**Universidade de São Paulo
Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”**

**Dinâmica do nitrogênio proveniente de ureia combinada a tecnologias
redutoras de volatilização**

Letícia de Abreu Faria

Tese apresentada para obtenção de título de
Doutora em Ciências. Área de concentração:
Solos e Nutrição de Plantas

**Piracicaba
2013**

Letícia de Abreu Faria
Zootecnista

**Dinâmica do nitrogênio proveniente de ureia combinada a tecnologias redutoras de
volatilização**
versão revisada de acordo com a resolução CoPGr 6018 de 2011

Orientador:
Prof. Dr. **GODOFREDO CESAR VITTI**

Tese apresentada para obtenção de título de
Doutora em Ciências. Área de concentração:
Solos e Nutrição de Plantas

Piracicaba
2013

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
DIVISÃO DE BIBLIOTECA - ESALQ/USP**

Faria, Letícia de Abreu

Dinâmica do nitrogênio proveniente de ureia combinada a tecnologias redutoras de volatilização / Letícia de Abreu Faria. -- versão revisada de acordo com a resolução CoPGr 6018 de 2011. - - Piracicaba, 2013.
101 p: il.

Tese (Doutorado) - - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", 2013.

1. Amônia 2. Fertilizantes nitrogenados 3. Inibidor 4. Milho 5. Urease
6. Zeolita I. Título

CDD 631.841
F224d

"Permitida a cópia total ou parcial deste documento, desde que citada a fonte – O autor"

Aos meus pais João de Abreu Faria e Rute Aparecida de Andrade Faria,
pelo apoio e amor incondicional oferecido
e por serem exemplos de persistência, dignidade e honestidade

Aos meus irmãos Amanda e João Alberto
que sempre estão torcendo para mim
e participaram das melhores fases da minha vida

Aos meus avôs (*in memoriam*) por todo o estímulo em vida, e pelo
exemplo e amor oferecidos

Aos meus amigos,
pela razão inexplicável de amá-los

DEDICO

A Deus e a sociedade brasileira

OFEREÇO.

AGRADECIMENTOS

À DEUS,

por me dar a oportunidade de enxergar o mundo com esperança e me oferecer o convívio, o ombro e especialmente o sorriso de pessoas tão especiais.

À Universidade de São Paulo,

por ter me oferecido um futuro, me gratificado com um inesquecível passado e um feliz presente.

À Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz/USP,

por ter me oferecido um programa de doutorado de excelente qualidade.

À Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos/USP,

por ter me encaminhado até o doutorado e por ter oferecido apoio para a execução de parte das atividades experimentais do doutorado.

Ao Prof. Dr. Godofredo Cesar Vitti,

um nobre ser humano e cientista, o qual abriu meus olhos a muitos aspectos da vida e da ciência.

Ao Prof. Dr. Pedro Henrique de Cerqueira Luz,

pelo apoio e incentivo de sempre.

Aos Professores Dr. Marcos Y. Kamogawa e Dr. Rafael Otto,

por todo o apoio, incentivo e exemplo.

Ao Centro de Energia Nuclear em Agricultura – USP, em especial, aos Professores Dr. Paulo Cesar O. Trivelin e Dr. José A. Bendassolli e ao funcionário Clelber V. Prestes

pelo apoio técnico-científico essencial para a realização das pesquisas.

Ao pesquisador Dr. Waldo A. R. Lara Cabezas

pelas ideias e auxílio técnico-científico essencial para a realização das pesquisas.

À Universidade de Illinois em Urbana-Champaign, em especial aos Professores Dr. Richard L. Mulvaney e Dr. Saeed A. Khan,

pelo suporte, paciência e todos os ensinamentos.

À FAPESP

pela concessão de Auxílio a Pesquisa (2010/06962-0) e Bolsa de Doutorado (2009/12263-0).

À CAPES

pela concessão do Programa de Doutorado no Brasil com Estágio no Exterior (BEX-0325/11-2).

Ao GAPE,

por mostrar o potencial que um grupo unido pode ter.

À Fertilizantes Heringer,

por todo o apoio durante os experimentos.

Ao grupo e pacientes da Equoterapia na ESALQ/USP,

por ter me mostrado o valor da vida.

Aos amigos de trabalho e da vida: Carlos Antonio, Cíntia, Diego, Eduardo, Edson, Elaine, Fernanda, Priscila, Thiago,

Pela parceria, companheirismo e ensinamentos,
 Por saberem “o saber”,
 Por termos tanto em comum,
 E ao mesmo tempo sermos tão distintos,
 Pelas melhores histórias,
 Por toda a paciência do mundo,
 Pelos grandes momentos,
 Pelo “pra sempre”.

Ao Carlos Antonio,
 por ser meu irmão desde 2010.

Aos amigos de ESALQ: Thalita & Zumbi, Elô, Diana, Lucíola, Botim, Rafael, Mari, Carol, Johana, Ellen, Michelle, Vivi, Bia, Connan, Marcos, Ana Luíza & Mortão, Márcio & Michele, Fabiana, Elisângela, Fernandinha & Pira, Luana,
 pelas risadas, que mesmo se um dia não lembrar o porquê ou o onde, lembrarei que foi com vocês!

A Robertinha e Mãe Regina,
 por me adotarem com todo o carinho.

As irmãs de vida,
 Daniele, Ana Paula, Michelle,
 por terem sido, por serem e porque serão sempre parte de minha vida!

Aos amigos de XXIV Turma de Zootecnia da FZEA/USP: Renata, Silvia, Débora, Marcos...
 por estarem sempre presentes

Aos amigos de Repúblicas de todo o trajeto universitário: Daniele (Choco), Elizabeth (Frieria), Nayara (Pd), Ana Paula (Borrega), Innaê (Anal), Naira (Mãezona), Eliza (Tiket), Bruna (Caxumba), Fernanda (Locomia), Natasha (Gospi), Kathleen (Lapada), e as veteraníssimas Aline Zampar e Ligia Uribe,
 pela companhia, carinho, confiança, alegrias e tristezas compartilhadas.

Aos amigos e funcionários da ESALQ/USP, em especial a Silvia,
 pela paciência e atenção a mim dedicada.

Aos amigos e funcionários da FZEA/USP: Paulo Tonetti, Liliane, Marcos, Anderson,
 por sempre me apoiarem.

Aos amigos nos EUA: Shelby, Sarah, Kimberly, Maura & família, Karen & Max, Juanita & família, Natalie, Thereza, Xabi, Renata, Michelle, Miguel, Rafaela,
 por serem pessoas amáveis, pelo suporte em momentos difíceis, por me apresentarem suas culturas, por respeitarem a minha cultura e principalmente por me proporcionarem um “lar” mesmo estando longe da pátria, da família e dos amigos.

*Recomeçarei sempre que necessário
para que o fim seja mais justo e correto.*

SUMÁRIO

RESUMO	11
ABSTRACT	13
1 INTRODUÇÃO	15
Referências	19
2 USO ESTÁTICO E COM BASE MÓVEL DO COLETOR SEMI-ABERTO NA QUANTIFICAÇÃO DE AMÔNIA VOLATILIZADA.....	23
Resumo.....	23
Abstract	23
2.1 Introdução	24
2.2 Material e métodos	27
2.2.1 Área experimental	27
2.2.2. Avaliações	28
2.2.3 Análise Estatística	30
2.3 Resultados e discussão	30
2.4 Conclusões	35
Referências	35
3 PERDAS DE AMÔNIA DE FERTILIZANTES NITROGENADOS APLICADOS EM SUPERFÍCIE NA PALHADA DE MILHO E SOJA	37
Resumo.....	37
Abstract	37
3.1 Introdução	38
3.2 Material e Métodos.....	40
3.2.1 Área experimental e condições climáticas	40
3.2.2 Avaliações	42
3.2.3 Determinação da fração de N da matéria orgânica do solo (ISNT)	46
3.2.2 Análise Estatística	48
3.3 Resultados e Discussão	48
3.3.1 Perdas por volatilização de NH_3 e aspectos produtivos	48
3.3.2 Dinâmica do N-NH_4^+ e NO_3^- e a influência na acidez das camadas superficiais do solo.....	54
3.3.3 Diagnose foliar e fertilidade do solo	61
3.3.4 Frações de N facilmente mineralizável do solo (ISNT) após a colheita	64
3.4 Conclusões	65
Referências	66

4 TRANSFORMAÇÕES DO NITROGÊNIO DE FERTILIZANTES NITROGENADOS APLICADOS EM SUPERFÍCIE SOBRE PALHADA EM SOLOS TROPICAIS	73
Resumo	73
Abstract	73
4.1 Introdução.....	74
4.2 Material e Métodos.....	77
4.2.1 Caracterização dos solos.....	77
4.2.2 Fertilizantes	78
4.2.3 Extração de Urease	81
4.2.4 Incubação e avaliações	82
4.2.4 Curva de ajuste para a avaliação de NH_3 volatilizada	88
4.2.5 Análise Estatística	88
4.3 Resultados e Discussão.....	89
4.4 Conclusão	95
Referências	95

RESUMO

Dinâmica do nitrogênio proveniente de ureia combinada à tecnologias redutoras de volatilização

A aplicação de ureia em manejos conservacionistas favorece a ocorrência de elevadas perdas por volatilização de NH_3 . Novas fontes nitrogenadas ou processos que possam ser aplicados à ureia têm sido pesquisados a fim de reduzir esse tipo de perda. Considerando as questões: O uso móvel do coletor semi-aberto exige a alteração das equações de ajuste, que foram desenvolvidas a partir de seu uso na forma estática? Há menor perda de N por volatilização, e influência o estado nutricional, qualidade e a produtividade da cultura com a agregação de tecnologias à ureia, como o revestimento com zeolita ou Cu e B, ou sua mistura com sulfato de amônio, aplicadas em superfície para a cultura de milho em plantio direto? A agregação de tecnologias à ureia pode alterar as transformações do N do fertilizante no solo? A ureia agregada a tecnologias de revestimento apresenta perdas de NH_3 por volatilização semelhante ou inferior as obtidas com aplicação de sulfato de amônio? Foram realizados três experimentos com objetivo de elucidá-las: (i) a quantificação de NH_3 volatilizada pelo método do coletor semi-aberto usado com base móvel comparado ao estático; (ii) a avaliação do uso de ureia revestida com ácido bórico e sulfato de cobre (UR) ou revestida com zeolita (UZ), além das misturas de sulfato de amônio + ureia (SAU) e sulfato de amônio + ureia revestida com ácido bórico e sulfato de cobre (SAUR) comparadas ao uso da ureia e do nitrato de amônio (NA) na cultura de milho em plantio direto, e (iii) a influência da UR e UZ nas transformações do N proveniente do fertilizante no solo por meio de incubação com ^{15}N . A partir do primeiro experimento concluiu-se que o uso do coletor semi-aberto móvel pode ser utilizado na avaliação de perdas por volatilização de NH_3 juntamente com o uso de equações de ajustes desenvolvidos para o modelo estático. No segundo experimento, a UR demonstrou menor pico e perda total de NH_3 volatilizado quando as condições climáticas foram favoráveis à volatilização, enquanto em condições de elevada precipitação, as fontes a base de ureia se apresentaram similares. Os tratamentos avaliados influenciaram a produtividade e a quantidade de N exportado nos grãos, porém não diferiram quanto a massa de 1000 grãos e teor de proteína bruta. A fração de N-ISNT não apresentou efeito dos tratamentos, embora tenha apresentado quantidades elevadas de N potencialmente disponíveis em ambas as safras. No terceiro experimento, a perda total de NH_3 por volatilização não teve influência dos tratamentos aplicados à ureia. No entanto, com a aplicação de UR foi observado menor quantidade de NH_3 perdido nos primeiros dias de incubação, sendo estes resultados consequência do maior tempo de permanência do N do fertilizante na forma de ureia, bem como da alteração no fluxo de N-NH_4^+ , que somados são fatores que permitem maior eficiência de uso do N do fertilizante.

Palavras-chave: Amônia; Coletor semi-aberto; Inibidor; Revestimento; Urease; Zeolita

ABSTRACT

Dynamic of nitrogen from urea added with technologies to reduce volatilization

Urea application in no-till is favorable for occurrence of high losses by volatilization of NH_3 . New nitrogen sources or process that may be applied to urea have been studied to reduce it. Three studies were realized to answer questions as: Is it necessary modifications in adjustment equations with use dynamic of the collector semi-open? Is it possible to get lower losses by volatilization of NH_3 , nutritional influence, quality and productivity with application of urea coated with zeolite or Cu and B, or urea mix with ammonium sulfate applied in surface for corn in no-tillage? Could these technologies applied in urea modify the dynamic of N from fertilizer in soil? Is it possible the application of coating urea get similar or lower losses of NH_3 than ammonium sulfate? The carried out studies were: (i) Evaluation and calibration of the collector semi-open dynamic to quantify losses of NH_3 volatilized. (ii) evaluation of urea coated with boric acid and copper sulfate (UC) or with zeolite (UZ), beside the mixes of ammonium sulfate + urea (ASU) and ammonium sulfate + urea coated with boric acid and copper sulfate (ASUC) compared to urea and ammonium nitrate (AN) in corn culture in no-tillage, and (iii) the UC and UZ influence in dynamic of N from fertilizer in soil through ^{15}N incubation. In the first experiment was concluded that dynamic use of collector semi-open can be used in evaluation of losses by volatilization of NH_3 with the same adjustment equations developed for static use. In the second experiment, UC showed lower losses of NH_3 volatilized when the climatic conditions were favorable to volatilization process occurrence. However, all the treatments with urea were similar when heavy rain occurred. The treatments evaluated influenced the productivity and quantity of N exported by grains; however they had no difference for mass of 1000 grains and crude protein. N-ISNT fraction had no effect of the treatments however they shown high quantities of N potentially available for both harvests. In the third experiment, total losses of volatilization of NH_3 had no influence of treatments applied to urea. For other hand, the application of UC showed the lower quantity of losses of NH_3 volatilized in the first days of incubation. The results were consequence of the UC effect in the rate of urea hydrolysis, as well as the change on NH_4^+ -N flux for this treatment that could improve N-use efficiency.

Keywords: Ammonia; Inhibitor; Corn; Coating; Urease; Zeolite

INTRODUÇÃO

Pesquisas com finalidade de elevar a eficiência de fertilizantes têm aumentado em razão da crescente demanda por alimentos, fontes não renováveis de matéria prima e da necessidade intrínseca de produzir de forma sustentável abrangendo aspecto sócio – econômico – ambiental.

No Brasil, a preocupação com adubação nitrogenada tem aumentado principalmente em consequência da expansão de sistemas como o plantio direto e cultivo mínimo. Em contradição às inúmeras vantagens oferecidas por esses manejos, suas características de conservação da palhada em superfície favorecem a baixa eficiência dos fertilizantes nitrogenados convencionais, principalmente a ureia.

O crescente uso de ureia como fertilizante em culturas agrícolas é atribuído as suas vantagens de elevada concentração de N; baixo custo do produto, transporte, estocagem e distribuição; facilidades na aplicação; elevada solubilidade em água; baixa corrosividade (LARA CABEZAS; KORNDORFER; MOTTA, 1997; KISS; SIMIHÁIAN, 2002). A desvantagem de uso dessa fonte é sua elevada susceptibilidade a perdas por volatilização de NH_3 , principalmente quando aplicada superficialmente em sistemas com conservação da palhada em superfície, o que implica na ineficiência do sistema agrícola, além de promover poluição da atmosfera. Cantarella (2007) citou diversos autores brasileiros, que relataram perdas de N por volatilização de NH_3 , entre 16 até 78%, quando a ureia é aplicada em superfície. Kiss e Simiháian (2002) afirmaram que as perdas por volatilização de NH_3 proveniente da ureia situaram-se entre 20 a 33%, podendo ser encontrado referências de até 70%.

No solo, a ureia, forma uma solução não eletrolítica, e é transformada em carbonato de amônio, que é um composto instável, pela ação da enzima hidrolítica chamada urease. O cation amônio pode ser retido pelo complexo de adsorção do solo, mas o carbonato de amônio, sendo um composto instável, decompõe-se produzindo água e, os gases CO_2 e NH_3 (KISS; SIMIHÁIAN, 2002).

Uma molécula de urease pode promover a hidrólise de aproximadamente 500.000 moléculas de ureia por minuto em condições ótimas, ou seja, pH entre 7 a 8 e temperatura ao redor dos 55° C. Essa reação é rápida mesmo em baixas concentrações da enzima ou em condições menos favoráveis. A enzima encontra condições próximas a ótima no solo, onde a

taxa de reação quase duplica a cada aumento de 10°C, até a temperatura chegar a 55°C (SOR; PELISSIER; LATHAM JR., 1971).

A urease é uma enzima originada de microrganismos no solo e de restos vegetais. No solo a urease é acumulativa permanecendo adsorvida nos colóides do solo e em substâncias orgânicas. Este acúmulo proporciona uma atividade da enzima muito maior que a proliferada por microrganismos momentaneamente (PAULSON; KURTZ, 1969).

As boas práticas de manejo, como a incorporação do fertilizante nitrogenado, são fundamentais na redução de perdas de N por volatilização de NH_3 , conforme comprovado por Rochette et al. (2009). Porém, a dependência de condições climáticas, assim como as vantagens de manejo e logística proporcionadas pela aplicação em superfície, principalmente em manejos conservacionistas, tem incentivado o desenvolvimento dos fertilizantes de eficiência aumentada.

Novas fontes nitrogenadas ou processos que possam ser aplicados à ureia, têm sido pesquisados com objetivo de reduzir as perdas por volatilização de NH_3 e aumentar a qualidade e quantidade de produção reduzindo os impactos ambientais. A utilização de ureia com inibidores de urease tem ganhado grande importância, por reduzir a taxa de reação de hidrólise pela urease no solo (VITTI; HEIRINCHS, 2006). Pesquisas revelaram que mais de 14.000 compostos e misturas químicas já foram testados com o intuito de avaliar seus efeitos na atividade da enzima urease, sendo a primeira patente datada de 1963 (KISS; SIMIHÄIAN, 2002).

As perdas por volatilização de NH_3 podem ser reduzidas por meio de mecanismos físicos e químicos. Conforme Trenkel (2010), para minimizar esse tipo de perda existem fertilizantes de liberação lenta ou controlada que atuam na redução da taxa de hidrólise através do controle de solubilidade em água de materiais utilizados no revestimento da ureia e; fertilizantes estabilizados, que prolongam o tempo em que o N permanece nas formas amídica ou amoniacal por meio de inibidores de urease, que inibem a ação hidrolítica pela enzima urease.

Independentemente de classificação, os inibidores além de possuírem efeito redutor na taxa de reação de hidrólise de ureia, não devem ser poluentes ou, deteriorados durante produção, transporte e armazenamento ou apresentar efeitos negativos que venham afetar o solo, plantas, animais e o homem, além de, possuir um valor que exceda seus benefícios na agricultura (KISS; SIMIHÄIAN, 2002).

A ação da urease é altamente sensível aos íons metálicos devido a sua forte tendência em complexá-los. Conforme Shaw (1954), dados experimentais têm apoiado a informação de que a urease contém um ou mais grupos sulfidrilas, que são partes ativas catalíticas da molécula que podem ser ligadas a um metal e precipitados como sulfetos insolúveis. Portanto, o melhor inibidor será o que tiver maior afinidade com o grupo sulfidrilas, tendo destaque os íons bivalentes.

Tabatabai (1977) verificou o potencial de elementos na inibição da atividade da urease nos solos. A ordem de efetividade obtida nos solos estudados foi $\text{Ag}^+ \geq \text{Hg}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Sn}^{2+} > \text{Mn}^{2+}$ e, outros elementos-traço Ni^{2+} , Co^{2+} , Pb^{2+} , Ba^{2+} , As^{3+} , B^{3+} , Cu^{3+} , Al^{3+} , V^{4+} , Se^{4+} , Mo^{6+} atuaram em alguns solos, mas, não demonstraram tendência de ordem de efetividade como inibidores de urease.

O cobre e o boro destacaram-se dentre os elementos com potencial na inibição da atividade da urease (SHAW, 1954; SOR; STANSBURY; MENT, 1966; GEISSLER; SOR; ROSENBLATT, 1970; SOR, PELISSIER, LATHAM JR., 1971; TABATABAI, 1977; BENINI et al., 2004). O destaque desses elementos se deve ao fato de apresentarem baixo a nenhum risco ambiental ou potencial tóxico em consequência das pequenas quantidades requeridas junto à ureia e, por ambos serem essências às plantas.

Dentre as tecnologias utilizadas na tentativa de reduzir perdas de N-NH_3 por volatilização, tem-se estudado a utilização de zeolita por ser um material poroso e com capacidade de troca catiônica, podendo auxiliar no controle da liberação do nutriente para a solução do solo (ELLIOT, ZHANG, 2005; ALVES et al., 2007; BERNARDI et al., 2008; BREDI et al., 2008; SOUZA JR. et al., 2008; WERNECK et al., 2008).

A determinação das perdas de NH_3 por volatilização é uma das ferramentas para avaliar a eficiência das tecnologias aplicadas aos fertilizantes nitrogenados. A grande influência das condições edafoclimáticas e de manejo na adubação nitrogenada exige métodos e aparelhos eficazes para quantificação das perdas de N.

Uma forma de verificar a dinâmica do N proveniente das fontes nitrogenadas no solo feito é por meio de estudos das transformações do N no solo com utilização de isótopos estáveis. Visando determinar as perdas de NH_3 por volatilização oriunda de fertilizante nitrogenado em condições brasileiras, pesquisadores desenvolveram coletores de NH_3 para medidas de volatilização em condições de campo no Brasil (LARA CABEZAS, 1987; LARA CABEZAS; TRIVELIN, 1990; TRIVELIN; LARA CABEZAS; BENDASOLLI, 1997; LARA CABEZAS et al., 1999), juntamente com equações de ajuste para o uso do coletor

semi-aberto estático desenvolvido por Nömmik (1973), usando como referência o método com balanço de ^{15}N , ou seja, sem a influência da câmara. Isso possibilitou quantificar as perdas de NH_3 por volatilização com o uso do coletor sem a necessidade de uso de fertilizantes com ^{15}N , obtendo-se resultados que representam a condição de ausência do coletor (TRIVELIN; FRANCO, 2011).

Em contrapartida, posterior modificação de uso deste método foi verificada em Cantarella et al. (2003), com o uso móvel dos aparelhos, ou seja, com o deslocamento da câmara para locais pré-determinados a cada avaliação. A modificação do método foi proposta por esses autores com o objetivo de minimizar os efeitos da câmara nas reações solo-fertilizante, porém a necessidade de alteração dos fatores de correção não foi aferida.

Além dos métodos de avaliação de perdas de N-NH_3 de fertilizantes nitrogenados, a responsividade das culturas às fontes deve ser considerada. O avanço da pesquisa em métodos capazes de identificar frações mineralizáveis de N na matéria orgânica do solo tem sido observado e, conseqüentemente o uso destas ferramentas favorecerá maior entendimento da atuação dos fertilizantes no solo.

Considerando a necessidade de fertilizantes nitrogenados de eficiência aumentada, visando principalmente à redução de perdas por volatilização de NH_3 , diante das condições edafoclimáticas brasileiras, assim como o entendimento de sua atuação em sistema conservacionista buscou-se a elucidação das seguintes questões:

- (i) A mudança para o uso móvel do coletor semi-aberto exige a alteração dos fatores de correção intrínsecos a este método.
- (ii) A agregação de tecnologias à ureia, como o uso de zeolita, Cu e B , ou a mistura com sulfato de amônio, aplicadas em superfície no milho cultivado em sistema plantio direto, promove menor perda de N por volatilização.
- (iii) A agregação de tecnologias à ureia, como o uso de revestimento com zeolita ou Cu e B , ou a mistura com sulfato de amônio aplicadas em superfície no milho cultivado em plantio direto, promove efeitos no estado nutricional, qualidade e na produtividade da cultura.
- (iv) A agregação de tecnologias à ureia pode alterar as transformações das formas de N do fertilizante no solo.
- (v) A ureia agregada à tecnologias de revestimento apresenta perdas de NH_3 por volatilização semelhantes ou inferiores as obtidas com aplicação de sulfato de amônio.

A busca em elucidar as questões acima, a Tese foi elaborada em três capítulos independentes, que serão publicados conforme segue abaixo:

- 1) FARIA, L.A.; NASCIMENTO, C.A.C.; LARA CABEZAS, W.A.R.; VITTI, G.C.; KAMOGAWA, M.Y.; LUZ, P.H.C. Quantificação de amônia volatilizada de fertilizantes pelo uso estático e móvel do coletor semi-aberto.
- 2) FARIA, L.A.; NASCIMENTO, C.A.C.; VITTI, G.C.; LUZ, P.H.C.; GUEDES, E.M.S. Perdas de amônia de fertilizantes nitrogenados aplicado em superfície na palhada de milho e soja.
- 3) FARIA, L.A.; MULVANEY, R.L.; KHAN, S.A.; VITTI, G.C.; HENNING, S.W.; PRESTES, C.V.; NASCIMENTO, C.A.C. Transformações do N de fertilizantes nitrogenados adicionados a tecnologias redutoras de volatilização aplicados em superfície sobre palhada em solos tropicais.

