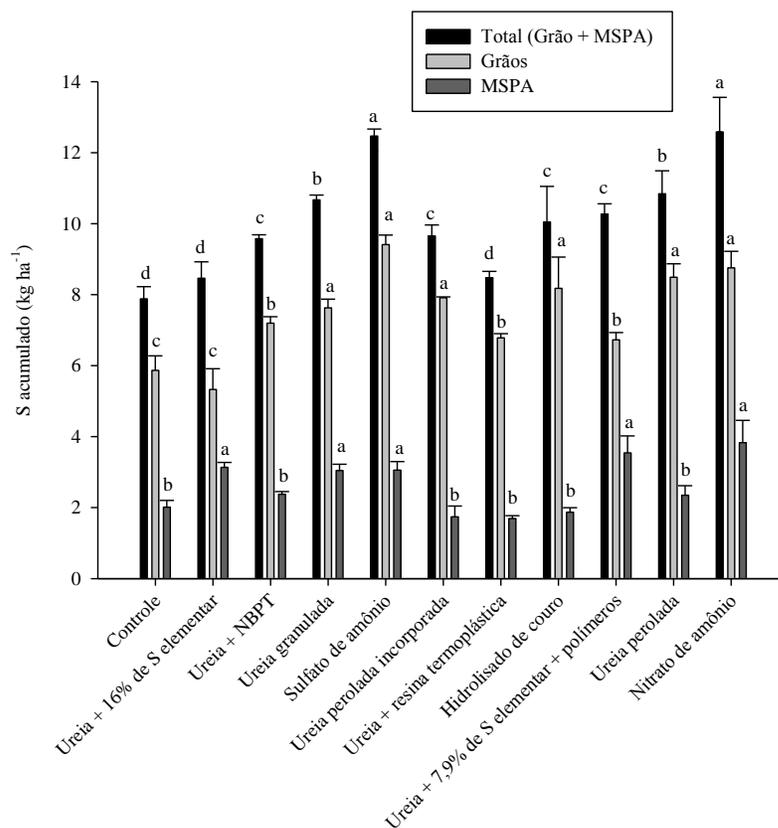


Figura 10 Acúmulo de enxofre nos grãos, na massa seca da parte aérea (MSPA) e total (massa seca + grãos) após a aplicação fertilizantes convencionais, estabilizados e de liberação lenta e controlada em cobertura no milho

As letras iguais não diferem entre si pelo teste Skott-Knott a 5% de significância. As barras verticais representam o erro padrão das médias (n = 3)

O acúmulo total de S no milho foi maior com a aplicação em cobertura de: nitrato de amônio (13 kg ha⁻¹) = sulfato de amônio (12 kg ha⁻¹) > ureia perolada (11 kg ha⁻¹) = ureia granulada (11 kg ha⁻¹) > ureia revestida com S⁰ + polímeros (10 kg ha⁻¹) = hidrolisado de couro (10 kg ha⁻¹) = Ureia + NBPT (10

kg ha⁻¹) = ureia perolada incorporada (10 kg ha⁻¹) > ureia revestida com 16 % de S⁰ (8 kg ha⁻¹) = ureia + resina termoplástica (8 kg ha⁻¹) = controle (8 kg ha⁻¹).

A disponibilidade de S-SO₄ (31,3 e 26,6 mg dm⁻³) no solo foi classificada como “Muito bom” nas camadas de 0-20 e de 21-40 cm (CFSEMG,1999). Esses valores correspondem a uma disponibilidade de 62,6 e 26,6 kg ha⁻¹ de S-SO₄ nas respectivas camadas (considerando a densidade do solo igual a 1,0 Mg dm⁻³), totalizando 89,4 kg ha⁻¹ de S na camada de 0 a 40 cm.

Além disso, o sulfato de amônio, a ureia revestida com 16% de S⁰, a ureia revestida com 7,9% de S⁰ + polímeros e o hidrolisado de couro promoveram aporte adicional de 174, 65, 30 e 4 kg ha⁻¹ de enxofre em relação aos demais tratamentos. O enxofre presente na composição química desses fertilizantes está em diferentes formas químicas, como sulfato (SO₄), enxofre elementar (S⁰) e orgânico.

Do sulfato de amônio (NH₄)₂SO₄ é liberado o íon SO₄⁻² o qual é absorvido diretamente pelas plantas. Já nas “ureias” revestidas com S⁰ essa forma química precisa ser oxidada para SO₄⁻² para ser absorvido pelas raízes das plantas.

A oxidação do S⁰ segundo (Brady & Weil, 2013) segue a seguinte ordem:



Os tratamentos com ureia revestida com 16% de S⁰ e a ureia revestida com 7,9% de S⁰ + polímeros, após serem aplicados em cobertura no solo precisaram passar por este processo de oxidação para serem absorvidos pelas plantas de milho. Ao contrário o sulfato de amônio que apresenta 22% na forma de S-SO₄⁻², prontamente absorvida pelas plantas quando presente na solução do solo.

O S^0 não é prontamente disponível para a absorção das plantas. A sua disponibilidade é dependente da oxidação do S^0 a $S-SO_4^{-2}$, que é a forma absorvida pelas plantas (HOROWITZ, 2003). Os microrganismos presentes nos solos são os principais responsáveis pela oxidação do S. Estes são afetados pelo manejo e por características do solo como: temperatura, textura, aeração, pH e a fertilidade (HOROWITZ, 2003).

Os maiores valores de S acumulado nos grãos (exportado na colheita) ocorreram com a aplicação de nitrato de amônio (9 kg ha^{-1}), sulfato de amônio (9 kg ha^{-1}), ureia perolada (8 kg ha^{-1}), hidrolisado de couro (8 kg ha^{-1}), ureia incorporada (8 kg ha^{-1}), ureia granulada (8 kg ha^{-1}). A ureia + NBPT, ureia + S^0 + polímeros e ureia + resina termoplástica apresentaram média de (7 kg ha^{-1}). A ureia revestida com 16% de S^0 (5 kg ha^{-1}) e o controle (6 kg ha^{-1}) apresentaram o menores valores exportados de S.

Mesmo com 16 e 7,9 % de S^0 presente nos dois tratamentos o valor acumulado de S total (grãos + MSPA) não foi maior quando comparadas com as demais fontes. Quando se fornece 789 kg de sulfato de amônio para fornecer 150 kg de $N \text{ ha}^{-1}$ juntamente são fornecidos 174 kg ha^{-1} de $S-SO_4^{-2}$, o que promoveu o maior acúmulo de N total (grãos + MSPA), juntamente com o nitrato de amônio.

Segundo Ferreira (1986), a interação de N x S apresenta ocorrer primeiramente na absorção e na translocação, e que a maior disponibilidade de N contribui para elevar o teor de S na parte aérea da planta. O nitrato de amônio apresenta 50% na forma amoniacal (NH_4^+) e 50% na forma nítrica (NO_3^-), sendo que a forma nítrica é absorvida preferencialmente pelas plantas. O fato do nitrato de amônio não apresentar perdas por volatilização em solos com pH menores que 6,3 e ter 50% da sua molécula na forma de nítrica refere-se que a planta de milho absorveu maiores teores de N e com isso induziu um maior absorção de S

para a parte aérea (Figura 10). Quando se observa a (Figura 9) o tratamento nitrato de amônio apresenta alto valor acumulado de N total (grãos +MSPA).

