



**EDUARDO LOPES CANCELLIER**

**EFICIÊNCIA DA UREIA ESTABILIZADA E DE  
LIBERAÇÃO CONTROLADA NO MILHO  
CULTIVADO EM SOLO DE FERTILIDADE  
CONSTRUÍDA**

**LAVRAS – MG  
2013**

**EDUARDO LOPES CANCELLIER**

**EFICIÊNCIA DA UREIA ESTABILIZADA E DE LIBERAÇÃO  
CONTROLADA NO MILHO CULTIVADO EM SOLO DE  
FERTILIDADE CONSTRUÍDA**

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  
2013**

**Ficha Catalográfica Elaborada pela Coordenadoria de Produtos e Serviços  
da Biblioteca Universitária da UFLA**

Cancellier, Eduardo Lopes.

Eficiência da ureia estabilizada e de liberação controlada no  
milho cultivado em solo de fertilidade construída / Eduardo Lopes  
Cancellier. – Lavras : UFLA, 2013.

75 p. : il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Lavras, 2013.

Orientador: Douglas Ramos Guelfi Silva.

Bibliografia.

1. Amônia - Volatilização. 2. Polímeros. 3. Inibidor de urease. I.  
Universidade Federal de Lavras. II. Título.

CDD – 631.841

**EDUARDO LOPES CANCELLIER**

**EFICIÊNCIA DA UREIA ESTABILIZADA E DE LIBERAÇÃO  
CONTROLADA NO MILHO CULTIVADO EM SOLO DE  
FERTILIDADE CONSTRUÍDA**

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 19 de setembro de 2013.

Dr. Valdemar Faquin  
Dr. José Carlos Polidoro

DCS - UFLA  
EMBRAPA

Dr. Douglas Ramos Guelfi Silva  
Orientador

**LAVRAS – MG  
2013**

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por ter me iluminado e conduzido nesta etapa.

À Universidade Federal de Lavras e ao Departamento de Ciência do Solo pela oportunidade de cursar o mestrado e à CAPES pela concessão da bolsa de estudos.

Aos meus pais que sempre me apoiaram, aconselharam e que embora à distância se fazem presentes em minha vida.

Ao meu irmão Leandro que me ajudou muito no desenvolvimento deste trabalho e me acolheu proporcionando ótima convivência em Lavras.

Ao meu orientador Douglas, que me aconselhou e orientou nas diversas etapas da realização deste trabalho.

Ao Eduardo Bucsán pela grande contribuição na revisão do texto.

Aos professores do DCS-UFLA que me passaram valiosos conhecimentos e experiências durante o curso.

Ao Douglas Amaral pela condução das análises de microscopia eletrônica e a Laíze Vilela pela colaboração nas análises da atividade da urease. Agradeço também aos alunos de graduação, Getúlio, Bruno, André e Gabriel que colaboraram na condução do experimento de campo e análises laboratoriais tornando possível a conclusão deste trabalho.

Por fim, a todas as novas amigadas que fiz em Lavras que me proporcionaram bons momentos de diversão e descontração. Em especial a Laíze, Luana, Guilherme (Bombinha), Bruno, Hércio, Cristiano, Samuel, Gabriel, Rômulo, Kaio, Luiz, Nilma, Dani, Ana, Marla, Geila, Vanessa e aos diversos outros que estiveram presentes.

## RESUMO

A ureia é a fonte de nitrogênio (N) mais utilizada na cultura do milho. Esta fonte geralmente apresenta elevadas perdas de N-NH<sub>3</sub> por volatilização. Para reduzir essas perdas e aumentar a eficiência da adubação nitrogenada, tecnologias de revestimento da ureia e a adição de inibidores da urease vêm sendo desenvolvidas. Por isso, foi realizado um experimento em condições de campo com o objetivo de quantificar 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. Foram avaliados quatro variações de ureia: ureia, Ureia + NBPT, Ureia + Cu + B e Ureia revestida por enxofre e polímeros, aplicadas em cobertura em três doses, 100, 150 e 200 kg ha<sup>-1</sup> de N mais um controle. Foram avaliadas as perdas por volatilização, índice SPAD, teor e acúmulo de N na palha e grãos, produtividade de palha e grãos. A ureia estabilizada e de liberação controlada foram eficientes em atrasar e reduzir os picos de volatilização. Os inibidores da urease atrasaram o pico de volatilização de 1 a 2 dias e reduziram a volatilização acumulada em 18%. A ureia revestida por enxofre e polímeros apresentou melhor desempenho, reduzindo em 37% a volatilização. O aumento da dose de N proporcionou aumento na produtividade e acúmulo de N. Entretanto, as ureias estabilizadas e de liberação controlada não proporcionaram melhoria nas variáveis nutricionais da cultura e não aumentaram a produtividade em relação à ureia comum, portanto, esses fertilizantes aplicados em cobertura não aumentaram a eficiência no uso do nitrogênio pela cultura do milho.

Palavras-chave: Volatilização de amônia. Polímeros. Inibidores de urease. Sistema de plantio direto. Fertilizantes nitrogenados.

## ABSTRACT

Urea is the most used nitrogen source in corn crop. The use of this N source is likely to cause high nitrogen loss by N-NH<sub>3</sub> volatilization. In order to reduce such losses and increase nitrogen use efficiency, urea coatings and urease inhibitor has been developed. Hence, a trial was conducted in field conditions aiming to quantify the efficiency of stabilized and controlled-release urea as side dressing in maize crop in a build-up fertility soil under no till. Four variations of urea were assessed: urea, urea + NBPT, Urea + Cu + B and urea coated with sulfur and polymers, applied as side dressing at rates of 100, 150 and 200 kg ha<sup>-1</sup> of N plus a control. The evaluated characteristics were: volatilization of N-NH<sub>3</sub>, SPAD index, N content and accumulation in corn straw and grains, straw and grain yield. Stabilized and controlled-release urea were efficient in delaying and reducing volatilization peaks. Urease inhibitors delayed volatilization peak from one to two days and reduced accumulated volatilization by 18%. Sulfur and polymers coated urea had the best performance, reducing volatilization by 37%. The increase in N dose resulted in higher N accumulation and grain yield. However, stabilized and controlled release urea did not improve nutritional aspects nor increased yield in relation to common urea. Therefore, these fertilizers applied as side dressing did not increased nitrogen use efficiency by maize crop.

Key-words: Ammonia volatilization. Polymers. Urease inhibitors. No till. Nitrogen fertilizers.

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 Compostos da reação de hidrólise da ureia..... 19
- Figura 2 Equilíbrio entre espécies químicas de nitrogênio em função do pH em duas temperaturas..... 20
- Figura 3 Eletromicrografia de varredura dos fertilizantes utilizados como fontes de nitrogênio para o milho. Ureia (A) Ureia + Cu + B (B1), mapeamento por EDS de Cu (B2), Ureia + NBPT (C), Ureia revestida por enxofre e polímeros (D1), mapeamento por EDS de N e S (D2), mapeamento por EDS de S (D3), N (D4) e imagem da camada do polímero (D5 e D6) ..... 37
- Figura 4 Condições climáticas durante o desenvolvimento do experimento (A). Seta indica o dia de aplicação dos tratamentos e o dia de florescimento da cultura do milho. Figura B detalha as condições climáticas antes e nos primeiros dias após aplicação dos tratamentos. Fonte: estação climatológica situada na UFLA. .... 42
- Figura 5 Umidade gravimétrica do solo. Linha vertical indica o erro padrão ... 43
- Figura 6 Perdas diárias de nitrogênio por volatilização de amônia (N-NH<sub>3</sub>) por ureia estabilizada e de liberação controlada. Eixo x em escala logarítmica com marcas da escala mostrando valor real. Linhas verticais indicam a DMS de Tukey a 5% de probabilidade..... 45
- Figura 7 Perdas acumuladas de nitrogênio por volatilização de amônia (N-NH<sub>3</sub>) durante 23 dias após a aplicação de ureia estabilizada e de liberação controlada, aplicadas em cobertura na cultura do milho. Barras indicam o erro padrão da média e letras iguais não diferem entre si pelo teste Tukey a 5% de significância. Eixo x em escala logarítmica

	com marcas da escala mostrando valor real e gráfico menor para ilustrar o comportamento com eixo x em escala linear .....	50
Figura 8	Índice SPAD em função das doses de nitrogênio aplicadas em cobertura no milho em Lavras, MG, 2013. Linhas verticais indicam erro padrão. ***Significativo a $p < 0,001$ pelo teste F.....	53
Figura 9	Teor de nitrogênio nos grãos e na palhada de milho na colheita em função de doses de nitrogênio por ureia estabilizada e de liberação controlada em Lavras, MG, 2013. ***Significativo a $p < 0,001$ pelo teste F .....	54
Figura 10	Acúmulo de nitrogênio nos grãos, na palhada e total de milho na colheita em função de doses de nitrogênio em Lavras, MG, 2013. ***Significativo a $p < 0,001$ pelo teste F .....	56
Figura 11	Produtividade de grãos de milho em função de doses de N aplicado em cobertura em Lavras, MG, 2013. Barras verticais indicam o erro padrão ***Significativo a $p < 0,001$ pelo teste F.....	58
Figura 12	Índice de colheita de grãos e eficiência agrônômica de milho sob doses de N em cobertura em Lavras, MG, 2013. ***, * Significativo a $p < 0,001$ e $0,05$ respectivamente pelo teste F .....	60

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	10
<b>2</b>	<b>REFERENCIAL TEÓRICO</b> .....	13
<b>2.1</b>	<b>A cultura do milho</b> .....	13
<b>2.2</b>	<b>Nitrogênio na cultura do milho</b> .....	14
<b>2.3</b>	<b>Eficiência no uso de nitrogênio</b> .....	16
<b>2.4</b>	<b>Perdas de nitrogênio</b> .....	17
<b>2.4.1</b>	<b>Volatilização de amônia (N-NH<sub>3</sub>)</b> .....	17
<b>2.4.2</b>	<b>Óxido Nitroso</b> .....	23
<b>2.4.3</b>	<b>Lixiviação</b> .....	25
<b>2.5</b>	<b>Tecnologias dos fertilizantes</b> .....	26
<b>2.6</b>	<b>Fertilizantes estabilizados e de liberação controlada</b> .....	27
<b>3</b>	<b>MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	32
<b>3.1</b>	<b>Área experimental</b> .....	32
<b>3.2</b>	<b>Delineamento experimental</b> .....	33
<b>3.3</b>	<b>Caracterização dos fertilizantes nitrogenados</b> .....	33
<b>3.4</b>	<b>Semeadura e tratos culturais</b> .....	37
<b>3.5</b>	<b>Avaliações</b> .....	38
<b>3.5.1</b>	<b>Perdas de nitrogênio por volatilização de amônia</b> .....	38
<b>3.5.2</b>	<b>Índice SPAD, produção de palha, grãos e teor e acúmulo de nitrogênio na palhada e nos grãos</b> .....	39
<b>3.5.3</b>	<b>Índices de eficiência</b> .....	40
<b>3.6</b>	<b>Análises estatísticas</b> .....	40
<b>3.7</b>	<b>Condições climáticas</b> .....	41
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	44
<b>4.1</b>	<b>Perdas de nitrogênio por volatilização de amônia</b> .....	44
<b>4.2</b>	<b>Índice SPAD, teor e acúmulo de nitrogênio</b> .....	52
<b>4.3</b>	<b>Produtividade de palhada e grãos</b> .....	57
<b>4.4</b>	<b>Índices de eficiência da adubação nitrogenada</b> .....	59
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES</b> .....	62
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	63

## 1 INTRODUÇÃO

No Brasil e em todo o mundo, a produtividade das culturas agrícolas vem crescendo devido ao desenvolvimento e uso de novas tecnologias. Na cultura do milho, o aumento de produtividade média brasileira, nos últimos anos, foi significativo passando de 1,75 t ha<sup>-1</sup> no ano de 1983 para 4,2 t ha<sup>-1</sup> em 2011 ( FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION - FAO, 2013a).

Essa elevação no rendimento acontece especialmente devido ao uso de genótipos melhorados, melhor manejo do solo e da adubação e do controle mais eficiente de pragas e de doenças. O aumento de produtividade implica em maior consumo de fertilizantes. Nesse consumo, destacam-se os nitrogenados, uma vez que o nitrogênio (N) é o nutriente mais requerido pelo milho.

Entretanto, o uso excessivo de fertilizantes nitrogenados pode gerar diversos impactos ambientais. No Brasil, a emissão de óxido nitroso consiste na principal contribuição da agricultura para as emissões globais de gases causadores de efeito estufa e está diretamente relacionado à adubação nitrogenada.

Outro importante problema da aplicação de doses excessivas de N é o fato de a adubação nitrogenada compor a maior fração de custo de produção do milho de alta tecnologia. Em função disso, é importante que a adubação nitrogenada seja eficiente. Para a cultura do milho, a eficiência da adubação nitrogenada é de aproximadamente 45% (LADHA et al., 2005). A principal fonte de N para a agricultura utilizada no mundo é a ureia. No Brasil, entre 2003 e 2008, em média, 52% do N consumido foi na forma de ureia (FAO, 2013b). Esse fertilizante possui alta concentração e menor custo por unidade de N, fatores esses que reduzem custos, principalmente com o frete.

Entretanto, a aplicação desse fertilizante sobre o solo causa elevação do pH na região do grânulo no momento da hidrólise. Esse processo gera perdas de

N por volatilização na forma de amônia ( $\text{NH}_3$ ). A volatilização é influenciada por diversos fatores ambientais, o que torna difícil qualquer ação de predição para mitigação.

As informações sobre a quantidade de N volatilizado são divergentes. Os resultados mais comuns apontam perdas que variam de 1 a 35% do que é aplicado (COSTA; VITTI; CANTARELLA, 2003; ROS; AITA; GIACOMINI, 2005; CANTARELLA et al., 2008). Com a adoção do sistema de plantio direto na maioria das áreas cultivadas com milho, os problemas relacionados à volatilização se agravaram. Nessas áreas, o N é aplicado na forma de ureia sobre a palhada sem incorporação, sofrendo grandes perdas por volatilização. Isso ocorre devido à maior atividade da enzima urease e à menor difusão da ureia no solo. Esses fatores geram aumento pronunciado do pH na região do grânulo, favorecendo a transformação do amônio em amônia. O não revolvimento do solo e a calagem sem incorporação torna elevado o pH na camada superficial do solo, favorecendo a volatilização.

Na tentativa de diminuir perdas de N e aumentar a eficiência no uso e recuperação do N aplicado via fertilizante, diversas técnicas podem ser utilizadas. Uma das tecnologias mais promissoras para o aumento da eficiência é a utilização de fertilizantes estabilizados e de liberação lenta ou controlada. Estes fertilizantes são recobertos ou encapsulados por substâncias que fazem com que os nutrientes sejam gradativamente liberados, ou possuem aditivos que inibem alguma etapa de transformação do N no solo (TRENKEL, 2010). Desta forma, as perdas de N pelo sistema seriam reduzidas, proporcionando melhor ajuste da disponibilidade à demanda dos nutrientes pelas plantas.

A tecnologia de fertilizantes de liberação lenta e estabilizados não é recente. A ureia revestida por enxofre é produzida comercialmente desde 1961 (TRENKEL, 2010). Entretanto, o alto custo inviabilizava o uso dessa tecnologia em culturas de pouco valor agregado como o milho. Atualmente, devido aos

processos industriais mais eficientes na fabricação de fertilizantes, tornou-se possível a adição de polímeros com menor custo de produção e inibidores enzimáticos mais eficientes que possibilitaram a redução dos preços. Desta forma, essa tecnologia passou a ser utilizada em diversas culturas, incluindo-se a do milho.

Neste estudo buscou-se quantificar 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.

## 2 REFERENCIAL TEÓRICO

### 2.1 A cultura do milho

O milho (*Zea mays*) é uma planta anual da família poaceae, cujo centro de origem é a região do México, sendo disperso até o Canadá. O noroeste da América do Sul também é considerado um centro de origem secundário. O ciclo desta planta varia de 42 a 400 dias (FARNHAM; BENSON; PEARCE, 2003). Entretanto, as cultivares comerciais de milho apresentam ciclo entre 105 e 160 dias, dependendo da genética, região e época de semeadura.

É uma planta que possui metabolismo fisiológico classificado como C4, possuindo grande capacidade fotossintética. Esse tipo de metabolismo faz com que o processo fotossintético seja mais eficiente em ambientes quentes e secos (TAIZ; ZEIGUER, 2006). As plantas C4 praticamente não apresentam saturação luminosa fotossintética e isso permite o melhor aproveitamento da energia luminosa disponível em zonas tropicas, onde altas intensidades de luz predominam por praticamente todo o ano (PIMENTEL, 1998).

O milho possui os mais diversos usos, dentre eles destaca-se a utilização para fabricação de ração animal, sendo a principal fonte de carboidratos. Possui, ainda, teor de proteína de aproximadamente nove por cento. O amido de milho também possui vasta utilização. É um dos ingredientes mais versáteis da indústria alimentícia. Uma parte significativa deste amido tem sido utilizada na indústria para a produção de adoçantes, álcool combustível, na produção de papel, adesivos, químicos, fármacos entre outros (WHITE; JOHNSON, 2003). Além disso, para a agricultura de subsistência, o consumo *in natura* do milho verde também é de grande importância social.

Os registros de cultivo desta planta datam de mais de 7.000 anos A.C. e, desde então, sua utilização, não parou de crescer. Em 1980, a cultura do milho representava 25% dos cereais produzidos no mundo, enquanto em 2011 a participação desta cultura já era 34% (FAO, 2013a). No Brasil, a cultura representa mais de 70% dos cereais cultivados.