REFERÊNCIAS

- ALVES, A.C.; ALVES, T.C.; MACEDO, F.B.; BERNARDI, A.C.C.; OLIVEIRA, P.P.A.; ROCHETTI, R.C. **Adição de zeolita para redução da volatilização de NH₃ em solo fertilizado com ureia**. São Carlos: Embrapa, 2007. 4 p. (Circular Técnica, 55).
- BENINI, S.; RYPNIEWSKI, W.R.; WILSON, K.S.; MANGANI, S.; CIURLI, S. Molecular Details of Urease Inhibition by Boric Acid: Insights into the Catalytic Mechanism. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, v. 126, p. 3714-3715, 2004.
- BERNARDI, A.C.C.; MONTE, M.B.M.; PAIVA, P.R.P.; WERNECK, C.G.; HAIM, P.G.; POLIDORO, J.C. **Potencial de uso de zeolita na agropecuária**. São Carlos: Embrapa, 2008. 46 p. (Documentos, 85).
- BREDA, F.; WERNECK, C.G.; HAIM, P.G.; ROSSI, C.Q.; FERREIRA, C.R.; MONTE, M.B.M.; FERNANDES, P.R.T.; BARROS, F.S.; BERNARDI, A.C.C.; MAZUR, N.; POLIDORO, J.C. Perdas por Volatilização de N-NH₃ Proveniente da Mistura de Ureia com Zeolita Natural Aplicada no Verão na Cultura da Roseira, em Nova Friburgo, RJ. In: FERTBIO 2008: DESAFIOS PARA O USO DO SOLO COM EFICIÊNCIA E QUALIDADE AMBIENTAL, 2008. Londrina. **Anais...** Londrina, 2008. p. 5.
- CANTARELLA, H. Nitrogênio. In: NOVAIS, R.F.; ALVAREZ V.H.; BARROS, N.F.; FONTES, R.F.F.; CANTARUTTI, R.B.; NEVES, J.C.L. (Ed). **Fertilidade do solo**, Viçosa. Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 200. cap. 7, p. 375-470.

- CANTARELLA, H.; MATTOS, J.R.; QUAGGIO, J.A.; RIGOLIN, A.T. Fruit yield of Valencia sweet orange fertilized with different N sources and the of applied. **Nutrient Cycling in Agroecosystems**, Berlin, v. 67, p. 215-223, 2003.
- ELLIOT, A.D.; ZHANG, D. Controlled Release Zeolite Fertilizers: A value Added Product Produced from Fly Ash. In: WORLD OF COAL ASH (WOCA), 2005. Lexington. **Anais...** 2005. p. 32.
- GEISSLER, M.; SOR, M.; ROSENBLATT, T.M. Urease Inhibitors. **United States Patent Office**, Detroit, v. 3, p. 523-518, 1970.
- KISS, S.; SIMIHĂIAN, M. Inorganic Compounds Tested for Evaluation of Their Inhibiting Effect on Soil Urease Activity, Urea Hydrolysis, Ammonia Volatilization, and Nitrous Oxide Emission. In: _____ **Improving Efficiency of Urea Fertilizers by Inhibition of Soil Urease Activity**. The Netherlands. Klumer Academic Publishers, 2002, cap. 1, p. 5-42.
- LARA CABEZAS, W.A.R.; KORNDORFER, G.H.; MOTTA, S.A. Volatilização de N-NH₃ na cultura de milho: I Efeito da irrigação e substituição parcial da ureia por sulfato de amônio. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 21, p.481-487, 1997.
- LARA CABEZAS, W.A.R.; TRIVELIN, P.C.O. Eficiência de um coletor semi-aberto estático na quantificação de N-NH₃ volatilizado da ureia aplicada ao solo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 14, p. 345-352, 1990.
- LARA CABEZAS, W.A.R.; TRIVELIN, P.C.O.; BENDASSOLLI, J.A.; GASCHO, G.J. Calibration of a semi-open static collector for determination of ammonia volatilization from nitrogen fertilizers. **Communication Soil Science Plant Analysis**, New York, v. 30, p. 389-406, 1999.
- LARA CABEZAS, W.A.R.; TRIVELIN, P.C.O.; VICTORIA, R.L.; CAMARGO, P.B.; PICCOLO, M.C. Volatilização de amônia da ureia-¹⁵N e aquamônia-¹⁵N aplicadas na cultura da cana-de-açúcar em condições de campo. In: CONGRESSO NACIONAL DA SOCIEDADE DOS TÉCNICOS AÇUCAREIROS E ALCOOLEIROS DO BRASIL, 4., 1987. Olinda. **Anais...** Olinda: STAB, 1987. p.50-59.
- NÖMMIK, H. The effect of pellet size on the ammonia loss from urea applied to forest soil. **Plant and Soil**, Dordrecht, v. 39, p. 309-318, 1973.
- PAULSON, K.N.; KURTZ, L.T. Locus of urease activity in soil. **Soil Science Society of American Procedure**, Madison, v. 33, p. 897-901, 1969.
- ROCHETTE, P.; ANGERS, D.A.; CHANTIGNY, M.H.; MACDONALD, J.D.; BISSONNETTE, N.; BERTRAND, N. Ammonia volatilization following surface application of urea to tilled and no-till soils: A laboratory comparison. **Soil & Tillage Research**, Amsterdam, v. 103, p. 310-315, 2009.
- SHAW, W.H.R. The Inhibition of Urease by Various Metal Ions. **Journal of America Chemical Society**, Washington, v. 76, p. 2160 – 2163, 1954.

SOR, K.M.; STANSBURY, R.L.; DE MENT, J.D. Agricultural Nutrient Containing Urea, **United States Patent Office**, Detroit, n. 3, p. 565-599, 1966.

SOR, K.M.; PELISSIER, J.A.; LATHAM JR., R. Urease inhibited urea-containing compositions. **United States Patent Office**, Detroit, v. 3, p. 565-599, 1971.

SOUZA JÚNIOR, H.C.M.; WERNECK, C.G.; BREDA, F.; FERREIRA, C.R.; MONTE, M.B.M.; FERNANDES, P.R.T.; BARROS, F.S.; ZUMPICHIATTI, A.A.; BERNARDI, A.C.C.; MAZUR, N.; BALIEIRO, F.C.; POLIDORO, J.C. Volatilização de N-NH₃ do Solo após Adição da Mistura de Ureia com Zeolita Natural Aplicada na Cultura da Roseira. In: FERTBIO 2008: DESAFIOS PARA O USO DO SOLO COM EFICIÊNCIA E QUALIDADE AMBIENTAL, 2008. Londrina. **Anais...** Londrina, 2008. p. 4.

TABATABAI, M.A. Effects of trace elements on urease activitie in soils. **Soil Biology & Biochemistry**, Oxford, v. 9, p. 9-13, 1977.

TRENKEL, M.E. **Slow- and Controlled-Release and Stabilized Fertilizers: An Option for Enhancing Nutrient Use Efficiency in Agriculture.** 2nd.ed. Paris: International Fertilizer Industry Association, 2010. 163p.

TRIVELIN, P.C.O.; FRANCO, H.C.J. Adubação nitrogenada e a sustentabilidade de agrossistemas. **Tópicos em Ciência do Solo**, Viçosa, v. 7, p. 193-219, 2011.

TRIVELIN, P.C.O.; LARA CABEZAS, W.A.R.; BENDASOLLI, J.A. Coletor semi aberto estático para estimar perdas reais de NH₃ de fertilizantes nitrogenados aplicados ao solo. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIAS DO SOLO, 26., 1997. Rio de Janeiro. **Anais...** Rio de Janeiro: SBCS, 1997.

VITTI, G.C.; HEIRINCHS, R. Formas tradicionais e alternativas de obtenção e utilização do nitrogênio e do enxofre: uma visão holística. In: SIMPÓSIO DE NITROGÊNIO E ENXOFRE NA AGRICULTURA BRASILEIRA, 2006. Piracicaba. **Anais...** Piracicaba: IPNI, 2006.

WERNECK, C.G.; BREDA, F.; SPERANDIO, D.B.; FERREIRA, C.R.; MONTE, M.B.M.; FERNANDES, P.R.T.; BARROS, F.S.; BERNARDI, A.C.C.; MAZUR, N.; POLIDORO, J.C. Perdas por Volatilização de N-NH₃ Proveniente da Mistura de Ureia com Zeolita Natural Aplicada no Inverno na Cultura Da Roseira. In: FERTBIO 2008: DESAFIOS PARA O USO DO SOLO COM EFICIÊNCIA E QUALIDADE AMBIENTAL, 2008. Londrina. **Anais...** Londrina, 2008. p. 5.

2 USO ESTÁTICO E COM BASE MÓVEL DO COLETOR SEMI-ABERTO NA QUANTIFICAÇÃO DE AMÔNIA VOLATILIZADA

Resumo

A quantificação de perdas de N amoniacal (N-NH_3), principalmente proveniente da hidrólise da ureia é uma medida importante que reflete na eficiência de uso do N-aplicado pela planta em função do manejo e da fonte. A quantificação da NH_3 volatilizada por métodos diretos é muito utilizada por apresentar baixo custo, no entanto pode subestimar as perdas em função da alteração do meio. Dessa forma é relevante a calibração dos métodos utilizados. Com a determinação da eficiência de recuperação de NH_3 volatilizada pelo coletor é possível garantir a estimativa de perdas reais. O coletor semi-aberto estático calibrado para estimar perdas reais, é um dos métodos diretos mais difundidos, porém a alteração para seu uso móvel, ou seja, com mudanças da base do coletor em local e tempo pré-determinados poderia reduzir a influência do mesmo nas condições micro-climáticas. A mudança na sua utilização para uma forma móvel requer a aferição de que a estimativa de perdas não foi alterada. Desta forma, objetivou-se verificar a equivalência entre medidas feitas pelo coletor semi-aberto utilizado de modo móvel e estático. O experimento foi realizado duas vezes em delineamento de blocos ao acaso com três doses de N-ureia (40, 80 e 120 kg ha⁻¹) aplicadas à superfície e os dois modos de uso do coletor semi-aberto. As avaliações foram realizadas a cada quatro dias até o 20º dia após aplicação dos fertilizantes. Os picos de volatilização nos primeiros dias e os efeitos das condições climáticas na volatilização de NH_3 foram observados nos dois modos de uso do coletor semi-aberto e as medidas das perdas de amônia foram estatisticamente equivalentes sendo propício o uso do mesmo fator de correção.

Palavra-chaves: Base móvel; Câmara; Nitrogênio; Ureia; Volatilização

Abstract

The direct need for a precise method to quantify ammoniacal nitrogen (NH_3) losses of fertilizers-N applied to crops through ammonia volatilization is critical. Volatilization process affects fertilizer N use efficiency, leading to environmental and economic impacts regarding fertilizer use. Direct quantification methods are frequently employed to measure these losses due to their low cost; however these methods often underestimate N losses due to environmental conditions. Calibration of micrometeorological methods is critical because the efficiency of estimating NH_3 volatilized from applied urea is imperative in determining a precise measure of N loss. The static semi-open collector method is widely-regarded as a viable, accurate method for determining NH_3 losses from urea. The aim of this research was to determine if estimation of volatile N losses of applied urea could be improved by a modification of static to a dynamic technique. Two field experiments were performed in estimating these losses utilizing three application rates of urea (40, 80 and 120 kg ha⁻¹) band-applied to the soil surface using semi-open and dynamic collectors. Samples were collected every 4 days for a period of 20 days. Peak volatilization measured by both methods occurred in the first 6 days post fertilizer application. Estimation of volatile losses had no difference for

either collection method, a finding that allows for use of either approach in estimating precise NH_3 losses from applied urea.

Keywords: Mobile base; Chamber; Nitrogen; Urea; Volatilization

2.1 Introdução

Os métodos com câmaras são relativamente simples e próprios para experimentos com parcelas pequenas e com vários tratamentos numa mesma área, uma das desvantagens desse sistema é a formação de microclima com a modificação das condições ambientais no seu interior, como: intensidade e comprimento de onda da luz; temperatura; ventilação umidade relativa e a formação do orvalho que certamente influenciam a volatilização de NH_3 quando comparado com condições naturais (LARA CABEZAS; TRIVELIN, 1990).

O uso de isótopo estável (^{15}N) é o único método que permite quantificar o processo sem influenciar a atmosfera próxima à superfície do solo ou suas propriedades químicas e biológicas, porém envolve alto custo com ^{15}N e suas análises além, das possíveis superestimativas com a ocorrência de perdas de N por desnitrificação e lixiviação que não são controladas (LARA CABEZAS et al., 1999; LARA CABEZAS, TRIVELIN, 1990).

Nömmik (1973a) descreveu coletores com sistema semi-aberto estático com abertura permanente que possibilita o equilíbrio da atmosfera interna do aparelho com o ar exterior, minimizando interferências na determinação da amônia volatilizada, sendo utilizados para estudos de campo. O coletor semi-aberto em condições de campo comparado ao sistema fechado permite a difusão de amônia acima da superfície do solo estimulando a troca gasosa solo-atmosfera (NÖMMIK, 1973b). No entanto, esses coletores apresentaram limitações que, avaliadas por Lara Cabezas e Trivelin (1990) na quantificação da NH_3 volatilizada de adubos nitrogenados aplicados ao solo, apresentaram influência significativa do coletor na redução da porcentagem e quantidade de amônia volatilizada do fertilizante. Apesar de possibilitarem o intercâmbio relativamente livre do ar entre a superfície do solo e a atmosfera permitindo a difusão da amônia, esses provocam alterações na temperatura, umidade relativa, taxa de evaporação da água do solo e pressão de amônia no ambiente da câmara, reduzindo a porcentagem e a quantidade de amônia volatilizada do solo.

A condição artificial criada no ambiente proporcionado por câmara fechada dificulta a difusão da amônia da superfície do solo para o ponto de coleta, podendo esta ser reabsorvida pelo solo (HARPER; SHARPE, 1995; LARA CABEZAS et al., 1999).

Considerando a importância do uso de fatores de correção para determinar a NH_3 volatilizada, Lara Cabezas et al. (1987), Lara Cabezas e Trivelin (1990), Trivelin; Lara Cabezas e Bendasolli (1997) e Lara Cabezas et al. (1999) trabalharam no desenvolvimento de coletores de amônia para medidas de volatilização em condições de campo no Brasil, assim calibraram o coletor semi-aberto estático (Figura 1), usando como referência o método com balanço de ^{15}N sem influência da câmara. Isso possibilitou quantificar as perdas de amônia por volatilização sem o uso de fertilizantes ^{15}N e representar a condição de ausência do coletor.

A eficiência do coletor semi-aberto comparada ao ^{15}N variou de 1 a 50% dependendo da taxa de N-NH_3 do fertilizante e da mesma proveniente do fertilizante somado ao N do solo, assim, foram determinados fatores de correção na determinação de perdas de NH_3 feitas com o coletor semi-aberto estático, já que este apresentou menor perdas de NH_3 quando comparado a situação sem a presença do coletor (LARA CABEZAS et al., 1999).

Quando a quantidade de NH_3 retida no coletor e a eficiência deste são conhecidas, o coletor se torna uma ferramenta simples e de baixo custo para estimar as perdas em variadas condições de solo, clima, entre outras; (LARA CABEZAS et al., 1999). No entanto, os mesmos autores citaram que, a eficácia do gradiente de pressão parcial de amônia dentro do coletor, entre o solo e a superfície da espuma absorvedora, poderia deslocar maior quantidade de gás para a espuma, porém, quando o equilíbrio do gás é atingido dentro da câmara, a amônia pode ser perdida por meio de espaços porosos do solo, ou mesmo condensada na parede da câmara juntamente com a água evaporada do solo, podendo retornar a superfície do solo após o escoamento na parede do coletor.

Figura 1 - Coletor semi-aberto adaptado por Lara Cabezas et al. (1999) a partir do modelo desenvolvido por Nömmik (1973)

Com a finalidade de reduzir às alterações ambientais próximas a superfície do solo criadas com a presença da câmara coletora sobre a volatilização de NH_3 e, consequentemente aproximar as condições experimentais das condições reais, tem sido observado a modificação de uso do coletor semi-aberto estático para seu uso com base móvel, ou seja, com a mudança de base dos coletores a cada avaliação. A modificação da metodologia com a realização das mudanças de bases do coletor em períodos e locais pré-determinados foi verificada em Cantarella et al. (2003); Macedo (2010); Francisco (2008); Zavaschi (2010).

A modificação metodológica tem sido fundamentada pela possibilidade de menor influência do coletor nas relações entre fertilizante-solo, uma vez que permite maior proximidade às condições climáticas externas a câmara, principalmente com a ocorrência de chuvas.

A alteração das bases distribuídas ao longo do tempo permite que o fertilizante aplicado esteja exposto as condições naturais, reduzindo o efeito da presença do coletor. Lara Cabezas et al. (1999) afirmaram que, as perdas registradas com o uso do coletor são geralmente menores do que as encontradas com o método utilizando ^{15}N devido às condições ambientais como o vento, temperatura e umidade relativa do ar, tanto dentro como fora do coletor, e também devido a retenção de amônia na água condensada na parede do coletor.

A mudança da base do coletor semi-aberto em local e tempo pré-determinados poderia reduzir a influência dos coletores em condições micro-climáticas, em contrapartida, há possibilidade de ocorrência de distintas condições micro-ambientais em cada base, considerando quantidade e qualidade de resíduos vegetais, microrganismos, umidade entre outros fatores que poderiam afetar a relação fertilizante-solo.

A modificação da metodologia tem sido adotada sem critério no que se refere aos fatores de correção desenvolvidos para o uso estático do coletor semi-aberto, porém considerando a eficiência do coletor estabelecida por Lara Cabezas et al. (1999) em várias condições de solo, fontes de N e épocas, segue o questionamento sobre a existência de influências das variações micro-ambientais proporcionadas pelo modo de uso do coletor com base móvel.

A hipótese deste trabalho é que, o uso do coletor semi-aberto com a mudança de base durante as avaliações de perdas de NH_3 não altera a eficiência do mesmo. Para tal, o objetivo foi comparar o uso do coletor semi-aberto de modo estático e com a base móvel, e avaliar a possibilidade de aplicação dos mesmos fatores de correção para ambas as formas de uso.

2.2 Material e métodos

2.2.1 Área experimental

O experimento foi instalado em outubro de 2010 em área pertencente ao Departamento de Genética da Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz (Universidade de São Paulo), em 22°41'30''S e 47°38'30''O e 546 m de altitude em Piracicaba-SP com clima Cwah classificado W. Köppen.

A área experimental foi em um Latossolo vermelho distrófico cujo a caracterização da camada de 0-10 cm apresentou pH (CaCl₂) 6,0; 27 g dm⁻³ de matéria orgânica; P=146 mg dm⁻³ K=5,5; Ca=64; Mg=26; H+Al=15; SB=95,5; CTC=110,7 mmol_c dm⁻³ e saturação por bases (V%) de 86%.

A umidade média inicial do solo foi de 15 e 9% respectivamente para a primeira e segunda realização do experimento. Os dados climáticos do período experimental foram obtidos pela estação meteorológica do Departamento de Engenharia de Biosistemas da ESALQ/USP (Figura 2).

Figura 2 - Pluviosidade (Pluv.) e temperatura (Temp.) média durante os dias de avaliação do primeiro e do segundo experimento

2.2.2. Avaliações

O delineamento experimental foi em blocos completos ao acaso em esquema fatorial 3 x 2, sendo três doses de N na forma de ureia (40, 80 e 120 kg ha⁻¹), dois modos de uso do coletor (estático e com base móvel) e quatro repetições. O experimento constou de repetição no tempo, ou seja, foi realizado duas vezes na mesma área experimental, porém os coletores foram instalados em local diferente do primeiro experimento.

Os coletores semi-abertos foram instalados em dois modos de uso, estático e com base móvel, e considerando as 3 doses avaliadas, cada um dos quatro blocos possuía 6 coletores, totalizando 24 coletores (Figura 3).

A adubação foi feita em linha, porém, apenas dentro das bases. A quantidade de N aplicada em cada base foi baseada na quantidade aplicada em culturas espaçadas em 0,8 m. As doses de N corresponderam às quantidades de 1,11, 2,22 e 3,33 g de ureia por coletor para as doses de 40, 80 e 120 kg ha⁻¹ de N respectivamente.

Figura 3 - Área experimental com coletores semi-aberto instalados e conduzidos no modo estático e móvel

A calibração foi realizada em campo com repetição no tempo, sendo realizadas nos períodos de 07 a 27/10/2010 e de 09 a 25/11/2010 com a instalação de coletores semi-aberto de modo estático e com base móvel, constando da instalação de cinco bases para esse último.

Um tratamento controle (sem aplicação de N) para cada metodologia foi instalado visando verificar as perdas de NH_3 do solo e posterior utilização nos cálculos.

As coletas das espumas foram realizadas aos 4, 8, 12, 16 e 20 dias após a aplicação do fertilizante. Lara Cabezas et al. (1999) recomendaram que deve haver ao menos quatro repetições por tratamento com intervalo de amostragem igual ou inferior a quatro dias, a fim de evitar deterioração e secagem da solução ácida das espumas absorvedoras.

A cada avaliação foram utilizadas novas espumas embebidas em 50 mL de solução de ácido fosfórico ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$ contendo 50 ml L^{-1} de glicerina). A solução de ácido fosfórico tem como princípio reter a NH_3 volatilizada na forma de fosfato de amônio, enquanto a adição de glicerina tem como objetivo aumentar a viscosidade da solução melhorando sua retenção pela espuma.

Em cada troca de espuma a câmara do coletor semi-aberto foi trocada de base seguindo o método com uso de base móvel, enquanto para o método estático a câmara permanecia na mesma base (Figura 3).

As espumas superiores foram descartadas e as inferiores foram armazenadas sob refrigeração (5°C) até o momento da análise. A solução contida em cada espuma foi extraída por meio do conjunto Buchner-Kitassato e uma bomba de vácuo, no qual cada espuma condicionada a um funil recebeu 400 mL de água deionizada (Figura 4a) e com o auxílio do saco plástico (NASCIMENTO, 2012) aplicou-se o vácuo para máxima extração (Figura 4b).

Figura 4 - Lavagem da espuma com apoio de funil de porcelana e bomba de vácuo. (a) Adição de água para lavagem da espuma. (b) Auxílio do saco plástico para aplicação de vácuo á espuma

A solução extraída foi homogeneizada e uma alíquota de 50 mL foi retirada para se proceder a destilação do N em microkjeldahl (MARKHAM, 1942). A NH_3 da solução destilada era capturada por solução de ácido bórico (H_3BO_3) 2% e indicador púrpura de bromocresol, e em seguida, a quantificação de NH_3 foi então determinada por titulação com $0,25 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$. A quantidade de NH_3 volatilizada foi estimada com o uso das equações de ajuste descritas por Lara Cabezas et al. (1999).

Após a quantificação das perdas de NH_3 pelas duas metodologias avaliadas, os resultados foram comparados com e sem a aplicação dos fatores de correção. Para a avaliação da possibilidade de uso dos mesmos fatores de correções ou ajuste destes em caso de disparidades entre os valores de NH_3 volatilizada.

2.2.3 Análise Estatística

Foram realizadas as comparações entre os modos de uso do coletor semi-aberto em relação as quantidades de NH_3 volatilizada acumulada para cada dose do fertilizante para cada experimento. Os dados foram analisados considerando o delineamento em blocos completos ao acaso com esquema fatorial 3×2 e quatro repetições pelo programa SAS (2004) e, quando o teste F apresentou significância na ANOVA, realizou-se o teste de Tukey ($p \leq 0,05$).

2.3 Resultados e discussão

As condições climáticas com temperaturas médias de 22°C e 25°C respectivamente para o experimento 1 e 2, somados às precipitações (Figura 2) apresentaram-se favoráveis à ocorrência de volatilização.

As maiores perdas de NH_3 foram verificadas nos primeiros dias após a aplicação dos fertilizantes, independentemente do modo de uso do coletor semi-aberto ou da dose de N aplicada em consequência dos fatores climáticos somados à susceptibilidade da ureia em perder N por volatilização (Figura 5).

Experimento 1 - Dose 40 kg ha⁻¹ Experimento 1 - Dose 80 kg ha⁻¹ Experimento 1 - Dose 120 kg ha⁻¹ Experimento 2 - Dose 40 kg ha⁻¹

Figura 5 - Perdas acumuladas de NH₃ volatilizada (kg ha⁻¹) em intervalos de 4 dias com e sem a aplicação do fator de correção (cf) para estimar perdas reais nos dois experimentos. As setas acima das figuras indicam a precipitação pluvial (mm) e a posição indica o dia de ocorrência da mesma

Em condições de elevada volatilização de NH₃, principalmente aos 4 dias após aplicação dos fertilizantes, os dois modos de uso do coletor semi-aberto apresentaram eficiência de quantificação bastante semelhantes, sendo esta mantida após a aplicação dos fatores de correção (Figura 5). Lara Cabezas et al. (1999) afirmaram que a eficiência do coletor é inferior a 20% quando a fonte nitrogenada, solo e temperatura não são favoráveis a volatilização.