4.3.3 Produtividade de grãos do milho

A produtividade do milho foi maior com a aplicação em cobertura de 150 kg ha⁻¹ de N na forma de: ureia + NBPT (11.805 kg ha⁻¹) = sulfato de amônio (11.783 kg ha⁻¹) = ureia perolada incorporada (11.554 kg ha⁻¹) = nitrato de amônio (11.389 kg ha⁻¹) = ureia granulada (11.356 kg ha⁻¹) = ureia perolada (11.229 kg ha⁻¹) = ureia + 16% de S⁰ (11.126 kg ha⁻¹) = hidrolisado de couro (10.911 kg ha⁻¹) > ureia revestida com resina plástica (10.354 kg ha⁻¹) = ureia revestida com 7,9% de S⁰ (10.352 kg ha⁻¹) = controle (9.036 kg ha⁻¹) (Figura 9).

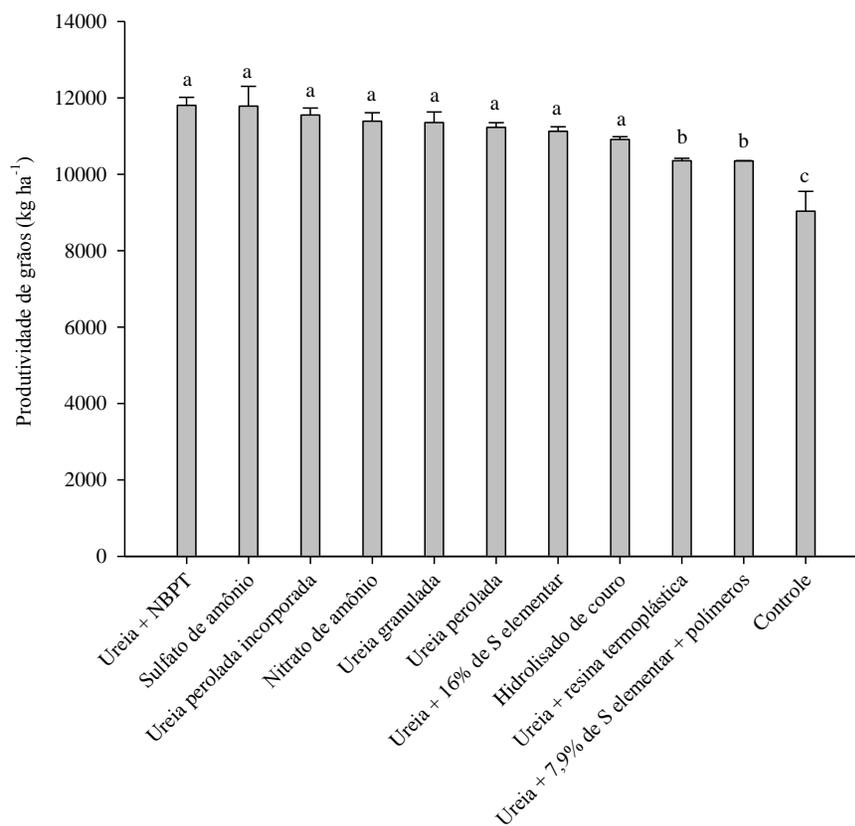


Figura 11 Produtividade de grãos de milho adubado com fertilizantes convencionais, estabilizados e de liberação lenta e controlada em cobertura no milho

As letras iguais não diferem entre si pelo teste Skott-Knott a 5% de significância. As barras verticais representam o erro padrão das médias ($n = 3$)

Todos os tratamentos com aplicação de N em cobertura apresentaram maior produtividade de grãos quando comparado com o controle (sem a aplicação de fertilizante com fonte de N em cobertura). A produtividade do tratamento controle foi maior do que a média de produtividade dos estados de

MG (6.000 kg ha⁻¹), MT (6.209 kg ha⁻¹), MS (8.350 kg ha⁻¹), GO (7.500 kg ha⁻¹), PR (8.156 kg ha⁻¹) na safra 2013/2014 (CONAB, 2015).

Cancellier (2013) não encontrou diferença significativa na produtividade de milho fertilizado com ureia, ureia revestida com S⁰ + polímeros e ureia + NBPT aplicadas em doses crescentes em cobertura sob um sistema de plantio direto.

Soratto et al. (2010), estudando fontes alternativas e doses de nitrogênio no milho safrinha em sucessão à soja no município de Chapadão do Céu, (GO), aplicado em cobertura sob um sistema de plantio direto, não encontrou diferenças significativas na produtividade quando comparadas as fontes de ureia e sulfato de amônio.

Frazão et al. (2014) avaliaram o efeito da aplicação de doses de 33, 65, 130 e 260 kg de N ha⁻¹ utilizando fertilizantes nitrogenados de eficiência aumentada, ureia + NBPT, ureia + polímeros e ureia em cobertura na cultura do milho em um sistema de plantio convencional, no município de Goiânia, GO, e reportaram que a ureia + NBPT não diferiu da ureia revestida com polímeros em ganhos de produtividade com média de (7.957 kg ha⁻¹), mas que a ureia apresentou menor produtividade (7.230 kg ha⁻¹), em relação a ureia + NBPT (8.009 kg ha⁻¹). Neste trabalho, não foi encontrada diferença significativa na produtividade entre a ureia e controle (sem aplicação de fertilizante).

Guareschi et al, (2013), avaliaram o desempenho de milho em sistema plantio direto, fertilizados com ureia revestida por polímeros, e puderam concluir que a utilização de 150 kg N ha⁻¹ com ureia revestida por polímeros apresentou maior produtividade de milho (9.736 kg ha⁻¹), quando comparado a ureia sem revestimento (8.451 kg ha⁻¹), e que o controle apresentou a menor produtividade (3.681 kg ha⁻¹).

Civardi et al. (2011) avaliaram a eficiência agronômica do uso da ureia comum incorporada e da ureia revestida com polímeros em superfície, ambas aplicadas em cobertura na cultura do milho, em Neossolo Quartzarênico no município de Jataí (GO), como resultados, a ureia incorporada apresentou maior produtividade (8.278 kg ha^{-1}), quando comparada com a ureia revestida com polímeros (7.429 kg ha^{-1}), quando aplicado na dose de 104 kg ha^{-1} de N para a ureia comum e 96 kg ha^{-1} de N da ureia revestida com polímeros.

O fato de não ter sido encontrado diferenças para a produtividade de grãos, mesmo com diferentes valores de perdas de N-NH_3 para os fertilizantes nitrogenados (Figura 5B) pode ser devido ao solo ser cultivado a mais de 20 anos, em sistema de plantio direto, mantendo a palhada na área, realizando rotação de culturas, correção e fertilização equilibrada, conferindo ao solo uma boa fertilidade e reservas de N.

No processo de mineralização da matéria orgânica (MOS) do solo, o N é disponibilizado para a planta. Dessa forma, quanto maior o teor de MOS presente no solo, maior será a sua capacidade de fornecer N para o milho. Na análise de solo realizada na profundidade de 0-20 cm a MOS se foi 3,6 %, um valor considerado “médio” segundo a CFEMG (1999).

Segundo o cálculo de mineralização do N proposto por Brady e Weil (2013) a MOS pode ter disponibilizado $30 \text{ kg de N ha}^{-1}$ em um período de 4 meses. Utilizando a porcentagem de MOS contido análise de solo na profundidade de 0-20 cm que foi de 3,6 % de MOS, $2 \times 10^6 \text{ kg de solo ha}^{-1}$ na profundidade de 0-20 cm, $5 \text{ kg de N/100 kg de MOS}$ e $2,5 \text{ kg de MOS mineralizada/100 kg de MOS}$.