A produção de milho no mundo e no Brasil mais que dobrou nos últimos 30 anos. Passou de 397 para 883 milhões de toneladas no mundo e de 20,4 para 55,4 milhões de toneladas no Brasil (FAO, 2013a). O aumento da produção brasileira ocorreu, principalmente, pelo significativo aumento de produtividade que passou de 1,8 para 4,2 t ha<sup>-1</sup> (FAO, 2013a).

## 2.2 Nitrogênio na cultura do milho

O aumento da produtividade de qualquer espécie vegetal implicará em demanda de grande quantidade de nutrientes, com consequente exportação na colheita das culturas. O N é o nutriente mais requerido pela maioria das plantas, incluindo o milho. Ele é componente de proteínas, ácidos nucleicos, clorofila, coenzimas, fito-hormônios e metabólitos secundários (HAWKESFORD et al., 2012).

A cultura do milho é responsiva à adubação nitrogenada, podendo extrair 340 kg ha<sup>-1</sup> de N com exportação de aproximadamente 200 kg ha<sup>-1</sup> de N (CANTARELLA, 2007). França et al. (2011) cultivando milho em um solo com disponibilidade de N estimada em 192 kg ha<sup>-1</sup> obtiveram extração máxima de N de 296 kg ha<sup>-1</sup> com exportação de 112 kg ha<sup>-1</sup> de N em 8,7 t ha<sup>-1</sup> de grãos. Silva et al. (2011) relataram exportação de até 212 kg ha<sup>-1</sup> N em 13,2 t ha<sup>-1</sup> de grãos.

Em função da crescente produtividade da cultura, doses maiores de N são requeridas. Nos Estados Unidos, por exemplo, a dose média de N aplicado em 1947 era de 11 kg ha<sup>-1</sup>, chegando em 1997 a uma média de 176 kg ha<sup>-1</sup> em

algumas regiões, o que representa um aumento de 16 vezes no consumo de N por hectare (FARNHAM; BENSON; PEARCE, 2003).

Cui, Chen e Zhang (2010) indicaram aplicações de N em sistemas de cultivo intensivos de trigo-milho na ordem de  $600 \text{ kg ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$  de N na China. Em sistemas de produção de milho de alta produtividade no sul do Brasil, doses de até  $200 \text{ kg ha}^{-1}$  de N são recomendadas por Amado, Mielniczuk e Aita (2002) para aplicação em cobertura. O nitrogênio possui dinâmica complexa nos agroecossistemas. Este nutriente está sujeito a diversos processos de perda e por isso, possui baixa eficiência de utilização. A eficiência no uso do nitrogênio está ligada a fatores como espécies, genótipos cultivados, fatores climáticos (vento, temperatura e regime pluviométrico) além da forma e quantidade do N presente no solo e adicionado (CANTARELLA, 2007).

Parte da cultura do milho no Brasil é caracterizada como de subsistência, sem o uso de tecnologias modernas de insumos. Há também, grandes produtores com alto nível tecnológico que investem muito e obtêm produtividades acima da média nacional. Em função disso, as doses de nitrogênio aplicadas são muito variáveis. Além da grande divergência entre os níveis tecnológicos, também existe a diferença entre os investimentos para o cultivo da primeira e segunda safra de milho. A segunda safra gera produtividades quase tão altas quanto a primeira, requerendo assim a aplicação de altas doses de N.

No Brasil, estatísticas a respeito da dose média aplicada de N na cultura do milho são escassas e as existentes são pouco específicas. Segundo Heffer (2013) foram utilizados 714 mil toneladas de N na cultura de milho no Brasil na safra 2010 e 2010/11. Considerando a área de cultivo e produção brasileira (COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO - CONAB, 2013) de milho na segunda safra do ano agrícola 2009/10 e a primeira safra do ano agrícola 2010/11, encontramos um valor médio de apenas  $55,3 \text{ kg ha}^{-1}$  de N

aplicados na cultura do milho no Brasil, gerando uma eficiência agronômica média de 80 kg de grãos por kg de N. Essa baixa dose média aplicada de N é um indicador do grande potencial brasileiro em aumentar a produtividade dessa cultura através da melhoria do manejo da adubação nitrogenada.

A aplicação de nitrogênio em cobertura na cultura do milho no Brasil é feita, primordialmente, por meio da ureia. Para a ureia, o menor custo por unidade de N e sua alta concentração, que por sua vez reduz o custo com transporte, fazem com que este seja a principal fonte de N utilizada no país (CANTARELLA, 2007; FAO, 2013b).

Na década de 60, o consumo de ureia representava cerca de 5% do N usado como fertilizantes. Entretanto, esta fonte tem sido usada preferencialmente nos últimos anos. De 50% a 60% do N consumido, no mundo, é fornecido na forma de ureia (GLIBERT et al., 2006; FAO, 2013b). No Brasil, entre 2003 e 2008 em média 52% do N consumido foi na forma deste fertilizante (FAO, 2013b).

### **2.3 Eficiência no uso de nitrogênio**

A dinâmica do N no ambiente é complexa, envolvendo diversas transformações. Em meio a estas transformações, o N está sujeito a diversos processos de perdas. Pode ser perdido por lixiviação, principalmente na forma de nitrato, por volatilização da amônia e pelo processo de desnitrificação que gera perdas gasosas de N na forma de NO, N<sub>2</sub>O e N<sub>2</sub>.

As perdas de N fazem com que o aproveitamento e a recuperação deste nutriente sejam baixos. Normalmente mais de 50% do N aplicado não é absorvido pela cultura (LADHA et al., 2005). Cui, Chen e Zhang (2010) relatam que em média a recuperação de N na China é muito baixa, 16-18%, em sistemas de cultivo intensivos de trigo-milho.

As doses aplicadas de fertilizantes nitrogenados são crescentes em todo o mundo. Entretanto, com o aumento da dose de N há redução na eficiência do uso deste nutriente, bem como na sua taxa de recuperação. Ladha et al. (2005) analisando dados de 411 experimentos de milho, relatam eficiência agrônômica média de cerca de 22 kg de grãos por kg de N aplicado e com base em 693 observações, uma eficiência de recuperação média de aproximadamente 75% para a planta toda e 45% nos grãos. No Brasil, os índices de recuperação são de 70% para a cultura e 35% nos grãos (LARA CABEZAS et al., 2004).

Além dos diversos fatores relacionados ao solo, clima e manejo da adubação, outro fator que interfere na eficiência de uso do N é o potencial genético da cultura e cultivar utilizada. Na cultura do milho, por exemplo, Cancellier et al. (2011) estudando eficiência no uso de nitrogênio por populações de milho, encontraram índices de eficiência agrônômica variando de 2,4 a 20 e Carvalho et al. (2012) avaliando genótipos de milho quanto à eficiência no uso de N em épocas de plantio, encontraram índices variando de 1,7 a 19 kg de grãos por kg de N aplicado.

## **2.4 Perdas de nitrogênio**

### **2.4.1 Volatilização de amônia (N-NH<sub>3</sub>)**

Volatilização é o processo de perda de nitrogênio na forma gasosa. No Brasil, as perdas de N-fertilizante ocorrem predominantemente na forma de amônia (NH<sub>3</sub>), apesar de haver perdas gasosas também de N<sub>2</sub>, NO e N<sub>2</sub>O. As perdas de N por volatilização costumam ser elevadas e sua intensidade depende de diversos fatores. As perdas por volatilização são relatadas na literatura desde próximo a zero até quase 100% (MIKKELSEN, 2009). Entretanto, valores acima de 70% são raros. Tasca et al. (2011), em experimentos conduzidos em

laboratório, obtiveram perda máxima de 50% do N aplicado nas condições que mais favoreciam a volatilização (aplicação em superfície sob altas temperaturas). Sangoi et al. (2003) relatam perdas entre 0,3 e 64% do N aplicado, Zavaschi (2010) até 23% e Cantarella et al. (2008) em sete experimentos relatam perdas entre 1,1 e 25% do aplicado.

Diversos fatores do solo, manejo e clima interferem na volatilização e dentre eles pode ser citado: pH do solo, capacidade de troca de cátions (CTC), temperatura, umidade do solo, precipitações ocorridas antes e depois da aplicação do fertilizante, velocidade do vento, cobertura vegetal, atividade da urease no solo e ainda outros de menor importância (NÔMMIK, 1973; TISDALE; NELSON; BEATON, 1985; SANGOI et al., 2003; TASCA et al., 2011).

A amônia é um gás volátil que possui sua formação no solo determinada principalmente pelo pH do meio. O baixo pH predominante nos solos brasileiros desfavorece a formação de amônia. Entretanto, quando a ureia é aplicada seus grânulos são solubilizados, sofrem hidrólise e disponibilizam N para as plantas, na forma de amônio. Neste processo de hidrólise, o pH do solo se eleva ao redor do grânulo de ureia, favorecendo a formação da amônia.

A reação completa da ureia aplicada no solo se inicia com essa hidrólise, catalisada pela urease formando carbamato de amônio ( $\text{NH}_2\text{COONH}_4$ ) (Reação 1 e Figura 1). Em seguida, em meio aquoso, o carbamato de amônio se converte em carbonato de amônio [ $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ] (Reação 2). O carbonato de amônio não é estável em meio ácido, portanto, na presença prótons ( $\text{H}^+$ ) livres, o carbonato de amônio produz amônio ( $\text{NH}_4^+$ ), dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) e água ( $\text{H}_2\text{O}$ ) (Reação 3 e Figura 1). Essa reação gera aumento de pH, devido ao consumo de prótons (POWER; PRASAD, 1997; LADHA et al., 2005; MIKKELSEN, 2009; TRENKEL, 2010; TASCA et al., 2011).

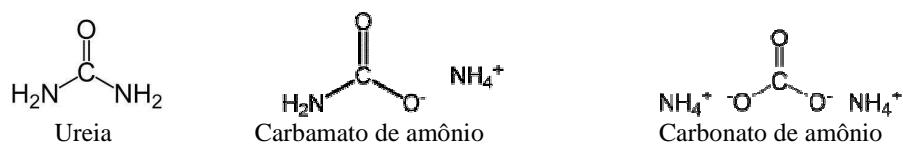
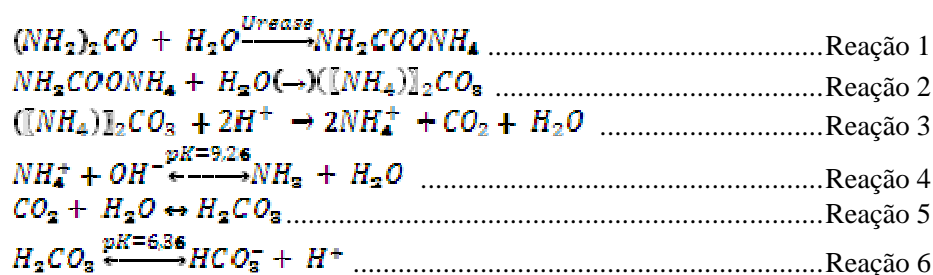


Figura 1 Compostos da reação de hidrólise da ureia



A formação da amônia ocorre pela reação de uma hidroxila (OH<sup>-</sup>) com uma molécula de amônio (Reação 4). O CO<sub>2</sub> formado como produto da Reação 3 estará dissolvido em solução, aumentando a pressão parcial desse gás. Essa elevação faz com que parte do CO<sub>2</sub> forme ácido carbônico (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) (Reação 5). Esse ácido carbônico é dissociado, liberando um próton (Reação 6).

De acordo com a dinâmica do processo, com o aumento do pH, mais hidroxilas serão formadas (Reação 4 desloca-se para a direita) favorecendo a formação de N-NH<sub>3</sub>. Esta reação possui pK de 9,3 a 25 °C (CANADIAN COUNCIL OF MINISTERS OF THE ENVIRONMENT, 2010). Em um pH de 9,3, metade do N proveniente da hidrólise está na forma de NH<sub>3</sub> e a outra metade na forma de NH<sub>4</sub> (Figura 2). O NH<sub>3</sub> formado pode ser perdido por volatilização. Dessa forma, a Reação 4 continua ocorrendo da direita para esquerda, até que o pH diminua e entre em equilíbrio.

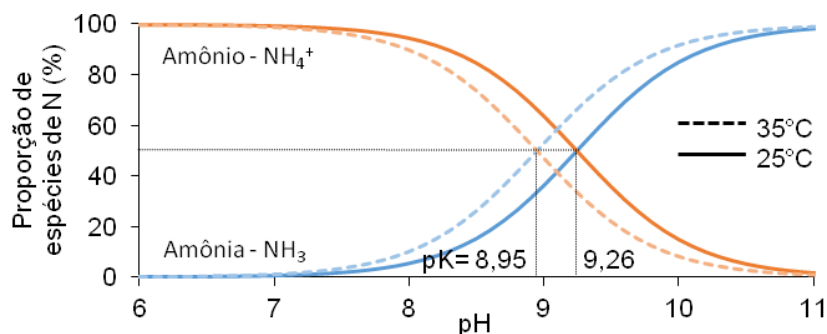


Figura 2 Equilíbrio entre espécies químicas de nitrogênio em função do pH em duas temperaturas

Outro fator que influencia o equilíbrio da Reação 4 é a temperatura. Com o aumento de 25 °C para 35 °C, o pK diminui em 0,3 unidades, passando a ser 8,95 (CANADIAN COUNCIL OF MINISTERS OF THE ENVIRONMENT, 2010). Com isso, se eleva a proporção de N-NH<sub>3</sub> formado em um mesmo pH (Figura 2).

O pH próximo ao grânulo de ureia é o principal fator que influencia o processo de perda por volatilização de amônia (TASCA et al., 2011). A melhor estratégia para reduzir essas perdas é a incorporação do fertilizante no solo (SANGOI et al., 2003; TASCA et al., 2011).

Sangoi et al. (2003) relataram diminuição das perdas por volatilização de N de 62% para 8% com a incorporação da ureia em solo arenoso e de 14 para 1% em solo argiloso, ambos com palhada em superfície. Lara Cabezas et al. (2004) observaram volatilização de menos de 2% do N aplicado com a incorporação do fertilizante nitrogenado.

A incorporação da ureia aumenta a área de contato do fertilizante com o solo possibilitando que o amônio seja retido nos pontos de carga (CTC). Há, ainda, maior volume de solução para que ocorra a difusão do amônio e também para que o pH ao redor do grânulo se equilibre com a acidez do solo. Quando a amônia é formada em camadas profundas do solo, durante seu percurso até a

superfície, podem existir áreas com maior acidez que possibilitarão nova estabilização como amônio. Em solos mais argilosos, as perdas por volatilização são menores porque estes solos possuem maior CTC para a retenção do amônio e, conseqüente, maior poder tampão de acidez (TISDALE; NELSON; BEATON, 1985; SANGOI et al., 2003).

Além da própria incorporação mecânica na aplicação da ureia, a incorporação pela chuva ou irrigação também é efetiva para a redução das perdas de N por volatilização. Em trabalho realizado por Ros, Aita e Giacomini (2005), em que os autores estudaram volatilização de amônia em sistemas com e sem palhada, observou-se que não houve efeito da palhada sobre a volatilização quando ocorreu chuva no dia posterior à aplicação da ureia. A alta mobilidade da ureia no solo possibilita sua fácil incorporação pela precipitação, que ocorre por esta ser uma molécula sem carga e, portanto, pouco adsorvida em pontos de carga da matéria orgânica ou mineral (DAWAR et al., 2011).

No caso do solo úmido no momento da aplicação e de não haver precipitações subseqüentes, as perdas por volatilização podem ser favorecidas. No experimento de Costa, Vitti e Cantarella (2003), precipitações ocorridas anteriormente à aplicação do N podem ter contribuído para maiores perdas de amônia, já que a palhada em superfície se apresentava úmida no momento da aplicação e não houve posterior incorporação.

A temperatura do solo e do ambiente também influenciam para a ocorrência de perdas por volatilização. Altas temperaturas, além de afetar a constante de equilíbrio entre a amônia e o amônio, aumentam a velocidade de hidrólise da ureia pela urease. A decomposição da ureia induzida pela urease em solos pode ocorrer até mesmo em temperaturas abaixo de zero. No entanto, a hidrólise da ureia é favorecida pelo aumento da temperatura (TISDALE; NELSON; BEATON, 1985). Considerando temperaturas mais próximas das condições de cultivos no Brasil, o aumento da temperatura de 15 para 35 °C

pode representar um aumento de 3 a 5 vezes na atividade da urease (MOYO; KISSEL; CABRERA, 1989).

A dose de ureia aplicada pode gerar variações na proporção do N perdido por volatilização. Quando a atividade da urease é elevada, grandes doses de ureia aplicadas sobre o solo, cujos grânulos estejam próximos, implicarão em maior consumo de  $H^+$  na hidrólise realizada pela urease. Isso eleva o pH proporcionando maior volatilização.

Entretanto, se o sítio de hidrólise da urease estiver saturado e ainda restarem moléculas de ureia, a hidrólise completa do fertilizante aplicado levaria mais tempo para ocorrer, permitindo possíveis precipitações que acarretariam na incorporação da ureia. Esse fenômeno permitiria, ainda, maior tempo para a difusão do fertilizante em maiores volumes de solo, diminuindo o potencial de perdas (TISDALE; NELSON; BEATON, 1985; CANTARELLA, 2007). Em trabalho realizado por Nõmmik (1973), o autor justificou as menores perdas por volatilização de ureia aplicada na forma de supergrânulos (grãos maiores de ureia) quando comparada à ureia perolada devido à saturação da urease próximo ao supergrânulo. Esse trabalho corrobora a ideia de que a saturação possibilita maior difusão da ureia no solo para camadas mais profundas. Este autor também verificou que supergrânulos de ureia levaram 5 dias para dissolução total no solo, enquanto os grânulos menores solubilizaram-se em 2 dias após aplicação.