Os resultados obtidos foram influenciados pelas chuvas ocorridas nos períodos experimentais. A alternância de espaços de tempo sem chuva, embora a chuva (26 mm) ocorrida no 8º dia após a aplicação da ureia no primeiro experimento tenha sido, provavelmente não se traduziu em transporte efetivo da ureia em profundidade, resultando na ocorrência de uma segunda fase de ocorrência de perdas elevadas, em que todas as doses diferiram entre si com 1, 4 e 10 kg ha⁻¹ de NH₃ para a aplicação respectivamente de 40, 80 e 120 kg ha⁻¹ (Figura 5). Lara Cabezas, Korndorfer e Motta (1997) observaram os mesmos efeitos com a irrigação sob a volatilização. A quantidade de água aplicada com a chuva demonstrou influência com crescentes taxas de perdas devido as perdas gasosas serem favorecidas pela corrente de evaporação de água do solo.

As maiores perdas foram observadas ao 4º dia após aplicação da ureia para ambos os experimentos, seguida de redução das perdas, com exceção da segunda ocorrência de perdas elevadas no primeiro experimento (Figura 5). O pico de volatilização ocorre nos primeiros dias após a aplicação da ureia (LARA CABEZAS; TRIVELIN, 1990, COSTA; VITTI; CANTARELLA, 2003; CANTARELLA, 2007), e em solos com altas quantidades de resíduos de plantas na superfície, umidade e temperatura adequadas, as perdas podem ocorrer bastante rápido (CANTARELLA, 2007). O pico de perdas é consequência da elevação do pH do solo causada pela hidrólise da ureia (OLIVEIRA, 2001), após esse período as perdas diminuem, provavelmente, em consequência da queda do pH do solo associada ao consumo de OH^- durante a volatilização e a nitrificação do amônio (WHITEHEAD, 1995).

A quantidade NH_3 volatilizada após a aplicação do fator de correção se deve a eficiência do coletor em reter a NH_3 em relação à quantidade total volatilizada da ureia considerando o modelo sugerido por Lara Cabezas et al. (1999). Não houve diferença entre as doses no primeiro experimento, porém no segundo experimento essas diferiram entre si, sendo observadas perdas crescentes com o aumento da dose de N (Tabela 1).

Nos dois experimentos não houve diferença entre os modos de uso do coletor semi-aberto para a quantificação do total de NH_3 volatilizada no período experimental, independentemente da dose, sendo mantido esse resultado após a aplicação do fator de correção.

Tabela 1 - Perdas totais de NH_3 volatilizada em relação ao N aplicado (%) para cada modo de uso do coletor semi-aberto nos dois experimentos com e sem a aplicação do fator de correção

1º Experimento								
N doses (kg ha ⁻¹)	Sem fator de correção				Com fator de correção			
	Móvel	Estático	Média	D.M.S.	Móvel	Estático	Média	D.M.S.
	%				%			
40	19,5a	14,8a	17,1A	6,2	36,3a	28,8a	32,5A	10,5
80	16,0a	11,8a	13,9A		30,3a	22,3a	26,3A	
120	15,8a	14,0a	14,9A		29,0a	26,5a	27,8A	
Média	17,1a	13,5a			31,8a	25,8a		
D.M.S.		4,1				7,0		
CV (%)			31				28	
2º Experimento								
40	23,5a	26,8a	25,1A	4,7	46,3a	50,8a	48,5A	7,9
80	17,8a	21,8a	19,3B		32,5a	39,8a	36,2B	
120	13,3a	15,0a	14,1C		25,0a	28,0a	26,5C	
Média	18,2a	21,2a			34,6a	39,7a		
D.M.S.		3,1				5,3		
CV (%)			17				15	

Médias seguidas por letras minúsculas iguais na linha indicam não haver diferença entre os modos de uso do coletor, enquanto letras maiúsculas iguais na coluna indicam não haver diferença entre as doses de N por teste de Tukey ($p < 0,05$).

A utilização do coletor semi-aberto de modo estático é propícia à formação de microclima por estar mais susceptível a interferência do caminhar da água para dentro da base através do solo, além de não permitir a incidência direta de chuva ou orvalho sobre o fertilizante. A permanência do coletor semi-aberto evita que a água atinja seu interior provocando um diferencial de umidade no solo dentro e fora do coletor e consequentemente, isto pode acarretar interferência nas mensurações da volatilização de amônia ao longo do tempo. Lara Cabezas et al. (1999) citaram a influência da água aplicada no lado externo do coletor em conduzir à condições propícias à volatilização dentro da câmara, pois a elevada evaporação provocada pelo aumento de gradiente de fora para dentro aumenta a volatilização juntamente com a evaporação, enquanto que a água aplicada em superfície (dentro do coletor) colaboraria com a incorporação do fertilizante e reduziria a volatilização. Neste caso, o uso do coletor semi-aberto de modo dinâmico diante da ocorrência de chuvas proporcionaria maior semelhança entre as condições experimentais e naturais.

O fato do aumento da volatilização de NH_3 ser carregado pelo aumento da evaporação (LARA CABEZAS et al., 1999) possivelmente foi a razão da uma segunda ocorrência de perdas elevadas observadas no experimento 1 em ambos os modos de uso do coletor semi-aberto em decorrência da distribuição desuniforme de precipitação deste período.

2.4 Conclusões

1. Os modos de uso do coletor apresentam a mesma capacidade em estimar a NH_3 volatilizada do solo.
2. Os fatores de correção desenvolvidos para o coletor semi-aberto estático podem ser plenamente aplicados quando o coletor é utilizado em modo móvel.
3. As maiores perdas de NH_3 por volatilização nos primeiros dias e o efeito da ocorrência de chuva intensa foram observados nos dois modos de uso do coletor semi-aberto.

Referências

- CANTARELLA, H. Nitrogênio. In: NOVAIS, R.F.; ALVAREZ V.H.; BARROS, N.F.; FONTES, R.F.F.; CANTARUTTI, R.B.; NEVES, J.C.L. (Ed). **Fertilidade do solo**. Viçosa:Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2007. cap. 7, p. 375-470.
- CANTARELLA, H.; MATTOS, J.R.; QUAGGIO, J.A.; RIGOLIN, A.T. Fruit yield of Valencia sweet orange fertilized with different N sources and the of applied. **Nutrient Cycling in Agroecosystems**, Berlin, v. 67, p. 215-223, 2003.
- COSTA, M.C.G.; VITTI, G.C.; CANTARELLA, H. Volatilização de N- NH_3 de fontes nitrogenadas em cana-de-açúcar colhida sem despalha a fogo. **Revista Brasileira de Ciências do Solo**, Viçosa, v. 27, p. 631-637, 2003.
- FRANCISCO, A.D.M. **Eficiência de fertilizantes nitrogenados sobre composição Química-Bromatológica e algumas características agrônômicas da cultura de milho (Zea mays L.)**. 2008. 129p. Dissertação (Mestrado em Qualidade e Produtividade Animal) – Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo, Pirassununga, 2008.
- HARPER; L.A.; SHARPE, R.R. Nitrogen dynamics in irrigated corn: Soil-plant nitrogen and atmospheric ammonia transport. **Agronomy Journal**, Madison, v.87, p. 669-675, 1995.
- LARA CABEZAS, W.A.R.; KORNDORFER, G.H.; MOTTA, S.A. Volatilização de N- NH_3 na cultura de milho: I Efeito da irrigação e substituição parcial da ureia por sulfato de amônio. **Revista Brasileira de Ciência do solo**, Viçosa, v. 21, p.481-487, 1997.
- LARA CABEZAS, W.A.R.; TRIVELIN, P.C.O. Eficiência de um coletor semi-aberto estático na quantificação de N- NH_3 volatilizado da ureia aplicada ao solo. **Revista Brasileira de Ciência do solo**, Viçosa, v. 14, p. 345-352, 1990.
- LARA CABEZAS, W.A.R.; TRIVELIN, P.C.O.; BENDASSOLLI, J.A.; GASCHO, G.J. Calibration of a semi-open static collector for determination of ammonia volatilization from nitrogen fertilizers. **Communication Soil Science Plant Analyses**, New York, v. 30, p. 389-406, 1999.

LARA CABEZAS, W.A.R.; TRIVELIN, P.C.O.; VICTORIA, R.L.; CAMARGO, P.B.; PICCOLO, M.C. Volatilização de amônia da ureia-¹⁵N e aquamônia-¹⁵N aplicadas na cultura da cana-de-açúcar em condições de campo. In: CONGRESSO NACIONAL DA SOCIEDADE DOS TÉCNICOS AÇUCAREIROS E ALCOOLEIROS DO BRASIL, 4., 1987. Olinda. **Anais...** Olinda: STAB, 1987. p.50-59.

MACEDO, F.B. **Eficiência de fertilizantes com nitrogênio e enxofre sobre a composição químico-bromatológica e algumas características agronômicas da cultura da cana-de-açúcar.** 2010. 97p. Tese (Doutorado em Qualidade e Produtividade Animal) – Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo, Pirassununga, 2010.

MARKHAM, R. A steam distillation apparatus suitable for micro-Kjeldahl analysis. **Biochemical Journal**, Bethesda, v. 36, p.790–791, 1942.

NASCIMENTO, C.A.C. **Ureia recoberta com S^o, Cu e B em soca de cana-de-açúcar colhida sem queima.** 2012. 71p. Dissertação (Mestrado em Agronomia) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2012.

NÖMMIK, H. Assessment of volatilization loss of ammonia from surface-applied urea on forest soil by ¹⁵N recovery. **Plant and Soil**, Dordrecht, v. 38, p. 589-603, 1973a.

NÖMMIK, H. The effect of pellet size on the ammonia loss from urea applied to forest soil. **Plant and Soil**, Dordrecht, v.39, p.309-318, 1973b.

OLIVEIRA, P.P.A. **Manejo da calagem e da fertilização nitrogenada na recuperação de pastagens degradadas de *Brachiaria* sp. em solos arenosos.** Piracicaba: Universidade de São Paulo, 2001. 110p. Tese (Doutorado em Ciências) – Centro de Engenharia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2001.

TRIVELIN, P.C.O.; FRANCO, H.C.J. Adubação nitrogenada e a sustentabilidade de agrossistemas. **Tópicos em Ciência do Solo**, Viçosa, v. 7, p. 193-219, 2011.

TRIVELIN, P.C.O.; LARA CABEZAS, W.A.R.; BENDASOLLI, J.A. Coletor semi-aberto estático para estimar perdas reais de NH₃ de fertilizantes nitrogenados aplicados ao solo. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIAS DO SOLO, 26. 1997. Rio de Janeiro. **Anais...** Rio de Janeiro: SBCS, 1997. 1 CD-ROM.

WHITEHEAD, D.C. Volatilization of ammonia. In: _____. **Grassland nitrogen.** Wallingford: CAB International, 1995. p. 152–179.

ZAVASCHI, E. **Volatilização de amônia e produtividade do milho em função da aplicação de ureia revestida com polímeros.** 2010. 93p. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2010.

3 PERDAS DE AMÔNIA DE FERTILIZANTES NITROGENADOS APLICADOS EM SUPERFÍCIE NA PALHADA DE MILHO E SOJA

Resumo

Os sistemas agrícolas conservacionistas interferem no manejo da adubação nitrogenada. O fornecimento do N às plantas pode ser favorecido por meio de reciclagem dos resíduos de culturas acarretando na baixa ou nenhuma resposta das culturas anuais à adubação nitrogenada. Porém este sistema exige esforços no fornecimento do N, principalmente na forma de ureia, uma vez que, neste sistema a atividade microbiana é intensificada, resultando na imobilização do nutriente na biomassa, e as perdas por volatilização de amônia. Diante dos atuais desafios em adubação nitrogenada o objetivo foi avaliar ureia revestida com sulfato de cobre e ácido bórico (UR), ureia + zeolita (UZ), as misturas de sulfato de amônio + ureia (SAU) e sulfato de amônio + ureia revestida (SAUR), além de ureia e nitrato de amônio (NA) na adubação do milho em superfície sem incorporação em plantio direto. Foram avaliadas as perdas por volatilização de NH_3 , os teores de NH_4^+ e NO_3^- do solo, parâmetros de fertilidade e teores de N-açúcares aminados no solo por meio do método ISNT (Illinois Soil Nitrogen Test) após a colheita e o estado nutricional e parâmetros de produção da cultura do milho em duas safras, sendo a primeira com cultivo sequencial de milho em 2009/10 e, a segunda com cultivo do milho após a cultura da soja em 2010/11. As maiores perdas por volatilização de NH_3 ocorreram nos primeiros dias após a aplicação dos tratamentos. Quando as condições climáticas foram favoráveis à volatilização, a ureia revestida demonstrou menor pico e perda total de N, enquanto em condições de elevada precipitação, as fontes a base de ureia apresentaram similaridade nas quantidades de N perdido. Os tratamentos avaliados influenciaram na produtividade e na quantidade de N exportado nos grãos, porém não apresentaram diferenças entre si para a massa de 1000 grãos e teor de proteína bruta (PB). A UR apresentou menor perda de NH_3 volatilizada quando comparada às demais tecnologias aplicadas à ureia diante de condições favoráveis às perdas por volatilização. A fração de N-ISNT não apresentou efeito dos tratamentos, porém apresentou quantidade elevada de N potencialmente disponíveis em ambas as safras.

Palavras-chave: Inibidor de Urease; ISNT; Milho; Revestimento; Urease; Zeolita

Abstract

Systems of no tillage interfere in fertilization practices of nitrogen. Low response for N fertilization may be caused by favorable supply of N to plants from crop residues. However no-tillage system is required efforts in N supply to plants, mainly in urea form. The high activity of microorganism in this system results in immobilization of the nutrient in biomass and losses by volatilization of NH_3 . According to the challenges in nitrogen fertilization the goal was evaluate urea coated with boric acid and copper sulfate (UC), urea coated with

zeolite (UZ) and the mixtures of ammonium sulfate + urea (ASU) and ammonium sulfate + urea coated with boric acid and copper sulfate (ASUC) compared with urea and ammonium nitrate (AN) in corn fertilization with application in surface over crop residue. This study evaluated losses by volatilization of NH_3 , soil levels of NH_4^+ and NO_3^- , soil fertility parameters and aminosugar-N by method ISNT (Illinois Soil Nitrogen Test) after crop harvest and productivity parameters of the corn in two years. The first crop in 2009/10 cultivated upon crop residue of corn and in 2010/11 on crop residue of soybean. Highest levels of NH_3 volatilization occurred in the first days after treatments application. UC showed the lower peak of NH_3 volatilization when the climatic conditions were favorable to losses, however losses by volatilization of NH_3 in treatments with urea were similar when heavy rain occurred. Productivity and quantity of N exported by grains were influenced by treatments although there was no effect over mass of 1000 grains and crude protein level. UC showed lower potential of losses in favorable conditions for occurrence of losses by volatilization of NH_3 . High levels of N available from organic fraction were quantified by ISNT however there was no difference among nitrogen treatments.

Keywords: Urease Inhibitor; ISNT; Corn; Coating; Urease; Zeolite

3.1 Introdução

Os sistemas agrícolas conservacionistas interferem no manejo da adubação nitrogenada. O fornecimento do N às plantas pode ser favorecido por meio de reciclagem dos resíduos de culturas, acarretando na baixa ou nenhuma resposta das culturas a adubação nitrogenada. Porém este sistema exige esforços no fornecimento do N, principalmente na forma de ureia, uma vez que este sistema intensifica a atividade microbiana, resultando na imobilização do nutriente na biomassa, e favorece elevadas perdas por volatilização.

A disponibilização dos nutrientes às plantas é decorrência da decomposição de resíduos culturais ou da aplicação, em formas solúveis, ao solo. Comparando-se resíduos de milho e soja, a menor relação C/N deste último favorece a sua decomposição, além de apresentar maior disponibilidade de N para a cultura subsequente.

As fontes nitrogenadas apresentam N nas formas amídica, nítrica e amoniacal, que têm diferentes graus de susceptibilidade a perdas por volatilização de NH_3 , e podem interferir no aproveitamento do nutriente pela cultura (BENINI et al., 2004).

O N é nutriente mineral que pode ser absorvido pelas plantas nas formas de ânion (NO_3^-) e cátion (NH_4^+). A planta de milho utiliza, predominantemente, o íon amônio (NH_4^+) nos estádios iniciais de crescimento e desenvolvimento, enquanto a forma nítrica (NO_3^-) é absorvida mais intensamente nos estádios finais do ciclo (WARNCKE, BARBER, 1973). Segundo Below (1995), independentemente da forma absorvida, o N é incorporado em

numerosos compostos orgânicos essenciais à planta cuja maioria (90%) está presente nas proteínas.

O milho tem se mostrado uma cultura interessante em estudos com adubação nitrogenada, principalmente por ser exigente e influenciável pela adubação nitrogenada. O aumento na produtividade de grãos, proporcionado pelo N, pode ser atribuído aos efeitos no crescimento do sistema radicular, aumento do comprimento de espiga e número de espigas por planta (FANCELLI; DOURADO NETO, 2000; AITA et al., 2001).

A contribuição no fornecimento de N para o milho, após cultivo de leguminosas, pode ser calculada em função da quantidade da matéria seca produzida pela cultura antecessora. No entanto, após o cultivo de gramíneas, este fornecimento é muito pequeno ou nulo em relação ao pousio invernal, principalmente em situações de elevada produção de matéria seca. Essa diferença de desempenho ocorre devido ao decréscimo na disponibilidade de N pela imobilização microbiana, portanto quando o milho é cultivado em rotação com soja, a recomendação é a redução da dose de N em 20% (AMADO et al., 2002).

Cantarella (2007) afirmou que a adição de fertilizantes nitrogenados acarreta o efeito “priming” por meio do estímulo dos microrganismos a atacar a matéria orgânica do solo de modo que o N mineralizado exceda aquele que seria liberado sem a adição do insumo. Trabalhos recentes sugeriram testes capazes de estimar o fornecimento de N disponível do solo baseado em análises químicas que identificam a fração orgânica do solo altamente mineralizável (KHAN; MULVANEY; HOEFT, 2001; OTTO, 2012).

A imobilização do N mineral em solo com a presença de resíduos de elevada relação C/N (>30/1) não representa perda irreversível, sendo que há progressiva liberação de N a partir do ponto em que o carbono facilmente oxidável começa a desaparecer (VICTÓRIA et al., 1992; LOPES et al., 2004).

As perdas por volatilização de NH_3 também constam como um fator importante na baixa utilização do N do fertilizante pelas culturas, principalmente quando a ureia é aplicada superficialmente em sistemas que conservam a palhada sobre o solo, o que implica na baixa eficiência da adubação nitrogenada nestes sistemas agrícolas. Em contrapartida, a ureia é a fonte de N mais barata e conseqüentemente a mais utilizada na agricultura, porém é altamente susceptível a perdas NH_3 por volatilização.

O sulfato de amônio é uma fonte de N que, mundialmente, tem sido menos utilizada que a ureia, o nitrato de amônio e o uran. Dentre as principais vantagens do sulfato de amônio, cita-se sua baixa higroscopicidade, boas propriedades físicas, estabilidade química,

boas características agronômicas, e fonte de enxofre (24%), porém mostra elevado potencial de acidificação do solo e sua baixa concentração de N pode tornar seu custo mais elevado que a ureia (BYRNES, 2000; KUNZ, 2001).

Vitti et al. (2002) estudaram o efeito da adição de sulfato de amônio em mistura com ureia sobre a volatilização de NH_3 , assumindo a hipótese de que, devido à redução da forma amídica de N e ao efeito acidificante do sulfato de amônio, a mistura proporcionaria menores taxas de volatilização. Ao misturar sulfato de amônio em quantidade proporcional a ureia observaram menores perdas de NH_3 por volatilização.

Atualmente muitas técnicas têm sido avaliadas com o intuito de reduzir perdas e consequentemente melhorar a utilização de fertilizantes pelas plantas. Essa procura é resposta à pressão da sociedade em desenvolver um sistema agrícola que atenda a crescente demanda por alimento de forma social, econômica e ambientalmente sustentável.

O uso de materiais que possam revestir ou ser aplicados junto à ureia pode ser uma opção viável para o atual sistema agrícola almejando um aumento de sua eficiência em consequência da redução de perdas de NH_3 por volatilização.

Diante dos atuais desafios em adubação nitrogenada verificou-se os efeitos de novas tecnologias aplicadas à ureia na adubação do milho em plantio direto aplicado em superfície sem incorporação avaliando, em duas safras, as perdas por volatilização de NH_3 , os teores de NH_4^+ e NO_3 do solo, parâmetros de fertilidade e teores de N-açúcares aminados no solo (ISNT) após a colheita, estado nutricional e parâmetros de produção da cultura do milho.

3.2 Material e Métodos

3.2.1 Área experimental e condições climáticas

O experimento foi conduzido na Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos da Universidade de São Paulo – FZEA/USP, Pirassununga–SP, (21°59' S e 47°26' W, 624 m de altitude), sendo o clima subtropical do tipo Cwa de Köppen (OLIVEIRA; PRADO, 1984). As áreas foram distintas, porém próximas e manejadas em plantio direto por duas safras de cultivo de milho, a primeira sob palhada residual de milho em 2009/10 e, a segunda sob palhada residual de soja em 2010/11.

Na safra 2009/10 foi cultivado o híbrido 30F35 (Pioneer[®]) caracterizado por elevado potencial produtivo, precoce e com elevada capacidade de adaptação para as terras baixas e altas do Brasil Central e para a safrinha. Na adubação de plantio foram aplicados 450 kg ha⁻¹

da fórmula 8-16-16 + 0,5 de Zn e 0,2 B. Na safra 2010/11 foi cultivado o híbrido DKB390 (YieldGard®) caracterizado por elevada produtividade, promove o controle da broca-do-colmo e a supressão da lagarta-do-cartucho e da lagarta-da-espiga, com elevado potencial produtivo em regiões abaixo de 700m de altitude, com excelente qualidade de colmo e raiz. A adubação de plantio constou da aplicação de 430 kg ha⁻¹ da fórmula 8-28-16 + 0,5 de Zn e 0,2 B.

A área experimental foi caracterizada por Latossolo vermelho distroférico com teores de 226, 512 e 262 g kg⁻¹ de areia, argila e silte, respectivamente. Os parâmetros químicos de fertilidade dos solos foram caracterizados antes do plantio (Tabela 1).

As condições climáticas nos períodos de avaliação (Figuras 1 e 2) foram monitoradas pela estação meteorológica da FZEA e com a instalação de pluviômetro na área experimental (Figura 3).

Tabela 1 - Caracterização química do solo da área experimental

	Camada (cm)	pH CaCl ₂	M.O. g dm ⁻³	P mg dm ⁻³	S mg dm ⁻³	Ca	Mg	K	H+Al	CTC	SB	V %	B	Cu	Fe	Mn	Zn
	0 - 20	6,2	39	31	13	44	26	5	19	94	75	80	0,61	1,8	22	20,9	1,8
2010	20 - 40	6,0	26	29	15	33	20	5	23	81	58	72	0,17	3,0	14	30,9	2,7
	0 - 20	5,7	25	43	5	33	13	3	25	74	49	66	0,2	1,5	16	19,9	1,9
2011	20 - 40	5,4	23	17	11	23	12	3	27	65	38	58	0,16	1,2	14	14,9	0,8

Figura 1 – Precipitação pluvial local e temperatura média diária durante o período de avaliações de perdas de NH₃ por volatilização na safra de 2009/10. * = datas de avaliação de volatilização

Figura 2 - Precipitação pluvial local e temperatura média diária durante o período de avaliações de perdas de NH_3 por volatilização na safra de 2010/11. * = datas de avaliação de volatilização

Figura 3 - Pluviômetro adaptado e instalado na área experimental durante o período de avaliação de perdas de NH_3 por volatilização

3.2.2 Avaliações

O delineamento experimental foi em blocos casualizados com seis tratamentos mais um controle e quatro repetições. Cada parcela possuía 10 m de comprimento e 6 linhas de milho espaçadas em 0,8 m, perfazendo área total de 48 m².

Os tratamentos consistiram em uma aplicação de N em cobertura no estágio fenológico V6 (6 folhas expandidas) em dose única de 100 kg ha⁻¹ de N dos fertilizantes: ureia, ureia + zeolita (UZ), nitrato de amônio (NA) e ureia revestida com ácido bórico e sulfato de cobre (UR), as misturas de 33,3% de sulfato de amônio com 66,7% ureia (SAU) e

33,3% de sulfato de amônio com 66,7% de UR (SAUR) e um controle sem aplicação de N. Os tratamentos foram aplicados com base na concentração de N garantido pela análise dos fertilizantes (Tabela 2). A zeolita (Tabela 3) foi adicionada a ureia por processo puramente físico, após agitar os dois produtos na quantidade de 15% (m/m) de zeolita.

Tabela 2 - Concentração de nutrientes dos fertilizantes nitrogenados

Fontes Nitrogenadas	Teores Totais de Nutrientes das fontes nitrogenadas (%)			
	N	S	Cu	B
Sulfato de amônio	21,14	23,85	-	-
UR	43,96	-	0,14	0,4
Ureia	44,8	-	-	-
Nitrato de amônio	32,2	-	-	-

Tabela 3 - Características composicionais da zeolita

Composição	%
Perdas ao fogo	9,57
SiO ₂	71,51
Al ₂ O ₃	11,97
Fe ₂ O ₃	1,17
CaO	2,58
K ₂ O	1,08
Na ₂ O	0,80
P ₂ O ₅	0,03
MgO	0,55
TiO ₂	0,35
CuO	0,04
ZnO	0,02
MnO	< 0,01

Uma aplicação de gesso de 267 kg ha⁻¹, equivalente a 40 kg ha⁻¹ de enxofre, foi feita em todos os tratamentos com exceção daqueles com presença de sulfato de amônio, a fim de equilibrar a quantidade do nutriente adicionado entre os tratamentos.