A estimativa no fornecimento de N advindo da MOS neste solo fez com que o tratamento controle (sem aplicação de N) apresentasse maior produtividade (9.036 kg ha^{-1}) que a média nacional para o Estado de MG que no

ano de 2013/2014. Mesmo com o fornecimento de 30 kg de N ha⁻¹ da MOS os tratamentos apresentaram diferença significativa na produtividade.

A menor perda acumulada de N-NH₃ proporcionada pela ureia + resina termoplástica não resultou em ganhos em produtividade de grãos.

Isso ocorreu devido a esse tipo de fertilizante proporcionar maior atraso na liberação da ureia para a solução do solo. Dessa forma, podemos inferir que não houve sincronia entre a liberação e o a absorção pelo milho a partir do estágio V5 (cobertura). Esse comportamento pode ter influenciado na disponibilidade de nutriente para a planta de milho no período de maior exigência o no momento em que a planta define seu potencial de produção de grãos e não ter sido o suficiente para alcançar maior produtividade.

No estágio V3 as plantas de milho se encontram com 3 folhas totalmente desenvolvidas e ocorre aproximadamente duas semanas após a semeadura, nesta fase o número máximo de grãos e o potencial produtivo são definidos (EMBRAPA 2006b).

Essa constatação sugere necessidade de estudo para avaliação, em condições tropicais, do tempo de liberação do nutriente do fertilizante. Além desses, são necessárias estudos de eficiência agrônômica da ureia + resina termoplástica aplicada na semeadura em diferentes condições de solo e clima.

4.3.4 Produtividade de palhada

A massa seca da parte aérea (MSPA) foi influenciada significativamente ($p \leq 0,05$) pela aplicação dos fertilizantes nitrogenados (Figura 10).

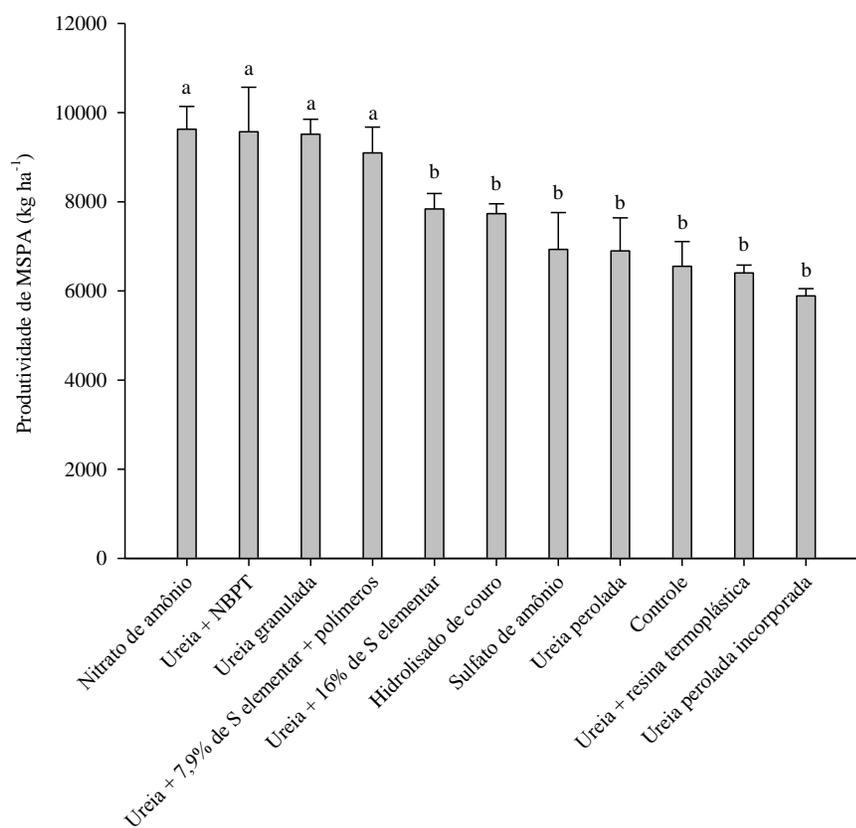


Figura 12 Massa seca da parte aérea (MSPA) do milho adubado com fertilizantes convencionais, estabilizados e de liberação lenta e controlada em cobertura no milho

As letras iguais não diferem entre si pelo teste Skott-Knott a 5% de significância. As barras verticais representam o erro padrão das médias (n = 3)

O nitrato de amônio (9.688 kg ha⁻¹), a ureia + NBPT (9.570 kg ha⁻¹), a ureia granulada (9.517 kg ha⁻¹) e a ureia revestida com 7,9% de S⁰ + polímeros (9.096 kg ha⁻¹), promoveram maior produção de MSPA das plantas de milho. A média foi de 9.453 kg ha⁻¹. Para os demais tratamentos a média foi de 6.892 kg ha⁻¹.

Costa et al., (2012), aplicando ureia em cobertura sob um sistema de plantio direto nas doses de 0; 50; 100; 150 e 200 kg de N ha⁻¹ reportaram produtividades variando entre 5.575 kg ha⁻¹ de MSPA para a dose 0 kg de N ha⁻¹ e 5.900 kg ha⁻¹ de MSPA para a dose de 200 kg de N ha⁻¹.

Cancellier (2013) aplicando ureia comum, ureia + NBPT ureia revestida com polímeros e ureia + Cu +B em cobertura sob um sistema de plantio direto nas doses de 0; 50; 100; 150 e 200 kg de N ha⁻¹ não encontrou diferenças significativas entre as fontes e doses.

Os tratamentos que apresentaram maiores produtividades de MSPA obteve média de 9.468 kg ha⁻¹. O milho pertence à família Poaceae, apresenta como característica de alta produção de biomassa e menores teores de N acumulados na MSPA, quando comparadas com as plantas da família Fabaceae. Mais este grupo de plantas da família Poaceae devido sua alta produção de biomassa tem grande importância como condicionante do solo, na manutenção da umidade do solo, aumento no teor de matéria orgânica do solo, menor impacto da gota de água causada pela chuva e contribuição no fornecimento de nutrientes quando a palhada não é removida da área.

4.4 Eficiência agrônômica

O índice de eficiência agrônômica relativa (IEAR) foi influenciado significativamente ($p \leq 0,05$) pelos fertilizantes nitrogenados convencionais, estabilizados e de liberação lenta e controlada (Figura 13).