Como alternativa para diminuir as perdas de N por volatilização, foi proposta a utilização de ureia em mistura com fontes menos susceptíveis a volatilização como o sulfato de amônio. Contudo, a mistura de ureia com outras fontes amoniacais de N pode não ser uma estratégia eficiente para a redução da volatilização. O aumento de pH pela ureia pode ser tão intenso que até mesmo o amônio de uma outra fonte volatilize juntamente com o N proveniente da ureia (COSTA; VITTI; CANTARELLA, 2003).

### 2.4.2 Óxido Nítrico

A principal preocupação quanto aos impactos do uso de fertilizantes nitrogenados na emissão de gases causadores do efeito estufa é a emissão de óxido nítrico ( $N_2O$ ). Dos três principais gases do efeito estufa, o  $N_2O$  é o menos abundante na atmosfera. No entanto, seu potencial de contribuição para o aquecimento global é 310 vezes maior que o do  $CO_2$  (IPCC, 2007; BRASIL, 2010; BROTTTO et al., 2010). No mundo, a estimativa é de que a agricultura contribua com aproximadamente 80% das emissões de óxido nítrico (IPCC, 2007). Para o total da economia mundial, as emissões de  $CO_2$  são as mais importantes. Porém, para a agropecuária o mais importante é a emissão de  $N_2O$ . No Brasil, estima-se que 91% das emissões de  $N_2O$ , 87% das emissões de  $CH_4$  e 78% das emissões de  $CO_2$  sejam oriundas da atividade agropecuária ou por mudanças no uso da terra (BRASIL, 2010). Entretanto, segundo Brasil (2010), apenas 6% das emissões brasileiras de  $N_2O$  são atribuídas diretamente ao uso de fertilizantes sintéticos.

A emissão de  $N_2O$  ocorre por meio da adição de fertilizantes nitrogenados sintéticos e da deposição de dejetos animais ricos em nitrogênio que liberam esse gás no solo e, posteriormente para a atmosfera. As emissões de  $N_2O$  dos solos ocorrem como consequência dos processos microbiológicos de desnitrificação e nitrificação, a partir do nitrogênio mineral (CONRAD, 1996; LIMA, 2000; BUTTERBACH-BAHL et al., 2004). Estima-se que, 65% de todas as emissões de  $N_2O$  do mundo surjam de processos de nitrificação e desnitrificação que ocorrem em solos agrícolas ou sob vegetação nativa (SMITH; CONEN, 2004).

Alguns trabalhos mostram que a emissão de  $N_2O$  em solos agrícolas geralmente é maior que em terras não cultivadas ou em ecossistemas naturais. O sistema de manejo do solo e da cultura a ser adubada (doses, fontes, épocas,

métodos de aplicação e eficiência de utilização do N e sistema de plantio) também tem grande influência nos fluxos de  $N_2O$  em áreas agrícolas (DALAL et al., 2003; CARVALHO et al., 2006; ARROBAS et al., 2010).

O uso de fertilizantes de liberação lenta ou controlada tem se mostrado uma alternativa para a redução das emissões de gases de efeito estufa por sistemas agrícolas. Feliciano et al. (2013) incluem os fertilizantes de liberação lenta como a sexta melhor prática para mitigações de emissões agrícolas. Abalos et al. (2012) encontraram uma redução de 86% da emissão de óxido nitroso com o uso de ureia tratada com o inibidor da urease NBPT (N-(n-butil) tiofosfórico triamida).

Além das emissões de  $N_2O$ , as aplicações de elevadas doses de N acarretam em grandes emissões indiretas de  $CO_2$ . O fertilizante nitrogenado provém de um processo industrial que possui alto custo energético em sua produção, além de emitir elevadas quantidades de  $CO_2$  em sua cadeia produtiva. A emissão total de gases do efeito causado na cadeia produtiva de um produto é chamado de *Carbon Footprint (C-footprint)*.

Se for considerada uma eficiência estequiométrica de 100% no processo Haber-Bosch para a produção industrial de amônia, isto indica a emissão de 0,375 mols de carbono (C) para cada mol de nitrogênio (N) produzido (SCHLESINGER, 1999). Ismail et al. (1994), citados por Schlesinger (1999), relatam que em sistema de plantio convencional e de plantio direto, 27 e 19%, respectivamente, do sequestro de C da cultura foram emitidos para a produção da ureia aplicada. Além disso, gastos adicionais de C ocorrem no processo de fabricação, embalagem, transporte e aplicação do fertilizante. Com isso, o fator de 1,43 mols de C- $CO_2$  por mol de N reflete mais precisamente *C-footprint* do N (IZAURRALDE 1996 citado por SCHLESINGER, 1999).

A quantidade de N aplicada na cultura do milho é um dos principais contribuintes para o *C-footprint* no sistema produtivo da cultura. Portanto,

práticas de manejo como a rotação com leguminosas que visem reduzir as doses aplicadas dos fertilizantes são eficientes para mitigar a emissão de gases causadores do efeito estufa (MA; MORRISON; MCLAUGHLIN, 2012).

### **2.4.3 Lixiviação**

Outra preocupação relacionada à adubação nitrogenada é a contaminação de recursos hídricos com nitrato. Em regiões de clima temperado, a lixiviação de nitrato vem gerando graves problemas de eutrofização de rios e lagos, além disso, reservatórios de água contaminados com nitrato podem gerar graves prejuízos à saúde humana.

Quando esta substância é ingerida, no corpo humano ocorre redução do nitrato a nitrito, que por sua vez oxida a hemoglobina convertendo-a em meta-hemoglobina. Como a meta-hemoglobina tem a função de transporte de O<sub>2</sub>, seu comprometimento pode levar à asfixia. O risco de intoxicação é maior em crianças de até três meses que não possuem enzimas de desintoxicação que reoxidam a meta-hemoglobina (LEIFERT et al., 1999; FAQUIN; ANDRADE, 2004).

As perdas por lixiviação são mais significativas em solos de textura mais grossa, onde o movimento de água por percolação é maior e mais rápido e também é favorecida em locais onde as chuvas são muito concentradas, e assim aumentando o carreamento de nutrientes. Um dos motivos para a ocorrência de lixiviação de nitrogênio está relacionado à mobilidade do nitrato. Dentre os ânions do solo, o nitrato é um dos que possuem a maior mobilidade já que não possui grande afinidade pela fração coloidal do solo.

No Brasil, devido às características do solo e manejo, as perdas por lixiviação de N proveniente de fertilizantes são baixas em comparação às ocorridas em solos sob clima temperado (PRIMAVESI et al., 2006;

FERNANDES; LIBARDI; CARVALHO, 2006). Segundo Cantarella (2007), nos experimentos de avaliação de nitrato do Brasil, as doses de N relativamente baixas, a textura argilosa da maioria dos locais e o parcelamento da adubação nitrogenada adequando o suprimento ao período de maior absorção pela planta, ajudam a explicar os baixos valores encontrados. Além disso, devido ao fato dos solos serem mais ácidos, a transformação do amônio em nitrato é mais lenta e menos intensa.

Contudo, deve-se ressaltar que é possível que haja perdas significativas de N por lixiviação, principalmente em solos arenosos. Nesses solos, devido à maior movimentação vertical de água no perfil, o carreamento de nitrato é mais acentuado.

## **2.5 Tecnologias dos fertilizantes**

De acordo com a Association of American Plant Food Control Officials (AAPFCO) (1997) fertilizantes de liberação lenta ou controlada são aqueles que de alguma forma atrasam ou estendem a sua disponibilidade para a planta a um período além de um fertilizante de referência. Considera-se como referência fertilizante cuja disponibilidade de nutrientes é imediata, a exemplo da ureia. O atraso na disponibilidade ou a disponibilidade estendida pode se dar por diversos mecanismos. Nesta definição, não há uma diferenciação entre liberação lenta ou controlada.

Segundo AAPFCO (1997), fertilizantes estabilizados são aqueles em que é adicionado algum tipo de estabilizante capaz de inibir a transformação de uma espécie de nitrogênio. Estabilizantes são substâncias que aumentam o tempo em que o nitrogênio permanece em uma determinada espécie, seja ela ureia ou amônio. Podem ser divididos em duas classes: (i) Inibidores da nitrificação: substância que inibe a oxidação biológica do nitrogênio de amônio

a nitrato e (ii) Inibidores da urease: substância que inibe a atividade da enzima urease, atrasa a hidrólise da ureia.

Segundo Shaviv (2005), o termo fertilizantes de liberação controlada é aceitável quando o controle do padrão e velocidade de liberação do nutriente for conhecido e controlado durante o processo de fabricação. Desta forma, fertilizantes de liberação lenta seriam os que liberam o nutriente mais devagar que um fertilizante de referência de liberação rápida. Contudo, nos fertilizantes de liberação lenta não há controle da taxa de liberação.

O mesmo autor propõe uma subdivisão conceitual dos fertilizantes de liberação lenta e controlada em três classes. (i) Compostos orgânicos de baixa solubilidade: enquadram-se os compostos biologicamente ou quimicamente decomponíveis como a ureia-formaldeído e o isobutilideno-diureia (IBDU), que são compostos baseados na condensação de ureia-aldeídos. (ii) Fertilizante em que uma barreira física controla a liberação: Os fertilizantes aparecem como núcleos ou grânulos revestidos por polímeros hidrofóbicos ou como matrizes em que o material ativo, solúvel, é recoberto por uma barreira que restringe a dissolução do fertilizante. O fertilizante revestido pode ser subdividido em revestimento com polímeros orgânicos ou com materiais inorgânicos como enxofre e os de base mineral, ou ainda com ambos revestimentos. (iii) Compostos inorgânicos de baixa solubilidade: se enquadram rochas fosfáticas parcialmente aciduladas e fosfatos de amônio metálico (ex:  $MgNH_4PO_4$ ).

## **2.6 Fertilizantes estabilizados e de liberação controlada**

Os principais objetivos dos fertilizantes estabilizados e de liberação controlada são diminuir as perdas de nutrientes no sistema solo-planta-atmosfera e melhor disponibilizá-los, de forma ajustada, às necessidades das plantas (SHAVIV, 2005; TRENKEL, 2010). Um padrão de liberação de

nutrientes que apresente modelo sigmoideal seria o adequado para atender à demanda das plantas, de forma a aumentar a eficiência de uso (TRENKEL, 2010). Esse ajuste poderia reduzir o potencial de lixiviação do N aplicado (MORGAN; CUSHMAN; SATO, 2009).

Os fertilizantes estabilizados e de liberação controlada são alternativas para reduzir os impactos ambientais associados à adubação nitrogenada convencional. Além disso, pode haver redução no número de aplicações de fertilizantes pela menor necessidade de parcelamento das aplicações (SHAVIV, 2005; TRENKEL, 2010).

Estes fertilizantes estabilizados e de liberação controlada incluem-se dentro das estratégias eficientes para o controle de emissão de gases causadores do efeito estufa pela agricultura. Novas tecnologias de inibidores de urease e revestimento de ureia podem evitar perdas de N por via gasosa, incluído o N<sub>2</sub>O (FRENEY, 1997). Abalos et al. (2012) concluíram que a utilização de inibidor da urease possibilitou redução nas emissões de N<sub>2</sub>O em 86% na cultura de cevada.

A urease (também conhecida como ureia amidohidrolase) é um grupo de enzimas de ocorrência ampla na natureza, presente em plantas, animais, bactérias, fungos e algas. Existem diversas estruturas de urease que possuem a mesma função; catalisar a reação de hidrólise da ureia (KRAJEWSKA, 2009). Esta enzima é mais abundante em leguminosas, pode constituir até 0,14% da massa seca de sementes de *Canavalia ensiformis* (Feijão de porco), ou 0,012% de soja. A urease do solo é remanescente de plantas mortas e células microbianas. No solo, esta enzima é extracelular e sua estabilidade deve-se a sua sorção em argila e substâncias húmicas (KRAJEWSKA, 2009).

Se a hidrólise da ureia for muito rápida pode gerar grandes perdas de N por volatilização. Além disso, a toxidez da amônia e a alcalinidade junto ao

nitrito acumulado podem causar danos às plantas, na germinação de sementes e no crescimento inicial de plântulas no solo (KRAJEWSKA, 2009).

Um grande número de inibidores da urease é conhecido e estes são divididos em três grupos. O primeiro grupo inclui substâncias que inibem a urease reagindo com um grupo sulfidril, bloqueando o sítio ativo da enzima. Neste grupo se enquadram íons metálicos como  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Hg}^+$  e  $\text{Cu}^{2+}$  e sua inibição é inversamente proporcional ao produto da solubilidade do complexo metal-sulfeto. O segundo grupo inclui compostos análogos à ureia, como a tioureia, metilureias e ureias substituídas. Esses compostos são similares à ureia e a inibem de forma competitiva, motivo este também de sua ineficiência quando associados a elevadas doses de ureia. O terceiro grupo é composto por moléculas que reagem com o átomo de níquel. Ácidos hidroxâmicos são inibidores não competitivos. O ácido caprilohidroxâmico é o membro mais potente desse grupo. Além das diversas substâncias que inibem a atividade da urease, a própria amônia livre também inibe a ação enzimática da urease (TISDALE; NELSON; BEATON, 1985; KRAJEWSKA, 2009).

O ácido bórico já possui o efeito bem conhecido de inibição da enzima urease. A inibição é máxima em pH entre 6,2 e 9,3, sugerindo que somente o ânion trigonal neutro  $\text{H}_3\text{BO}_3$  e não o  $\text{H}_4\text{BO}_4^-$  que inibe a enzima. A molécula do ácido bórico por possuir estrutura similar a da ureia e é considerado um substrato análogo. O ácido bórico substitui quase exatamente as moléculas de água ligadas ao níquel do centro de reação (BENINI et al., 2004).

Um dos mais promissores inibidores da atividade da urease é o NBPT (N-(n-butil) tiofosfórico triamida), este produto é utilizado para inibir a urease por um período de até duas semanas, dependendo da dose aplicada. O NBPT, quando aplicado no solo, se decompõe rapidamente em seu análogo de oxigênio N-(n-butil) fosfórico triamida (NBPTO) que por sua vez inibe de forma muito mais eficiente a enzima urease (MCCARTY; BREMNER; CHAI, 1989). O

NBPTO inibe a urease devido à substituição quase perfeita das moléculas de água próximas ao sítio ativo da enzima ligando-se aos átomos de níquel (KRAJEWSKA, 2009).

Um dos principais ganhos obtidos com o NBPT é o aumento de tempo para incorporação da ureia, pela ação da chuva, em profundidades onde esta é menos susceptível a perdas por volatilização (MIKKELSEN, 2009; DAWAR et al., 2011). Quando as condições são adequadas para a rápida hidrólise da ureia (alta umidade e temperatura) a duração da atividade do NBPT é menor (DAWAR et al., 2011). Um inconveniente do NBPT é seu pequeno período de estabilidade. Após o produto ser formulado, o período em que o inibidor atua plenamente é curto. Watson et al. (2008) determinaram que o tempo gasto para que 50% das moléculas de NBPT fossem recuperadas (meia-vida), em ureia tratada, foi de 146 dias.

Em condições tropicais, o uso de inibidores de urease retarda o pico de volatilização de amônia por um período variável. Há relatos de retardamento de até dois dias, o que pode não ser suficientes para proporcionar redução na perda de N (TASCA et al., 2011).

Fertilizantes recobertos por enxofre e polímeros representam significativa fração do mercado dos fertilizantes de liberação controlada. Estes fertilizantes normalmente apresentam um padrão parabólico de liberação do nitrogênio. Esta liberação depende, principalmente, da qualidade e espessura do revestimento do grânulo (TRENKEL, 2010).

A liberação gradual dos N dos fertilizantes de liberação pode ocorrer por diversos mecanismos. Nos revestidos por enxofre, a camada do elemento impede fisicamente o contato da água com a ureia no interior, impedindo sua liberação para o solo. Se houver imperfeições no revestimento dos grânulos de ureia, que permitam a entrada de água, a liberação de N será imediata. De forma geral, a liberação do nutriente ocorre quando algum fator de intemperismo como

variações de temperatura, forças mecânicas, agentes químicos, etc agem sobre o revestimento rompendo-o. Com isso, ocorre a entrada de água e dissolução do fertilizante no núcleo do grânulo, liberando-o para o solo.

Devido às frequentes imperfeições no revestimento de enxofre uma camada adicional de polímeros tem melhorado o padrão de liberação do nitrogênio. Com isso, a associação do baixo custo do revestimento com enxofre e a melhor eficiência com o revestimento adicional gera fertilizantes mais competitivos e eficientes.

Existem diversos tipos de polímeros para revestimento de fertilizantes no mercado possuindo também diferentes mecanismos de liberação. A exemplo do Osmocote<sup>®</sup>, a liberação se dá através da penetração da água pelos poros microscópicos, aumentando a pressão osmótica dentro do núcleo revestido, esticando o revestimento. A expansão do revestimento aumenta os microporos possibilitando a liberação dos nutrientes através deles (SHAVIV, 2005).