Os coletores semi-aberto desenvolvido por Nömmik (1973a), e as suas respectivas cinco bases, foram instalados no terço médio da terceira linha de cada parcela na linha de aplicação do fertilizante (Figura 4).

Figura 4 - Coletor semi-aberto com uso móvel instalado juntamente com cinco bases

Para determinar o quanto aplicar de fertilizante em cada base calculou-se a quantidade por metro linear e aplicou-se o necessário para 0,15 m (diâmetro da base).

A instalação dos coletores foi feita concomitantemente a aplicação dos fertilizantes com a finalidade de quantificar as perdas de N por volatilização de NH_3 proveniente dos fertilizantes nitrogenados.

As avaliações foram realizadas aos 2, 4, 6, 8, 12, 16, 20, 24, 28 e 32 dias após a aplicação dos fertilizantes na safra 2009/10 e aos 4, 8, 12, 16 e 20 dias após a aplicação dos fertilizantes na safra 2010/11. O menor espaçamento de tempo entre as avaliações e o maior período de avaliação na primeira safra teve como objetivo identificar o momento de ocorrência das perdas e ajustar as épocas de avaliação da safra 2010/11.

A cada avaliação foram utilizadas novas espumas embebidas em 50 mL de solução de ácido fosfórico ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) contendo 50 mL L^{-1} de glicerina.

As espumas superiores foram descartadas e as inferiores foram armazenadas sob refrigeração (5°C) até o momento da análise. A solução contida em cada espuma foi extraída por meio do conjunto Buchner-Kitassato e uma bomba de vácuo, no qual cada espuma condicionada a um funil recebeu 400 mL de água deionizada e com o auxílio do saco plástico aplicou-se o vácuo para máxima extração.

A solução extraída foi homogeneizada e uma alíquota de 50 mL foi retirada para se proceder a destilação do N em microkjeldahl (MARKHAM, 1942). A solução destilada foi depositada em uma solução indicadora de ácido bórico (H_3BO_3) 2%, e em seguida, a concentração de NH_3 foi então determinada por titulação com $0,25 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$. A quantidade de NH_3 volatilizada foi estimada com o uso das equações de ajuste descritos por Lara Cabezas et al. (1999).

Simultaneamente às avaliações de perdas por volatilização foram coletadas três subamostras de solo em cada parcela para constituir uma amostra composta nas camadas 0 a 10 e 10 a 20 cm. Essas amostras foram coletadas a aproximadamente 25 cm da linha de milho, coincidindo com a área onde foi aplicada a adubação de cobertura. Visando minimizar a atividade microbiana, as amostras foram condicionadas em caixa térmica contendo gelo, para a determinação de NH_4^+ e NO_3^- seguindo a metodologia proposta por Tedesco et al. (1985) com extração, em 50 mL de KCl 2 mol L⁻¹ com 15 g de amostra úmida.

As determinações de NH_4^+ e NO_3^- foram realizadas conforme Kamogawa e Teixeira (2009) e Su et al. (1998) respectivamente pelo método de análise de injeção em fluxo (FIA - Flow injection analysis), e os cálculos foram baseados na densidade determinada com o peso seco de amostras indeformadas do solo coletadas com trado nas camadas 0 a 10 e 10 a 20 cm avaliadas.

Após a adubação de cobertura contou-se o número de plantas por parcela a fim de corrigir possíveis interferências ocasionadas por diferentes populações de plantas nas parcelas.

Durante o florescimento do milho fez-se coleta de folhas para avaliação do estado nutricional das plantas e avaliou-se a altura de inserção de espiga. O estado nutricional das plantas foi verificado por meio da análise química de amostras de 10 folhas coletadas abaixo e oposta à espiga da linha central de cada parcela, seguindo a metodologia descrita por Malavolta et al. (1997).

A colheita do milho foi realizada manualmente nas quatro linhas centrais, perfazendo 32 m² de área útil, quando a umidade média do grão se aproximava de 13%. A debulha foi realizada com um trilhador mecanizado. Após a debulha, os grãos foram amostrados para a determinação da umidade em estufa (105°C por 24 h) e, parte das amostras foi moída posteriormente em moinho tipo Wiley, para a realização das avaliações qualitativas.

A produção foi avaliada através da determinação do rendimento de grãos (kg ha⁻¹) após a correção da umidade a 13 g kg⁻¹ e considerando o número de plantas por parcela. A qualidade de grãos foi avaliada através da massa de mil grãos, determinação dos teores de proteína bruta (PB) por microkjeldahl (A.O.A.C., 1990) e as amostras de folha foram analisadas segundo EMBRAPA (1979), com o N pelo método microkjeldahl; P por método colorimétrico do vanadato-molibdato, S por método de turbidimetria, o K pelo método de espectrofotometria de emissão e o Ca, Mg, Fe, Mn e Zn por espectrofotometria de absorção atômica.

Após a colheita do milho foram realizadas 3 subamostragens de solo na profundidade de 0 a 20 cm por parcela para a composição de uma amostra por parcela com a finalidade de determinar teores de macro e micronutrientes residuais, além da submissão das amostras ao Teste de N no solo de Illinois ISNT (Illinois Soil Nitrogen Test) para a determinação do N-aminoaçúcar.

As amostras de solo foram extraídas conforme métodos propostos por RAIJ et al. (2001), sendo o P, K, Ca e Mg por resina trocadora de íons, o S por fosfato de cálcio, o B por água quente e os micronutrientes Zn, Cu, Fe e Mn por DTPA, sendo a determinação do K por espectrofotometria de emissão, o Ca, Mg, Fe, Mn e Zn por espectrofotometria de absorção atômica, e o B e P por colorimetria e o S por método de turbidimetria.

3.2.3 Determinação da fração de N da matéria orgânica do solo (ISNT)

O Illinois Soil Nitrogen Test (ISNT) consiste em um método de análise que determina a fração N-aminoaçúcar do conteúdo de N orgânico do solo, representando uma fração de N proveniente de bactérias.

O ISNT recuperou 95% do N de aminoaçúcares de bactérias, 43% de N-amida em solos de Illinois (KWON; HUDSON; MULVANEY, 2009). Estas formas de N são facilmente disponibilizadas para as plantas durante o ciclo da cultura de milho acarretando na correlação positiva entre os maiores teores determinados e a não responsividade da cultura de milho a adubação nitrogenada observados em regiões de clima temperado por Khan; Mulvaney; Hoeft (2001); Roberts et al. (2009) e adaptado para solos tropicais por Otto (2012).

O ISNT foi obtido pelo método de difusão acelerada desenvolvido por Mulvaney e Khan (2001) e modificações propostas em Khan; Mulvaney; Hoeft (2001). Cada amostra de 1 g de solo seco ao ar foi colocado em uma câmara de difusão do tipo Mason Jar (Figura 5 a) juntamente com 10 mL de 2 mol L⁻¹ de NaOH.

A câmara de difusão do tipo Mason Jar (KHAN et al., 1997) é composta por um “trap” adaptado a tampa do Mason Jar (Figura 5 b) contendo uma placa de Petri de acrílico de 60 mm de diâmetro, a qual era adicionado 5 mL de solução indicadora com H₃BO₃ (40 g L⁻¹ H₃BO₃), que permanecia suspensa pela estrutura.

Após o fechamento das câmaras de difusão, estas eram imediatamente transferidas às caixas plásticas (marca Rubbermaid *Revelations*®) pré-aquecidas a 54°C por meio de placas aquecedoras (marca West Bend Griddle®), 1500 W, 120 V AC) acopladas a regulador de temperatura (marca Penn®, Johnson Controls, modelo TN 311 time all 15ª “R”, 1750 W, 125

V AC 60 Hz) conforme pode ser observado na figura 6, permanecendo neste ambiente por 5 h. A temperatura no interior da caixa era previamente verificada por meio de um termômetro de mercúrio localizado dentro da caixa e imerso em 100 mL de água deionizada.

Figura 5 - Mazon Jar utilizado com câmara de difusão. (a) Mazon Jar. (b) “Trap” acoplada à tampa do Mason Jar

Figura 6 - Caixa contendo a placa aquecedora utilizada na técnica de difusão. (a) Caixa com placa aquecedora em seu interior. (b) Detalhe dos Mason-Jars no interior da caixa

Após o período de difusão cada “trap” composta da placa de Petri com a solução indicadora contendo o N-NH_4^+ era retirada da câmara de difusão e acrescentadas de 5 mL de água deionizada e, posteriormente o N-NH_4^+ era quantificado por meio de titulação ácida com H_2SO_4 ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$) até o estabelecimento do pH final em titulador automático (Modelo 13-620-289; Fisher Scientific, Pittsburgh, PA) conforme a figura 7. A calibração do equipamento era feita previamente pela mistura de 5 mL da solução indicadora de H_3BO_3 (4%) e 5 mL de água deionizada.

Figura 7. - Titulador automático utilizado na titulação das amostras para a quantificação de N

3.2.2 Análise Estatística

As comparações entre os tratamentos foram realizadas separadamente em cada safra. Os dados foram analisados considerando o delineamento em blocos completos ao acaso pelo programa SAS (2004) e, quando o teste F apresentou significância na ANOVA, realizou-se o teste de Tukey ($p \leq 0,05$).

Para os dados de acúmulo de NH_3 volatilizado, produção e N-ISNT foi aplicado à análise de contrastes ortogonais para os tratamentos com presença de ureia.

3.3 Resultados e Discussão

3.3.1 Perdas por volatilização de NH_3 e aspectos produtivos

As perdas de NH_3 por volatilização, provenientes da ureia, foram inferiores a 20% do total aplicado nos dois anos avaliados (Tabela 4), correspondendo a perdas relativamente baixas em relação às relatadas por Oliveira et al. (1997), que foram entre 50 e 94% com ureia aplicada superficialmente em solos cobertos por palha.

Tabela 4 - Parâmetros para avaliar a utilização do N do fertilizante no milho

	N-NH ₃ volatilizado		Produção de grãos		peso mil grãos		Altura de inserção de espiga		PB		N exportado pelo grão	
	kg ha ⁻¹		kg ha ⁻¹		g		cm		%		kg ha ⁻¹	
	2009/ 2010	2010/ 2011	2009/ 2010	2010/ 2011	2009/ 2010	2010/ 2011	2009/ 2010	2010/ 2011	2009/ 2010	2010/ 2011	2009/ 2010	2010/ 2011
Controle	—	—	5188 b	9342 a	294 a	360 a	105 b	119 a	7,4 a	9,3 a	61 b	140 a
UR	11 ab	15 b	6273 ab	9870 a	303 a	369 a	114 a	126 a	8,1 a	9,3 a	82 ab	148 a
NA	2a	1a	5288 b	9338 a	305 a	373 a	116 a	126 a	8,6 a	8,9 a	72 ab	132 a
SAU	18 b	15 b	5658 b	9853 a	303 a	369 a	114 a	127 a	8,6 a	9,3 a	78 ab	146 a
SAUR	19 b	12 b	7448 a	9679 a	287 a	382 a	113 a	126 a	8,5 a	9,3 a	94 a	143 a
Ureia	18 b	14 b	6278 ab	9766 a	298 a	380 a	120 a	125 a	8,7 a	8,9 a	86 a	138 a
UZ	19 b	14 b	5795 b	9331 a	280 a	373 a	119 a	127 a	8,0 a	9,5 a	74 ab	142 a
D.M.S.	13	5	1322	1922	32	28	8	8	2	2	24	38,0
C.V. (%)	27	19	9	8	5	3	3	3	11	8	13	11

UR = Ureia revestida com H₃BO₃ e CuSO₄; NA = Nitrato de amônio; SAU = Sulfato de amônio + Ureia; SAUR = Sulfato de amônio + Ureia revestida com H₃BO₃ e CuSO₄; UZ = Ureia Zeolita; Médias seguidas por mesmas letras na coluna indicam não haver diferença entre os tratamentos nitrogenados

A baixa quantidade de NH₃ volatilizada corroborou com trabalhos em que houve interferência de chuvas. As condições climáticas ocorridas logo após a aplicação dos fertilizantes nas duas safras não foram favoráveis às perdas por volatilização de NH₃ devido à ocorrência de precipitações pluviais (Figuras 1 e 2).

Cantarella et al. (1999) observaram que a ocorrência de chuvas mantém baixo o nível de volatilização, porém as taxas de perdas são mais acentuadas, quando as chuvas não são suficientes para incorporar a ureia ao solo. Francisco (2008) obtiveram perdas de 13% da ureia aplicada em condições semelhantes. Primavesi et al. (2001) observaram que, com chuvas em torno de 10 mm, as perdas de N-ureia ficaram abaixo de 17% nas áreas tratadas com 100 kg ha⁻¹ de N, porém foram superiores a 22%, com a mesma dose sem a ocorrência de chuvas.

A temperatura e a precipitação pluvial geralmente são os fatores climáticos de maior importância no processo de perdas de NH₃ por volatilização, ainda que outros fatores, como a velocidade do vento, tenham influência (HARPER; SHARPE, 1995; MARTHA JÚNIOR, 2003).

As maiores perdas de NH₃ volatilizada ocorreram nos quatro primeiros dias para todas as fontes nitrogenadas (Figuras 8 e 9) nos dois anos experimentais. O pico de volatilização de NH₃, proveniente de fertilizantes nitrogenados, frequentemente ocorre nos primeiros dias após a aplicação, como observado por Vitti et al. (2002), Cantarella et al. (2003) e Pereira et al. (2009).

Dentre as causas da ocorrência de maiores perdas observadas nos primeiros dias após a aplicação do fertilizante é a presença de resíduos vegetais sobre a superfície, devido ao

plantio direto, que reduz o contato da ureia com o solo e possui elevada atividade de urease (MENGEL, 1996). Outra explicação é o elevado pH ao redor do grânulo no período inicial (NÖMMIK, 1973b).

Ambas as situações são insignificantes, ou mesmo, desaparecem completamente em condições de elevada precipitação. Whitehead (1995), após seis dias observaram diminuição das perdas, provavelmente, em consequência da queda do pH do solo associada ao consumo de OH^- durante a volatilização e nitrificação do amônio.

Figura 8 - NH_3 volatilizada (kg ha^{-1}) a cada coleta após a aplicação dos fertilizantes em 2009/10 (UR = Ureia revestida com H_3BO_3 e CuSO_4 ; NA = Nitrato de amônio; SAU = Sulfato de amônio + Ureia; SAUR = Sulfato de amônio + Ureia revestida com H_3BO_3 e CuSO_4 ; UZ = Ureia Zeolita)

Figura 9 - NH_3 volatilizada (kg ha^{-1}) a cada coleta após a aplicação dos fertilizantes em 2010/11 (UR = Ureia revestida com H_3BO_3 e CuSO_4 ; NA = Nitrato de amônio; SAU = Sulfato de amônio + Ureia; SAUR = Sulfato de amônio + Ureia revestida com H_3BO_3 e CuSO_4 ; UZ = Ureia Zeolita)

As quantidades perdidas e a dinâmica de volatilização de NH_3 foram muito

semelhantes entre as safras agrícolas de 2009/10 (Figura 9) e 2010/11 (Figura 10), que pode ser explicado pelas ocorrências climáticas similares e, pela possibilidade da atividade de urease nos resíduos de culturas de milho e soja serem parecidas (LONGO; MELO, 2005).

Entre os fertilizantes nitrogenados, as perdas de NH_3 volatilizada obtidas com a aplicação da mistura SAU não diferiram das obtidas com a ureia (Tabela 5), semelhante a Costa et al. (2003). Em contrapartida, Lara Cabezas, Korndorfer e Motta (1997) obtiveram com a mistura na proporção 2,1:1 de N/S menores perdas (7,0% do N aplicado) em relação à ureia (32,8% do N aplicado), resultado que também foi observado por Vitti et al. (2002) e Lara Cabezas et al. (2008).

O potencial acidificante e as reações ocorridas com a mistura SAU evitam o aumento da concentração da NH_3 livre e, conseqüentemente, menores perdas gasosas (LARA CABEZAS; KORNDORFER; MOTTA, 1997; VITTI, 2002; LARA CABEZAS; SOUZA, 2008), porém sobre palhada com maior atividade da urease e, conseqüentemente taxa de hidrólise da ureia mais acentuada, poderia atenuar o efeito do sulfato de amônio (COSTA et al., 2003).

O efeito redutor da UR nas perdas de NH_3 no experimento realizado na safra de 2009/10 foi significativo para o acumulado total de perdas de NH_3 em relação aos demais tratamentos com uso de ureia (Tabela 5). Na safra 2010/11, a ocorrência de elevadas precipitações após a aplicação dos fertilizantes foram suficientes para incorporá-los ao solo e, em consequência não houve variação entre os tratamentos.

O acúmulo de perdas de NH_3 apresentadas pelas figuras 9 e 10 demonstraram trajetórias iniciais (4 e 8 dias após aplicação dos tratamentos) sensivelmente distintas entre as safras. O prolongamento das perdas na safra 2009/10 para os fertilizantes a base de ureia podem ser explicadas pelo fato, que as chuvas mantêm baixos níveis de volatilização, porém as taxas de perdas são mais acentuadas, quando as chuvas não são suficientes para incorporar a ureia ao solo (CANTARELLA et al., 1999).

O tratamento UZ, diante das condições climáticas ocorridas, não apresentou redução de perdas por volatilização e, também não influenciou a produção de grãos nas duas safras avaliadas (Tabela 5), diferentemente dos resultados obtidos por Bernardi, Oliveira e Alves (2007) que obtiveram redução superior a 20% na volatilização com o uso da ureia recoberta com zeólita.

Tabela 5 - Contrastes ortogonais e significância do total de NH_3 volatilizada (kg ha^{-1}) nas safras de 2009/10 e 2010/11

Contrastes		Volatilização de N-NH_3 (kg ha^{-1})				Produção de grãos (kg ha^{-1})			
		2009/10	Teste F	2010/11	Teste F	2009/10	Teste F	2010/11	Teste F
Controle	v.s. UR + U + SAU + SAUR + UZ + NA					-953	**	-298	ns
UR	v.s. U + SAU + SAUR + UZ	-7,9	**	1,8	ns	-47	ns	213	ns
SAU	v.s. UR + U + SAUR + UZ	1,7	ns	1,2	ns	-816	*	192	ns
SAUR	v.s. UR + U + SAU + UZ	2,6	ns	-2,4	ns	1.547	**	-26	ns
Ureia	v.s. UR + SAU + SAUR + UZ	1,2	ns	0,1	ns	-40	ns	83	ns
UZ	v.s. UR + U + SAU + SAUR	2,4	ns	-0,7	ns	-644	*	-461,0	ns

UR = Ureia revestida com H_3BO_3 e CuSO_4 ; SAU = Sulfato de amônio + Ureia; SAUR = Sulfato de amônio + Ureia revestida com H_3BO_3 e CuSO_4 ; NA = Nitrato de amônio; UZ = Ureia Zeolita; ns = não significativo; * = significativo a 5% e ** = significativo a 1% pelo Teste F.

A superioridade da produção de grãos com a adubação nitrogenada foi observada na safra de 2009/10. A produção de grãos foi influenciada pela mistura SAUR, pois a produção proveniente do tratamento SAUR foi a única a diferir significativamente do tratamento controle (Tabela 4) e, se apresentou superior aos demais tratamentos a base de ureia (Tabela 5).

A mistura SAU na safra 2009/10 apresentou produtividade inferior diante dos demais tratamentos com uso de ureia (Tabela 5). Lara Cabezas; Korndorfer; Motta (1997) não observaram diferenças de produtividade entre a aplicação de ureia e a mistura SAU, porém verificaram coincidência entre o maior valor de produtividade ($5,85 \text{ t ha}^{-1}$) com as menores perdas acumuladas de NH_3 (23% do N aplicado) para o tratamento com a mistura e, aplicação de irrigação posterior, enquanto Lara Cabezas et al. (2008) obtiveram produtividade superior da mistura de SAU em relação ao controle, mas esta não diferiu do tratamento com ureia.

O NA, como já esperado, não apresentou perdas por volatilização nas duas safras avaliadas, porém este fato não refletiu em acréscimo na produção de grãos (Tabela 4). Duete et al. (2009) também não observaram diferenças entre essas fontes sobre produtividade de grãos de milho, mas o acúmulo de massa seca nos grãos foi influenciado, proporcionando produtividade superior ao tratamento sem a aplicação de N.

A ausência de efeitos da adubação nitrogenada na produção da safra 2010/11, possivelmente foi consequência do somatório entre as condições de elevada precipitação e a qualidade do resíduo de soja sobre o solo.

Sistemas agrícolas que promovem o aporte e reciclagem de resíduos orgânicos no solo, tal como o plantio direto, intensificam a atividade microbiana e intermediação dos microrganismos do solo no processo de fornecimento de N às plantas (RAO et al., 1992; LARA CABEZAS; KORNDORFER; MOTTA, 1997; CANTARELLA, 2007).

A elevada pluviosidade (Figura 2) na fase de definição de produção do milho e o

elevado potencial do solo em fornecer N favoreceram a não-responsividade a adubação nitrogenada. Mascarenhas et al. (1983), em experimento conduzido em áreas com um a quatro anos de cultivo da soja verificaram efeito positivo e diretamente proporcional do tempo de cultivo da soja sobre a produtividade de grãos de milho. A recuperação do N proveniente dos fertilizantes pelas plantas é relativamente baixa, chegando a muitos casos a menos de 50% (RAO et al., 1992; Cantarella, 2007).

No norte e nordeste dos EUA, numerosas áreas têm sido detectadas como não responsivas a adubação nitrogenada, sendo que a falta de resposta do milho as recomendações de adubação nitrogenada foi observada em 6 de 12 áreas avaliadas. Neste caso, o N proveniente de esterco excedeu os requerimentos, embora às vezes o N pode ser creditado ao solo após o cultivo de soja (KHAN; MULVANEY; HOEFT, 2001).

Os parâmetros de qualidade do grão avaliados, por meio do teor de PB e peso de mil grãos, não apresentaram efeitos das fontes nitrogenadas (Tabela 4). A altura de inserção de espiga apresentou efeito da aplicação de adubação nitrogenada em relação ao controle somente na safra 2009/10 (Tabela 4).

A quantidade de N exportado pelos grãos apresentou influência da aplicação de N, porém esse efeito foi significativo em relação ao controle apenas para os tratamentos SAUR e ureia na safra 2009/10 (Tabela 4). A distinção entre tratamentos para este último parâmetro foi consequência das diferenças na produtividade, uma vez que o teor de PB nos grãos apresentou uma faixa estreita de variação, insuficiente para distinguir significativamente os tratamentos.

A quantidade de N exportado pelos grãos indicou a eficiência das fontes em fornecer N e/ou disponibilizar o N do solo para a planta. O menor teor proteico do grão somado a menor produção resultou na menor quantidade de N exportado para o tratamento controle.

Duete et al. (2009) obtiveram quantidades de N exportado acima de 100 kg ha⁻¹. Considerando que a aplicação nitrogenada foi de 120 kg ha⁻¹, estes autores sugeriram a necessidade de enfatizar práticas de manejo do solo, de culturas e de fertilizantes nitrogenados que, além de aportar quantidade adequada deste nutriente ao milho, proporcionem a manutenção do seu estoque e do potencial produtivo do solo em longo prazo.

A não distinção significativa entre os tratamentos na safra 2010/11 para a quantidade de N exportado nos grãos foi reflexo da ausência de efeito dos fertilizantes na produtividade diante de um adequado fornecimento de N pelo solo nas condições de elevada pluviosidade. Esse resultado retratou a importante influência da disponibilidade de água, com a ocorrência de chuvas no momento de definição de produção da cultura, além da qualidade do resíduo de

soja de adequada relação C/N, contribuindo com o fornecimento de N para as plantas.

As quantidades de N extraídas pelos grãos com a aplicação de 100 kg ha⁻¹ de N, na safra 2009/10, sobre a palhada residual de milho apresentaram valores na faixa de 72,4 a 93,6 kg ha⁻¹, que se somados as quantidades de N volatilizado aproximam-se ou ultrapassam a quantidade aplicada via fertilizante (Tabela 4). Na safra 2010/11, apesar da pequena quantidade de N perdido por volatilização, verificou-se que apenas a quantidade de N exportada pelos grãos já excede a quantidade de N fornecida via fertilizante.

Semelhante aos resultados obtidos por Duete et al. (2009), foi possível concluir que as fontes nitrogenadas exerceram influência similar sobre a mineralização do N orgânico do solo e sua absorção pela planta, considerando que o aproveitamento do N pela cultura pode variar e, esta relacionado às distintas características dos solos e também de outros fatores como, por exemplo, as condições climáticas, que influenciam na atividade da microbiota do solo, mediadora dos processos de transformação do N, perdas (volatilização, lixiviação, desnitrificação e imobilização) e também a dinâmica e absorção do N pela planta.