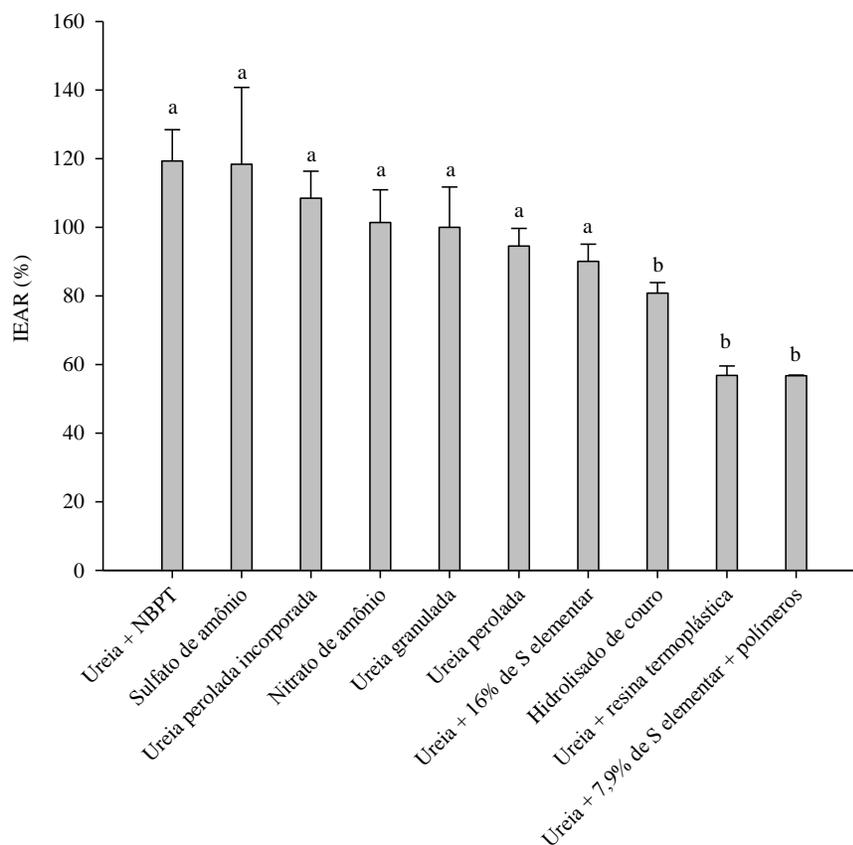


Figura 13 Índice de eficiência agrônômica relativa (IEAR) de fertilizantes convencionais, estabilizados e de liberação lenta e controlada em cobertura no milho

As letras iguais não diferem entre si pelo teste Skott-Knott a 5% de significância. As barras verticais representam o erro padrão das médias ($n = 3$)

O índice de eficiência agrônômica (IEAR) é calculado para mostrar a diferença de produtividade obtida entre os fertilizantes avaliados a uma fonte de N referência (ureia granulada).

O hidrolisado de couro (81 %), ureia + resina termoplástica (57 %) e a ureia + 7,9% de S⁰+ polímeros (57 %), apresentaram os menores valores do IEAR. Todos os demais fertilizantes não apresentaram diferenças significativas ($p \leq 0,05$) em comparação a ureia granulada. O valor médio de IEAR de 65% encontrado para estas três fontes de N o que significa que a produtividade foi em média 35% menor em comparação a ureia granulada (100%)

Costa et al. (2003) avaliaram a ureia e ureia + sulfato de amônio aplicados em cobertura na cultura da cana-de-açúcar com resíduos de palhada, encontrou um IEA de 155% para a ureia + sulfato de amônio.

Fontoura e Bayer (2010) quantificaram a volatilização de amônia em um sistema de plantio direto cultivado com milho na região centro sul do estado do Paraná e encontrou IEAR de 108, 113, 104 e 122% para a ureia incorporada, sulfato de amônio, nitrato de amônio e ureia + NBPT, também como referência a ureia convencional.

Zavaschi et al. (2014) quantificaram a volatilização de amônia e componentes do rendimento após a aplicação da ureia revestida com polímero no milho na dose de 90 kg de N ha⁻¹ e obteve IEA de 92%.

A eficiência agronômica da adubação nitrogenada (EA) foi influenciada significativamente ($p \leq 0,05$) pelos fertilizantes nitrogenados convencionais, estabilizados e de liberação lenta e controlada (Figura 14).

A eficiência agronômica (EA) reflete a quantidade de grãos produzidos por unidade de N aplicado. O resultado do EA foi semelhante ao obtido para o IEAR (Figura 13).

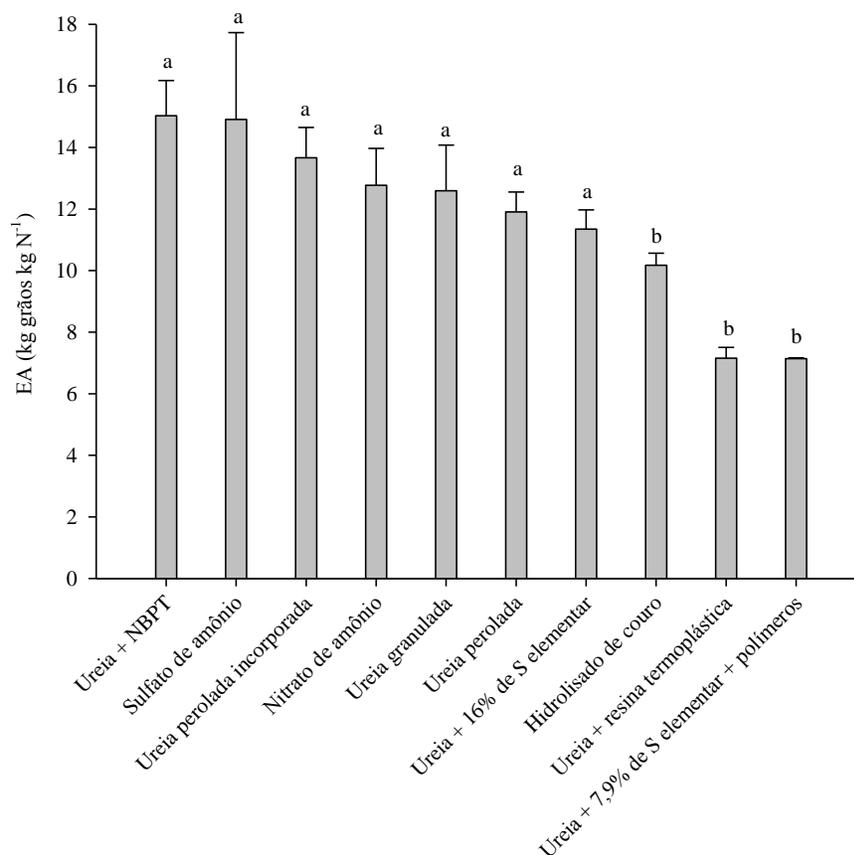


Figura 14 Eficiência Agronômica (EA) a adubação nitrogenada com fertilizantes convencionais, estabilizados e de liberação lenta e controlada em cobertura no milho

As letras iguais não diferem entre si pelo teste Skott-Knott a 5% de significância. As barras verticais representam o erro padrão das médias (n = 3)

O hidrolisado de couro, a ureia + resina termoplástica e a ureia + 7,9% de S⁰ + polímeros proporcionaram menor EA que variou entre 7,1 a 10,2. Para os demais fertilizantes nitrogenados a variação do EA foi de 10,3 a 15 kg kg⁻¹ de N.

Em levantamento realizado na literatura (Araújo et al., 2004; Casagrande e Filho, 2002; Silva et al., 2011; Costa et al., 2012; Cancellier, 2013) mostraram valores de EA na cultura do milho variando entre 1,3 e 21 kg kg⁻¹ de N.

A EA da ureia + resina termoplástica e ureia + 7,9% de S⁰ + polímeros fez com que a produtividade também se reportasse menor significamente nestes dois tratamentos. Já o hidrolisado de couro apresentou menor EA não refletiu em perda de produtividade quando comparado estatisticamente com as demais fontes.

5 CONCLUSÕES

As maiores perdas de N-NH_3 da ureia convencional (granulada ou perolada) ocorrem até o 7º dia da sua aplicação em cobertura no milho.

Os tipos de acabamento da ureia, granulada ou perolada, não influenciaram as perdas de N-NH_3 .

A ureia + NBPT, ureia + 16% S^0 , ureia + 7,9% S^0 + polímeros promoveram atraso e redução no pico de volatilização de amônia.

O hidrolisado de couro promoveu a maior emissão de C-CO_2 em comparação aos demais fertilizantes nitrogenados. Enquanto que a ureia revestida com resina termoplástica, o nitrato e o sulfato de amônio proporcionaram menores valores de emissão acumulada de CO_2 do solo.