### 3 MATERIAL E MÉTODOS

#### 3.1 Área experimental

O experimento foi realizado na área experimental da Universidade Federal de Lavras (coordenadas 21°13'30"S e 44°58'51"O) em um solo de fertilidade construída sob sistema de plantio direto há 15 anos. A cultura foi conduzida de 05/12/2012 a 20/05/2013 sem irrigação. A altitude da área é de 915 m e o clima regional possui características mesotérmicas, verões brandos e estiagem no inverno, sendo Cwb segundo a classificação de Köopen. A área possui precipitação e temperatura anual média de 1.493 mm e 19,3 °C, respectivamente.

O solo foi classificado como Latossolo Vermelho distrófico (EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA, 2013). Antes da implantação do experimento foram coletadas amostras para caracterização química e física do solo nas camadas de 0-20 e 20-40 cm:

i) Camada de 0-20 cm:  $\text{pH}_{(\text{água})} = 5,7$ ;  $\text{K}^+ = 64 \text{ mg dm}^{-3}$ ;  $\text{P}_{(\text{Mehlich-1})} = 33 \text{ mg dm}^{-3}$ ;  $\text{Ca}^{2+} = 3,3 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$ ;  $\text{Mg}^{2+} = 1,2 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$ ;  $\text{Al}^{3+} = 0,1 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$ ;  $\text{H+Al} = 3,62 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$ ;  $\text{SB} = 4,66 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$ ;  $t = 4,8 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$ ;  $\text{T} = 8,3 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$ ;  $\text{V} = 56 \%$ ;  $m = 2 \%$ ;  $\text{M.O.} = 3,0 \text{ dag kg}^{-1}$ ;  $\text{P}_{\text{rem}} = 5,3 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $\text{Zn} = 11,2 \text{ mg dm}^{-3}$ ;  $\text{Fe} = 28,9 \text{ mg dm}^{-3}$ ;  $\text{Mn} = 33,5 \text{ mg dm}^{-3}$ ;  $\text{Cu} = 4,5 \text{ mg dm}^{-3}$ ;  $\text{B} = 0,10 \text{ mg dm}^{-3}$ ;  $\text{S-SO}_4^{2-} = 14,7 \text{ mg dm}^{-3}$ ;  $\text{Argila} = 64 \text{ dag kg}^{-1}$ .

ii) Camada de 20-40 cm:  $\text{pH}_{\text{Água}} = 5,2$ ;  $\text{K}^+ = 56 \text{ mg dm}^{-3}$ ;  $\text{P}_{(\text{Mehlich-1})} = 6,5 \text{ mg dm}^{-3}$ ;  $\text{Ca}^{2+} = 2,1 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$ ;  $\text{Mg}^{2+} = 0,7 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$ ;  $\text{Al}^{3+} = 0,1 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$ ;  $\text{H+Al} = 4,04 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$ ;  $\text{SB} = 2,94 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$ ;  $t = 3,04 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$ ;  $\text{T} = 6,98 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$ ;  $\text{V} = 42 \%$ ;  $m = 3 \%$ ;  $\text{M.O.} = 2,4 \text{ dag kg}^{-1}$ ;  $\text{P}_{\text{rem}} = 2,5 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $\text{Zn} = 4,2 \text{ mg dm}^{-3}$ ;  $\text{Fe} = 34,7 \text{ mg dm}^{-3}$ ;  $\text{Mn} = 20,9 \text{ mg dm}^{-3}$ ;  $\text{Cu} = 5,2 \text{ mg dm}^{-3}$ ;  $\text{B} =$

$0,13 \text{ mg dm}^{-3}$ ;  $\text{S-SO}_4^{2-} = 65,4 \text{ mg dm}^{-3}$ ; Argila =  $67 \text{ dag kg}^{-1}$ .

### 3.2 Delineamento experimental

Foi utilizado delineamento experimental em blocos casualizados em esquema fatorial  $4 \times 3 + 1$ , com três repetições. Os tratamentos foram os seguintes: 4 fertilizantes à base de ureia: ureia; ureia revestida com enxofre e polímero orgânico; ureia + boro + cobre e ureia + NBPT distribuídos em cobertura nas doses de 100; 150 e  $200 \text{ kg ha}^{-1}$  de N, mais um tratamento controle sem a aplicação de N.

Na dose de  $200 \text{ kg ha}^{-1}$  não foi avaliado a volatilização de amônia. Sendo assim, para esta variável o delineamento experimental foi  $4 \times 2 + 1$ , com três repetições.

As parcelas experimentais foram constituídas por 6 linhas de 7 metros de comprimento, espaçadas em 0,6 m. Como área útil considerou-se 5 metros das 4 linhas centrais (a bordadura foi dada pelas outras duas linhas externas e um metro de cada extremidade das linhas centrais).

### 3.3 Caracterização dos fertilizantes nitrogenados

**Ureia:** Ureia fertilizante convencional, perolada com 45% de N.

**Ureia + Cu + B:** Ureia fertilizante, perolada com 44,6% de N e possui 0,15% de cobre na forma de sulfato de cobre e 0,4% de boro na forma de ácido bórico. Tanto o sulfato de cobre quanto o ácido bórico possuem granulometria inferior a 0,015 mm distribuídos uniformemente sobre os grânulos em tambor rotativo.

**Ureia + NBPT:** Ureia fertilizante, granulada com 45% de N. Tratada com o inibidor da urease N-(n-butil) tiofosfórico triamida (NBPT), aplicado superficialmente ao grânulo de ureia.

**Ureia revestida:** Ureia revestida com camada de enxofre na forma elementar mais uma camada de polímero orgânico. Possui 30% do N total na forma de ureia comum, sem revestimento, para liberação imediata do N. O teor de N do fertilizante é de 40% e contém 7,9% de enxofre na forma elementar ( $S^0$ ). Apresenta liberação controlada do nitrogênio devido ao impedimento físico de dissolução da ureia pela água e sua liberação acontece em até 3 meses segundo o fabricante.

Após a escolha dos fertilizantes nitrogenados para avaliação agrônômica na cultura do milho os mesmos foram caracterizados por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva por raios X (EDS). A análise foi realizada no Laboratório de Microscopia Eletrônica e Análise Ultraestrutural (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 e qualificadas, quantificadas e mapeadas quanto à composição química por Espectroscopia de Energia Dispersiva por Raios X no aparelho Quantax XFlash 5010 Bruker. As imagens obtidas estão na Figura 3.

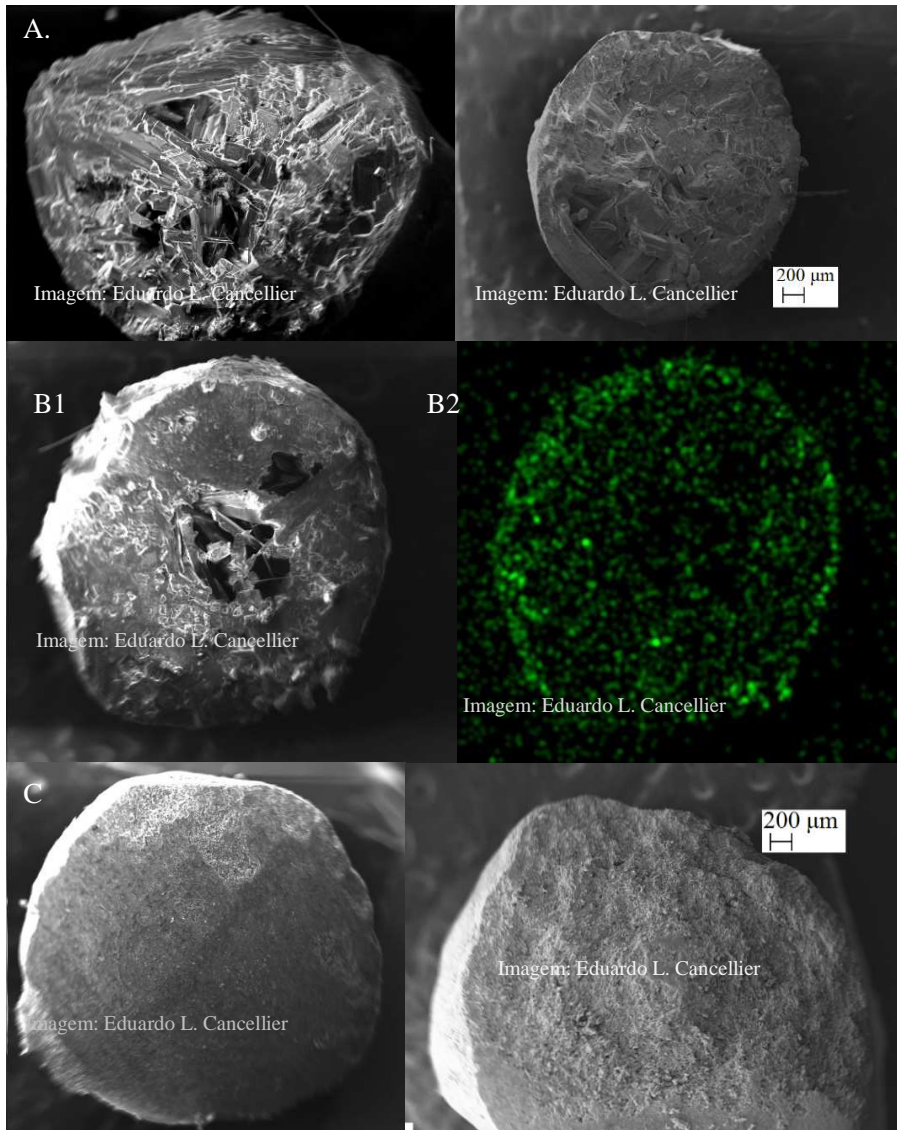


Figura 3, Continua

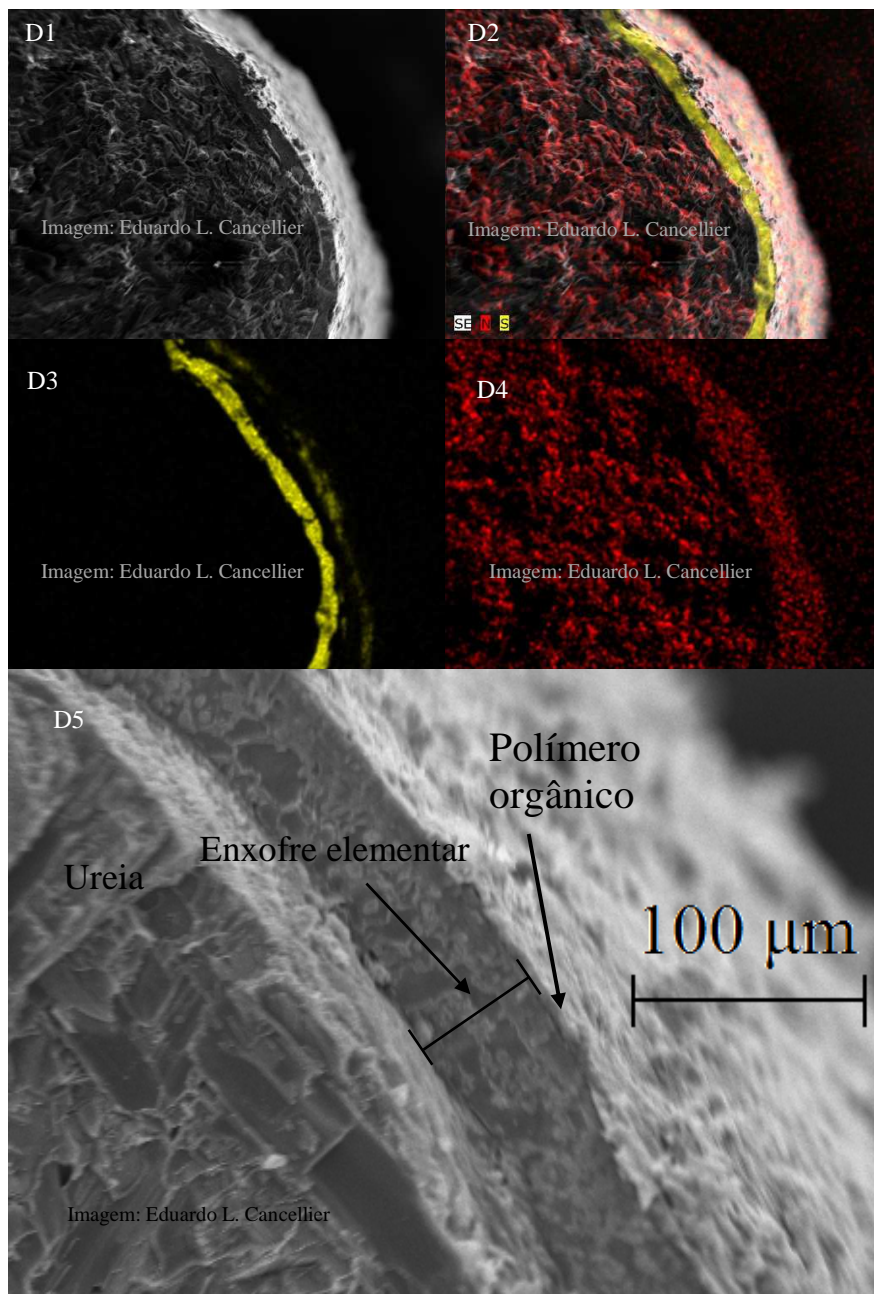


Figura 3, Continua

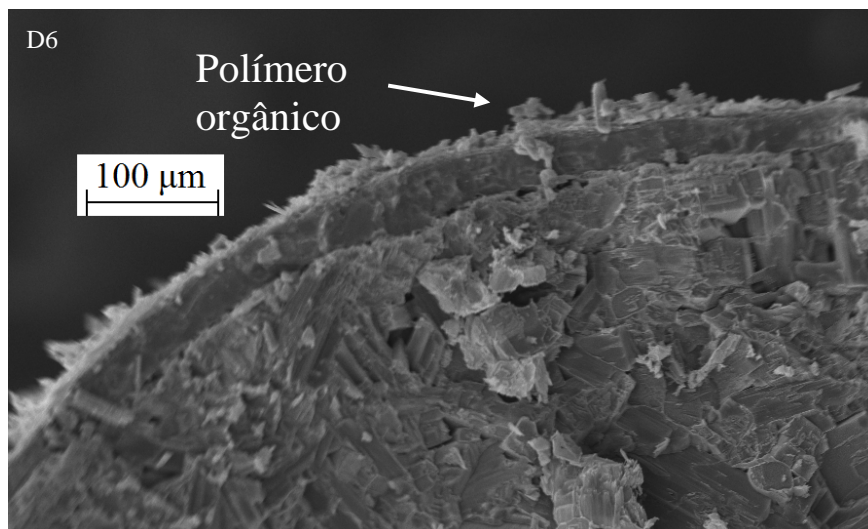


Figura 3 Eletromicrografia de varredura dos fertilizantes utilizados como fontes de nitrogênio para o milho. Ureia (A) Ureia + Cu + B (B1), mapeamento por EDS de Cu (B2), Ureia + NBPT (C), Ureia revestida por enxofre e polímeros (D1), mapeamento por EDS de N e S (D2), mapeamento por EDS de S (D3), N (D4) e imagem da camada do polímero (D5 e D6)

### 3.4 Semeadura e tratamentos culturais

Para a semeadura do milho foi utilizado o híbrido simples Geneze 9626 VT PRO YieldGard®. As sementes foram tratadas com inseticida Furazin® na dose de 22,5 mL kg<sup>-1</sup>.

A adubação de semeadura foi composta por: 360 kg ha<sup>-1</sup> do fertilizante misto 08-28-16 + 0,05% de B, 0,06% de Mn e 0,27% de Zn incorporado no sulco de semeadura. A semeadura e adubação foram realizadas mecanicamente em 05/12/2012. A emergência das plântulas ocorreu após cinco dias a partir da semeadura. O espaçamento utilizado foi de 0,6 m entre linhas obtendo-se um estande final de 80.330 plantas por hectare. Aos 13 dias após a semeadura (18/12/12), foi realizada adubação de cobertura com 80 kg de K<sub>2</sub>O ha<sup>-1</sup> na forma de cloreto de potássio (KCl). Nessa mesma data, foi realizado o controle de

plantas daninhas com aplicação de 0,2 L ha<sup>-1</sup> de Soberan<sup>®</sup>, 2,5 L ha<sup>-1</sup> de Atrazina<sup>®</sup> com 0,5% de adjuvante com volume de calda de 200 L ha<sup>-1</sup>. A aplicação foi repetida no dia 08/01/13 com a mesma dosagem dos herbicidas.

A adubação de cobertura com os fertilizantes nitrogenados (tratamentos) foi realizada distribuindo-se manualmente os fertilizantes em faixas a 10 cm das plantas, sem parcelamento, aos 31 dias após a semeadura do milho (05/01/2013) quando as plantas encontravam-se com 5 folhas completamente expandidas (estádio V5).

### **3.5 Avaliações**

#### **3.5.1 Perdas de nitrogênio por volatilização de amônia**

Para quantificação da volatilização de amônia utilizou-se o método do coletor estático semiaberto (NÔMMIK, 1973). Foram utilizados tubos de PVC com 20 cm de diâmetro e 50 cm de altura. Os tubos de PVC foram inseridos no solo até a profundidade de 5 cm. Foram utilizados dois discos de espuma laminada com densidade de 0,02 g cm<sup>-3</sup> e 2,5 cm de espessura cortados no mesmo diâmetro do tubo. As espumas foram embebidas com 85 mL de solução de ácido fosfórico (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) e glicerina nos volumes de 40 e 58,8 mL L<sup>-1</sup> (0,87 mol L<sup>-1</sup> de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) respectivamente e fixadas nas alturas de 25 e 45 cm do solo. A última esponja possui a função de evitar a contaminação da esponja inferior. As espumas inferiores (altura 25 cm), utilizadas para determinação da amônia volatilizada, foram trocadas no 1º, 2º, 3º, 4º, 5º, 7º, 10º, 13º, 17º, 23º e 33º dias após a adubação nitrogenada de cobertura.