3.3.2 Dinâmica do N-NH₄⁺ e NO₃⁻ e a influência na acidez das camadas superficiais do solo

A avaliação de formas de N mineral no solo ainda representa dados de elevada variabilidade, porém junto com o fenômeno de volatilização e os parâmetros de produção e qualidade de grãos na produção de milho são altamente válidos na análise conjunta da dinâmica do N.

Durante os períodos das avaliações, a disponibilização N-mineral (N-NH₄⁺ + N-NO₃⁻) do tratamento sem aplicação de N foi baixa para as camadas de 0-10 e 10-20 cm considerando os teores disponíveis com aplicação de N (Figuras 10 e 11).

Figura 10 - Teores de nitrato e amônio no solo nas camadas 0-10 e 10-20 cm coletados na linha de aplicação dias após a aplicação de N na safra 2009/10

Figura 11 - Teores de nitrato e amônio no solo nas camadas 0-10 e 10-20 cm coletados na linha de aplicação dias após a aplicação de N na safra 2010/11

Os maiores teores de N-mineral total foram observados na camada de 0-10 cm. Cardoso et al. (2011) mostraram que os processos de transformações de N inorgânico são extremamente relacionadas à centímetros da superfície do solo onde há forte influência dos resíduos de culturas, somados a combinação de fatores como a ocorrência de chuvas, temperaturas elevadas que aceleram as taxas de mineralização e nitrificação.

Ambas as safras evidenciaram a ocorrência do efeito “priming”, causado pela adubação nitrogenada na mineralização do N do solo. O efeito das fontes nitrogenadas na disponibilização de N-mineral do solo é consequência do aporte de energia ou nutrientes estimulando a flora microbiana a atacar a matéria orgânica do solo de modo que o N mineral produzido exceda aquele que seria liberado sem a adição desses insumos (RAO et al., 1992; CANTARELLA, 2007).

O efeito “priming” causado pela adição das fontes nitrogenadas no solo foi observado por meio dos elevados teores de N-mineral ($\text{NH}_4^+ + \text{NO}_3^-$) no solo, devido a maior quantidade de N mineralizado do que o tratamento controle, sendo que predominantemente, os maiores teores foram observados aos quatro dias após a aplicação das fontes.

A mineralização de N é função da qualidade do resíduo na velocidade de decomposição e, conseqüentemente disponibilização de nutrientes (REIS et al., 2011; ROTHROCK et al., 1985) e sua interação com as variáveis climáticas.

O aumento do teor de N-mineral na camada 10- 20 cm com a adubação nitrogenada evidenciou a rápida movimentação do N no solo, assim como a influência do efeito “priming”. O movimento descendente do NO_3^- no solo é favorecido pela baixa energia de adsorção do ânion com as partículas do solo, que o torna extremamente móvel e seu movimento ligado ao fluxo de água, ao contrário do amônio (NH_4^+) que pode ser adsorvido ao complexo de troca do solo (CANTARELLA, 2007).

A partir do 8º dia de avaliação na safra 2009/10 (Figura 10), os teores de NO_3^- no solo já se apresentavam semelhantes ou superiores aos teores de NH_4^+ , com exceção dos tratamentos com adição de sulfato de amônio e UZ na camada 0-10 cm e UR na camada 10-20 cm.

O predomínio de N- NH_4^+ na camada 10-20 cm no tratamento com UR influenciou sua menor volatilização (Tabela 5), uma vez que nesta forma e camada, o N não é susceptível a esse tipo de perda. Nesta camada, o pico de N foi observado apenas ao 8º dia de avaliação, possivelmente como reflexo do efeito inibidor da urease do revestimento com o ácido bórico e o sulfato de cobre refletindo em uma lenta ocorrência de hidrólise.

Os maiores teores de N-mineral na safra 2009/10 foram observados no tratamento com UZ, predominantemente na forma de N-NH_4^+ (Figura 9), porém esse fato não refletiu em acréscimo de produção, sendo que a forma N-NH_4^+ , sob influência do elevado pH do solo (Figura 7), resultou em uma das maiores perdas de N por volatilização, embora não tenha diferido estatisticamente das demais fontes (Tabela 4).

O tratamento SAUR na safra 2009/10, em decorrência da presença de sulfato de amônio, também apresentou predominância de maiores teores de N-NH_4^+ e obteve maior produtividade (Tabela 5), embora também tenha apresentado elevada quantidade de NH_3 volatilizada. Considerando as diferenças de produção entre os dois tratamentos contendo sulfato de amônio e a ausência de diferença entre eles quanto às quantidades volatilizadas de NH_3 (Tabela 4), é possível considerar um efeito positivo da mistura SAUR na produtividade.

Na safra 2010/11, no 4º dia após a aplicação do fertilizante, verificou-se que a forma de N-NO_3^- apresentava-se em maior proporção no solo, com exceção nos tratamentos com nitrato de amônio e nas misturas com sulfato de amônio. Diante das condições climáticas de elevada precipitação (Figura 2) e o elevado potencial de lixiviação do N na forma de nitrato (CANTARELLA, 2007), a aplicação do nitrato de amônio refletiu em predomínio de N-NH_4^+ na camada superficial e de N-NO_3^- na camada mais profunda (0-20 cm).

Os tratamentos com sulfato de amônio na safra 2010/11 proporcionaram quantidades semelhantes das duas formas de N avaliadas na camada superficial, porém a mistura SAUR proporcionou maior quantidade de N-NH_4^+ na camada mais profunda (Figura 10).

Os teores de N-mineral nas duas camadas avaliadas foram reduzidos a valores semelhantes ao tratamento controle no 16º e 12º dia após, aplicação dos tratamentos com fertilizante, nas safras 2009/10 e 2010/11 respectivamente (Figura 9 e 10).

A brusca redução do teor de N-mineral do solo, verificada na safra 2010/11 (Figura 10), provavelmente foi influenciada pelos efeitos da elevada pluviosidade ocorrida no período e à maior magnitude dos fenômenos de absorção do nutriente pela planta, imobilização e lixiviação do mesmo. A imobilização do N pelos microrganismos ocorre após a adição de resíduos orgânicos com alta relação C:N ao solo (WENG; LI, 1992; VITTI, 1998; ERNANI et al., 2005).

Em função da aplicação de 100 kg ha^{-1} de N e das elevadas quantidades disponibilizadas pelo solo (Figura 9 e 10), verificou-se o potencial do fertilizante em provocar o efeito “priming”, e em fornecer N para as plantas. Isto foi observado na safra 2010/11, em que as quantidades exportadas de N no grão ficaram acima da que foi aplicada ao solo (Tabela 4). Embora, na safra 2009/10 o N exportado nos grãos pelo tratamento controle tenha diferido

apenas de dois tratamentos nitrogenados e todos os tratamentos tenham apresentado quantidades exportadas inferiores à quantidade aplicada (Tabela 4).

Com base na quantidade de N exportado nos tratamentos controle de ambas as safras (Tabela 4) é possível inferir na possibilidade de ocorrência do mesmo fenômeno observado por Duete et al. (2009), em que grande parte do N proveniente do fertilizante provavelmente permaneceu no solo. Esse fenômeno é relatado na literatura como “pool substitution”, ou seja, o N mineral aplicado toma o lugar do N mineral nativo do solo, deixando, assim, maior quantidade deste propício à absorção pelas plantas (RAO et al., 1992).

A dinâmica de N-mineral total ($\text{NH}_4^+ + \text{NO}_3^-$) do solo apresentou-se semelhante entre as fontes nas duas safras, sendo que Duete et al. (2009) também não observaram efeito das fontes nitrogenadas no acúmulo de N no solo.

A acidez do solo teve influência das fontes no 8º e 4º dia após a aplicação das fontes na camada 0-10 e 10-20 cm respectivamente na safra 2009/10. Porém na safra de 2010/11, as condições de elevada precipitação logo após a aplicação geraram uma dinâmica na acidez do solo diferente da observada na safra anterior, sendo que os tratamentos não apresentaram diferenças estatísticas entre si (Tabelas 6 e 7).

Na camada 0-10 cm, a maior acidez observada para o tratamento SAU no 8º dia após a aplicação dos tratamentos diferiu apenas do tratamento UZ (Tabela 6). Conforme Lara Cabezas; Korndorfer; Motta (1997) e Cantarella (2007), o sulfato de amônio em solo ácido atua como uma fonte adicional de prótons devido à hidrólise do sal.

A mistura SAU possibilita a neutralização do efeito alcalinizante da hidrólise da ureia em consequência de sua menor quantidade aplicada e do potencial acidificador do sulfato de amônio. Porém neste experimento, a acidez decorrente da mistura, que poderia amenizar as perdas de NH_3 por volatilização foi observada após a ocorrência das maiores perdas por volatilização (Figura 8).

O tratamento controle apresentou maior acidez do solo na camada 10-20 cm no 4º dia após a aplicação dos tratamentos na safra 2009/10. Porém o valor obtido diferiu apenas do tratamento com UZ, possivelmente em decorrência da reação de hidrólise o aumento de pH causado pelo acúmulo de carbonato de amônio (MELGAR et al., 1999).

Tabela 6 - pH(CaCl₂) do solo nas camadas 0-10 e 10-20 cm coletados na linha de aplicação dias após a aplicação de N na safra 2009/10

	pH (CaCl ₂)									
	0-10 cm					10 - 20 cm				
	4	8	12	16	20	4	8	12	16	20
Controle	6,2 a	6,0 ab	6,1 a	6,1 a	6,1 a	5,8 b	5,7 a	5,8 a	5,8 a	5,8 a
UR	6,2 a	6,1 ab	6,1 a	6,1 a	6,1 a	6,1 ab	5,8 a	5,8 a	5,9 a	5,8 a
NA	6,2 a	5,9 ab	6,0 a	6,1 a	6,0 a	5,9 ab	5,7 a	5,8 a	5,9 a	5,8 a
SAU	6,3 a	5,8 b	6,1 a	6,0 a	6,1 a	6,0 ab	5,7 a	5,8 a	5,7 a	5,8 a
SAUR	6,3 a	5,9 ab	6,0 a	6,0 a	6,0 a	6,0 ab	5,9 a	5,8 a	5,8 a	5,8 a
Ureia	6,3 a	6,1 ab	6,2 a	6,1 a	6,0 a	6,0 ab	5,8 a	5,9 a	5,7 a	5,9 a
UZ	6,5 a	6,2 a	6,2 a	6,1 a	6,2 a	6,3 a	6,0 a	6,0 a	6,1 a	6,0 a
D.M.S.	0,3	0,3	0,2	0,3	0,4	0,4	0,5	0,3	0,5	0,6
C.V. (%)	2	2	2	2	3	3	4	2	3	4

UR = Ureia revestida com H₃BO₃ e CuSO₄; NA = Nitrato de amônio; SAU = Sulfato de amônio + Ureia; SAUR = Sulfato de amônio + Ureia revestida com H₃BO₃ e CuSO₄; UZ = Ureia Zeolita. Médias seguidas por mesmas letras na coluna indicam não haver diferença entre os tratamentos nitrogenados

Tabela 7 - pH(CaCl₂) do solo nas camadas 0-10 e 10-20 cm coletados na linha de aplicação dias após a aplicação de N na safra 2010/11

	pH (CaCl ₂)							
	0-10 cm				10 - 20 cm			
	4	12	16	20	4	12	16	20
Controle	6,0 a	6,2 a	6,5 a	6,3 a	5,7 a	5,8 a	6,0 a	6,0 a
UR	6,5 a	6,2 a	6,3 a	6,4 a	6,1 a	6,1 a	6,1 a	6,2 a
NA	6,0 a	6,1 a	6,2 a	6,3 a	5,7 a	6,0 a	6,0 a	6,1 a
SAU	6,0 a	6,2 a	6,3 a	6,2 a	5,6 a	6,0 a	6,0 a	6,1 a
SAUR	6,0 a	6,1 a	6,1 a	6,2 a	5,7 a	6,1 a	6,0 a	6,0 a
Ureia	6,3 a	6,1 a	6,3 a	6,4 a	5,8 a	6,0 a	6,0 a	6,0 a
UZ	6,1 a	6,1 a	6,4 a	6,4 a	5,9 a	6,1 a	6,1 a	6,2 a
D.M.S.	0,5	0,5	0,2	0,2	0,5	0,5	0,2	0,2
C.V. (%)	5	3	3	3	4	3	2	2

UR = Ureia revestida com H₃BO₃ e CuSO₄; NA = Nitrato de amônio; SAU = Sulfato de amônio + Ureia; SAUR = Sulfato de amônio + Ureia revestida com H₃BO₃ e CuSO₄; UZ = Ureia Zeolita. Médias seguidas por mesmas letras na coluna indicam não haver diferença entre os tratamentos nitrogenados

Não houve diferença significativa entre a acidez do solo do tratamento UZ e os demais, com exceção ao tratamento SAU ao 8º dia na camada 0-10 cm e ao controle no 4º dia na camada 10-20 cm na safra 2009/10. Porém, existe influência da zeolita na redução da acidez do solo (Tabela 8) que foi observada com menor clareza na safra 2010/11, provavelmente em consequência da elevada precipitação após a aplicação dos tratamentos.

3.3.3 Diagnóstico foliar e fertilidade do solo

A aplicação de fertilizantes nitrogenados alterou a concentração de N foliar em ambas às safras (Tabelas 8 e 9). Todos os tratamentos, nas duas safras, apresentaram concentração do nutriente na folha dentro da faixa considerada adequada de 27 a 35 g kg⁻¹ segundo RAIJ e CANTARELLA, 1997.

Tabela 8 - Composição química foliar de milho submetido à aplicação de fontes nitrogenadas na safra 2009/10

2009/10	N	P	K	Ca	Mg	S	B	Cu	Zn	Mn	Fe
	g kg ⁻¹						mg kg ⁻¹				
Controle	26,6 b	2,3 a	25,3 a	5,4 a	2,2 a	1,6 a	16,4 a	10,6 b	35,5 a	67,4 a	152,0 a
UR	31,9 a	2,4 a	24,8 a	5,1 a	2,1 a	1,5 a	16,4 a	11,3 ab	34,5 a	72,5 a	155,5 a
NA	31,9 a	2,6 a	25,5 a	5,0 a	2,2 a	1,6 a	15,6 a	13,3 ab	38,6 a	70,6 a	159,5 a
SAU	33,3 a	2,4 a	26,0 a	5,0 a	2,1 a	1,6 a	16,4 a	12,4 ab	39,0 a	70,4 a	173,4 a
SAUR	31,8 a	2,4 a	24,0 a	4,9 a	2,1 a	1,3 a	16,5 a	14,2 a	39,5 a	72,4 a	171,2 a
Ureia	30,9 a	2,5 a	23,8 a	5,0 a	2,1 a	1,4 a	16,3 a	12,6 ab	35,1 a	69,6 a	167,4 a
UZ	31,8 a	2,4 a	25,5 a	5,1 a	2,2 a	1,5 a	16,3 a	14,0 a	38,7 a	68,3 a	148,9 a
d.m.s.	2,6	0,4	5,0	0,8	0,3	0,4	1,0	3,0	16,5	8,3	42,0
C.V. (%)	5	6	8	7	6	14	4	10	18	5	11

UR = Ureia revestida com H₃BO₃ e CuSO₄; NA = Nitrato de amônio; SAU = Sulfato de amônio + Ureia; SAUR = Sulfato de amônio + Ureia revestida com H₃BO₃ e CuSO₄; UZ = Ureia Zeolita. Médias seguidas por mesmas letras na coluna indicam não haver diferença entre os tratamentos nitrogenados

Tabela 9- Composição química foliar de milho submetido à aplicação de fontes nitrogenadas na safra 2010/11

2010/11	N	P	K	Ca	Mg	S	B	Cu	Zn	Mn	Fe
	g kg ⁻¹						mg kg ⁻¹				
Controle	30,1 b	2,4 a	21,2 b	5,6 a	3,1 a	1,9 a	17,1 a	5,1 a	15,2 a	61,4 a	187,5 a
UR	34,3 ab	2,5 a	22,7 ab	4,9 ab	2,7 a	2,1 a	16,8 a	4,3 a	15,5 a	62,0 a	176,8 a
NA	34,2 ab	2,5 a	24,7 ab	5,2 ab	2,9 a	2,1 a	17,4 a	5,4 a	18,5 a	65,0 a	193,6 a
SAU	33,4 ab	2,5 a	24,5 ab	4,5 b	2,8 a	2,2 a	17,2 a	4,3 a	15,5 a	64,6 a	171,8 a
SAUR	33,8 ab	2,5 a	25,9 a	4,9 ab	2,9 a	2,1 a	17,2 a	4,6 a	14,8 a	62,2 a	205,8 a
Ureia	35,6 a	2,5 a	22,9 ab	4,9 ab	2,7 a	1,9 a	17,1 a	5,6 a	16,5 a	71,9 a	186,5 a
UZ	35,0 a	2,5 a	23,2 ab	5,5 a	3,0 a	2,2 a	17,4 a	4,6 a	14,4 a	65,5 a	232,1 a
d.m.s.	3,6	0,2	4,3	0,8	0,8	0,8	1,0	2,9	4,1	12,9	55,8
C.V. (%)	4	3	8	6	11	14	3	25	10	9	12

UR = Ureia revestida com H₃BO₃ e CuSO₄; NA = Nitrato de amônio; SAU = Sulfato de amônio + Ureia; SAUR = Sulfato de amônio + Ureia revestida com H₃BO₃ e CuSO₄; UZ = Ureia Zeolita. Médias seguidas por mesmas letras na coluna indicam não haver diferença entre os tratamentos nitrogenados.

Valores próximos ao limite superior da faixa considerada adequada para teor de N foliar foram observados na safra 2010/11 como reflexo da maior quantidade de N disponível no solo.

Nesta safra foi verificada diferença apenas entre controle e os tratamentos ureia e UZ, e não houve diferença entre as fontes nitrogenadas indicando que as quantidades de N perdidas por volatilização não foram suficientes para influenciar as concentrações foliares deste elemento. Francisco (2008) atribuiu à obtenção de diferentes concentrações foliares de N do milho como resposta aos diferentes níveis de perdas de N por volatilização das fontes nitrogenadas aplicadas.

Os demais macronutrientes, com exceção do enxofre na safra 2009/10, apresentaram concentrações dentro da faixa considerada adequada por Raij e Cantarella (1997) (Tabela 8). Apesar de não haver diferença entre os tratamentos, a concentração de S foliar em alguns tratamentos, na safra 2009/10, apresentaram concentração de enxofre foliar inferior ou no limite mínimo considerado pela faixa adequada de 1,5 a 3,0 g kg⁻¹ (Tabela 8).

As maiores concentrações de cálcio foram obtidas com os tratamentos controle e UZ na safra 2010/11, que diferiram apenas do tratamento SAU (Tabela 9).

Na safra 2010/11 foi verificado efeito significativo dos tratamentos para a concentração foliar de potássio (Tabela 9), sendo que o tratamento controle apresentou menor concentração deste nutriente, apesar deste diferir significativamente apenas da mistura SAUR, evidenciando a interação, geralmente não competitiva, entre N e potássio (CANTARELLA, 2007).

O fornecimento de Cu e B provenientes do revestimento da UR não foram suficientes para influenciar as concentrações foliares destes dois micronutrientes. Na safra 2009/10, o tratamento controle apresentou a menor concentração de Cu, porém diferiu apenas dos tratamentos UZ e SAUR (Tabela 8).

Dentre as concentrações de micronutrientes foliares, na safra 2010/11 (Tabela 9), a de Cu foi baixa em todos os tratamentos, e as de zinco foram próximas ao limite mínimo da faixa adequada (RAIJ; CANTARELLA, 1997).

Segundo Cantarella (2007), em solos com alto teor de matéria orgânica é provável a ocorrência de deficiência de Cu, embora estes solos apresentem elevados teores do mesmo. No solo experimental (Tabela 10 e 11) em decorrência do manejo em sistema plantio direto, este elemento forma complexos estáveis com a matéria orgânica, fazendo com que somente pequena fração fique disponível à cultura.

Tabela 10 - Parâmetros de fertilidade do solo na profundidade de 0-20 cm após a colheita de milho na safra 2009/10

	pH	M.O.	P	S	Ca	Mg	K	H+Al	CTC	SB	V	B	Cu
	CaCl ₂	g dm ⁻³	mg dm ⁻³		mmolc dm ⁻³						%	mg dm ⁻³	
Controle	5,4a	27a	33a	8a	36a	14a	5a	46a	101a	55a	55a	0,25a	2,9 ab
UR	5,5a	28a	43a	8a	39a	15a	4a	41a	98a	62a	59a	0,51a	2,9 ab
NA	5,5a	26a	44a	10a	38a	15a	4a	43a	99a	56a	57a	0,36a	2,9 ab
SAU	5,3a	28a	42a	9a	36a	12a	4a	42a	104a	55a	53a	0,34a	2,9 ab
SAUR	5,4a	27a	33a	10a	32a	13a	4a	44a	101a	48a	49a	0,53a	3,1 a
Ureia	5,5a	27a	55a	9a	40a	13a	5a	40a	100a	52a	60a	0,37a	3,0 ab
UZ	5,7a	26a	34a	7a	42a	17a	3a	38a	101a	62a	62a	0,34a	2,8 b
D.M.S.	0,6	7	32	6	18	3	3	23	24	20	18	0,39	0,3
C.V. (%)	5	11	37	24	20	12	18	22	9	14	13	41	5

UR = Ureia revestida com H₃BO₃ e CuSO₄; NA = Nitrato de amônio; SAU = Sulfato de amônio + Ureia; SAUR = Sulfato de amônio + Ureia revestida com H₃BO₃ e CuSO₄; UZ = Ureia Zeolita. Médias seguidas por mesmas letras na coluna indicam não haver diferença entre os tratamentos nitrogenados

Tabela 11 - Parâmetros de fertilidade do solo na profundidade de 0-20 cm após a colheita de milho na safra 2010/11

	pH	M.O.	P	S	Ca	Mg	K	H+Al	CTC	SB	V	B	Cu
	CaCl ₂	g dm ⁻³	mg dm ⁻³		mmolc dm ⁻³						%	mg dm ⁻³	
Controle	5,8	36	63	13	60	16	1	30	108	78	73	0,69	3,1
UR	5,9	41	44	11	58	16	2	27	103	75	73	0,61	3,2
NA	5,7	44	35	14	55	13	2	30	100	70	70	0,69	3,5
SAU	5,7	36	52	11	48	14	2	28	91	64	70	0,54	3,0
SAUR	5,8	42	51	14	58	17	2	29	105	77	73	0,74	3,3
Ureia	5,9	36	65	8	59	15	2	27	103	76	74	0,56	3,0
UZ	5,9	39	61	15	58	16	2	28	104	76	73	0,38	3,1
D.M.S.	0,3	27	50	8	13	4	2	8	17	16	8	0,60	0,9
C.V. (%)	2	30	41	26	10	11	43	12	7	9	5	41	12

UR = Ureia revestida com H₃BO₃ e CuSO₄; NA = Nitrato de amônio; SAU = Sulfato de amônio + Ureia; SAUR = Sulfato de amônio + Ureia revestida com H₃BO₃ e CuSO₄; UZ = Ureia Zeolita. Médias seguidas por mesmas letras na coluna indicam não haver diferença entre os tratamentos nitrogenados

Os parâmetros de fertilidade de solo avaliados ao final da colheita não apresentaram efeito residual nos tratamentos em ambas as safras, com exceção do Cu na safra 2009/10 (Tabela 10).

O menor disponibilidade de Cu foi obtido no tratamento com a aplicação de UZ, que diferiu apenas da mistura SAUR. A associação entre o fornecimento do elemento pelo material presente na mistura SAUR, associado ao efeito de ambos os tratamentos no pH do solo (Tabela 8), pode ter favorecido a disponibilidade deste micronutriente, uma vez que o aumento do pH diminui a presença do Cu na solução do solo e nos pontos de troca catiônica (ABREU et al., 2007).

3.3.4 Frações de N facilmente mineralizável do solo (ISNT) após a colheita

As quantidades de N em frações da matéria orgânica do solo passíveis de mineralização, determinadas por meio do ISNT após as colheitas na camada 0-20 cm não apresentaram efeito dos tratamentos, porém apresentaram quantidades elevadas de N potencialmente disponíveis em ambas as safras (Figuras 12 e 13).

Figura 12 - Total de N determinado pelo método ISNT após a colheita da safra 2009/10

Figura 13 - Total de N determinado pelo método ISNT após a colheita da safra 2010/11

Os valores de N-ISNT determinados nas duas safras foram semelhantes aos obtidos por Otto (2012) em áreas classificadas como sendo de moderadas a não responsivas a adubação nitrogenada em estudos com áreas de cana-de-açúcar do Estado de São Paulo.

Os valores foram condizentes com os resultados de baixa a nenhuma responsividade da cultura à adubação nitrogenada obtidas nas duas safras (Tabela 4). No entanto, em solos de clima temperado (Illinois) analisados por Khan, Mulvaney e Hoefl (2001) e Mulvaney et al. (2001) foi estabelecido faixas de 237–435 e 72–223 mg kg⁻¹ de N para solo não-responsivos e responsivos respectivamente.

Os elevados teores ao final da safra indicaram o potencial do solo em fornecer N, o que poderia influenciar na quantidade de N futuramente aplicado no próximo cultivo.