Os diferentes fertilizantes nitrogenados aplicados em cobertura no milho promoveram diferenças no acúmulo total de nitrogênio.

A ureia + resina termoplástica e a ureia + S^0 + polímeros promoveram menor produtividade e eficiência agrônômica relativa em comparação aos demais fertilizantes nitrogenados.

REFERÊNCIAS

ABATE, M. T. D.; BENEDETTI, A.; TRINCHERA, A.; GALLUZZO, D. Nitrogen and carbon mineralization of leather meal in soil as affected by particle size of fertilizer and microbiological activity of soil. **Biology and Fertility Soils**, Berlin, v. 37, p. 124–129, 2003.

ABICHEQUER, A. D.; LISBOA, B. B.; RADIN, B.; DORNELES, E. P.; VARGAS, L. K.; ALFLEN, M. P.; LORSCHHEITER, R.; ESTERES, L. F. da R.; IRANÇO, F. A.; ZANOTELLI, V. H. Rendimento de grãos, crescimento e teor de N na folha de milho fertilizado com adubo orgânico de resíduos de couro In: REUNIÃO SULBRASILEIRA DE CIÊNCIA DO SOLO, Santa Maria, 2008. **Anais...** Santa Maria, 2008.4 CD-ROM.

AL-KAISI, M.; KRUSE, M. L.; SAWYER, J. E. Effect of nitrogen fertilizer application on growing season soil carbon dioxide emission in a corn–soybean rotation. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 37, p. 325:332, 2008.

ANDRADE, A. C.; FONSECA, D. M.; QUEIROZ, D. S.; SALGADO, L. T.; CECON, P. R. Adubação nitrogenada e potássica em capim-elefante (*pennisetum purpureum schum.* cv. napier). **Ciência e Agrotecnologia**, Lavras, p. 1643-1651, n. 5, dez. 2003.

ANDRES, R. J.; BODEN, T. A.; BREON, F.M. CIAIS, P.; DAVIS, S.; ERICKSON, D.; GREGG, J. S.; JACOBSON, A.; MARLAND, G.; MILLER, J.; ODA, T.; OLIVIER J. G. J.; RAUPACH, M. R.; RAYNER, P.; TREANTON. K. A synthesis of carbon dioxide emissions from fossil-fuel combustion. **Biogeosciences**, v. 9, p. 1845–1871, 2012.

ARAÚJO, L. A. N.; FERREIRA, M. E.; CRUZ, M. C.P. Adubação nitrogenada na cultura do milho. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v.39, n.8, p. 771:777, ago. 2004.

AZEEM, B., KUSHAARI, K., MAN, Z.B., BASIT, A., THANH, T.H. Review on materials & methods to produce controlled release coated urea fertilizer. **Journal of Controlled Release**, v. 181, p. 11-21, 2014.

BAVARESCO, J. **Dinâmica do cromo em solos fertilizados com proteína hidrolisada de couro**. 2012. 75f. Mestrado (Ciência do Solo). Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, RS. 2012.

BENEDETTI, A. Soil biological fertility and slow-release fertilizers. In: ISTITUTO SPERIMENTALE PER LA NUTRIZIONE DELLE PIANTE, 12., 1983, Roma. **Annals...** Roma, 1983.

BRADY, N. C. & WEIL R.L. **Elementos da natureza e propriedades dos solos**. Tradução técnica: Igo Fernando Lepsch. 3. Ed. Porto Alegre: Bookman, p. 437-499, 2013, 686p.

BYRNES, B.H & FRENEY, J. R. Recent developments on the use of urease inhibitors in the tropics. **Fertilizer Research**, Dordrecht, v. 42, p. 251-259, 1995.

BYRNES, B.H. Liquid fertilizers and nitrogen solutions. In: INTERNATIONAL FERTILIZER DEVELOPMENT CENTER. Fertilizer manual. Alabama, Kluwer Academic, p.20-44, 2000.

CAIRES, E. F.; BARTH G.; GARBUIO, F. J. Lime application in the establishment of a no-till system for grain crop production in Southern Brazil. **Soil & Tillage Research**. p. 3-12 89, 2006.

CANCELLIER, E. L. **Eficiência da ureia estabilizada e de liberação controlada no milho cultivado em solo de fertilidade construída**. Dissertação (Ciência do Solo), Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG, 2013.

CANTARELLA, H.; ROSSETO, R.; BARBOSA, W.; PENNA, M.J. & RESENDE, L.C.L. Perdas de nitrogênio por volatilização da amônia e resposta da cana-de-açúcar à adubação nitrogenada, em sistema de colheita de cana sem queima prévia. In: CONGRESSO NACIONAL DA STAB, 7., Londrina, 1999. **Anais...** Londrina, STAB, 1999. p.82-87.

CANTARELLA, H. Nitrogênio. p. 375-470. In: NOVAIS, R.F.; ALVAREZ V. V.H.; BARROS, N.F.; FONTES, R.L.F.; CANTARUTTI, R.B.; NEVES, J.C.L. (Ed.). **Fertilidade do Solo**. Viçosa, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo. 2007. 1017p.

CANTARELLA, H.; TRIVELIM, P.C.O.; CONTIN, T.L.M.; DIAS, F.L.F.; ROSSETTO, R.; MARCELINO, R.; COIMBRA, R.B. & QUAGGIO, J.A. Ammonia volatilisation from urease inhibitor-treated urea applied to sugar cane trash blankets. **Scientia Agricola**, v. 65, p. 397-401, 2008.

CASAGRANDE, J. R. R. & FILHO, D. F. Adubação nitrogenada na cultura do milho safrinha. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 37, n. 1, p. 33-40, jan. 2002.

CHENG-FANG, L. et al. Effects of Tillage and Nitrogen Fertilizers on CH₄ and CO₂ Emissions and Soil Organic Carbon in Paddy Fields of Central China. **Plos one**, v. 7, n. 5, p. 1:9, 2012.

CIAVATTA, C. & GESSA, C. Chromium-containing fertilizers and their production, In: CANALI, S.; TITTARELLI, F.; SEQUI, P. (Ed.) **Chromium Environmental Issues**. Milano, Italy : Franco Angelis. r.l., 1997. p. 61-82.

CIVARDI, E. A.; NETO, A. N. S.; RAGAGNIN, V. A.; GODOY, E. R.; BROD, E. Ureia de liberação lenta aplicada superficialmente e ureia comum incorporada ao solo no rendimento do milho. **Pesquisa Agropecuária Tropical**, Goiânia, GO, v. 41, n. 1, p. 52-59, jan./mar. 2011.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO (CONAB). **Acompanhamento da safra brasileira: grãos; safra 2014/15, nono levantamento, junho 2015.** Disponível em:

http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/15_06_11_09_00_3_boletim_graos_junho_2015.pdf. Acesso em 23 de jun. 2015.

CONTIN, T. L. M. **Ureia tratada com o inibidor da urease NBPT na adubação de cana-de- açúcar colhida sem despalha a fogo**. 2007. 69 p. Dissertação (Mestrado em Agricultura Tropical e Subtropical) – Instituto Agrônômico de Campinas, Campinas, 2007.

COMISSÃO DE FERTILIDADE DO SOLO DO ESTADO DE MINAS GERAIS (CFSEMG). **Recomendações para o uso de fertilizante e corretivos**. RIBEIRO, A. C.; GUIMARÃES, P. T. G.; ALVAREZ V., V. H.. Viçosa, MG, 1999. 359p.