A solução das espumas 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.

Após a obtenção dos resultados, notou-se que as perdas de nitrogênio ( $\text{N-NH}_3$ ) da testemunha foram consideradas baixas (sempre menores que  $0,07 \text{ kg ha}^{-1} \text{ dia}^{-1}$  de  $\text{N-NH}_3$ ) ou então negativas. Dessa forma, os valores diários de volatilização foram corrigidos para igualar o tratamento controle a zero de perdas de  $\text{N-NH}_3$ .

### **3.5.2 Índice SPAD, produção de palha, grãos e teor e acúmulo de nitrogênio na palhada e nos grãos**

Na ocasião do florescimento feminino foi mensurado o índice SPAD (Soil and Plant Analysis Development) por meio de leitura com o clorofilômetro SPAD-502 realizada no terço médio da folha oposta e abaixo da espiga a uma distância fixa do bordo da folha em 10 plantas por parcela.

Para determinação da produção de palha, no momento da colheita foram coletadas 20 plantas por parcela, cortadas rente ao solo. Após a retirada da espiga com a palha, as plantas foram pesadas e então moídas em triturador forrageiro. Após a trituração foi retirada uma amostra que foi seca imediatamente em estufa até atingir peso constante para determinação da umidade. Após a secagem, as amostras foram novamente trituradas em moinho do tipo Willey para melhor homogeneização e determinação do teor de N da palhada de acordo com a metodologia proposta por Tedesco et al. (1995). Na avaliação da produtividade as espigas da área útil da parcela foram colhidas, debulhadas e os grãos pesados, com posterior correção para 14% de umidade e conversão do peso para  $\text{kg ha}^{-1}$ .

Para a determinação do teor de N nos grãos, foram tomadas amostras dos grãos colhidos de cada parcela, que foram secos em estufa até atingir peso

constante, moídos e determinado o teor de N de acordo com a metodologia proposta por Tedesco et al. (1995). Os valores de acúmulo de N foram obtidos por meio do produto entre o teor de N e a produção de massa seca de palhada e de grãos.

### 3.5.3 Índices de eficiência

Com os dados de massa seca e acúmulo de N, foram calculados os seguintes índices de eficiência da adubação como proposto por Ladha et al. (2005);

- **Índice de colheita de grãos (ICG)** =  $[\text{Produtividade de grãos base seca (kg ha}^{-1}\text{)}] / \{[\text{Produtividade de grãos base seca (kg ha}^{-1}\text{)}] + [\text{Palhada (kg ha}^{-1}\text{)}]\}$ ; em  $\text{kg kg}^{-1}$ ;
- **Índice de colheita de nitrogênio (ICN)** =  $[\text{Acúmulo de nitrogênio nos grãos (kg ha}^{-1}\text{)}] / \{[\text{Acúmulo de nitrogênio nos grãos (kg ha}^{-1}\text{)}] + [\text{Acúmulo de nitrogênio na massa seca (kg ha}^{-1}\text{)}]\}$  em  $\text{kg kg}^{-1}$ ;
- **Recuperação de nitrogênio (RN)** =  $\{[\text{Acúmulo total de nitrogênio com adubação (kg ha}^{-1}\text{)}] - [\text{Acúmulo total de nitrogênio sem adubação (kg ha}^{-1}\text{)}]\} / \text{dose de N (kg ha}^{-1}\text{ de N)} * 100$ ;
- **Eficiência agronômica (EA)** =  $[\text{Produção de grãos com adubação (kg)} - \text{Produção de grãos sem adubação (kg)}] / \text{Dose de N (kg)}$ ; em  $\text{kg de grãos} / \text{kg N aplicado}$ .

## 3.6 Análises estatísticas

Os dados obtidos foram submetidos à análise de variância, teste F e Tukey para comparação dos efeitos de fontes. Modelos de regressão foram utilizados para descrever o efeito das doses de nitrogênio. O teste de contrastes foi utilizado para comparação do tratamento controle contra o fatorial na análise de variância de todas as variáveis.

### **3.7 Condições climáticas**

Apesar da ocorrência de dois veranicos no período experimental, um antes da adubação de cobertura (22/12/12 a 09/01/13) e outros após o florescimento (08/02/13 a 02/03/13), o regime pluviométrico permitiu um bom desenvolvimento da cultura, com chuvas abundantes principalmente após a aplicação dos tratamentos (Figura 4).

A precipitação total acumulada durante o desenvolvimento da cultura foi de aproximadamente 920 mm. No terceiro dia após a adubação nitrogenada de cobertura houve uma pequena precipitação (3,2 mm) seguida de altas precipitações nos dias seguintes que elevaram a umidade do solo (Figura 5). A precipitação desempenha papel fundamental na dissolução e incorporação do fertilizante ao solo que será discutida posteriormente.

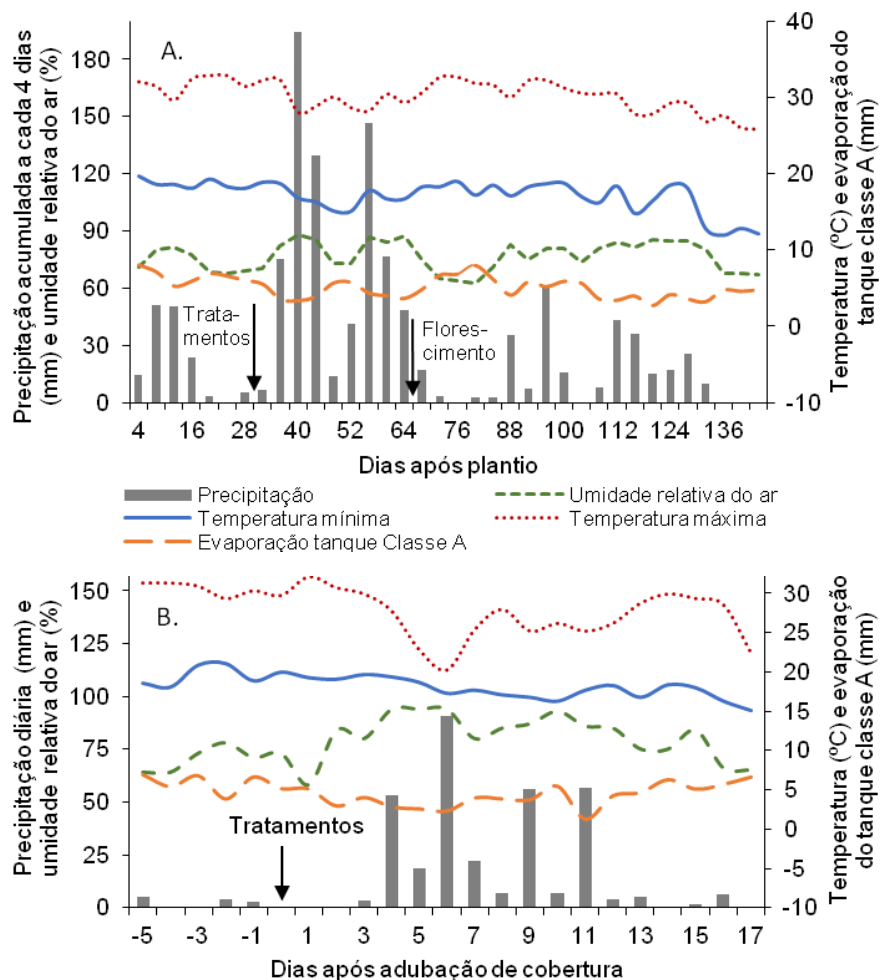


Figura 4 Condições climáticas durante o desenvolvimento do experimento (A). Seta indica o dia de aplicação dos tratamentos e o dia de florescimento da cultura do milho. Figura B detalha as condições climáticas antes e nos primeiros dias após aplicação dos tratamentos. Fonte: estação climatológica situada na UFLA

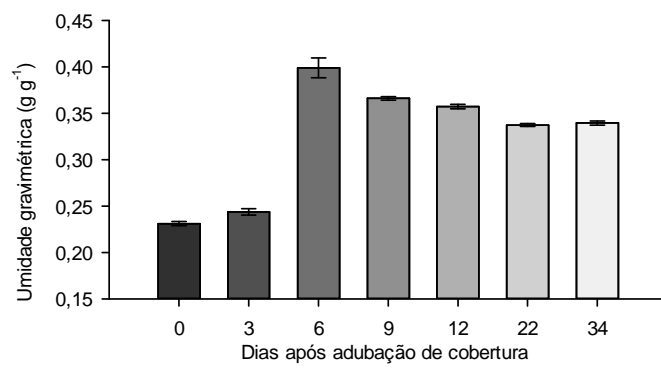


Figura 5 Umidade gravimétrica do solo. Linha vertical indica o erro padrão

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Perdas de nitrogênio por volatilização de amônia

Os valores de volatilização diária de amônia variaram com a aplicação dos diferentes fertilizantes nitrogenados em cobertura na cultura do milho (Figura 6). A ureia apresentou pico máximo de volatilização (12% do N aplicado) já no 2º dia após sua distribuição em cobertura. Os demais fertilizantes nitrogenados induziram atraso nos seus picos de volatilização que ocorreram entre o 3º e 4º dia e seus valores foram menores quando comparados aos da ureia.

A ureia + Cu + B (6,8% do N aplicado) e a revestida com polímeros (5,6% do N aplicado) apresentaram máxima volatilização no 3º dia após a adubação de cobertura, enquanto que a ureia + NBPT (7% do N aplicado) foi o fertilizante que proporcionou maior atraso no pico de volatilização de amônia que ocorreu no 4º dia (Figura 6).

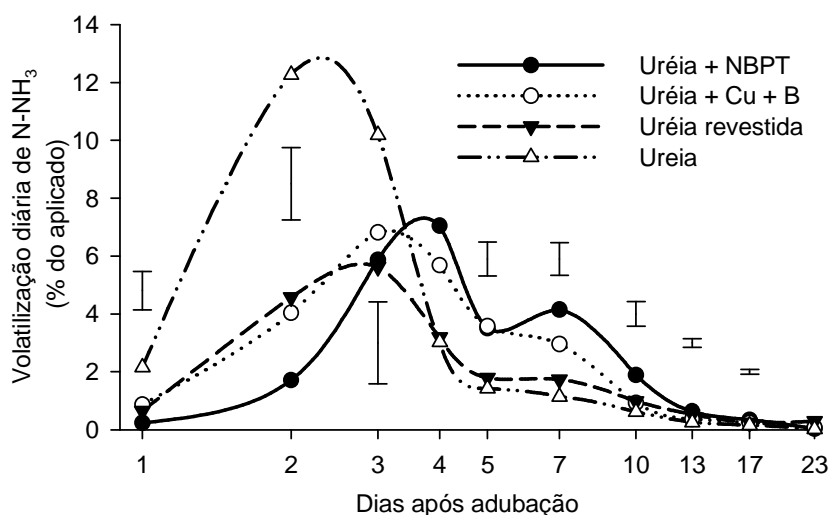


Figura 6 Perdas diárias de nitrogênio por volatilização de amônia (N-NH<sub>3</sub>) por ureia estabilizada e de liberação controlada. Eixo x em escala logarítmica com marcas da escala mostrando valor real. Linhas verticais indicam a DMS de Tukey a 5% de probabilidade.

Alguns trabalhos de pesquisa realizados a campo, em diferentes condições edafoclimáticas e em ambiente controlado, mostram a ocorrência de atraso e redução no pico de volatilização da ureia estabilizada com o NBPT ou com Cu e B aplicada em diferentes culturas agrícolas (CANTARELLA et al., 2008; ZAMAN et al., 2009; FONTOURA; BAYER, 2010; DAWAR et al., 2011; GROHS et al., 2011; STAFANATO et al., 2013; FARIA et al., 2013; NASCIMENTO et al., 2013).

Soares, Cantarella e Menegale (2012) avaliaram as perdas de N-NH<sub>3</sub> em ambiente controlado e relatam atraso e redução nos picos de volatilização de nitrogênio da ureia + NBPT variando entre 7 e 9 dias.

A estabilização da ureia com o NBPT ou com Cu e B mantém o N do fertilizante na forma amídica (N-NH<sub>2</sub>) por mais tempo no solo devido à redução da atividade da urease. Conseqüentemente, se diminui a proporção de N nas formas amoniacais (N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) e nítrica (N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) que estão mais sujeitas a perdas por volatilização de amônia, desnitrificação e lixiviação no sistema solo-planta-atmosfera (RAWLUK; GRANT; RACZ, 2001; SANZ-COBENA et al., 2008; WATSON et al., 2008; PEREIRA et al., 2009; SCIVITTARO et al., 2010; GROHS et al., 2011; JANTALIA et al., 2012; STAFANATO et al., 2013).

Dessa forma, no contexto das práticas de manejo da adubação nitrogenada com ureia para redução das perdas de N-NH<sub>3</sub> na cultura do milho, a diminuição e o atraso no pico de volatilização da amônia promovido por inibidores da urease como NBPT, Cu e B são importantes. Este atraso mantém o N-fertilizante na forma amídica por mais tempo, até que esse nutriente possa ser incorporado pela água das chuvas, em solos cultivados sem irrigação, ou

possibilitando a difusão da ureia para um volume maior de solo, reduzindo assim, as perdas de N-NH<sub>3</sub>.

Conforme relatado anteriormente, os efeitos da adição do NBPT na redução das perdas por volatilização de amônia são bastante estudados no mundo há muito tempo. Recentemente, novas pesquisas têm avaliado o efeito do Cu e B como inibidores da urease (GROHS et al., 2011; STAFANATO et al., 2013; FARIA et al., 2013; NASCIMENTO et al., 2013) e seus efeitos nas perdas diárias de N-NH<sub>3</sub> em áreas adubadas com ureia com Cu (sulfato de cobre) + B (ácido bórico).

Uma patente americana da década de 70 descrita por Hendries (1976), citado por Heringer (2008), apresenta a fundamentação teórica referente a adição de Cu e B à ureia com a finalidade de reduzir a atividade da urease no solo e, conseqüentemente, as perdas de N-NH<sub>3</sub>.

De acordo com a patente brasileira PI 0700921-6 A (HERINGER, 2008) depositada no Instituto Nacional de Propriedade Intelectual (INPI) relacionada a um processo de produção da ureia recoberta com Cu e B, o ácido bórico e o sulfato de cobre devem ser adicionados à ureia na proporção variando entre 1,5-2,4% e 0,6-1,5%, respectivamente. Esses compostos podem ser incorporados de duas maneiras: por meio de dissolução na ureia fundida antes da granulação ou perolação ou depois dos processos por meio da mistura na forma de pó ( $\leq 0,015$  mm) com a ureia sólida (recobrimento do grânulo). O princípio da redução da atividade da urease é explicado pelo efeito da inibição não-competitiva e competitiva do B e Cu, respectivamente. Por fundamentação realizada através de cálculos estequiométricos, pode-se dizer que para cada 61 partes de ácido bórico na ureia, ocorre a captura de cerca de 42 partes de N ( $\text{H}_3\text{BO}_3 + 3\text{NH}_4\text{OH} \rightarrow (\text{NH}_4)_3\text{BO}_3 + 3 \text{H}_2\text{O}$ ), o que não seria capaz de explicar a redução de volatilização devido ao efeito da adição de 24 g kg<sup>-1</sup> de ácido bórico à ureia, pois ocorreria a captura de apenas 3,4 kg de N-NH<sub>3</sub> por 100 kg de N-

(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CO aplicado, restando somente a justificativa de inibição do tipo não-competitiva da atividade da urease pelo B.

Além disso, o ácido bórico é fraco, possui pK<sub>a</sub> de 9,2 (SOARES; ALLEONI; CASAGRANDE, 2005), e quando adicionado em pequenas concentrações aos fertilizantes, promove tamponamento na concentração de H<sup>+</sup> em torno do grânulo menor que a necessária para a neutralização do NH<sub>3</sub> produzido no solo. Dessa forma, a hipótese de redução de perdas por volatilização de fertilizantes com Cu e B devido à redução do pH em torno dos grânulos de ureia não justifica a diminuição das perdas de N-NH<sub>3</sub> ocorridas nesse estudo.

Contrariamente ao que é descrito na patente PI 0700921-6 A (HERINGER, 2008), Benini et al. (2004) relatam que em razão da semelhança da estrutura química do ácido bórico com a ureia a inibição da atividade da urease é do tipo competitiva.

A inibição da atividade pelo Cu<sup>2+</sup> pode ser explicada devido à reação deste íon com um grupo sulfidril da urease, bloqueando o sítio ativo da enzima e portanto reduzindo a atividade dessa enzima no solo, o que promove a manutenção do N na forma amídica (SHAW, 1954; DALAL, 1985; TISDALE; NELSON; BEATON, 1985; DALAL; MAYER, 1986; BENINI et al., 2004; CHAPERON; SAUVÉ, 2007; FU; YANG; WEI, 2009; MORAES; ABREU JUNIOR; JUNIOR, 2010) reduzindo as perdas de N-NH<sub>3</sub>.

Faria et al. (2013) avaliaram o efeito da adição de Cu + B e enxofre à ureia e relataram que a adição desses nutrientes demonstrou ser eficiente em diminuir as perdas de nitrogênio (N-NH<sub>3</sub>) em dois cultivos de milho. Resultados semelhantes foram obtidos por Nascimento et al. (2013) em áreas de cultivo de cana de açúcar.