A baixa ou a ausência de aumento em produtividade nos tratamentos fertilizados em relação ao controle nas duas safras (Tabela 4) mostrou a capacidade do solo em fornecer quantidade de N suficiente às plantas sem exaurir ou reduzir o conteúdo de N da fração orgânica do solo detectada pelo ISNT no período de uma safra (Tabela 12).

Tabela 12 - Contrastes ortogonais e significância do total de N-ISNT (mg kg^{-1}) nos tratamentos com ureia e controle nas safras de 2009/10 e 2010/11

Contrastes		ISNT			
		2009/10		2010/11	
		mg kg ⁻¹			
Controle	vs UR + U + SAU + SAUR + UZ	18,2	ns	-0,6	ns
UR	vs U + SAU + SAUR + UZ	14,0	ns	-17,0	ns
SAU	vs UR + U + SAUR + UZ	12,8	ns	-2,0	ns
SAUR	vs UR + U + SAU + UZ	-17,3	ns	0,5	ns
U	vs UR + SAU + SAUR + UZ	2,8	ns	19,3	ns
UZ	vs UR + U + SAU + SAUR	-12,3	ns	-0,8	ns

UR= Ureia revestida com H_3BO_3 e CuSO_4 ; SAU = Sulfato de amônio + Ureia; SAUR = Sulfato de amônio + Ureia revestida com H_3BO_3 e CuSO_4 ; NA = Nitrato de amônio; UZ = Ureia Zeolita; ns = não significativo; * = significativo a 5% e ** = significativo a 1% pelo Teste F.

A elevada quantidade de N determinada desta fração sustenta o potencial de fornecimento de N pela matéria orgânica do solo, assim como, justificou as respostas baixas ou nulas, dos parâmetros avaliados na cultura, à adubação nitrogenada.

Considerando os distintos materiais residuais das safras avaliadas, as condições climáticas ocorridas e as consequentes produtividades, deve-se fortalecer a necessidade de enfatizar práticas de manejo do solo que proporcionem a manutenção de seu estoque e do potencial produtivo do solo em longo prazo.

3.4 Conclusões

1. A ureia misturada a zeolita ou revestida com Cu e B, ou em mistura com sulfato de amônio, aplicada na superfície do solo no milho cultivado em plantio direto, não resultaram em menores perdas de N por volatilização comparada a ureia convencional.
2. A ureia revestida com zeolita ou Cu e B, ou a mistura com sulfato de amônio aplicada em superfície no milho cultivado em plantio direto, promoveu efeitos no estado nutricional, qualidade e consequentemente, na produtividade da cultura.
3. As maiores perdas de NH_3 por volatilização ocorreram nos primeiros dias após a aplicação em superfície para todas as fontes avaliadas com ureia.
4. A ureia revestida com ácido bórico e sulfato de cobre apresentou menor potencial de perda

de NH_3 por volatilização comparada às demais tecnologias aplicadas à ureia diante de condições favoráveis às perdas por volatilização.

5. A aplicação de fontes de N estimulou a ocorrência do efeito “priming” elevando a disponibilidade deste nutriente no solo através do processo de mineralização do N orgânico.

6. A quantidade de N exportado nos grãos em solos com elevado teor de N potencialmente mineralizável e, sob condições climáticas adequadas foram elevadas a ponto de não responderem significativamente à adubação nitrogenada.

7. A mistura sulfato de amônio com ureia revestida com Cu e B obteve maior produtividade de grãos e quantidade de N exportado pelos grãos.

8. As tecnologias aplicadas à ureia não influenciaram os teores de proteína bruta e peso de mil grãos sob ambos os resíduos culturais avaliados.

Referências

ABREU, C.A.; LOPES, A.S.; SANTOS, G. Micronutrientes. In: NOVAIS RF; ALVAREZ VVH; BARROS NF; FONTES RLF; CANTARUTTI RB; NEVES JCL (Ed.). **Fertilidade do solo**. Viçosa:Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2007. cap. 9, p. 645-736.

AITA, C.; BASSO, C.J.; CERETTA, C.A.; GONÇALVES, C.N.; DA ROS, C.O.C. Plantas de cobertura de solo como fontes de nitrogênio ao milho. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 25, p.157-1165, 2001.

ALVES, A.C.; ALVES, T.C.; MACEDO, F.B.; BERNARDI, A.C.C.; OLIVEIRA, P.P.A.; ROCHETTI, R.C. **Adição de zeolita para redução da volatilização de NH_3 em solo fertilizado com ureia**. São Carlos: Embrapa, 2007. 4p. (Circular Técnica,55).

AMADO, T.J.C.; MILNICZUK, J.; FERNANDEZ, S.B.V. Leguminosas e adubação mineral como fonte de nitrogênio para o milho em sistemas de reparo do solo. **Revista Brasileira de Ciências do Solo**, Viçosa, v. 24, p.179-189, 2002.

ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS. **Official methods of analysis**. 15th.ed. Washington, D.C.: A.O.A.C., 1990. 1141p.

BELOW, F.E. Nitrogen metabolism and crop productivity. In: PRESSARAKLI, M. **Handbook of plant and crop physiology**, New York:Marcel Dekker, 1995.p. 275-301.

BENINI, S.; RYPNIEWSKI, W.R.; WILSON, K.S.; MANGANI, S.; CIURLI, S. Molecular Details of Urease Inhibition by Boric Acid: Insights into the Catalytic Mechanism. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, v. 126, p. 3714-3715, 2004.

BERNARDI, A.C.C.; OLIVEIRA, P.P.A.; ALVES, A.C. **Adição de zeolita para redução da volatilização de amônia em solo fertilizado com ureia**. São Carlos: Embrapa, 2007. (Circular Técnica, 55).

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

CANTARELLA, H. Nitrogênio. In: NOVAIS, R.F.; ALVAREZ V.H.; BARROS, N.F.; FONTES, R.F.F.; CANTARUTTI, R.B.; NEVES, J.C.L. (Ed.). **Fertilidade do solo**. Viçosa. Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2007. cap. 7, p. 375-470.

CANTARELLA, H.; MATTOS, J.R.; QUAGGIO, J.A.; RIGOLIN, A.T. Fruit yield of Valencia sweet orange fertilized with different N sources and the of applied. **Nutrient Cycling in Agroecosystems**, Berlin, v. 67, p. 215-223, 2003.

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

CARDOSO, E.G.; SÁ, J.C.M.; BRIEDIS, C.; FERREIRA, A.O.F.; BORSZOWSKI, P.R.; SANTOS, J.B.; MASSINHAM, A.; FERREIRA, C.F.; SIUTA JR., D.; BARANEK, E.J. Nitrogen dynamics in soil management systems: II - mineralization and nitrification rates. **Revista Brasileira de Ciências do Solo**, Viçosa, v. 35, p. 1651-1660, 2011.

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

DUETE, R.R.C.; MURAOKA, T.; SILVA, E.C.; AMBROSANO, E.J.; TRIVELIN, P.C.O. Acúmulo de nitrogênio (¹⁵N) pelos grãos de milho em função da fonte nitrogenada em Latossolo vermelho. **Bragantia**, Campinas, v. 68, p. 463-472, 2009.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Serviço Nacional de Levantamento e Conservação de Solos. **Manual de Métodos de Análise de Solo**. Rio de Janeiro, 1979, 80 p.

ERNANI, P.R.; SANGOI, L.; LECH, V.A.; RAMPAZZO, C. A forma de aplicação da ureia e dos resíduos vegetais afeta a disponibilidade de nitrogênio. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 35, p. 360-365, 2005.

FANCELLI, A. L.; DOURADO NETO, D. Ecofisiologia e fenologia. In: _____ **Produção de milho**. Guaíba: Agropecuária, 2000. p. 21-54.

FRANCISCO, A.D.M. **Eficiência de fertilizantes nitrogenados sobre composição Química-Bromatológica e algumas características agronômicas da cultura de milho (Zea mays L.)**. 2008. 129p. Dissertação (Mestrado em Qualidade e Produtividade Animal) – Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo, Pirassununga, 2008.

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

KAMOGAWA, M.Y.; TEIXEIRA M.A. Auto-amostrador de baixo custo para análise por injeção em fluxo. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, p. 1644 -1646, 2009.

KHAN, S.A.; MULVANEY, R.L.; HOEFT, R.G. A Simple Soil Test for Detecting Sites that are Nonresponsive to Nitrogen Fertilization. **Soil Science Society American Journal**, Madson, v. 65, p. 1751–1760, 2001.

KHAN, S.A.; MULVANEY, R.L.; MULVANEY, C.S. Accelerated diffusion methods for inorganic nitrogen analysis of soil extracts and water. **Soil Science Society American Journal**, Madson, v. 9, p. 936-942, 1997.

KUNZ, K. The value of ammonium sulfate. In: WORKSHOP SOBRE MANEJO DE FERTILIZANTES NITROGENADOS E SULFATADOS NA AGRICULTURA, 2001. Piracicaba. **Anais...** Piracicaba, 2001.

KWON, H.Y.; HUDSON, J.M.H.; MULVANEY, L.M. Characterization of the Organic Nitrogen Fraction Determined by the Illinois Soil Nitrogen Test. **Soil Science Society American Journal**, Madson, v. 73, n. 3, p. 1033-1043, 2009.

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

LARA CABEZAS, W.A.R.; RODRIGUES, C.R.; OLIVEIRA, S.M.; BORGES, E.N. Utilização de ureia em misturas com sulfato de amônio ou com gesso na cultura de milho. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 32, n. 6, p. 2343-2353, 2008.

LARA CABEZAS, W.A.R.; SOUZA, M.A. Volatilização de amônia, lixiviação de nitrogênio e produtividade de milho em resposta à aplicação de misturas de ureia com sulfato de amônio ou com gesso agrícola. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 32, p. 2331-2342, 2008.

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

LONGO, R.; MELO, W.J. Atividade da urease em latossolos sob influência da cobertura vegetal e da época de amostragem. **Revista Brasileira de Ciências do Solo**, Viçosa, v. 29, p. 645-650, 2005.

LOPES, S.A.; WIETHÖLTER, S.; GUILHERME, L.R.G.; SILVA, C.A. Sistema plantio direto: bases para o manejo da fertilidade do solo. São Paulo, Associação Nacional para Difusão de Adubos _ ANDA, 2004. 110p.

MALAVOLTA, E.; VITTI, G.C.; OLIVEIRA, S.A. de. **Avaliação do estado nutricional das plantas: princípios e aplicações**. Piracicaba: Associação Brasileira para Pesquisa da Potassa e do Fosfato, 1997. 319p.

MARKHAM, R. A steam distillation apparatus suitable for micro-Kjeldahl analysis. **Biochemical Journal**, Bethesda, v. 36, p.790–791, 1942.

MARTHA JÚNIOR, G.B. **Produção de forragem e transformações do nitrogênio do fertilizante em pastagem irrigada de capim Tanzânia.**, 2003. 149p. Tese (Doutorado em Agronomia) - Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2003.

MASCARENHAS, H.A.; HIROCE, R.; BRAGA, N.R.; MIRANDA, M.A.C.; BULISANI, E. A.; POMMER, C.V.; SAWAZAKI, E.; GALLO, P.B.; PEREIRA, J.C.V.N.A. **Efeito residual do nitrogênio de soja na produção de milho**. 2. ed. Campinas: IAC, 1983. 24p. (Boletim Técnico, 58).

MELGAR, R.; CAMOZZI, M.E.; FIGUEROA, M.M. **Guia de fertilizantes, enmiendas y productos nutricionales**. Buenos Aires: Instituto Nacional de Tecnologia Agropecuária, 1999. cap. 1, p. 13-25: Nitrogenados.

MENGEL, D. **Manejo de nutrientes na cultura do milho de alta produtividade**. Piracicaba: Potafós, 1996. 16p. (Informações Agronômicas, 73).

MULVANEY, R.L.; KHAN, S.A. Diffusion methods to determine different forms of nitrogen in soil hydrolysates. **Soil Science Society American Journal**, Madson, v. 65, p. 1284–1292, 2001.

MULVANEY, R.L.; KHAN, S.A.; HOEFT, R.G. BROWN, H.M. A Soil Organic Nitrogen Fraction that Reduces the Need for Nitrogen Fertilization. **Soil Science Society American Journal**, Madson, v. 65, p. 1164–1172, 2001.

NÖMMIK, H. Assessment of volatilization loss of ammonia from surface-applied urea on forest soil by ^{15}N recovery. **Plant and Soil**, Dordrecht, v. 38, p. 589-603, 1973a.

NÖMMIK, H. The effect of pellet size on the ammonia loss from urea applied to forest soil. **Plant and Soil**, Dordrecht, v.39, p.309-318, 1973b.

OLIVEIRA, J.B.; PRADO, H. **Levantamento Pedológico do Estado de São Paulo: quadrícula de São Carlos. II Memorial Descritivo**. 1984. 188p.(Boletim Técnico do IAC. 98).

OLIVEIRA, M.W.; GAVA, G.J.C.; VITTI, A.C.; BENDASSOLLI, J.A.; TRIVELIN, P.C.O. Volatilização de amônia proveniente da ureia (^{15}N) aplicada em solo cultivado com cana-de-açúcar. In: ENCONTRO CIENTÍFICO DE PÓS-GRADUADOS DO CENA-USP, 3., 1997. Piracicaba. **Anais...** Piracicaba: CENA, 1997. p.28.

OTTO, R. **Desenvolvimento radicular e produtividade da cana-de-açúcar relacionados à mineralização do N do solo e à adubação nitrogenada**. 2012. 120p. Tese (Doutorado em Agronomia) - Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2012.

- PEREIRA, H.S.P; LEÃO, A.F.; VERGINASSI, A.; CARNEIRO, M.A.C. Ammonia volatilization of urea in the Out-of-season corn. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.33, p.1685-1694, 2009.
- PRIMAVESI, O.; CORRÊA, L.A.; PRIMAVESI, A.C.; CANTARELLA, H.; ARMELIN, M.J.A.; SILVA, A.G.; FREITAS, A.R. **Adubação com ureia em pastagem de *Cynodon dactylon* cv. Coastcross sob manejo rotacionado**: eficiência e perdas. São Carlos: Embrapa, 2001. 42p. (Circular Técnica, 30).
- RAIJ, B. van; QUAGGIO, J.A; CANTARELLA, H.; ABREU, C.A. Interpretação de resultados de análises de solo. In: RAIJ, B. van; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J.A.; FURLANI, A.M.C. **Recomendações de adubação e calagem para o Estado de São Paulo**. 2.ed. Campinas: Instituto Agrônomo/Fundação IAC, 1996. p.8-13. (Boletim Técnico 100).
- RAIJ, B. van; ANDRADE, J.C.; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J.A. **Análise química para avaliação da fertilidade dos solos tropicais**. Campinas. Instituto Agrônomo, 2001. 285p.
- RAO, A.C.S.; SMITH, J.L.; PARR, J.F.; PAPENDICK, R.I. Considerations in estimating nitrogen recovery efficiency by the difference and isotopic dilution methods. **Fertilizer Research**, The Hague, v. 33, n. 3, p. 209-217, 1992.
- REIS, E.M.; BARUFFI, D.; REMOR, L; ZANATTA, M. Decomposition of corn and soybean residues under field conditions and their role as inoculum source. **Summa Phytopathologica**, Botucatu, v. 37, p. 65-67, 2011.
- ROBERTS, T.L.; NORMAN, R.J.; SLATON, N.A.; WILSON JR; C.E.; ROSS, W.J. ; BUSHONG, J.T. Direct steam distillation as an alternative to the Illinois soil nitrogen test. **Soil Science Society American Journal**, Madson, v.73, p.1268-1275, 2009.
- ROTHROCK, C.S.; HOBBS, T.W.; PHILLIPS, D.V. Effects of tillage and cropping system on incidence and severity of southern stem canker of soybean. **Phytopathology**, Saint Paul, v.75, p. 1156-1159, 1985.
- SAS Institute Inc. 2004. SAS OnlineDoc® 9.1.3. Cary, NC: SAS Institute Inc.
- SU, X.L.; CHEN, P.; QU, X.G.; WEI, W.Z.; YAO, S.Z. A Novel Flow-Injection System for Simultaneous Determination of Nitrate and Nitrite Based on the Use of a Zinc Reductor and a Bulk Acoustic Wave Impedance Detector. **Microchemical Journal**, Changsra, v. 59, p. 341-350, 1998.
- TEDESCO, M.J.; VOLKWEISS, S.J.; BOHEN, H. **Análises de solo, plantas e outros materiais**. UFRGS: Faculdade de Agronomia, RS, 1985. p. 32 (Boletim Técnico, 5)
- VICTORIA, R.L.; PICCOLO, M.C.; VARGAS, A.A.T. O ciclo do nitrogênio. In: CARDOSO, E.J.B.N.; TSAI, S.M.; NEVES, M.C.P. (Coord.). **Microbiologia do solo**. Campinas: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 1992. p. 105-120.

VITTI, A.C. **Utilização pela cana-de-açúcar (cana planta) do nitrogênio da ureia (^{15}N) e do mineralizado no solo em sistemas de manejo com e sem queima.** Piracicaba, 1998. 93p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Centro de Engenharia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 1998.

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

WARNCKE, D.; BARBER, S. Ammonium and nitrate uptake by corn (*Zea mays* L.) influenced by nitrogen concentrations and $\text{NH}_4^+ / \text{NO}_3^-$ ratio. **Agronomy Journal**, Madison, v. 65, p. 950-954, 1973.

WENG, T.H.; LI, S.W. Nitrogen mineralization potential and rate in soil. **Taiwan Sugar**, Tainan, v.39, n.3, p.8-11, 1992.

WHITEHEAD, D.C. Volatilization of ammonia. In: _____. **Grassland nitrogen**. Wallingford: CAB International, 1995. p. 152–179.

4 TRANSFORMAÇÕES DO NITROGÊNIO DE FERTILIZANTES NITROGENADOS APLICADOS EM SUPERFÍCIE SOBRE PALHADA EM SOLOS TROPICAIS

Resumo

A atividade da urease na camada superficial dos solos é alta, principalmente em sistemas manejados com conservação de palhada em superfície, consequentemente as perdas de NH_3 por volatilização são potencialmente elevadas quando não há incorporação da ureia ao solo. A aplicação superficial de fertilizantes é uma prática comum no Brasil devido à facilidade de aplicação e vantagens logísticas. A ureia é um dos fertilizantes mais utilizados mundialmente por potencializar estas vantagens. Visando a redução de perdas de NH_3 por volatilização, há uma variedade de materiais que adicionados a ureia são capazes de suprimir, até certo tempo, a ação hidrolítica da enzima urease sobre a ureia. A ação inibidora de íons metálicos como o Cu e o B á urease têm potencial em reduzir a taxa de hidrólise permitindo mitigar as perdas de N por volatilização sem possuir potencial poluente, sendo ambos micronutrientes e utilizados no revestimento da ureia em pequenas quantidades. O revestimento de ureia com zeolitas possibilita a redução de perdas por volatilização de NH_3 por meio do mecanismo baseado em sua elevada capacidade de troca de cátions. As zeolitas representam um material alternativo na redução das perdas de NH_3 de baixo custo. O trabalho foi realizado a fim de verificar se a agregação de tecnologias à ureia altera a dinâmica do N no solo e reduzem a volatilização de NH_3 quando aplicada em condições propícias a ocorrência de perdas por esta via, assim, avaliou-se as perdas por volatilização de amônia e a dinâmica do N do fertilizante em solos tropicais com a aplicação superficial da ureia revestida com ácido bórico e sulfato de cobre (UR), ureia revestida com zeolita (UZ) comparados a ureia e ao sulfato de amônio (SA) sob palhada de milho. Dois solos foram incubados em laboratório com a aplicação das fontes nitrogenadas marcadas com átomos de ^{15}N e avaliados aos 0, 1, 3, 7, 14, 28 e 56 dias de incubação. A perda total de NH_3 por volatilização não foi influenciada pelos tratamentos da ureia. No entanto, com a aplicação de UR, foi observada menor quantidade de NH_3 perdida nos primeiros dias de incubação para ambos os solos. Os resultados obtidos para a volatilização foram consequência dos efeitos da UR no maior tempo de permanência do N do fertilizante na forma de ureia, bem como na alteração no fluxo de N-NH_4^+ , que somados são fatores que permitem maior eficiência de uso do N do fertilizante.

Palavras-chave: Ácido bórico; Isótopo Estável; Sulfato de cobre; Volatilização; Zeolita

Abstract

Urease activity in the top of soils is high consequently; ammonia losses are potentially greater when urea is applied at the surface of no-tillage. Urea is the most used fertilizer in the world in consequence of economic and management advantages. Fertilizers application in soil surface is a conventional practice in Brazil due to application facilities and logistics advantages. There are materials added to urea that are able to avoid or suppress the hydrolytic action of urease enzyme over urea for some period. Urease inhibitor mechanisms from metal ions as Cu and B show potential to reduce hydrolyze rate allowing the losses reduction. These

elements have no pollution potential since both are micronutrients and used in small quantities to coating urea. Urea coated with zeolites allows the losses reduction by volatilization of NH_3 through mechanisms of cations exchange capacity. Zeolites represent an alternative material to reduction of NH_3 losses for low cost. This study aimed verify if technologies added to urea are able modify the Nitrogen dynamic in the soil, and also if they reduce the volatilization of NH_3 when applied in favorable conditions to occurrence of losses by this way. However, the goals were evaluate losses by volatilization of NH_3 and dynamic of N from fertilizers in tropical soils with superficial application of urea coated with boric acid and copper sulfate (UC), urea coated with zeolite (UZ) compared to urea and ammonium sulfate (AS) over corn residue. Soils were incubated in lab with N sources labeled with ^{15}N and evaluated in 0, 1, 3, 7, 14, 28 and 56 days of incubation. In summary, the total NH_3 loss by volatilization had no influence of urea treatments however, with application of UC; lower quantity of losses of NH_3 was observed in the first days of incubation for both soils. The results to volatilization were consequence of the UC effect in the rate of urea hydrolysis, as well as the change on $\text{NH}_4^+\text{-N}$ flux for this treatment that could improving N-use efficiency.

Keywords: Boric acid; Stable isotope; Copper Sulfate; Volatilization; Zeolite

4.1 Introdução

A ureia é o fertilizante mais utilizado na agricultura mundial, particularmente nos trópicos (TRENKEL, 2010) e, por ser um fertilizante altamente concentrado, possui muitas vantagens logísticas. No entanto, a eficiência da ureia é dependente de condições ambientais e de aplicação devido ao seu elevado potencial de perdas por volatilização quando submetida a condições propícias a isto (KELLER; MENGEL, 1986; LARA CABEZAS; TRIVELIN, 1990). A quantidade de N perdido por volatilização, após a aplicação de ureia sobre a superfície do solo, pode atingir valores extremos de até 80% do N aplicado (MARTHA JÚNIOR, 1999).

O uso do sulfato de amônio compreende vantagens como a ausência de volatilização em solos ácidos bem como o suprimento de S, entretanto, este fertilizante mostra elevado potencial de acidificação do solo (KUNZ, 2001) e sua baixa concentração de N pode tornar seu custo mais elevado que a ureia (BYRNES, 2000).

A adubação nitrogenada, assim como o manejo de resíduos vegetais afetam as reações do N no solo, principalmente em sistemas de plantio direto (ERNANI et al., 2005). Conforme Martha Júnior (1999), a volatilização é um processo físico-químico resultante do equilíbrio entre NH_3 na fase gasosa e em solução. A hidrólise da ureia para carbonato de amônio ocorre sob influência da enzima urease, a qual é abundante em qualquer local onde há atividade

microbiana. O carbonato de amônio rapidamente decompõe em amônia e bicarbonato de amônio e a amônia livre volatiliza (GAYLORD, 1961).

A atividade da urease na superfície de solos em plantio direto é elevada. Nestas condições a hidrólise da ureia ocorre muito rapidamente, além da presença de resíduos vegetais na superfície em plantio direto que reduz o contato entre os grânulos de ureia e o solo, resultando em redução da adsorção do NH_4^+ pelas partículas do solo (ROCHETTE et al., 2009). Oliveira et al., (1997) relataram de 50 a 94% de perdas de N por volatilização proveniente de ureia aplicada em superfície de solos com presença de resíduos vegetais.

Rochette et al. (2009) mostraram que as perdas de amônia são potencialmente maiores quando a ureia é aplicada em superfície em plantio direto à sistemas que praticam a gradagem do solo. No entanto, o fertilizante nitrogenado em superfície é fornecido, entre outras razões, pelas facilidades e baixos custos de aplicação.

Resíduos orgânicos com elevada relação C:N nos solos provocam imobilização do N por meio dos microrganismos (WENG; LI, 1992; VITTI, 1998; ERNANI et al., 2005). De acordo com Cantarella (2007) em solos com C disponível, o N amoniacal é absorvido rapidamente pelos microrganismos e incorporado à biomassa microbiana. Porém, o N imobilizado pode ainda ser mineralizado por meio da morte dos microrganismos.