COSTA, N. R.; ANDREOTTI, M.; GAMEIRO, R. A.; PARIZ, C. M.; BUZETTI, S.; LOPES, K. S. M. Adubação nitrogenada no consórcio de milho com duas espécies de braquiária em sistema plantio direto. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 47, n.8, p.1038:1047, ago. 2012.

COSTA, M. C. G.; VITTI, G. C.; CANTARELLA, H. Volatilização de N-NH₃ de fontes nitrogenadas em cana-de-açúcar colhida sem despalha a fogo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 27, n. 4, p. 631-637, mai. 2003.

CREASON, G.L. SCHMITT M. R.; HENDRICKSON, L. L. Urease inhibitory associated with N-(nbutyl) thiophosphoric triamide is due to formation of its oxon analog. **Soil Biology and Biochemistry**, Oxford, v.22, n.2, p.209-211, 1990.

DETRICK, J. H.; HARGROVE, G. L. Polymer-sulfur-polymer coated fertilizers. **US Pat.** 6,338,746 B1, 2002.

DICK, R.P. A review: Long-term effects of agricultural systems on soil biochemical and microbial parameters. **Agriculture Ecosystems Environment**, v. 40, p. 25:36, 1992

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **Sistema Brasileiro de Classificação de Solos**. 3. ed. Brasília, 2013. 353 p.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **Circular Técnica87: Manejo da cultura do milho**. Sete Lagoas, dezembro, 2006a, ISSN 1679-1150.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **Circular Técnica 76: Fisiologia da produção de milho**. Sete Lagoas, dezembro, 2006b, ISSN 1679-1150.

FAGERIA, N. K. Otimização da eficiência nutricional na produção das culturas. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, PB, v.2, p.6-16, 1998.

FANCELLI, A. L. Milho. p . 43-89. In. PROCHNOW, L. I.; CASARIN, V.; STIPP, S. R. **Boas práticas para uso eficiente de fertilizantes**. Piracicaba, SP, International Plant Nutrition Institute. 2010. 467p.

FAQUIN, V. **Nutrição mineral de plantas**. Lavras: UFLA/FAEPE, 2005. 186 p.

FERREIRA, F.A.S. **A interação nitrato, fosfato e sulfato na absorção de fosfato e de sulfato, no crescimento de eucalipto e no seu metabolismo de nitrato e sulfato**. 1986. 95p. (Tese de Doutorado) Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG. 1986.

FERREIRA, D.F. **SISVAR** - Sistema de análise de variância. Versão 5.3. Lavras-MG: UFLA, 2010.

FERSCH, K. E. & STEARNS, W. E. Controlled release fertilizer. US **Pat.** 4,042,366, 1977.

FONTOURA, S. M. V & BAYER, C. Adubação nitrogenada para alto rendimento de milho em plantio direto na região centro-sul do Paraná. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, MG, v. 33, n. 6, 1721-1732, jul. 2009.

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**, Viçosa, MG, v. 34, p. 1677–1684, Oct. 2010.

FRAZÃO, J. J.; SILVA, Á. R.; SILVA, V. L.; OLIVEIRA, V. A.; CORRÊA, R. S. Fertilizantes nitrogenados de eficiência aumentada e ureia na cultura do milho. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.18, n.12, p.1262–1267, 2014.

GABRIELSON, K. D.; LILBURN, WERTZ, S. L.; DOPICO, C., P. G.; BOBECK, C. D. Liquid compositions containing urease inhibitors and glycol alkyl ethers and methods of making a use thereof. US **Pat.** 2014/0047883 A1, 2014.

GOERTZ, H. M.; TIMMONS, R. J.; McVEY, G. R. Sulfur coated fertilizers and process for the preparation thereof. US **Pat.** 5,219,465, 1993.

GROHS, M.; MARCHESAN, E.; SANTOS, D.E.; MASSONI, P.F.S.; SARTORI, G.M.S. & FERREIRA, R.B. Resposta do arroz irrigado ao uso de inibidor de urease em plantio direto e convencional. **Ciência e Agrotecnologia**, 35:336-345, 2011.

GUARESCHI, R. F.; PERIN, A.; GAZOLLA, P. R. Produtividade de milho submetido à aplicação de ureia revestida por polímeros. **Global Science Technology**, Rio Verde, GO, v. 06, n. 02, p.31 – 37, mai/ago. 2013.

INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE. **Contribution of working group I to the Fourth Assessment Report of the**

Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge: Cambridge University Press, 2007.

INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE. **Guidelines for national greenhouse gas inventories.** Institute for Global Environmental Strategies, Hayama, Japan, 2006.

HARPER, L. A & SHARPE, R. R. Nitrogen dynamics in irrigated corn: soil plant nitrogen and atmospheric ammonia transport. **Agronomy Journal**, Madison, v. 87, n. 4, p. 669-675, ago. 1995.

HOROWITZ, N. **Oxidação e eficiência agronômica do enxofre elementar em solos do Brasil.** 2003, 126p. Tese (Ciência do Solo). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS. 2003.

HUDSON, A. P. Sealants for fertilizer compositions containing natural waxes. **US Pat.** 5,478,375, 1995.

HUDSON, A. P.; WOODWARD, F. E.; TIMMONS R. J.; GOERTZ, H. M. Abrasion resistant coatings for fertilizers. **US Pat.** 5,466,274, 1995.

HUDSON, A. P. Sulfur coated fertilizers with improved abrasion resistance. **US Pat.** 5,984,994, 1999.

JÄGER, N.; STANGE, C. F.; LUDWIG, B.; FLESSA, H. Emission rates of N₂O and CO₂ from soils with different organic matter content from three long-term fertilization experiments a laboratory study. **Biology Fertility Soils**, v. 47, p. 483–494, 2011.

JONES, C. A, KOENIG R. T.; ELLSWORTH, J. W.; BROWN, B. D. JACKSON, G. D. **Management of urea fertilizer to minimize volatilization.** 2007. Montana State University Extension, MT 59717.

KOELIKER, J. K. & KISSEL, D. E. Chemical equilibria affecting ammonia volatilization. In: BOCK, B. R. & KISSEL, D. E., EDS. Ammonia volatilization from urea fertilizers. **Muscle Shoals**, National Fertilizer Development Center, 1988. p. 37-52.

LARA CABEZAS, W.A.R.; KORNDÖRFER, G.H.; MOTTA, S.A. Volatilização de N-NH₃ na cultura de milho: I. Efeito da irrigação e substituição parcial da ureia por sulfato de amônio. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 21:481-487, 1997.

LARA CABEZAS, W.A.R.; TRIVELIN, P.C.O.; BENDASSOLLI, J.A.; GASCHO, G.J. Calibration of a semi-open static collector for determination of ammonia volatilization from nitrogen fertilizers. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, v. 30, p. 389-406, 1999.

LARA CABEZAS, W. A. R.; TRIVELIN, P. C. O.; KONDÖRFER, G. H.; PEREIRA, S. Balanço da adubação nitrogenada sólida e fluida de cobertura na cultura de milho, em sistema plantio direto no triângulo mineiro (MG). **Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, MG, v. 24, n. 2, p. 363-376, fev. 2000.

LISBOA, C. C. **Nitrogênio e adubação orgânica: lixiviação, efeito homeopático, mineralização e métodos de determinação de nitrato**. 2004. 142 f. Dissertação (Ciência do Solo) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG, 2004.

LIU, H; CRAWFORD, J. H; PIERCE, R. B; NORRIS, P; PLATNICK S. E; CHEN, G; LOGAN, J. A; YANTOSCA; R. M; EVANS, M. J; KITAKA, C; FENG, Y; TIE, X. Radiative effect of clouds on tropospheric chemistry in a global three-dimensional chemical transport model. **Journal of Geophysical Research**, v. 111, 2006.