As perdas de N-NH<sub>3</sub> dos fertilizantes nitrogenados também são influenciadas por diversos fatores climáticos (temperatura, umidade do ar,

umidade do solo e velocidade do vento) e pelos atributos do solo (pH, matéria orgânica, capacidade de troca de cátions e taxa de nitrificação) (ZAMAN et al., 2009; TASCIA et al., 2011).

Rojas et al. (2012) relataram que as maiores perdas diárias de nitrogênio por volatilização em solo cultivado em sistema de plantio direto com diferentes tipos de plantas de cobertura ocorrem nos primeiros cinco dias após a aplicação da ureia e foram altamente influenciadas pelo volume de chuvas nesse período.

No 4º e 5º dias após a aplicação dos fertilizantes nitrogenados em cobertura no milho ocorreram precipitações de 53 mm e 19 mm, que promoveram difusão da ureia no solo, reduzindo a quantidade de N-NH<sub>3</sub> volatilizado dos fertilizantes nitrogenados a partir do 4º dia em diante (Figura 6).

Além disso, houve redução da temperatura máxima (Figura 4), que por sua vez reduz a atividade da urease e a taxa de hidrólise da ureia (CLAY; MALZER; ANDERSON, 1990; SUTER et al., 2011) e, conseqüentemente, o potencial de perdas de nitrogênio por volatilização. Em temperaturas mais elevadas a solubilidade do N-NH<sub>3</sub> dissolvido na solução do solo é menor conforme a lei de Henry, o que favorece a emissão da forma gasosa de N (NH<sub>3</sub>) que estava dissolvido (CLAY; MALZER; ANDERSON, 1990).

A umidade nas camadas superficiais do solo é diretamente afetada pelas características e manejo deste e, também, pelas condições climáticas como temperatura, vento, umidade relativa do ar o que gera complexas interações entre esses fatores que influenciam na intensidade de perdas de nitrogênio por volatilização (ZAMAN et al., 2009; FONTOURA; BAYER, 2010; SUTER et al., 2011).

Na ocasião da realização da adubação nitrogenada existe uma preocupação relacionada à condição de umidade inicial do solo influenciar as perdas de N-NH<sub>3</sub> para atmosfera. Entretanto, Lara Cabezas, Trivelin e Boaretto,

(1992) afirmaram que a taxa de evaporação é mais importante do que a umidade inicial do solo para determinação do momento adequado de aplicação dos fertilizantes nitrogenados sem incorporação, pois a condição de solo secando potencializa o potencial de perdas de N-NH<sub>3</sub> (MCINNES et al., 1986; LARA CABEZAS; KORNDORFER; MOTTA, 1997; MALHI et al., 2001). O aumento da volatilização em decorrência da diminuição do conteúdo de água do solo ocorre em função do aumento da concentração de NH<sub>4</sub> e NH<sub>3</sub> em solução, que por sua vez favorece a emissão da forma gasosa de NH<sub>3</sub> conforme a equação  $\text{NH}_4^+ (\text{solução}) \leftrightarrow \text{NH}_3 (\text{solução}) \leftrightarrow \text{NH}_3 (\text{gás})$ .

A evaporação do tanque classe A entre a aplicação do fertilizante e quatro dias após a aplicação (período que ocorreu os picos de volatilização) foi em média 4 mm dia<sup>-1</sup> e estava associado às temperaturas máximas elevadas ocorridas nesse período. A variação da evaporação no período compreendido entre cinco dias antes da adubação nitrogenada em cobertura e após 17 dias contados a partir da adubação variou entre 1,3 e 7 mm (Figura 4B).

A eficiência do NBPT em estabilizar a ureia no solo também está relacionada a condições climáticas como a umidade (DAWAR et al., 2011) temperatura e quantidade de chuvas no período posterior à adubação, alguns dos principais fatores que também regulam o potencial de volatilização de amônia em solos cultivados. Precipitações em um intervalo de 3 a 7 dias após a adubação, como as que ocorreram neste estudo (Figura 6) favorecem o aumento da eficiência do NBPT em reduzir as perdas por volatilização de NH<sub>3</sub> (CANTARELLA, 2007; PEREIRA et al., 2009).

As perdas por volatilização de amônia ocorreram logo nos primeiros dias após a aplicação do N em cobertura. Do total de N-NH<sub>3</sub> volatilizado, 96,7% das perdas da ureia ocorreram nos sete primeiros dias. Para a ureia + NBPT, ureia revestida com S + polímero orgânicos e a ureia + Cu + B esses valores foram: 88,6; 89,6 e 93,7%, respectivamente.

A análise de variância da perda acumulada de nitrogênio por volatilização no período de 23 dias mostrou que houve significância ( $p < 0,05$ ) para o efeito isolado dos fertilizantes nitrogenados (Figura 7).

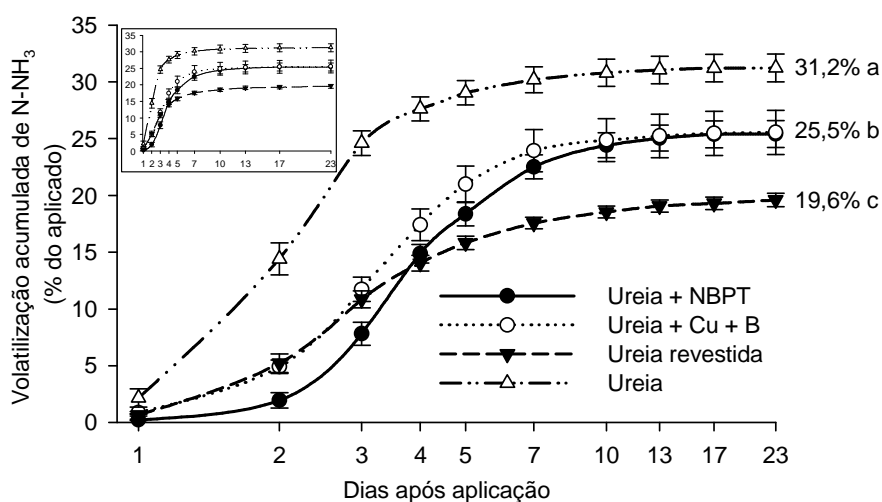


Figura 7 Perdas acumuladas de nitrogênio por volatilização de amônia (N-NH<sub>3</sub>) durante 23 dias após a aplicação de ureia estabilizada e de liberação controlada, aplicadas em cobertura na cultura do milho. Barras indicam o erro padrão da média e letras iguais não diferem entre si pelo teste Tukey a 5% de significância. Eixo x em escala logarítmica com marcas da escala mostrando valor real e gráfico menor para ilustrar o comportamento com eixo x em escala linear

A sequência decrescente da perda acumulada de nitrogênio por volatilização para a ureia estabilizada e de liberação controlada aplicadas em cobertura na cultura do milho foi: ureia (31,2% do total do N aplicado) > ureia + Cu + B (25,6 %) = ureia + NBPT (25,4%) > ureia revestida (19,6%) (Figura 7).

Avaliando as perdas de nitrogênio por volatilização em área de cultivo de cana de açúcar, Nascimento et al. (2013) obtiveram a seguinte sequência decrescente de perda acumulada de N-NH<sub>3</sub>: Ureia (7,6% do total do N aplicado)

> ureia recoberta com enxofre (3,8%) > Ureia + Cu + B (1,8%) > nitrato de amônio (0,16%) = sulfato de amônio (0,09%).

Stafanato et al. (2013) relatam valores decrescentes de perda acumulada de N-NH<sub>3</sub>: ureia pastilhada com sulfato de cálcio (56% do total de N aplicado) > ureia pastilhada (45,7%) = ureia granulada (46,6%) > ureia pastilhada + 2% Cu + 0,5% B (36,5%) = ureia revestida com 0,06% Cu + 0,3% B = ureia pastilhada + 0,5% Cu + 0,5% B (31,9%) > ureia pastilhada + 0,5% Cu + 2,0% B (21,8%) > ureia + NBPT (7,4%) = sulfato de amônio (3,6%) em ambiente controlado.

Soares, Cantarella e Menegale (2012) quantificaram a perda acumulada de N-NH<sub>3</sub> em condições controladas que atingiram valores de 28% do N total aplicado para ureia e 6% para ureia + NBPT, uma redução na perda acumulada igual a 78%, devido à adição do NBPT. No segundo experimento, devido a diferenças que ocorreram nas condições experimentais (aumento dos fluxos de ar dentro da câmara de coleta) as perdas de N-NH<sub>3</sub> foram de 37 e 17% do total aplicado para ureia e ureia + NBPT, correspondendo uma redução de 54% na volatilização de amônia com a utilização do inibidor da urease.

Neste estudo, as porcentagens de redução das perdas de N-NH<sub>3</sub> pelos fertilizantes nitrogenados aplicados em cobertura na cultura do milho em comparação a ureia foram: 18,6; 17,9 e 37,2% para a ureia + NBPT, ureia + Cu + B e ureia revestida com S + polímero orgânico.

Fontoura e Bayer (2010) reportam valores de perda acumulada de N-NH<sub>3</sub> (médias das quatro safras de milho em plantio direto) com a aplicação de: ureia aplicada em superfície (12,5% do total aplicado), ureia incorporada (1,1%), ureia + polímeros (13,5%), ureia + inibidor da urease (6,6%), sulfato de amônio (1,9%) e nitrato de amônio (1,0%).

Jantalia et al. (2012) avaliaram as perdas de N-NH<sub>3</sub>, em região semiárida, oriundas da aplicação de fertilizantes estabilizados e de liberação

controlada (Super U<sup>®</sup>, ureia, ureia recoberta com polímeros e UAN) aplicados na cultura do milho e incorporados com irrigação (16 e 19 mm). Obtiveram resultados de perda acumulada de N-NH<sub>3</sub> variando entre 0,1 a 3,6% e 0,3 a 4,0% do total de N aplicado nos anos de 2010 e 2011, respectivamente. Esses valores de perda de N-NH<sub>3</sub> são considerados baixos quando comparados aos de região tropical, em áreas sem irrigação, que variam entre 38 e 78% (LARA CABEZAS; KORNDORFER; MOTTA, 1997; LARA CABEZAS et al., 2000).

#### **4.2 Índice SPAD, teor e acúmulo de nitrogênio**

O índice SPAD (Soil Plant Analysis Development) é gerado a partir das leituras ópticas realizadas no limbo foliar em comprimentos de onda correspondentes aos picos de absorção de luz pela clorofila. Desta forma, pela leitura indireta do índice de clorofila se infere sobre a nutrição nitrogenada das plantas de milho.

Os valores do índice SPAD obtidos nas folhas de milho não foram influenciados ( $p < 0,05$ ) pelo efeito isolado de fontes nem pela interação entre fontes x doses. Houve significância apenas para as doses de nitrogênio aplicadas com ajuste linear para a regressão (Figura 8).

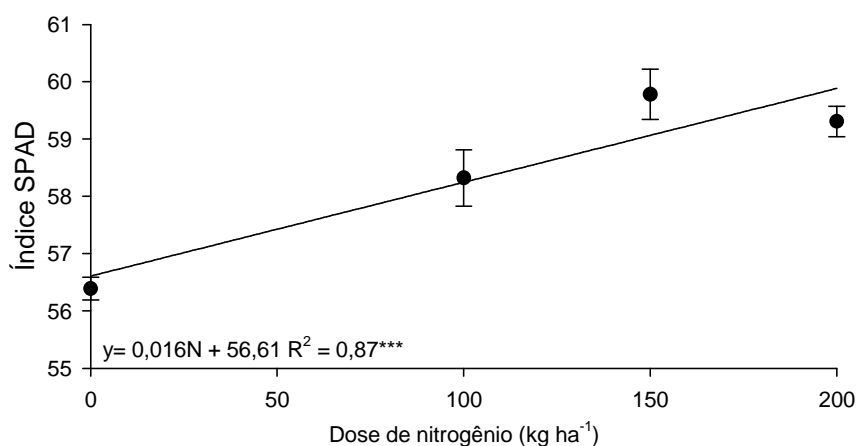


Figura 8 Índice SPAD em função das doses de nitrogênio aplicadas em cobertura no milho em Lavras, MG, 2013. Linhas verticais indicam erro padrão. \*\*\*Significativo a  $p < 0,001$  pelo teste F

O índice SPAD aumentou de 56,6 (sem aplicação de N em cobertura) para 59,8 com a adição de 200 kg ha<sup>-1</sup> de N. Para cada 100 kg de N aplicado em cobertura houve um aumento de 1,6 unidade no índice SPAD. Isso mostra, que apesar de ter ocorrido resposta à aplicação de N, esta resposta foi relativamente baixa, uma vez que a cultura é usualmente muito responsiva à adubação nitrogenada.

Hurtado et al. (2009) estudando a resposta do milho à adubação nitrogenada observaram valor máximo do índice SPAD igual a 61 na época do florescimento. A máxima produtividade e o índice SPAD ocorreram com a aplicação de 242 kg ha<sup>-1</sup> de nitrogênio. Esses autores observaram incremento 6,9 unidades SPAD com a aplicação de 200 kg ha<sup>-1</sup> de N. Zavaschi (2010) relata um aumento do índice SPAD de 39 para 44 com a aplicação de 90 kg ha<sup>-1</sup> de N em relação ao controle na cultura do milho.

A menor resposta à adubação nitrogenada deste trabalho pode estar relacionada a uma boa capacidade de suprimento de N pela matéria orgânica do solo (3,0 dag kg<sup>-1</sup>), uma vez que a área é manejada em plantio direto há 15 anos.

Argenta, Silva e Bortolini (2001) avaliaram a nutrição nitrogenada do milho em quatro localidades e relataram que índices SPAD próximos a 60 representam o valor adequado de nitrogênio nas plantas de milho.

Foram observadas diferenças significativas ( $p < 0,05$ ) apenas para o efeito de doses de nitrogênio em cobertura para teor de N na palhada e nos grãos de milho. Para um aumento de  $50 \text{ kg ha}^{-1}$  na dose de nitrogênio aplicada em cobertura houve um acréscimo no teor de N igual a  $0,57$  e  $0,54 \text{ g kg}^{-1}$  nos grãos e na parte aérea do milho, respectivamente (Figura 9).

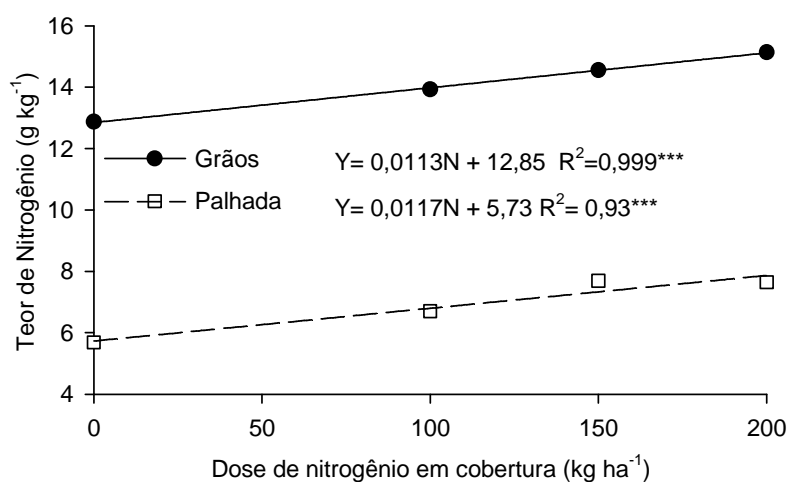


Figura 9 Teor de nitrogênio nos grãos e na palhada de milho na colheita em função de doses de nitrogênio por ureia estabilizada e de liberação controlada em Lavras, MG, 2013. \*\*\*Significativo a  $p < 0,001$  pelo teste F

Houve aumento linear no teor de N da palhada com o incremento nas doses de N aplicadas em cobertura variando entre  $5,7$  a  $7,9 \text{ g kg}^{-1}$ , ou seja, uma diferença de 38% quando comparados o tratamento controle e a dose de  $200 \text{ kg ha}^{-1}$ .

Rimski-Korsakov, Rubio e Lavado (2012) obtiveram valor próximo de  $6,7 \text{ g kg}^{-1}$  para a palhada de milho no fim do ciclo da cultura.

Hernandez-Ramirez et al. (2011) quantificaram teores de N na palhada de milho superior ao desse estudo, com média de  $8,8 \text{ g kg}^{-1}$  em 4 anos.

Os teores de N nos grãos variaram na faixa de valores entre 12,9 e  $15,1 \text{ g kg}^{-1}$ . Farinelli e Lemos (2012) reportam teores de N nos grãos variando entre 14,7 e  $22,1 \text{ g kg}^{-1}$  em função da dose crescente de N. A resposta dos teores de N nos grãos é muito variável e dependente de fatores como a produtividade de grãos, genótipo da planta e regime climático.

Silva et al. (2011) observaram aumento do teor de N nos grãos com doses crescentes de N em cobertura e não encontraram diferença significativa entre os fertilizantes: ureia e ureia + NBPT. Os mesmos autores obtiveram valores entre 15,6 e  $17,4 \text{ g kg}^{-1}$  estando acima dos encontrados neste trabalho.

Hurtado et al (2009) observaram o valor máximo de  $14 \text{ g kg}^{-1}$  de nitrogênio nos grãos aplicando doses de até  $300 \text{ kg ha}^{-1}$  de N, contudo, não houve aumento expressivo do teor com o aumento da adubação com N.

Assim como para o teor de N nos grãos e na palhada de milho os fertilizantes nitrogenados não promoveram diferenças significativas no acúmulo de N nos grãos, na palha e total. Houve aumento linear no acúmulo de N com as doses de N aplicadas em cobertura (Figura 10).