Uma variedade de inibidores de urease, incluindo íons metálicos (GEISSLER, SOR, ROSENBLATT (1970), são capazes de prevenir ou suprimir até certo tempo as transformações do N-amídico da ureia à amônio por meio da ação hidrolítica da enzima urease. Chaperon e Sauvé (2007) demonstraram redução da atividade de urease no solo em função do aumento da concentração de metais no solo, inclusive o cobre. Em consequência da redução na taxa de hidrólise da ureia no solo, as perdas de volatilização de amônia também são reduzidas ou evitadas (TRENKEL, 2010).

O atraso ou extensão do período disponível do nutriente proveniente desses fertilizantes pode ocorrer por uma diversidade de mecanismos incluindo controle da solubilidade em água de materiais semi-permeáveis usados nos revestimentos, oclusão, materiais proteicos ou outras formas químicas, por hidrólise lenta proporcionada por compostos solúveis em água com baixo peso molecular ou por outros mecanismos desconhecidos (TRENKEL, 2010).

Gaylord (1961) anunciou a possibilidade de aproximação de redução de NH_3 volatilizada com a parcial inativação da urease por inibidor aplicado como um constituinte

dos peletes de ureia. Esta ideia foi originada a partir de um experimento, no qual a hidrólise da ureia foi adiada pela aplicação de spray de cobre no solo.

Compostos contendo boro B, tais como boratos, ácido bórico, entre outros também foram citados como efetivos na redução de volatilização (SOR; PELISSIER; LATHAM JR., 1971; NÖMMIK, 1973). Geissler, Sor, Rosenblatt (1970) concluíram a preferência pelo sulfato de cobre e o borax devido seus baixos custos e efetividade.

A urease tem como sítio ativo a presença de 2 átomos de níquel (Ni) que estão próximos, e estão ligados por uma hidroxila. O mecanismo da inibição feita pelo ácido bórico (H_3BO_3) é possível porque este fica simetricamente entre os dois átomos de Ni e tem forma geometricamente semelhante ao substrato ureia, portanto o H_3BO_3 é considerado como um substrato análogo (BENINI et al., 2004). Além deste fator, existe a viabilidade do ácido bórico como agente acidificante da região em torno do grânulo liberando H^+ quando em contato com a água (NASCIMENTO, 2012).

As zeolitas são materiais cristalinos de alumino-silicatos que têm sido utilizados como ferramenta para a liberação lenta de N por possuir canais, cavidades e poros (MING; MUMPTON, 1989). De acordo com Elliot e Zhang (2005) a liberação lenta do N é controlada por barreiras físicas e por trocas com o íon NH_4^+ dentro da zeolita.

Independentemente do mecanismo, os materiais para aumentar a eficiência dos fertilizantes nitrogenados, principalmente o da ureia, devem manifestar efeito redutor nas perdas por volatilização, não ser poluentes, não se deteriorar durante produção, transporte e armazenamento ou apresentar efeitos negativos que venham afetar o solo, plantas, animais e o homem.

O B e o Cu representam dois micronutrientes utilizados na agricultura, e devido à baixa quantidade empregada no recobrimento da ureia não são poluentes em potencial. As zeolitas representam um material alternativo na redução de volatilização de baixo custo e, tem sido estudado recentemente como revestimento de ureia (ALVES et al., 2007; BERNARDI; PAIVA; MONTE, 2007; CAMPANA et al., 2008).

O maior aproveitamento do nutriente pode ser obtido com o uso de fertilizantes de eficiência aumentada. O principal obstáculo na ampliação de utilização destes produtos tem sido o elevado custo comparado aos fertilizantes convencionais, fator que tem impulsionado as pesquisas na busca em desenvolver produtos que possam proporcionar efetividade e baixo custo.

Visando o funcionamento do sistema mercadológico, a inserção de maior número de opções de fertilizantes de eficiência aumentada poderá contribuir para essas tecnologias serem mais acessíveis aos produtores.

O trabalho foi realizado a fim de verificar se a agregação de tecnologias à ureia altera a dinâmica do N no solo e reduz a volatilização de NH_3 , assim avaliaram-se as perdas por volatilização de amônia e a dinâmica do N do fertilizante em solos tropicais com a aplicação superficial da ureia revestida com ácido bórico e sulfato de cobre, ureia revestida com zeolita comparadas a ureia e ao sulfato de amônio sobre palhada de milho em superfície.

4.2 Material e Métodos

4.2.1 Caracterização dos solos

Amostras de terra foram coletadas de dois solos na camada de 0-20 cm de áreas com cultivo de milho em Pirassununga-SP, um Latossolo vermelho Distroférico proveniente de área conduzida com plantio direto há mais de dez anos, e o outro, um Latossolo amarelo Distrófico textura média coletado em área de primeiro ano em cultivo de milho após anos com pastagem.

As terras foram secas ao ar e peneirados (0,2 mm) para realização da caracterização (Tabela 1).

Tabela 1 - Propriedades dos solos

Solos	pH†	C Orgânico	N Total	Areia	Silte	Argila	CTC	Atividade da urease	
								Sem palha	Com palha††
								g kg ⁻¹	
Latossolo Vermelho	6,4	12,7	1,2	226	262	512	68	38,2	68,2
Latossolo Amarelo	6,4	8,5	1,4	888	86	26	17	24,6	56,2

[†] Relação Solo: Água 1:1

^{††} 5 g de solo com 0,05 g de palha

As análises para a caracterização foram feitas em triplicata, sendo o pH avaliado em água (proporção de solo/ água, 1:1). O C orgânico foi feito pelo método de Mebius (1960) e N total pelo método Kjeldahl com uso de bloco digestor (BREMNER, 1996), sendo ambos previamente peneirados (0,15 mm). A CTC foi feita pelo método de difusão e saturação de

amônio (MULVANEY et al., 2004) e a textura conforme descrição de Nogueira e Souza (2005).

A atividade da urease dos solos foi medida com base no método de Tabatabai e Bremner (1972), em triplicata com e sem a presença de palha residual de milho em superfície, por meio de incubação de 5 g de solo ou 4,95 g de solo + 0,05 g de palha com a aplicação de 5 mL de solução de ureia contendo 1 mg mL⁻¹ de N-ureia em estufa incubadora a 37°C por 5 h (Tabela 2). Após a incubação, as amostras foram adicionadas de 50 mL de KCl 2 mol L⁻¹ e agitadas em mesa agitadora por 1 h. A solução resultante foi filtrada em papel filtro (Whatman nº 42) resultando em 55 mL de solução para a quantificação da ureia hidrolisada. A solução inicial de ureia, juntamente com extratos da solução do solo incubado foram submetidos ao método de difusão acelerada (KHAN et al., 1997) para a determinação de N-NH₄⁺ e N-(Ureia+NH₄⁺). Uma alíquota de 10 mL de cada solução foi tomada para a análise de N-NH₄⁺ e outra alíquota de 10 mL para a análise de N-(Ureia+ NH₄⁺) com o uso de 3 mL de solução de urease produzida de soja e MgO pelo método descrito por Marsh et al. (2004) eq. (1).

$$Ni(ureia) = [(Ni(Ureia + NH_4) - Ni(NH_4)) \times \left(\frac{60}{28}\right)] \quad (1)$$

A atividade da urease no solo foi determinada por meio da quantificação em µg de ureia hidrolisada por g h⁻¹ de solo, que foi calculada considerando a diferença entre a quantidade de ureia adicionada ao solo e a quantidade hidrolisada no mesmo eq. (2):

$$Nuh = \frac{Ni(Ureia) - [(Ns(Ureia + NH_4) - Ns(NH_4)) \times \left(\frac{60}{28}\right)]}{5 \times 5} = \mu g \text{ g}^{-1} \text{ h}^{-1} \text{ de Ureia hidrolisada} \quad (2)$$

Sendo i referente ao N em 10 mL da solução inicial, Nuh indicando o N na forma de ureia hidrolisada quantificada em 10 mL de extrato, s referente ao N em 10 mL da solução extraída do solo após incubação.

4.2.2 Fertilizantes

Os fertilizantes utilizados foram marcados com o isótopo ^{15}N e granulados no laboratório de isótopos estáveis do CENA/USP (Universidade de São Paulo) conforme método desenvolvido por Bendassolli (1991).

O processo de granulação compreendeu a fusão da ureia marcada com isótopo ^{15}N , previamente condicionada à forma de pó, em temperatura controlada de 140°C (FOWLER,1976). Para a realização deste processo foi desenvolvido um tubo de vidro com diâmetro interno e externo de 1,1 e 1,4 cm, respectivamente, contendo malha para a retenção de ureia em pó de 200 Mesh e com ponta afilada de 0,5 mm, que permitia a lenta passagem da ureia fundida.

O aquecimento era feito por meio de uma resistência adaptada a um forno tubular (marca Biothec[®] modelo: BT 1211; tensão: 220; watts:400), o qual envolvia o tubo de vidro, com exceção de sua ponta (Figura 1).

Figura 1 - Sistema de granulação de ureia. (a) Sistema completo contendo forno elétrico, tubo de vidro, agitador magnético e recipiente de recepção dos grânulos. (b) Detalhamento do tubo de vidro com ponta cônica que permitia a lenta passagem da ureia fundida

A ureia fundida produzida na ponta do tubo era gotejada a partir de uma altura suficiente para permitir a solidificação pelo resfriamento causado pelo ar (aproximadamente 0,15 m) e então, os grânulos eram recepcionados por um recipiente com óleo de soja sob agitador magnético (Figura 2).

Figura 2 - Sistema de recepção do gotejamento da ureia fundida. (a) Espaço entre a ponta do tubo ao recipiente com óleo de soja sob agitador magnético. (b) Ureia na forma de grânulos imersas no óleo

Em seguida, os grânulos foram recolhidos com auxílio de uma peneira e, passaram por uma lavagem em acetona com a finalidade de remover o óleo da superfície proveniente do processo de granulação. Os grânulos de ureia produzidos apresentaram forma esféricas, embora alguns grânulos apresentaram suave formato de gota, que exigiu posterior seleção (Figura 3).

Após o processo de secagem ao ar uma parte dos grânulos foi revestida com a zeolita, e a outra pelo composto inibidor de urease contendo ácido bórico (0,4%) e sulfato de cobre (0,14%). Os revestimentos foram baseados no peso da ureia, com 15 e 3% para a zeolita e o composto de ácido bórico e sulfato de cobre, respectivamente. O sulfato de amônio foi aplicado na forma farelada, semelhantemente a forma que geralmente é aplicado em campo. Os teores de N e a forma física foram próximos às encontradas em situação de campo (Tabela 2).

Figura 3 - Ureia marcada com ^{15}N e granulada. (a) Frasco identificado com as características do produto final. (b) Grânulos de ureia na forma esférica e alguns no formato de gota

Tabela 2 - Porcentagem de N e átomos de ^{15}N (%) nos fertilizantes nitrogenados

Fertilizantes nitrogenados	% N	átomos % ^{15}N	Forma física
Ureia	47,5	2,1105	Grânulos
UZ	44,7	2,1183	Grânulos
SA	22,5	2,0900	Pó
UR	45,5	2,1121	Grânulos

UZ = Ureia Zeolita; SA = Sulfato de amônio; UR = Ureia revestida com H_3BO_3 e CuSO_4

4.2.3 Extração de Urease

A urease utilizada para a quantificação do N-Ureia foi preparada em laboratório com a moagem e peneiramento de grãos de soja até o ponto de farelo. Em seguida, 25 mL de água deionizada foram adicionados a 5 g do material farelado em um Erlenmeyer e agitados em mesa agitadora por 1 h.

O material resultante foi filtrado em tecido de algodão e a solução extraída depositada em uma placa de Petri larga e submetida ao processo de secagem em um dessecador com ácido sulfúrico concentrado na base e ligado em sistema de vácuo por 3 dias ou até o material contendo a enzima urease apresentar-se completamente seco e, então era raspado e macerado com auxílio de almofariz e pistilo até apresentar-se na forma de pó, e então era armazenado em freezer.

A solução de urease utilizada na determinação do N-Ureia era preparada com a adição de uma parte do material contendo urease de soja para 10 partes de água.

4.2.4 Incubação e avaliações

O experimento foi conduzido no laboratório do Departamento de “Natural Resources and Environmental Sciences” da Universidade de Illinois. O delineamento foi inteiramente ao acaso em esquema fatorial 4 x 2 x 7, sendo quatro fontes nitrogenadas, dois solos e sete épocas de avaliação, com três repetições. Avaliou-se o uso do sulfato de amônio e de ureia adicionada de tecnologias para reduzir as perdas por volatilização de amônia, incubados aerobiamente simulando o sistema plantio direto.

Os fertilizantes aplicados foram avaliados em um Latossolo vermelho Distroférrico e em um Latossolo amarelo Distrófico textura média com palha em superfície e aplicação de ureia, ureia revestida com ácido bórico e sulfato de cobre, ureia revestida com zeolita e sulfato de amônio, submetidos a períodos de incubação durante 0, 1, 3, 7, 14, 28 e 56 dias consistindo em 168 unidades experimentais.

Em cada unidade experimental, representada por garrafas de polietileno de 125 mL (Figura 4), foi aplicado 10 g de solo seco ao ar (0,2 mm) e uma camada superficial de 0,1 g de palha de milho com de N líquido e finamente moída com auxílio de almofariz e pistilo.

A capacidade de retenção de água de cada solo foi determinada, sendo aplicada água deionizada para que a umidade do solo atingisse 60% de sua capacidade. Durante o período de incubação, as unidades experimentais eram pesadas semanalmente para aferir que a umidade inicial fosse mantida, sendo necessário abrir as unidades experimentais e adicionar água deionizada com auxílio de uma pipeta quando necessário.

Os fertilizantes foram pesados e aplicados em superfície fornecendo aproximadamente 19,6 mg de N, considerando a pequena variação nos tratamentos com ureia em consequência da variação no peso dos grânulos, sendo equivalente a aplicação de 100 kg ha⁻¹ em área total.

Após a aplicação dos fertilizantes as garrafas foram fechadas com a rolha contendo um orifício permitindo a troca de ar e ligada a um “trap” (Figura 4b) contendo 5 mL de ácido sulfúrico 0,15 mol L⁻¹ para a captação da amônia volatilizada.

Figura 4 - Unidade experimental. (a) Frasco semi-aberto. (b) “Trap” com ácido sulfúrico para a captação da amônia volatilizada

As unidades experimentais foram mantidas em incubadora (Figura 5), constituída com prateleiras perfuradas para a circulação do ar e com tampa para isolamento do ambiente externo.

O ar era introduzido na incubadora pelo compressor de ar e conduzido por meio de mangueira para pré-tratamento em recipiente com água deionizada com a finalidade de reter possíveis contaminantes. Em seguida, outra mangueira conduzia o ar do recipiente de pré-tratamento para o fundo do recipiente que continha água deionizada para a manutenção da umidade relativa e temperatura de 85 a 90% e 25°C, respectivamente.

A cada avaliação era coletada a solução de ácido sulfúrico de cada “trap” contendo o N-NH₃ volatilizado, que era imediatamente transferido para as câmaras de difusão juntamente com a adição de 2 mL de NaOH 2 mol L⁻¹, 3 mL de água e 0,2 g de MgO por 12h.

As difusões foram conduzidas em câmaras de difusão do tipo Mason Jar (KHAN et al., 1997), a qual é composta por um “trap” adaptado a tampa do Mason Jar, contendo uma placa de Petri de acrílico de 60 mm de diâmetro com 5mL de solução indicadora com H₃BO₃ (40 g L⁻¹ H₃BO₃), que permanecia suspensa pela estrutura (Figura 6).

Figura 5 - Sistema de incubação. (a) Unidades experimentais distribuídas aleatoriamente na camada superior do incubador. (b) Sistema completo de incubação

Figura 6 - Mazon-jar utilizado com câmara de difusão. (a) Mazon-jar. (b) "Trap" acoplada à tampa do jar

Após a transferência das soluções juntamente com os reagentes para as câmaras de difusão, estas eram fechadas e dispostas imediatamente em caixas plásticas marca Rubbermaid *Revelations*®) pré-aquecidas a 45-50°C por meio de placas aquecedoras (marca West Bend Griddle®), 1500 W, 120 V AC) acopladas a regulador de temperatura (marca Penn®, Johnson Controls, modelo TN 311 time all 15ª "R", 1750 W, 125 V AC 60 Hz) conforme pode ser observado na figura 7, permanecendo neste ambiente por 12 h. A temperatura no interior da caixa era previamente verificada por meio de um termômetro de mercúrio localizado dentro da caixa e imerso em 100 mL de água deionizada.

Após o período de difusão as placas de Petri com a solução indicadora contendo o N-NH₄ eram retiradas e acrescentadas de 5 mL de água deionizada e, posteriormente o N-NH₄⁺ era quantificado por meio de titulação ácida com H₂SO₄ (0,01 mol L⁻¹) até o estabelecimento do pH final em titulador automático (Modelo 13-620-289; Fisher Scientific, Pittsburgh, PA)

conforme a figura 8. A calibração do equipamento era feita previamente pela mistura de 5 mL da solução indicadora de H_3BO_3 (4%) e 5 mL de água deionizada.

Figura 7 - Caixa contendo a placa aquecedora utilizada na técnica de difusão. (a) Caixa com placa aquecedora em seu interior. (b) Detalhe dos Mason Jars no interior da caixa

Figura 8 - Titulador automático utilizado para a quantificação de N das amostras

A extração do solo foi feita por meio da adição de 50 mL de KCl 2 mol L^{-1} e agitação por 1 h em mesa agitadora. A suspensão resultante foi filtrada em papel filtro Whatman nº 42 com auxílio de vácuo e a solução resultante foi identificada e armazenada sob refrigeração a $\pm 5^\circ\text{C}$ (Figura 9).

Figura 9 - Solução resultante da extração do solo em solução de $\text{KCl } 2 \text{ mol L}^{-1}$

Após a filtragem, o solo residual retido no papel filtro era lavado com 25 mL K_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ para assegurar a remoção de todo o cloro e, posteriormente o mesmo foi seco ao ar e o conteúdo de N foi recuperado por meio do método convencional de Kjeldahl com o uso de bloco digestor (BREMNER, 1996).

Para a recuperação das formas de N-inorgânico do solo e para a quantificação da NH_3 volatilizada foi utilizada a técnica de difusão (KHAN et al., 1997). O uso da técnica de difusão direta com a análise isotópica do N inorgânico do solo foi empregado utilizando 10 mL da solução extraída com a adição de 0,2 g MgO e 3 mL para a recuperação de N- NH_4^+ , MgO e Liga de Devarda (0,2 g de cada) para a recuperação de N- ($\text{NH}_4^+ + \text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-$) e MgO (0,2 g) e 3 mL de urease de soja para a recuperação do N- ($\text{NH}_4^+ + \text{Urea}$). Considerando as formas de N recuperadas, as determinações de N-Ureia, N- ($\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-$) foram calculadas por meio da subtração dos valores determinados pelo valor de N- NH_4^+ .

Após a titulação, o material contido nas placas de Petri foi submetido a um tratamento para posterior análise isotópica. O pré-condicionamento do conteúdo das placas de Petri consistia na acidificação balanceada de acordo com o conteúdo de N de cada amostra, sendo aplicados 0,01 mL de $1 \text{ mol L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ a cada 100 μg de N contidos na amostra juntamente com 5 mL de água deionizada para facilitar a homogeneização. Após a acidificação, o material foi aquecido para a evaporação a aproximadamente 50°C e, a secagem era repetida mais duas vezes após a sequência da adição de 5 mL de metanol, com o objetivo de remover o H_3BO_3 .

O $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ residual nas placas de Petri foi dissolvido com a adição de água deionizada balanceada para cada amostra com a finalidade de transferir uma alíquota de 250

μL contendo entre 100 a 200 μg de N para uma microplaca de plástico e, a secagem final foi feita em estufa a 60°C , antes da análise isotópica usando um espectrômetro de massas equipado com preparo automático de amostras pelo método de Rittenberg (ARA-MS) descritos por Mulvaney et al. (1990), Mulvaney e Liu (1991) e Mulvaney et al. (1997).

Os valores de N nas formas avaliadas provenientes dos fertilizantes (QN_{pf}) foram calculados com base na equação de diluição isotópica (TRIVELIN; FRANCO, 2011) eq. (3):

$$\text{QN}_{\text{pf}} = \frac{(\text{Ab}_{\text{de}} - \text{Ab}_{\text{s}})}{(\text{Ab}_{\text{f}} - \text{Ab}_{\text{s}})} \times \text{QN}_{\text{de}} \quad (3)$$

Considerando Ab_{de} e QN_{de} a abundância em átomos de ^{15}N e quantidade de N determinadas na amostra, Ab_{s} abundância natural em átomos de ^{15}N do solo e, Ab_{f} abundância em átomos de ^{15}N do fertilizante. No entanto, quando a QN_{de} foi menor que 200 μg adicionou-se uma alíquota de solução contendo 150 μg de N com abundância natural para facilitar a análise isotópica, assim o valor da abundância para essas amostras foi calculado por meio da equação de diluição isotópica, eq.(4):

$$\text{QN}_{\text{pf}} = \frac{(\text{Ab}_{\text{de}} - \text{Ab}_{\text{s}} - \text{Ab}_{\text{sol}})}{(\text{Ab}_{\text{f}} - \text{Ab}_{\text{s}} - \text{Ab}_{\text{sol}})} \times (\text{QN}_{\text{de}} + \text{QN}_{\text{sol}}) \quad (4)$$

Em que as variáveis Ab_{sol} e QN_{sol} referem-se respectivamente a abundância isotópica determinada analiticamente na solução adicionada em 0,3672% em átomos de ^{15}N e o N adicionado, igual a 150 μg de N por amostra.

A quantidade de N proveniente do fertilizante nas formas de N avaliadas no solo foi apresentada em percentagem, devido as diferentes quantidades de fertilizantes aplicados a cada unidade experimental (QN_{fap}) em consequência da forma granular da ureia, assim calculados:

$$\text{QN}_{\text{pf}}(\%) = \frac{(\text{QN}_{\text{pf}} \times 100)}{(\text{QN}_{\text{fap}})} \quad (5)$$

A limpeza do material foi um critério utilizado com atenção visando evitar contaminações. A purificação de todo o material, incluído o Mason Jar, era realizada com lavagem em água corrente, seguida de imersão em solução ácida (H_2SO_4 0,02 mol L^{-1}) por 12 h e posterior lavagem com água deionizada, sendo que, para as placas de Petri, após esses

processos, estas eram imersas em água deionizada por 12 h e em seguida, eram secas em estufa de circulação forçada para serem utilizadas novamente.

4.2.4 Curva de ajuste para a avaliação de NH₃ volatilizada

As condições experimentais contribuíram para elevadas perdas por volatilização de NH₃ das fontes com ureia. As elevadas quantidades de NH₃ volatilizada implicaram na necessidade de elaborar uma curva de calibração para ajuste dos dados quando estes foram superiores a 4 mg de NH₃, considerando a eficiência de recuperação do sistema.

As equações de ajuste foram desenvolvidas com dados gerados após submeter quantidades conhecidas e elevadas de N- NH₄⁺ ao processo de difusão (KHAN et al., 1997) com a finalidade de verificar a capacidade de recuperação da câmara de difusão nessa circunstância.

A partir dos resultados obtidos geraram-se duas equações lineares para melhor ajuste dos dados, que implicou na estimativa da quantidade de NH₃ volatilizada. A equação Nê1 (eq. 6) esta relacionada a NH₃ estimada quando a recuperação de NH₃ estiver entre 4 a 8 mg de NH₃ e a equação Nê2 (eq. 7) esta relacionada a NH₃ estimada pela equação de ajuste quando a recuperação de NH₃ estiver entre 8,1 a 12,7 mg de NH₃.

$$Nê1 = \frac{(Nr - 0,952)}{0,7096} \quad (R^2 = 0,9872) \quad (6)$$

$$Nê2 = \frac{(Nr + 2,6843)}{0,8399} \quad (R^2 = 0,8068) \quad (7)$$

Em que o *Nr* é a quantidade de N-NH₃ recuperado após a difusão.

4.2.5 Análise Estatística

Os dados foram analisados considerando o delineamento inteiramente ao acaso com fatorial 4 x 2 x 7 e três repetições por meio dos programas estatísticos SAS (2004). Diante da significativa interação tripla solo x período de incubação x fertilizantes pelo teste F na ANOVA, fez-se o desdobramento para cada solo realizando-se o teste de médias por teste de Tukey ($p \leq 0,05$).

4.3 Resultados e Discussão

Perdas de 30 a 94% do N por volatilização de NH_3 podem ocorrer quando a ureia é aplicada sem incorporação com palhada em superfície (DEANMEAD et al., 1990; WOOD, 1991; FRENEY et al. 1992; OLIVEIRA et al., 1997; CANTARELLA et al. 1999). Ao 56º dia de incubação houve diferenças na magnitude das perdas dentre os solos, sendo que o Latossolo vermelho apresentou 41,1% e o Latossolo amarelo 55,7% do total de N aplicado, no entanto as maiores magnitudes de perdas foram obtidas nos tratamentos com ureia (Tabelas 3 e 4).

O maior conteúdo de argila do Latossolo vermelho resultou em menores perdas, embora não tenha sido suficiente para evitar elevadas perdas de NH_3 por volatilização. A quantidade de argila foi determinante no potencial de volatilização do solo em consequência de sua ligação com a CTC (FRANCISCO et al., 2001; SANGOI et al., 2003; TRENKEL, 2010). A CTC representa o total de cargas negativas do solo com habilidade em adsorver cátions como o N-NH_4^+ em seus sítios de troca (NÖMMIK; VAHTRAS, 1985).