MAR, G. D ; MARCHETTI, M. E.; SOUZA L. C. F.; GONÇALVES, M. C.; NOVELINO J. O. Produção do milho safrinha em função de doses e épocas de aplicação de nitrogênio. **Bragantina**, Campinas, SP, v. 62, n. 2, p. 267-274, fev. 2003.

MARTINS, V. **Eficiência agrônômica de hidrolisado de couro e resíduo de recurtimento**. 2009. 127f. Mestrado (Ciência do Solo). Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, RS. 2009.

NASCIMENTO, C. A. C. do et al. Ammonia volatilization from coated urea forms. **Revista Brasileira de Ciência do Solo, Viçosa, MG**, v. 37, p. 1057-1063, set. 2013.

OLNESS, A.; BENOIT, G.R. A closer look at corn nutrient demand. **Better Crops with Plant Food**, Atlanta, v. 76, n. 2, p.18-20, 1992.

OMILINSKY, B. A.; LINDSAY, A. D.; SUTTON, A. R.; THORNSBERRY, Jr. W. L. Formulation for fertilizer additive concentrate. **US Pat** 5,698,003, 1997.

PACHECO, J. W. F. **Curtumes**. São Paulo: CETESB, 2005.

PEREIRA, H.S.; LEAO, A.F.; VERGINASSI, A.; CARNEIRO, M.A.C. Ammonia volatilization of urea in the out-of-season corn. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 33, p. 1685-1694, 2009.

PHONGPAN, S. et al. Use of phenyl phosphoro diamidate and N-(n-butyl) thiophosphoric triamide to reduce ammonia loss and increase grain yield following application of urea to flooded rice. **Fertilizer Research**, The Hague, v.41, p.59-66, 1995.

RAWLUK, C. D. L.; GRANT, C. A.; RACZ, G. J. Ammonia volatilization from soils fertilized with urea and varying rates of urease inhibitor NBPT. **Canada Journal Soil Science**. v. 81, p.239-246, 2001.

REYNOLDS, C.M.; WOLF, D.C. & ARMBRUSTER, J.A. Factors related to urea hydrolysis in soils. **Soil Science Society of America Journal**, v. 49, p. 104-108, 1987.

RIBEIRO, E. M. P. **Produção e análise físico-química do adubo de descarte de couro bovino com ênfase no impacto ambiental e energético**. 2006. 149 f. Tese (Engenharia Mecânica), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, 2006.

ROCHETTE, P.; ANGERS, D.; CHANTINI, M.H.; MacDONALD, J.D.; GASSER, M. & BERTRAND, N. Reducing ammonia volatilization in a no-till soil by incorporating urea and pig slurry in shallow bands. **Nutrient Cycling in Agroecosystems**, v. 84: p. 71-80, 2009.

SANGOI, L.; ERNANI, P.R.; LECH, V.A. & RAMPAZZO, C. Volatilização de N-NH₃ em decorrência da forma de aplicação de ureia, manejo de resíduos e tipo de solo, em laboratório. **Ciência Rural**, v. 33, p.87-692, 2003.

SAVANT, N.K.; JAMES, A.F.; McCLEAN, G.H. Effect of amounts and sequence of additions of urea and water on hydrolysis of surface-applied granular urea in unsaturated soils. **Fertilizer Research**, v. 11, p. 231-234, 1987.

SHIRLEY. JR, A. R. Sulfur-coated fertilizer granules and process of making same. US **Pat.** 4,857,098, 1989.

SHIRLEY. JR, A. R & MELINE, R. S. Production of slow release nitrogen fertilizers by improved method of coating urea with sulfur. US **Pat.** 3,903,333, 1975.

SILVA, D. R. G.; PEREIRA, A. F.; DOURADO, R. L.; SILVA, F. P.; ÁVILA, F. W.; FAQUIN, V. Productivity and efficiency of nitrogen fertilization in maize under different levels of urea and NBPT-treated urea. **Ciência e Agrotecnologia**, Lavras, v. 35, n. 3, p. 516:523, maio/jun., 2011.

SIMS, A. L.; SCHEPERS, J. S.; OLSON, R. A.; POWER, J. F. Irrigated corn yield and nitrogen accumulation response in a comparison of no-tillage and conventional till: tillage and surface-residues variables. **Agronomy Journal**, Madson, v. 90, n. 5, p. 630-637, 1998.

SHAVIV, A. **Controlled release fertilizers**. In: INTERNATIONAL WORKSHOP ON ENHANCED-EFFICIENCY FERTILIZERS, 1., 2005, Frankfurt. Proceedings. Paris: International Fertilizer Industry Association, 2005. p. 13.

SOARES, A.; RESTLE, J. Adubação nitrogenada em pastagem de Triticale mais Azevém sob pastejo com lotação contínua: recuperação de nitrogênio e eficiência na produção de forragem. **Revista Brasileira de Zootecnia**, Viçosa, MG, v. 31, n. 1, p. 43-51, fev. 2002.

SOARES, J. R. **Efeito de inibidores de urease e de nitrificação na volatilização de NH₃ pela aplicação superficial de ureia no solo**. 2011. 90 f. Dissertação (Agricultura Tropical e Subtropical). Instituto Agronômico de Campinas, Campinas, SP, 2011.

SORATTO, R. P.; PEREIRA, M.; COSTA, T. A. M.; LAMPERT, V. N. Fontes alternativas e doses de nitrogênio no milho safrinha em sucessão à soja. **Revista Ciência Agronômica**, v. 41, n. 4, p. 511-518, out-dez, 2010.

SOAUD, A. A.; SALEH, M. E.; EL-TARABILY, K. A.; SOFIAN-AZIRUN, M.; RAHMAN, M. M. Effect of Elemental Sulfur Application on Ammonia Volatilization from Surface Applied Urea Fertilizer to Calcareous Sandy Soils. **Australian Journal of Crop Science**, v.5, n. 5, p. 611-619, May 2011.

STAFANATO, J. B. et al. Volatilização de amônia oriunda de ureia pastilhada com micronutrientes em ambiente controlado. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, MG, v. 37, p. 726–732, jun. 2013.

SUTTON, A. R & THORNSBERRY. Additive containing N-(N-Butil) thiophosphoric triamide for urea-based fertilizer. US **Pat** 8,425,649 B2, 2013.

TASCA, F. A.; ERNANI, P. R.; ROGERI, D. A.; GATIBONI L. C.; & CASSOL, P. C. Volatilização de amônia do solo após a aplicação de ureia convencional ou com inibidor de urease. **Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, MG, v. 35, n. 2, p. 493-502, jan. 2011.

TEDESCO, M.J.; GIANELLO, C.; BISSANI, C.A. &BOHNEN,H. **Análise de solo, plantas e outros materiais**. 2.ed. Porto Alegre, RS, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1995. 147p. (Boletim Técnico, 5).

TIMILSENA, Y. P.; ADHIKARI, R.; CASEY, P.; MUSTER, T.; GILL, H.; ADHIKARI, B. Enhanced efficiency fertilizers: a review of formulation and nutrient release patterns. **Journal of the Science of Food and Agriculture** v. 95 n. 6, p. 1131–1142, 2015.

TIMMONS, R. J.; GOERTZ, H. M. Processes for the preparation of sulfur coated fertilizers and products produced thereby. US **Pat**. 5,405,426, 1995.