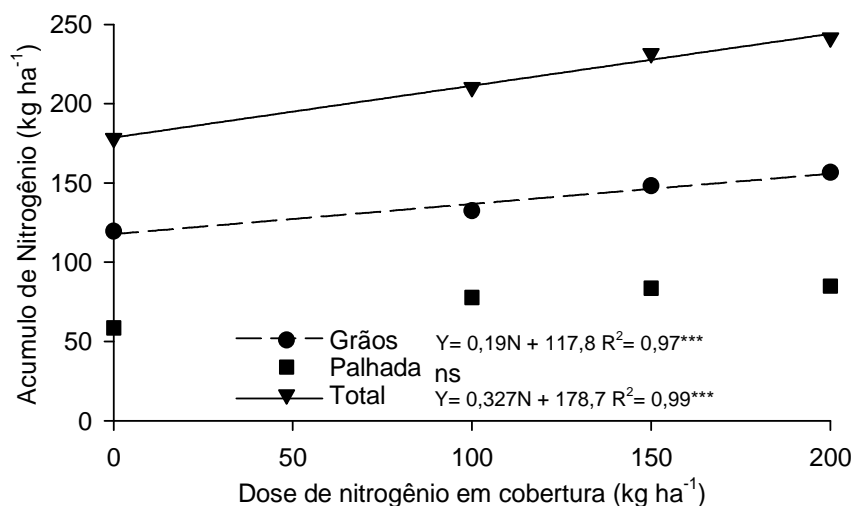


Figura 10 Acúmulo de nitrogênio nos grãos, na palhada e total de milho na colheita em função de doses de nitrogênio em Lavras, MG, 2013. \*\*\*Significativo a  $p < 0,001$  pelo teste F

O acúmulo de N na palha no momento da colheita variou de 61 kg de N ha<sup>-1</sup> no tratamento controle e 82 kg de N ha<sup>-1</sup> na média das doses. Esses valores ressaltam a importância do retorno da palhada ao solo após a colheita, que além dos diversos benefícios que proporciona aos atributos físicos e biológicos do solo, promove o retorno do N e de outros nutrientes para os próximos cultivos.

Valores de acúmulo de N na parte aérea do milho entre 35 a 59 kg de N ha<sup>-1</sup> (média de 2 cultivos) são relatados por Fernandes e Libardi (2012) que avaliaram o acúmulo de N pelo milho em resposta à aplicação de doses de N entre 60 a 180 kg de N ha<sup>-1</sup>.

Rimski-Korsakov, Rubio e Lavado (2012) em um experimento com produtividade de grãos e de palha similares às obtidas neste experimento, relatam acúmulo de nitrogênio entre 42 e 85 kg ha<sup>-1</sup> na palhada e 74 e 150 kg ha<sup>-1</sup> nos grãos.

No tratamento controle onde foram aplicados 29 kg de N ha<sup>-1</sup> na ocasião da semeadura, houve acúmulo de 179 kg de N ha<sup>-1</sup> sem contabilizar o N acumulado nas raízes.

### **4.3 Produtividade de palhada e grãos**

Não houve diferença significativa ( $p < 0,05$ ) entre doses, fontes e interação entre esses fatores para a produção de palhada de milho. Usualmente, há aumento da produção de massa seca com o aumento da adubação nitrogenada, assim como relatado por diversos autores (FRANÇA et al., 2011; FERNANDES; LIBARDI, 2012; RIMSKI-KORSAKOV; RUBIO; LAVADO, 2012). Contudo, em alguns casos, quando a cultura apresenta um bom desenvolvimento e a resposta à adubação nitrogenada é baixa, pode não haver aumento da produção de palha.

Neste caso, pode haver resposta apenas para as características nutricionais e produtivas, como o acúmulo de nitrogênio e produtividade (RIMSKI-KORSAKOV; RUBIO; LAVADO, 2012; COSTA et al., 2012). A produção de massa seca obtida neste experimento foi elevada, e está acima das relatadas nos trabalhos acima citados.

Para a produtividade de grãos houve significância ( $p < 0,05$ ) apenas para o efeito de doses de nitrogênio aplicado em cobertura (Figura 11). Houve um aumento linear da produtividade do milho com o incremento nas doses de N. Para cada 50 kg ha<sup>-1</sup> aplicados em cobertura no milho houve resposta em produtividade de 336 kg ha<sup>-1</sup> de grãos.

O aumento da produtividade de grãos com o aumento da dose de N é relatado em diversos trabalhos com a cultura do milho (FARINELLI; LEMOS, 2012; RIMSKI-KORSAKOV; RUBIO; LAVADO, 2012; SILVA et al., 2011).

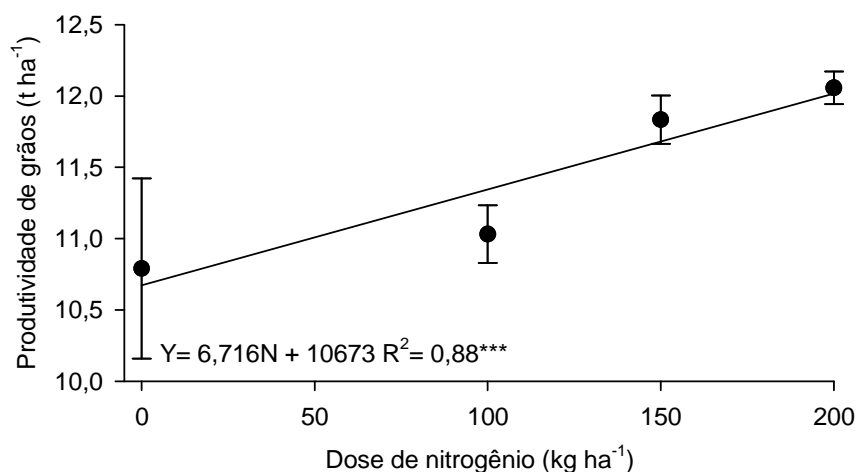


Figura 11 Produtividade de grãos de milho em função de doses de N aplicado em cobertura em Lavras, MG, 2013. Barras verticais indicam o erro padrão \*\*\*Significativo a  $p < 0,001$  pelo teste F

Com a aplicação de 200 kg de N em cobertura a produtividade do milho foi igual a 12.017 kg ha<sup>-1</sup>. A produtividade do milho no tratamento sem aplicação de fertilizantes nitrogenados em cobertura foi relativamente alta, na ordem de 10.673 kg ha<sup>-1</sup>. Esse valor está bem acima da média do estado de Minas Gerais, que é de aproximadamente 6.000 kg ha<sup>-1</sup> (CONAB, 2013). Sendo assim, houve baixa resposta em produtividade à aplicação de N em cobertura, ou seja, apenas 11% de aumento na produtividade do milho com aplicação de 200 kg ha<sup>-1</sup> de N em comparação ao controle, sem N em cobertura.

Esses dados reforçam o fato de que o histórico de cultivo da área deve ser levado em consideração no momento de definição da adubação da cultura do milho. Áreas cultivadas em sistema de plantio direto por vários anos, como a deste estudo, em que o solo é manejado nesse sistema há 15 anos, têm boa capacidade de suprimento e ciclagem de N em formas orgânicas e minerais, proporcionando boas produtividades mesmo sem aplicação de N devido ao estoque do nutriente em formas orgânicas no solo.

Carneiro et al. (2013) avaliaram a mineralização de nitrogênio em um Latossolo Vermelho distroférico com características físicas e químicas similares ao solo deste estudo e relataram taxa de mineralização igual a 124 mg N kg<sup>-1</sup> de solo em 270 dias. Extrapolando esses dados para as condições deste estudo, considerando a camada de solo até 30 cm e 110 dias de absorção desse nutriente pela cultura, representaria um fornecimento de 152 kg ha<sup>-1</sup> de N. Isto, associado ainda ao N disponibilizado pela decomposição da cultura antecessora, justifica a baixa resposta em produtividade (Figura 11) à adubação e o elevado acúmulo de N no tratamento controle, sem aplicação de adubação nitrogenada de cobertura (Figura 10).

Nos casos em que a capacidade de suprimento de N do solo é de média a alta, apesar de existir diferenças entre as perdas de N-fertilizante e, conseqüentemente, na disponibilidade desse nutriente para as plantas, a diluição da contribuição deste N perante o N-solo faz com que não sejam facilmente detectadas diferenças na eficiência de fertilizantes nitrogenados.

Fontoura e Bayer (2010) não encontraram diferenças na produtividade de milho adubado com a ureia e fontes estabilizadas e de liberação controlada. Entretanto, a resposta de produtividade a adição de nitrogênio encontrada por esses autores foi relativamente alta, entre 15 a 22 kg de grão por kg de N aplicado, com aumento de até 29% de produtividade em relação ao controle.

#### **4.4 Índices de eficiência da adubação nitrogenada**

O índice de colheita de grãos (ICG) representa a proporção de massa seca da parte aérea da cultura que é constituída por grãos. O ICG apresentou diferença significativa para o efeito de doses de nitrogênio. O ICG variou de 0,45 a 0,48, (Figura 12), ou seja, aproximadamente 47% da massa seca foi acumulada na forma de grãos ao fim do ciclo da cultura.

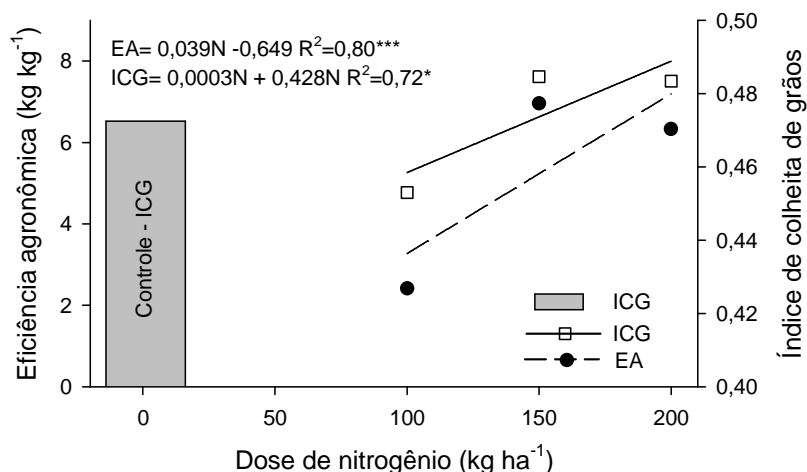


Figura 12 Índice de colheita de grãos e eficiência agrônômica de milho sob doses de N em cobertura em Lavras, MG, 2013. \*\*\*, \* Significativo a  $p < 0,001$  e  $0,05$  respectivamente pelo teste F

O índice de colheita de nitrogênio (ICN) representa a proporção do nitrogênio acumulado que foi exportado pelos grãos e ficou entre 0,63 e 0,67.

Hernandez-Ramirez et al. (2011), em média de dois anos de cultivo sob diferentes doses de N e manejo do solo, não encontraram diferença significativa para o ICG ou ICN e encontraram valores de ICG entre 0,52 e 0,55 e ICN entre 0,69 a 0,72.

Rimski-Korsakov; Rubio e Lavado (2012) obtiveram valores de ICG entre 0,4 a 0,45 em função de doses crescentes de N.

Não houve diferença entre as fontes de N quanto à eficiência agrônômica (EA). Observou-se efeito significativo das doses de N e houve aumento linear da EA com o incremento nas doses de N aplicadas em cobertura (Figura 12).

Os valores da EA variaram de 2,4 a 7 e são considerados baixos, uma vez que os valores relatados na literatura para a cultura do milho, apesar de muito variáveis são da ordem de 22 kg kg<sup>-1</sup> (COSTA et al., 2012), 11 a 21

(SILVA et al., 2011), 8 a 15 (PEREIRA et al., 2009), 2 a 20 (CANCELLIER et al., 2011) e 2 a 19 (CARVALHO et al., 2012).

Os baixos valores de EA são reflexos da baixa resposta à adubação nitrogenada em cobertura em resposta a produtividade da cultura do milho.

A recuperação do nitrogênio (RNA) representa a proporção do N aplicado que foi absorvido pelo milho. Não houve efeito significativo ( $p < 0,05$ ) das doses e fontes de N e para sua interação na RNA. A RNA média deste trabalho foi de 28%, que é baixa, assim como foi observado para a EA. O restante do N que não foi absorvido pela cultura foi perdido pela volatilização de N-NH<sub>3</sub> (20 a 31%) e provavelmente grande parte do N foi imobilizado pela matéria orgânica do solo (MOS), assim como observado por Rimski-Korsakov, Rubio e Lavado (2012). Esses autores relatam que até 21% do N aplicado foi imobilizado na MOS. Neste trabalho, provavelmente, esse valor é maior uma vez que a proporção do N absorvido pela cultura é aproximadamente a metade do relatado pelos autores acima citados.

Lara Cabezas et al. (2004) utilizaram técnicas isotópicas para avaliar a recuperação do N-fertilizante e obtiveram valores de RNA em torno de 70% do aplicado em cobertura na cultura do milho sob plantio direto no Cerrado. Rimski-Korsakov, Rubio e Lavado (2012) obtiveram valores de RNA variando entre 50 a 60% conforme as doses de N aplicadas.

Segundo Ladha et al. (2005), com base em um levantamento de resultados de 411 experimentos, a RNA em nível mundial fica em torno de 75% para a cultura do milho.

## 5 CONCLUSÕES

A ureia estabilizada e de liberação controlada não proporcionou aumento no teor e acúmulo de nitrogênio na palhada e nos grãos de milho em relação à ureia em solo de fertilidade construída. Entretanto, o aumento da dose de N aplicada promoveu maior acúmulo desse nutriente pela cultura do milho.

Em comparação à ureia, as fontes estabilizadas e de liberação controlada reduziram a perda acumulada de nitrogênio por volatilização, mas não promoveram aumento na produtividade de milho e na eficiência agrônômica da adubação nitrogenada em solo de fertilidade construída.

Nas condições edafoclimáticas desta pesquisa, a ureia + polímeros, ureia + NBPT e a ureia + Cu e B reduziram e atrasaram o pico de volatilização de N-NH<sub>3</sub>, em comparação a ureia.

A ureia revestida com S + polímeros orgânicos promoveu a menor perda de nitrogênio por volatilização entre os fertilizantes nitrogenados avaliados.

## REFERÊNCIAS

- ABALOS, D. et al. Effectiveness of urease inhibition on the abatement of ammonia, nitrous oxide and nitric oxide emissions in a non-irrigated Mediterranean barley field. **Chemosphere**, Oxford, v. 89, n. 3, p. 310–118, Sept. 2012.
- AMADO, T. J. C.; MIELNICZUK, J.; AITA, C. Recomendação de adubação nitrogenada para o milho no RS e SC adaptada ao uso de culturas de cobertura do solo, sob sistema plantio direto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 26, n. 1, p. 241–248, fev. 2002.
- ARGENTA, G.; SILVA, P. R. F. da; BORTOLINI, C. G. Clorofila na folha como indicador do nível de nitrogênio em cereais. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 31, n. 4, p. 715–722, ago. 2001.
- ARROBAS, M. et al. Nitrogen-use efficiency and economic efficiency of slow-release N fertilisers applied to irrigated turfs in a Mediterranean environment. **Nutrient Cycling in Agroecosystems**, Dordrecht, v. 89, n. 3, p. 329–339, Sept. 2010.
- ASSOCIATION OF AMERICAN PLANT FOOD CONTROL OFFICIALS. **Official documents 57**. West Lafayette: AAPFCO, 1997.
- BENINI, S. et al. Molecular details of urease inhibition by boric acid: insights into the catalytic mechanism. **Journal of the American Chemical Society**, Easton, v. 126, n. 12, p. 3714–3715, Mar. 2004.
- BRASIL. **Segunda comunicação nacional do Brasil à Convenção-Quadro das Nações Unidas sobre mudança do clima**. Brasília: Ministério da Ciência e Tecnologia, 2010. p. 520.

BROTTO, A. C. et al. Emissão de óxido nitroso de estação de tratamento de esgoto de lodos ativados por aeração prolongada - estudo preliminar. **Química Nova**, São Paulo, v. 33, n. 3, p. 618–623, mar. 2010.

BUTTERBACH-BAHL, K. et al. Quantifying the regional source strength of N-trace gases across agricultural and forest ecosystems with process based models. **Plant and Soil**, The Hague, v. 260, n. 1/2, p. 311–329, Mar. 2004.

CANADIAN COUNCIL OF MINISTERS OF THE ENVIRONMENT.  
Canadian water quality guidelines for the protection of aquatic life:  
AMMONIA. In: **Canadian environmental quality guidelines**. Winnipeg, 2010. 8 p.

CANCELLIER, L. L. et al. Eficiência no uso de nitrogênio e correlação fenotípica em populações tropicais de milho no Tocantins. **Revista Ciência Agronômica**, Fortaleza, v. 42, n. 1, p. 139–148, mar. 2011.

CANTARELLA, H. et al. Ammonia volatilisation from urease inhibitor-treated urea applied to sugarcane trash blankets. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v. 65, n. 4, p. 397–401, jul. 2008.

CANTARELLA, H. Nitrogênio. In: NOVAIS, R. F. et al. (Ed.). **Fertilidade do solo**. Viçosa, MG: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2007. p. 375–470.

CARNEIRO, W. J. DE O. et al. Mineralização de nitrogênio em latossolos adubados com resíduos orgânicos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, MG, v. 37, n. 3, p. 715–725, jun. 2013.

CARVALHO, A. M. de et al. Emissão de óxidos de nitrogênio associada à aplicação de uréia sob plantio convencional e direto. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 41, n. 4, p. 679–685, abr. 2006.

CARVALHO, E. V. de et al. Nitrogen use efficiency in corn ( *Zea mays* L ) genotypes under different conditions of nitrogen and seeding date. **Maydica**, Bergamo, v. 57, p. 43–48, Sept. 2012.

CHAPERON, S.; SAUVÉ, S. Toxicity interaction of metals (Ag, Cu, Hg, Zn) to urease and dehydrogenase activities in soils. **Soil Biology and Biochemistry**, Elmsford, v. 39, n. 9, p. 2329–2338, Sept. 2007.

CLAY, D. E.; MALZER, G. L.; ANDERSON, J. L. Ammonia volatilization from urea as influenced by soil temperature, soil water content, and nitrification and hydrolysis inhibitors. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 54, n. 1, p. 263, Jan. 1990.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. **Séries históricas relativas às safras 1976/77 a 2012/2013 de área plantada, produtividade e produção**. Disponível em: <[http://www.conab.gov.br/conteudos.php?a=1252&Pagina\\_objcmsconteudos=2#A\\_objcmsconteudos](http://www.conab.gov.br/conteudos.php?a=1252&Pagina_objcmsconteudos=2#A_objcmsconteudos)>. Acesso em: 11 mar. 2013.

CONRAD, R. Soil Microorganisms as controllers of atmospheric trace gases. **Microbiological Reviews**, Washington, v. 60, n. 4, p. 609–640, Dec. 1996.

COSTA, M. C. G.; VITTI, G. C.; CANTARELLA, H. Volatilização de N-NH<sub>3</sub> de fontes nitrogenadas em cana-de-açúcar colhida sem despalha a fogo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, MG, v. 27, n. 4, ago. 2003.

COSTA, N. R. et al. 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.

CUI, Z.; CHEN, X.; ZHANG, F. Current nitrogen management status and measures to improve the intensive Wheat–Maize System in China. **Ambio**, Stockholm, v. 39, n. 5-6, p. 376–384, Jul. 2010.

DALAL, R. C. et al. Nitrous oxide emission from Australian agricultural lands and mitigation options: a review. **Australian Journal of Soil Research**, Melbourne, v. 41, n. 2, p. 165, Apr. 2003.

DALAL, R. C.; MAYER, R. J. Long-term trends in fertility of soils under continuous cultivation and cereal total organic carbon and its rate of loss from the soil profile. **Australian Journal of Soil Research**, Melbourne, v. 24, p. 281–292, 1986.

DALAL, R. Distribution, salinity, kinetic and thermodynamic characteristics of urease activity in a vertisol profile. **Australian Journal of Soil Research**, Melbourne, v. 23, n. 1, p. 49, 1985.

DAWAR, K. et al. Urea hydrolysis and lateral and vertical movement in the soil: effects of urease inhibitor and irrigation. **Biology and Fertility of Soils**, Berlin, v. 47, n. 2, p. 139–146, Feb. 2011.

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

FAQUIN, V.; ANDRADE, A. T. **Nutrição mineral e diagnose do estado nutricional das hortaliças**. Lavras: UFLA/FAEPE, 2004. 88 p.

FARIA, L. D. A. et al. Loss of ammonia from nitrogen fertilizers applied to maize and soybean straw. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, MG, v. 37, n. 4, p. 969–975, set. 2013.

FARINELLI, R.; LEMOS, L. B. Nitrogênio em cobertura na cultura do milho em preparo convencional e plantio direto consolidados. **Pesquisa Agropecuária Tropical**, Goiânia, v. 42, n. 1, p. 63–70, mar. 2012.

FARNHAM, D. E.; BENSON, G. O.; PEARCE, R. B. Corn perspective and culture. In: WHITE, P. J.; JOHNSON, L. A. (Ed.). **Corn: Chemistry and Technology**. 2<sup>nd</sup> ed. St. Paul: American Association of Cereal Chemists, 2003. p. 1–30.

FELICIANO, D. et al. Selecting land-based mitigation practices to reduce GHG emissions from the rural land use sector□: A case study of North East Scotland. **Journal of Environmental Management**, London, v. 120, p. 93–104, May 2013.

FERNANDES, F. C. da S.; LIBARDI, P. L. Distribuição do Nitrogênio do Sulfato de Amônio (<sup>15</sup>N) no sistema solo-planta, em uma sucessão de culturas, sob sistema plantio direto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, MG, v. 36, n. 3, p. 885–894, jun. 2012.

FERNANDES, F. C. S.; LIBARDI, P. L.; CARVALHO, L. A. de. Internal drainage and nitrate leaching in a corn-black oat-corn succession with two split nitrogen applications. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v. 63, n. 5, p. 483–492, Oct. 2006.

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, n. 5, p. 1677–1684, Oct. 2010.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION.

**FAOSTAT/Production/Crops**. Disponível em:

<<http://faostat.fao.org/site/567/DesktopDefault.aspx?PageID=567#anchor>>.

Acesso em: 12 mar. 2013a.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION.

**FAOSTAT/Resources/Fertilizer**. Disponível em:

<<http://faostat.fao.org/site/575/DesktopDefault.aspx?PageID=575#anchor>>.

Acesso em: 13 mar. 2013b.

FRANÇA, S. et al. Nitrogênio disponível ao milho: crescimento, absorção e rendimento de grãos. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 15, n. 11, p. 1143–1151, nov. 2011.

FRENEY, J. Emission of nitrous oxide from soils used for agriculture. **Nutrient Cycling in Agroecosystems**, Amsterdam, v. 49, n. 1-3, p. 1–6, Aug. 1997.

FU, L.; YANG, W.; WEI, Y. Effects of copper pollution on the activity of soil invertase and urease in loquat orchards. **Chinese Journal of Geochemistry**, Beijing, v. 28, n. 1, p. 76–80, Jan. 2009.

GLIBERT, P. M. et al. Escalating worldwide use of urea: a global change contributing to Coastal Eutrophication. **Biogeochemistry**, Dordrecht, v. 77, n. 3, p. 441–463, Feb. 2006.

GROHS, M. et al. Resposta do arroz irrigado ao uso de inibidor de urease em plantio direto e convencional. **Ciência e Agrotecnologia**, Lavras, v. 35, n. 2, p. 336–345, abr. 2011.

HAWKESFORD, M. et al. Functions of macronutrients. In: MARSCHNER, P. (Ed.). **Marschner's mineral nutrition of higher plants**. 3<sup>rd</sup> ed. San Diego: Elsevier, 2012. p. 135–190.

HEFFER, P. **Assessment of fertilizer use by crop at the global level 2010-2010/11**. Paris: International Fertilizer Industry Association, 2013. 9 p.

HERINGER, D. D. Icamp Marcas e Patentes Ltda. **Produto fertilizante a base de uréia e processo para fabricação do produto**. PI 0700921-6 A. 2008.

HERNANDEZ-RAMIREZ, G. et al. Nitrogen partitioning and utilization in corn cropping systems: rotation, N source, and N timing. **European Journal of Agronomy**, Amsterdam, v. 34, n. 3, p. 190–195, Apr. 2011.

HURTADO, S. M. C. et al. Variação espacial da resposta do milho à adubação nitrogenada de cobertura em lavoura no cerrado. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 44, n. 3, p. 300–309, mar. 2009.

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.

JANTALIA, C. P. et al. Nitrogen source effects on ammonia volatilization as measured with semi-static chambers. **Agronomy Journal**, Madison, v. 104, n. 6, p. 1595, Sept. 2012.

KRAJEWSKA, B. Ureases I. functional, catalytic and kinetic properties: a review. **Journal of Molecular Catalysis**, Amsterdam, v. 59, n. 1-3, p. 9–21, Jul. 2009.

LADHA, J. K. et al. Efficiency of fertilizer nitrogen in cereal production: retrospects and prospects. **Advances in Agronomy**, San Diego, v. 87, n. 05, p. 85–156, Oct. 2005.

LARA CABEZAS, W. A. R. et al. Balanço da adubação nitrogenada sólida e fluida de cobertura na cultura de milho, em sistema plantio direto no Triângulo Mineiro (MG). **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 24, n. 2, p. 363–376, 2000.

LARA CABEZAS, W. A. R. et al. Influência da cultura antecessora e da adubação nitrogenada na produtividade de milho em sistema plantio direto e solo preparado. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 34, n. 4, p. 1005–1013, ago. 2004.

LARA CABEZAS, W. A. R.; KORNDORFER, G. H.; MOTTA, S. A. Volatilização de N-NH<sub>3</sub> na cultura de milho: II. Avaliação de fontes sólidas e fluidas em sistema de plantio direto e convencional. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 21, p. 489–496, 1997.

LARA CABEZAS, W. A. R.; TRIVELIN, P. C. O.; BOARETTO, A. E. Efeito do tamanho do grânulo e relação N/S da uréia aplicada em superfície na volatilização de amônia sob diferentes umidades iniciais do solo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 16, p. 409–413, 1992.

LEIFERT, C. et al. Human health effects of nitrate. In: IFA AGRICULTURAL CONFERENCE ON MANAGING PLANT NUTRITION, 1999, Barcelona. **Anais...** Barcelona: IFA, 1999. Disponível em: <<http://www.fertilizer.org/ifa/HomePage/LIBRARY/Publication-database.html/Human-Health-Effects-of-Nitrate.html>>. Acesso em: 11 mar. 2013.

LIMA, M. A. de. Emissão de gases de efeito estufa. **Biotecnologia Ciência & Desenvolvimento**, Brasília, v. 17, p. 38–43, nov. 2000.

MA, B.; MORRISON, M. J.; MCLAUGHLIN, N. B. The carbon footprint of maize production as affected by nitrogen fertilizer and maize-legume rotations. **Nutrient Cycling in Agroecosystems**, Dordrecht, v. 94, p. 15–31, Sept. 2012.

MALHI, S. S. et al. Nitrogen fertilization management for no-till cereal production in the Canadian Great Plains: a review. **Soil and Tillage Research**, Amsterdam, v. 60, n. 3-4, p. 101–122, Jul. 2001.

MCCARTY, G. W.; BREMNER, J. M.; CHAI, H. S. Effect of N-(n-butyl) thiophosphoric triamide on hydrolysis of urea by plant, microbial, and soil urease. **Biology and Fertility of Soils**, Berlin, v. 8, n. 2, p. 123–127, Jul. 1989.

MCINNES, K. J. et al. Field measurements of ammonia loss from surface applications of urea solution to bare soil. **Agronomy Journal**, Madison, v. 78, n. 1, p. 192, Jan. 1986.

MIKKELSEN, R. Ammonia emissions from agricultural operations: fertilizer. **Better Crops**, Atlanta, v. 93, n. 4, p. 9–11, Oct. 2009.

MORAES, M. F.; ABREU JUNIOR, C. H.; JUNIOR, J. L. Micronutrientes. In: PROCHNOW, L. I.; CASARIN, V.; STIPP, S. R. (Ed.). **Boas práticas para uso eficiente de fertilizantes**. Piracicaba: International Plant Nutrition Institute, 2010. p. 207–278.

MORGAN, K. T.; CUSHMAN, K. E.; SATO, S. Release mechanisms for slow- and controlled- release fertilizers and strategies for their use in vegetable production. **HortTechnology**, Alexandria, v. 19, n. 1, p. 10–12, Jan. 2009.

MOYO, C. C.; KISSEL, D. E.; CABRERA, M. L. Temperature effects on soil urease activity. **Soil Biology and Biochemistry**, Elmsford, v. 21, n. 7, p. 935–938, Jan. 1989.

NASCIMENTO, C. A. C. do et al. Ammonia volatilization from coated urea forms. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, MG, v. 37, n. 4, p. 1057–1063, set. 2013.

NÔMMIK, H. The effect of pellet size on the ammonia loss from urea applied to forest soil. **Plant and Soil**, The Hague, v. 39, n. 2, p. 309–318, Oct. 1973.

PEREIRA, H. S. et al. Ammonia volatilization of urea in the out-of-season corn. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, MG, v. 33, n. 6, p. 1685–1694, dez. 2009.

PIMENTEL, C. **Metabolismo de carbono na agricultura tropical**. Seropédica: UFRRJ, 1998. 158 p.

POWER, J. F.; PRASAD, R. **Soil fertility management for sustainable agriculture**. Boca Raton: CRC Press, 1997. 384 p.

PRIMAVESI, O. et al. Lixiviação de nitrato em pastagem de coastcross adubada com nitrogênio. **Revista Brasileira de Zootecnia**, Viçosa, MG, v. 35, n. 3, p. 683–690, jun. 2006.

RAWLUK, C. D. L.; GRANT, C. A.; RACZ, G. J. Ammonia volatilization from soils fertilized with urea and varying rates of urease inhibitor NBPT. **Canadian Journal of Soil Science**, Ottawa, v. 81, n. 2, p. 239–246, May 2001.

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

ROJAS, C. A. L. et al. Volatilização de amônia da ureia alterada por sistemas de preparo de solo e plantas de cobertura invernais no Centro-Sul do Paraná. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, MG, v. 36, n. 1, p. 261–270, fev. 2012.

ROS, C. O. DA; AITA, C.; GIACOMINI, S. J. Volatilização de amônia com aplicação de uréia na superfície do solo, no sistema plantio direto. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 35, n. 4, p. 799–805, ago. 2005.

SANGOI, L. et al. Volatilização de N-NH<sub>3</sub> em decorrência da forma de aplicação de uréia, manejo de resíduos e tipo de solo, em laboratório. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 33, n. 4, p. 687–692, ago. 2003.

SANZ-COBENA, A. et al. An inhibitor of urease activity effectively reduces ammonia emissions from soil treated with urea under Mediterranean conditions. **Agriculture, Ecosystems & Environment**, Amsterdam, v. 126, n. 3-4, p. 243–249, Jul. 2008.

SCHLESINGER, W. H. Carbon and agriculture: carbon sequestration in soils. **Science**, Washington, v. 284, n. 5423, p. 2095–2095, June 1999.

SCIVITTARO, W. B. et al. Perdas de nitrogênio por volatilização de amônia e resposta do arroz irrigado à aplicação de ureia tratada com o inibidor de urease NBPT. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 40, n. 6, p. 1283–1289, jun. 2010.

SHAVIV, A. Controlled release fertilizers. In: IFA INTERNATIONAL WORKSHOP ON ENHANCED-EFFICIENCY FERTILIZERS. **Anais...** Frankfurt: IFA, 2005. Disponível em: <  
<http://www.fertilizer.org/ifa/HomePage/LIBRARY/Publication-database.html/Controlled-Release-Fertilizers.html>>. Acesso em: 11 mar. 2013.

SHAW, W. H. R. The inhibition of urease by various metal ions. **Journal of the American Chemical Society**, Easton, v. 76, n. 8, p. 2160–2163, Apr. 1954.

SILVA, D. R. G. et al. 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, jun. 2011.

SMITH, K. A.; CONEN, F. Impacts of land management on fluxes of trace greenhouse gases. **Soil Use and Management**, Oxford, v. 20, n. 2, p. 255–263, Jan. 2004.

SOARES, J. R.; CANTARELLA, H.; MENEGALE, M. L. D. C. Ammonia volatilization losses from surface-applied urea with urease and nitrification inhibitors. **Soil Biology and Biochemistry**, Elmsford, v. 52, p. 82–89, Sept. 2012.

SOARES, M. R.; ALLEONI, L. R. F.; CASAGRANDE, J. C. Parâmetros termodinâmicos da reação de adsorção de boro em solos tropicais altamente intemperizados. **Química Nova**, São Paulo, v. 28, n. 6, p. 1014–1022, dez. 2005.

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, n. 3, p. 726–732, jun. 2013.

SUTER, H. C. et al. Influence of temperature and soil type on inhibition of urea hydrolysis by N-(n-butyl) thiophosphoric triamide in wheat and pasture soils in south-eastern Australia. **Soil Research**, Rome, v. 49, n. 4, p. 315, May 2011.

TAIZ, L.; ZEIGUER, E. **Plant physiology**. 4<sup>th</sup> ed. Sunderland: Sinauer Associates, 2006. 720 p.

TASCA, F. A. et al. Volatilização de amônia do solo após a aplicação de ureia convencional ou com inibidor de urease. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, MG, v. 35, n. 2, p. 493–502, abr. 2011.

TEDESCO, M. et al. **Análise de solo, plantas e outros materiais**. 2. ed. Porto Alegre: Departamento de Solos, UFRGS, 1995. 174 p.

TISDALE, S. L.; NELSON, W. L.; BEATON, J. D. **Soil fertility and fertilizers**. 4<sup>th</sup> ed. New York: Macmillan, 1985. 754 p.

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

WATSON, C. J. et al. Rate and mode of application of the urease inhibitor N-(n-butyl) thiophosphoric triamide on ammonia volatilization from surface-applied urea. **Soil Use and Management**, Oxford, v. 24, p. 246–253, Jul. 2008.

WHITE, P. J.; JOHNSON, L. A. (Ed.). **Corn: chemistry and technology**. St. Paul: American Association of Cereal Chemists, 2003. 892 p.

ZAMAN, M. et al. Effect of urease and nitrification inhibitors on N transformation, gaseous emissions of ammonia and nitrous oxide, pasture yield and N uptake in grazed pasture system. **Soil Biology and Biochemistry**, Elmsford, v. 41, n. 6, p. 1270–1280, June 2009.

ZAVASCHI, E. **Volatilização de amônia e produtividade do milho em função da aplicação de uréia revestida com polímeros**. 2010. 92 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz,” Piracicaba, 2010.