TRENKEL, M. **Slow- and controlled-release and stabilized fertilizers**: na option for enhancing nutrient efficiency in agriculture. 2nd ed. Paris: International Fertilizer Industry Association, 2010. 163 p.

TRIVELIN, P. C. O.; FRANCO, H. C. J. Adubação nitrogenada e a sustentabilidade de agrossistemas. In: FILHO, O. K.; MAFRA, A. L.; GATIBONI, L. C. (Eds.). **Tópicos em ciência do solo**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2011. p. 193-219.

VIEIRA, S. M. **Recuperação do cromo contido nas cinzas provenientes da incineração de resíduos de couro da indústria calçadista visando obtenção de cromato de sódio VI**. 2004. 120 f. Dissertação (Engenharia Química).Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, 2004.

VITTI, G. C.; TAVARES Jr., J. E.; LUZ, P. H. C.; FAVARIN, J. L.; COSTA, M. C. G. Influência da mistura de sulfato de amônio com ureia sobre a volatilização de nitrogênio amoniacal. **Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, MG, v.26, n. 3, p. 663-671, fev. 2002.

VOLK, M.G. Volatile loss of ammonia following surface application of urea to turf of bare soils, **Agronomy Journal**, Madison v. 51, p. 746- 749, 1959.

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**, v.24, p.246-253, 2008.

WHITEHURST, G. B. &WHITEHURST, B. M.. NBPT solution for preparing urease inhibited urea fertilizers prepared from n-alkyl; n, n-alkyl; and N-alkyl-N-alkoxy amino alcohol. US **Pat.** 2014/0037570 A1, 2014.

WILLSON, T. C.; PAUL, E. A. A.; HARWOOD,R. R. Biologically active soil organic matter fractions in sustainable cropping systems. **Applied Soil Ecology**. v. 16, p. 63:76, 2001.

ZAVASCHI, E.;FARIA, L. A.;VITTI, G. C.;NASCIMENTO, C. A. C.;MOURA, T. A.;VALE, D. W.;MENDES, F. L.; KAMOGAWA, M. Y. Ammonia volatilization and yield components after application of polymer-coated urea to maize. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 38, p. 1200-1206, 2014.

APÊNDICES

APÊNDICE A - TABELAS

Tabela 1 Análise química e física de solo.

Profundidade	pH	P(Mehlich-1)	K ⁺	Ca ⁺²	Mg ⁺²	Al ⁺³	H + Al	SB	t	T	V	m
(cm)	H ₂ O	mg dm ⁻³		-----				cmol _c dm ⁻³	-----			
0-5	5,7	25,3	134	4,0	1,3	0,1	4,4	5,6	5,7	10,0	56,2	1,7
0-20	5,2	6,2	60	1,8	0,5	0,4	6,3	2,5	2,9	8,8	28,5	13,7
20-40	5,2	2,9	46	1,5	0,4	0,3	5,1	1,9	2,2	7,0	27,6	13,5

Profundidade	M.O.	P-rem	Zn	Fe	Mn	B	S	Argila	Silte	Areia
(cm)	Dag kg ⁻¹	mg L ⁻¹	----- mg dm ⁻³ -----				----- dag kg ⁻¹ -----			
0-5	3,6	16,3	9,3	37,0	36,0	0,3	13,7	50	6	44
0-20	3,6	14,2	2,5	34,2	34,6	0,2	31,3	50	5	45
20-40	2,6	13,3	2,1	31,6	33,7	0,1	26,6	51	7	42

Tabela 2 Caracterização do hidrolisado de couro.

Característica	Unidade	Base seca - 110 °C	Umidade natural
pH CaCl ₂ ⁽¹⁾	-	-	3,62
Densidade	g cm ⁻³	-	0,62
Umidade perdida ⁽²⁾	%	-	4,05
Umidade perdida ⁽³⁾	%	-	1,45
Umidade total	%	-	5,50
Materiais inertes	%	-	0,00
Nitrogênio Total	%	13,07	12,35
Matéria orgânica ⁽⁴⁾	%	67,34	63,64
Matéria orgânica ⁽⁵⁾	%	58,55	55,33
Matéria orgânica ⁽⁶⁾	%	8,79	8,31
Carbono total ⁽⁷⁾	%	37,41	35,36
Carbono orgânico	%	32,53	30,74
Resíduo mineral ⁽⁸⁾	%	33,14	31,32
Resíduo mineral ⁽⁹⁾	%	6,21	5,87
Resíduo mineral ⁽¹⁰⁾	%	26,93	25,45
Relação C/N ⁽¹¹⁾	-	3/1	3/1
Relação C/N ⁽¹²⁾	-	2/1	2/1
P ₂ O ₅	%	0,07	0,07
K ₂ O	%	0,07	0,07
Cálcio	%	0,10	0,09
Magnésio	%	0,01	0,01
Enxofre	%	0,36	0,34
Boro	mg kg ⁻¹	1,00	1,00
Ferro	mg kg ⁻¹	37,00	35,00
Cobre	mg kg ⁻¹	0,00	0,00
Manganês	mg kg ⁻¹	0,00	0,00
Zinco	mg kg ⁻¹	1,00	1,00
Níquel	mg kg ⁻¹	-	-
CTC	cmol _c kg ⁻¹	32	30
Cromo	%	0,23	-

Metodologias oficiais do MAPA: ⁽¹⁾Relação 1:2,5; ⁽²⁾60 - 65°C; ⁽³⁾ 65 - 110°C; ⁽⁴⁾ Total (Combustão); ⁽⁵⁾ Compostável (titulação); ⁽⁶⁾ Resistente à compostagem; ⁽⁷⁾ Orgânico e mineral; ⁽⁸⁾ Total; ⁽⁹⁾Insolúvel; ⁽¹⁰⁾Solúvel; ⁽¹¹⁾ Carbono e nitrogênio total; ⁽¹²⁾ Carbono orgânico e nitrogênio total

Tabela 4 Custo de produção da adubação nitrogenada na cultura do milho fertilizado com diferentes fontes de N.

Tratamentos	Produtividade de grãos -----kg ha ⁻¹ -----	Incremento		Custo dos fertilizantes ⁽²⁾⁽³⁾ -----US\$ ha ⁻¹ -----	Lucro bruto
		Produtividade	Custo de rendimento ⁽¹⁾		
Ureia + NBPT	11805	2770	325	158	167
Sulfato de amônio	11783	2748	323	252	71
Ureia incorporada	11554	2518	296	144	152
Nitrato de amônio	11389	2354	276	154	122
Ureia granulada	11356	2321	272	141	131
Ureia perolada	11229	2194	257	138	119
Ureia + 16% de S ⁰	11126	2091	245	179	66
Ureia + resina termoplástica	10354	1318	155	965	-810
Ureia + 7,9% de S ⁰ + polímeros	10352	1316	155	335	-180
Controle	9036	0	0	0	0

⁽¹⁾ Com base no preço médio nacional de US \$ 7,04 por saca de 60 kg de milho, pago em Varginha (MG), de agosto de 2015 (Agrolink, 2015). ⁽²⁾ Preço de fertilizante (ureia (granulada e perolada) = US \$ 0,41 kg; ureia + NBPT = US \$ 0,45 kg; sulfato de amônio = US \$ 0,31 kg; nitrato de amônio = US \$ 0,30 kg; ureia + 16% de S⁰ = US \$ 0,46 kg; ureia + resina termoplástica = US \$ 2,82 kg; e ureia + 7,9% de S⁰ = US \$ 0,97 kg). ⁽³⁾ Custo de aplicação de US\$ 5,00 ha⁻¹ segundo Caires et al (2006)