Tabela 3 – Recuperação do ^{15}N dos fertilizantes aplicados no Latossolo vermelho

5 - Recuperação do N dos fertilizantes aplicados no Latossolo Vermelho							
Fertilizantes	Período de Incubação (dias)						
	0	1	3	7	14	28	56
	N-NH ₃ volatilizado (%)						
SA	na	0 Aa	0,4 Ca	0,7 Ba	1,3 Ba	1,9 Ba	2,3 Ba
UR	na	0 Ac	8,6 Bb	49,5 Aa	48,2 Aa	53,4 Aa	53,1 Aa
Ureia	na	1,4 Ac	41,1 Ab	55,6 Aa	52,4 Aa	54,4 Aa	57,1 Aa
UZ	na	1,2 Ac	35,8 Ab	51,3 Aa	50,6 Aa	53,6 Aa	52,0 Aa
C.V. (%)	7						
	N-Ureia (%)						
SA	na	na	na	na	na	na	na
UR	85,4 Aa	78,9 Ab	24,3 Ac	0,1 Ad	1,8 Ad	1,0 Ad	0,1 Ad
Ureia	88,0 Aa	53,1 Bb	4,1 Bc	0,8 Ac	2,5 Ac	1,0 Ac	0 Ac
UZ	86,5 Aa	52,7 Bb	3,3 Bc	0,8 Ac	1,5 Ac	2,8 Ac	2,8 Ac
C.V. (%)	10						
	N-NH ₄ ⁺ (%)						
SA	87,2 Aa	87,5 Aa	89,0 Aa	83,9 Aab	78,8 Ab	79,0 Ab	75,0 Ab
UR	0,1 Be	9,7 Cd	52,7 Ba	39,7 Bb	21,2 Bc	12,4 Bcd	0,3 Be
Ureia	0,5 Bd	35,2 Bb	47,3 Ba	30,6 Bb	20,0 Bc	13,2 Bc	0 Bd
UZ	0,2 Be	33,2 Bab	52,6 Ba	35,2 Bab	21,5 Bc	10,2 Bd	8,5 Bde
C.V. (%)	8						
	N-(NO ₃ ⁻ +NO ₂ ⁻) (%)						
SA	0,4 Abc	1,2 Aabc	0,0 Ac	0,9 Aabc	1,8 Babc	4,1 Bab	4,4 Ba
UR	0,0 Ac	0,7 Ad	3,4 Acd	3,7 Acd	6,4 Ac	12,2 Ab	16,7 Aa
Ureia	0,2 Ac	0,6 Ac	3,6 Ac	3,3 Ac	8,6 Ab	11,9 Ab	18,6 Aa
UZ	0,1 Ac	0,0 Ac	3,5 Ac	3,0 Ac	8,9 Ab	12,8 Ab	18,4 Aa
C.V. (%)	23						
	N-imobilizado (%)						
SA	1,3 Ab	1,7 Ab	1,7 Ab	4,5 Aab	5,7 Aa	6,3 Aa	5,6 Aa
UR	0,7 Ac	3,1 Abc	3,6 Abc	3,6 Abc	8,5 Aa	7,5 Aa	6,4 Aab
Ureia	0,8 Ac	5,3 Aabc	2,9 Abc	5,1 Aabc	6,5 Aab	7,9 Aa	7,0 Aa
UZ	0,2 Ac	2,6 Abc	3,3 Abc	6,7 Aab	8,9 Aa	7,5 Aa	7,7 Aa
C.V. (%)	24						
	Recuperação (%)						
SA	89,0 Aa	90,4 Aa	91,1 Aa	90,1 Aa	87,6 Aa	91,4 Aa	87,4 Aa
UR	86,2 Ab	92,4 Aab	92,6 Aab	96,5 Aa	86,1 Ab	86,5 Ab	76,5 Bc
Ureia	89,4 Abc	95,6 Aab	99,2 Aa	95,8 Aab	89,9 Aabc	88,4 Abc	82,8 Abc
UZ	86,9 Ab	89,7 Aab	98,6 Aa	96,3 Aab	91,6 Aab	87,0 Ab	89,5 Aab
C.V. (%)	3						

UR= Ureia revestida com H₃BO₃ e CuSO₄; SA = Sulfato de amônio; UZ = Ureia Zeolita; na= não avaliado. Médias seguidas por letras minúsculas iguais na linha indicam não haver diferença entre os períodos de incubação, enquanto letras maiúsculas iguais na coluna indicam não haver diferença entre os tratamentos.

Tabela 4 – Recuperação do ^{15}N dos fertilizantes aplicados no Latossolo amarelo

Fertilizantes	Período de Incubação (dias)						
	0	1	3	7	14	28	56
N-NH ₃ volatilizado (%)							
SA	na	0,0 Aa	0,6 Ca	1,3 Ca	2,0 Ca	2,9 Ca	2,9 Ba
UR	na	0,1 Ad	23,3 Bc	55,5 Bb	57,5 Bb	57,2 Bb	70,4 Aa
Ureia	na	3,1 Ae	57,8 Ad	71,5 Aab	66,9 Ab	64,7Ab	74,9 Aa
UZ	na	2,5 Ae	55,7 Ac	65,7 Ab	62,2 Ab	63,7 Ab	74,9 Aa
C.V.(%)	6						
N-Ureia (%)							
SA	na	na	na	na	na	na	na
UR	86,4 Ba	74,3 Ab	32,9 Ac	4,2 Ad	0,7 Ae	0,1 Ac	0 Ae
Ureia	91,8 Aa	55,2 Bb	0 Bc	0,1 Bc	0,3 Ac	0 Ae	0 Ac
UZ	85,7 Ba	53,4 Bb	0 Bc	0 Bc	0,1 Ac	0 Ac	0 Ac
C.V.(%)	5						
N-NH ₄ ⁺ (%)							
SA	87,9 Aa	88,9 Aa	85,9 Aab	85,8 Aab	82,2 Ab	75,4 Ac	79,4 Ac
UR	0 Bc	11,5 Cb	28,6 Ba	22,5 Ba	2,6 Bc	1,1 Bc	0 Cc
Ureia	0 Bc	28,9 Ba	33,9 Ba	11,6 Db	1,3 Bc	0,1 Bc	7,4 Bc
UZ	0 Bc	29,8 Ba	33,0 Ba	14,0 Cb	0,4 Bc	0 Bc	0 Cc
C.V.(%)	6						
N-(NO ₃ ⁻ +NO ₂ ⁻)(%)							
SA	0,4 Ab	0,8 Ab	0,5 Ab	0,2 Ab	0,4 Ab	5,9 Aa	1,1 Ab
UR	0 Aa	0,1 Aa	0 Aa	3,2 Aa	2,4 Aa	1,3 Ba	1,3ABa
Ureia	0 Aa	0 Aa	0 Aa	3,5 Aa	1,5 Aa	1,0 Ba	2,4 Aa
UZ	0 Aa	0,2 Aa	0 Aa	1,8 Aa	0,8 Aa	0,4 Ba	0,6 Ba
C.V.(%)	116						
N-imobilizado (%)							
SA	0,5 Aa	3,6 Aa	1,1 Aa	3,5 Aa	3,8 Aa	3,7 Aa	4,8 Aa
UR	0,6 Aa	6,9 Aa	1,7 Aa	2,2 Aa	5,9 Aa	5,6 Aa	5,8 Aa
Ureia	0,5 Aa	7,6 Aa	6,4 Aa	5,9 Aa	5,7 Aa	5,9 Aa	5,5 Aa
UZ	0,2 Aa	6,3 Aa	2,1 Aa	2,7 Aa	5,1 Aa	5,2 Aa	6,1 Aa
C.V.(%)	54						
Recuperação ¹⁵ N (%)							
SA	88,7 Aa	93,4 Aa	88,1 Ba	90,1 Aa	88,3 Aa	87,9 Aa	88,3 Aa
UR	87,0 Aab	92,8 Aa	86,6 Bab	87,6 Aab	69,2 Bcd	65,2 Bd	77,5 Bbc
Ureia	92,3 Aa	94,9 Aa	98,1 Aa	92,7 Aa	75,7 Bb	71,6 Bb	90,4 Aa
UZ	85,9 Aab	92,3 Aa	90,9 Abab	84,3 Aab	68,7 Bc	69,3 Bc	81,7 Ab
C.V.(%)	3						

UR= Ureia revestida com H₃BO₃ e CuSO₄; SA = Sulfato de amônio; UZ = Ureia Zeolita; na= não avaliado. Médias seguidas por letras minúsculas iguais na linha indicam não haver diferença entre os períodos de incubação, enquanto letras maiúsculas iguais na coluna indicam não haver diferença entre os tratamentos.

O maior pico de perdas de NH₃ por volatilização foi verificado ao 3º dia após a incubação para a ureia e a UZ e, ao 7º dia, para a UR em ambos os solos. O pico de volatilização de NH₃ proveniente de fertilizantes nitrogenados, frequentemente ocorre nos primeiros dias após a aplicação (PEREIRA et al. (2009); VITTI et al. (2002); CANTARELLA et al. (2003).

Os tratamentos com ureia não diferiram entre si para o total de NH_3 volatilizada. A UR apresentou perdas menores que a ureia e a UZ até o 3º e o 28º dia após a incubação para Latossolo vermelho e Latossolo amarelo, respectivamente. O SA ratificou o seu baixo potencial de perdas de N por volatilização por todo o período.

Após o 7º dia de incubação, a taxa de perdas passou a ser menor em todos os tratamentos. Conforme Whitehead (1995), após seis dias, as perdas diminuem, provavelmente, em consequência da queda do pH do solo associada ao consumo de OH^- durante a volatilização pela nitrificação do amônio.

As menores perdas por volatilização de NH_3 nas primeiras épocas de avaliação obtidas para o tratamento com UR são consequência de fatores que retardaram a hidrólise total da ureia, isso se confirma pela prevalência de maiores teores de N-Ureia nos solos para esse tratamento. O teor de N-Ureia no solo com o tratamento UZ foi similar à ureia não concordando com a proposta de liberação lenta discutida por Elliot; Zhang (2005).

Considerando como desejável a redução da velocidade da taxa de hidrólise (SOR et al., 1971), em ambos os solos avaliados, a ocorrência de N-Ureia foi observada na UR até o 3º dia de incubação, enquanto para a ureia e a UZ, quase a totalidade de N-Ureia se extinguiu após o 1º dia de incubação. A maior permanência do N-Ureia obtido com a UR pode estar relacionada com seu efeito inibidor na atividade de urease (Tabela 1).

Os fatores ligados a ocorrência mais lenta da hidrólise da ureia observado no tratamento UR possivelmente são, a inibição parcial da urease pelos inibidores, ácido bórico e sulfato de cobre aplicados no revestimento, também observadas por Gaylord (1961) e Sor et al. (1971).

Com exceção do SA, a diferença entre os tratamentos e a magnitude de perdas nas últimas épocas de avaliação poderia ser diferente se ocorresse algum fator que incorporasse os fertilizantes ao solo do 3º ou até o 28º dia de incubação para o Latossolo vermelho e Latossolo amarelo, respectivamente. O atraso na dissolução, mesmo que não exceda semanas, pode ser decisivo na extensão das perdas de NH_3 em condições de solo seco, pois a possibilidade de chuvas antes que a ureia seja totalmente hidrolisada são maiores quanto maior for o atraso de dissolução da ureia (NOMMIK, 1973b).

A redução da eficiência dos inibidores ao longo do tempo pode ser verificada por meio da redução do N do fertilizante na forma de N-Ureia e do aumento das perdas ao longo do tempo. Enquanto o cobre é rapidamente imobilizado pelo solo, a ureia se move livremente com a umidade ou por difusão, assim a ureia se difunde para fora da zona de efeito do cobre, tornando sua ação ineficaz (GAYLORD, 1961; GEISSLER, SOR, ROSENBLATT, 1970).

De acordo com as elevadas perdas por volatilização observadas em ambos os solos, conclui-se que a água deionizada aplicada semanalmente para a manutenção da umidade não foi suficiente para a incorporação da ureia. A ocorrência de chuva ou irrigação mantém baixo os níveis de volatilização, porém, se a quantidade de água aplicada não for suficiente para a incorporação da ureia no solo, favorecerá a ocorrência de maiores perdas (CANTARELLA et al., 1999).

A participação do N do SA na forma de N-NH_4^+ no solo foi elevada com lenta redução ao longo do tempo em ambos os solos, embora essa redução tenha sido maior para o Latossolo amarelo. Considerando que a CTC do solo interfere na distribuição do íon NH_4^+ entre a solução no solo, e a fase sólida do solo (MELLO et al., 1983), deve-se considerar essa influência diante da diferença entre os solos para esse parâmetro (Tabela 1).

Por todo o período de incubação o SA apresentou as maiores participações como N-NH_4^+ no solo em relação aos demais tratamentos. A maior porcentagem do N na forma de N-NH_4^+ no solo proveniente de todos os tratamentos com ureia foi obtida ao 3º dia de incubação para ambos os solos. No 1º dia de incubação a UR apresentou a menor porcentagem de N-NH_4^+ dentre os tratamentos com ureia em ambos os solos. A dinâmica desta forma de N no solo para os tratamentos com ureia depende da ocorrência da reação de hidrólise e, quanto maior a presença de N-NH_4^+ no solo nos primeiros dias após a aplicação da ureia, maior é a susceptibilidade de perdas por volatilização perante a influência do pH elevado decorrente da reação de hidrólise da mesma.

O potencial em reduzir perdas de N considerando o princípio de ação da zeolita que é provocar diminuição da concentração de amônio na solução do solo através da troca catiônica, relatado por Ferguson e Pepper (1987) não foi observado neste experimento em ambos os solos avaliados, o que justificou perdas semelhantes entre a ureia e a UZ.

As menores porcentagens de N-NH_4^+ dos fertilizantes foram verificadas no Latossolo amarelo. A baixa CTC do solo possibilitou menor retenção do íon NH_4^+ , diminuindo a permanência do íon na forma trocável e aumentando as possibilidades de perdas (OLIVEIRA, 2001). Porém, independentemente do solo, o UR favoreceu a redução na participação de N-NH_4^+ logo após a fertilização, reduzindo sua exposição a ambiente de elevado pH e consequentemente de elevada susceptibilidade de volatilização.

O uso de inibidores retarda a formação de NH_3 e consequentemente a nitrificação (TRENKEL, 2010). A maior nitrificação foi observada no Latossolo vermelho, no qual, os

tratamentos com ureia apresentaram-se semelhantes, e assim como o SA, os valores foram crescentes ao longo do período de incubação (Tabela 3).

No Latossolo amarelo os tratamentos com ureia não apresentaram efeito dos períodos de incubação nos valores de $N-(NO_3^- + NO_2^-)$ do fertilizante no solo, enquanto para o SA esse efeito foi observado com menor evidencia em comparação ao Latossolo vermelho (Tabela 4).

O Latossolo vermelho apresentou maiores valores de N imobilizado. A baixa imobilização de N em solo com elevado teor de areia, como o Latossolo amarelo, também foi observada por Ernani et al. (2005), que relacionou estes resultados a baixa população microbiana e a ausência de incremento na mesma limitando a imobilização de N.

O N do fertilizante imobilizado no solo não apresentou efeito dos tratamentos e, embora, Weng e Li (1992), Vitti (1998) e Ernani et al. (2005) relataram que a adição de resíduos com alta relação C:N no solo resulta na imobilização de fontes de N, o efeito do período de incubação na imobilização somente foi observado no Latossolo vermelho, em que a porcentagem imobilizada do N dos fertilizantes foi crescente (Tabela 3).

A recuperação do isótopo estável ^{15}N obtida no experimento variou de 76,5 (UR ao 56º de incubação) a 99,2% (ureia ao 3º dia de incubação) no Latossolo vermelho e de 71,6 (ureia ao 28º dia de incubação) a 98,1% (ureia ao 3º dia de incubação) no Latossolo amarelo.

A recuperação de ^{15}N aplicado com base no somatório das formas de N avaliadas nos solos a cada período de avaliação (Tabela 3 e 4) apresentou efeito dos tratamentos e do tempo de incubação. A quantidade de ^{15}N não recuperada pode ser atribuída a perdas do sistema durante a realização do experimento. Segundo Rao et al. (1992), a eficiência de recuperação de ^{15}N pode ser alterada pela imobilização, desnitrificação e adsorção por minerais de argila.

A variação da recuperação do isótopo estável ao longo do período de incubação observada apenas nos tratamentos com ureia possibilita inferir que um dos fatores que possivelmente favoreceu as perdas do isótopo estável foi à abertura semanal das unidades experimentais para a manutenção da umidade do solo. Este fator pode ter possibilitado a ocorrência de perdas de NH_3 por volatilização nesses tratamentos. Além disso, responsável pela variação entre os tratamentos e o tempo de incubação foi a adoção das equações de ajuste na quantificação do NH_3 volatilizada.

A partir da não obtenção do valor máximo no dia 0 e, com base nas baixas perdas de N por volatilização no tratamento com SA e a não distinção entre as recuperações ao longo do período deste tratamento, é possível inferir que ocorreram perdas de isótopo estável nas etapas laboratoriais de quantificação de N.

4.4 Conclusão

1. A agregação de tecnologias no revestimento da ureia alterou a dinâmica das formas de N do fertilizante no solo.
2. As perdas totais de NH_3 volatilizada obtidas com a aplicação de ureia revestida com ácido bórico e sulfato de cobre ou com a zeolita não diferiram das obtidas pela ureia e, foram superiores às obtidas com sulfato de amônio.
3. A ureia revestida com ácido bórico e sulfato de cobre apresentou menor potencial de perdas de NH_3 por volatilização nos primeiros dias após a aplicação, independente do solo, enquanto o uso da zeolita manteve a mesma dinâmica apresentada pela ureia.
4. A ureia revestida com ácido bórico e sulfato de cobre aumentou o tempo de permanência do N do fertilizante na forma de ureia no solo e, consequentemente reduziu a concentração de N-NH_4^+ do solo nos primeiros dias após a aplicação, independente do solo.

Referências

- ALVES, A.C.; ALVES, T.C.; MACEDO, F.B.; BERNARDI, A.C.C.; OLIVEIRA, P.P.A.; ROCHETTI, R.C. **Adição de zeolita para redução da volatilização de amônia em solo fertilizado com ureia**. São Carlos: Embrapa, 2007. 4p. (Circular Técnica, 55).
- BENDASSOLLI, J. A. Produção de granulos de ureia, ureia-sulfato de amônio e ureia-cloreto de potássio enriquecidos com ^{15}N . **Química Nova**, São Paulo, v. 14, n. 3, p. 154-156, 1991.
- BENINI, S.; RYPNIEWSKI, W.R.; WILSON, K.S.; MANGANI, S.; CIURLI, S. Molecular Details of Urease Inhibition by Boric Acid: Insights into the Catalytic Mechanism. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, v. 126, p. 3714-3715, 2004.
- BERNARDI, A.C.C.; MONTE, M.B.M.; PAIVA, P.R.P.; Produção de Matéria Seca, Extração e Utilização de Nitrogênio em Aveia Adubada com Ureia em Mistura com Zeolita. In: FERTBIO 2008: DESAFIOS PARA O USO DO SOLO COM EFICIÊNCIA E QUALIDADE AMBIENTAL, 2008. Londrina. **Anais...** Londrina, 2008.
- BERNARDI, A.C.C.; OLIVEIRA, P.P.A.; ALVES, A.C. **Adição de zeolita para redução da volatilização de amônia em solo fertilizado com ureia**. São Carlos: Embrapa, 2007. (Circular Técnica, 55).
- BERNARDI, A.C.C.; PAIVA, P.R.P.; MONTE, M.B.M. **Produção de matéria seca e teores de nitrogênio em milho para silagem adubado com ureia misturada a zeolita**. São Carlos: Embrapa, 2007. 6 p. (Comunicado Técnico, 77).

BREDA, F.; WERNECK, C.G.; HAIM, P.G.; ROSSI, C.Q.; FERREIRA, C.R.; MONTE, M.B.M.; FERNANDES, P.R.T.; BARROS, F.S.; BERNARDI, A.C.C.; MAZUR, N.; POLIDORO, J.C. Perdas por Volatilização de N-NH₃ Proveniente da Mistura de Ureia com Zeolita Natural Aplicada no Verão na Cultura da Roseira, em Nova Friburgo, RJ. In: FERTBIO 2008: DESAFIOS PARA O USO DO SOLO COM EFICIÊNCIA E QUALIDADE AMBIENTAL, 2008. Londrina. **Anais...** Londrina, 2008.

BUNDY, L.G.; BREMNER, J.M. A simple titrimetric method for determination of inorganic carbonate in soils. **Soil Science Society of American Procedure**, Madison, v. 36, p. 273–275, 1972.

CAMPANA, M.; BERTOLETE, L.E.M.; OLIVEIRA, P.P.A.; BERNARDI, A.C. C.; MORAIS, J.P.G. Volatilização de Amônia em Pastagem de Capim Tanzânia Fertilizada com a Mistura Ureia e Zeolita. In: FERTBIO 2008: DESAFIOS PARA O USO DO SOLO COM EFICIÊNCIA E QUALIDADE AMBIENTAL. **Anais...** Londrina, 2008.

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

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

DEANMEAD, O.T.; FRENEY J.R.; JACKSON. A.V. Volatilization of ammonia from urea and ammonium sulfate applied to sugarcane trash in North Queensland. In: AUSTRALIAN SOCIETY OF SUGAR CANE TECHNOLOGISTS CONFERENCE, 1990. Jounsville. **Proceedings...** Jounsville, 1990. p. 72-78.

ELABBADI, K.; SMAILI, M.; MATERON, L.A. Competition between *Medicago truncatula* and wheat for ¹⁵N labeled soil nitrogen and influence of phosphorus. **Soil Biology and Biochemistry**, Oxford, v. 28, p. 83-88, 1996.

ELLIOT, A.D.; ZHANG, D. Controlled Release Zeolite Fertilizers: A value Added Product Produced from Fly Ash. In: WORLD OF COAL ASH (WOCA), 2005. Lexington. **Anais...** Lexington, 2005. p. 32.

ERNANI, P.R.; SANGOI, L.; LECH, V.A.; RAMPAZZO, C. A forma de aplicação da uréia e dos resíduos vegetais afeta a disponibilidade de nitrogênio. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 35, p. 360-365, 2005.

FERGUSON, G.; PEPPER, I. Ammonium retention in soils amended with clinoptilolite. **Soil Science Society American Journal**, Madison, v.51, p. 231-234, 1987.

FRANCISCO, S.S.; URRITIA, O.; MARTIN, V.; PERISTEROPOULOS, A.; GARCIA-MINA, J.M. Efficiency of urease and nitrification inhibitors in reducing ammonia volatilization from diverse nitrogen fertilizers applied to different soil types and wheat straw mulching. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, New York, v. 91, p. 1569-1575, 2011.

FRENEY, J.R.; DEANMEAD, O.T.; WOOD, A.W.; SAFFIGNA, P.G.; CHAPMAN, L.S.; HAM, G.J.; HURNEY, A.P.; STEWART, R.L. Factors controlling ammonia loss from trash covered sugarcane fields fertilized with urea. **Fertilizer Research**, Hague, v. 31, p.341-349, 1992.

FOWLER, W.C. Urea and urea phosphate fertilizers. London: Noyes Data Corporation, 1976. 269p.

GAYLORD, M.V. Gaseous Loss of Ammonia from Surface-Applied Nitrogenous Fertilizers, **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v. 9, n. 4, p. 280-283, 1961.

GEISSLER, M.; SOR, M.; ROSENBLATT, T.M. Urease Inhibitors. **United States Patent Office**, Detroit, v. 3, p. 523-018, 1970.

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

JINGGUO, W.; BAKKEN, L.R. Competition for nitrogen during mineralization of plant residues in soil: microbial response to C and N availability. **Soil Biology & Biochemistry**, Oxford, v. 29, p. 163-170, 1997.

KELLER, G.D.; MENGEL, D.E. Ammonia volatilization from nitrogen fertilizers surface applied to no-till corn. **Soil Science Society American Journal**, Madison, v. 50, p. 1060-1063, 1986.

KHAN, S.A.; MULVANEY, R.L.; HOEFT, R.G. Direct-diffusion methods for inorganic nitrogen analysis of soil. **Soil Science Society American Journal**, Madison, v. 64, p. 1083-1089, 2000.

KHAN, S.A.; MULVANEY, R.L.; MULVANEY, C.S. Accelerated diffusion methods for inorganic nitrogen analysis of soil extracts and water. **Soil Science Society American Journal**, Madison, v. 9, p. 936-942, 1997.

KIEHL, J.C. Nitrogênio: Dinâmica e disponibilidade no solo. In: CURSO DE ATUALIZAÇÃO EM FERTILIDADE DO SOLO, 1, 1987. Ilha Solteira. **Anais... Ilha Solteira: Fundação Cargill**, 1987. p. 139-157.

LARA CABEZAS, W.A.R.; TRIVELIN, P.C.O. Eficiência de um coletor semi-aberto estático na quantificação de N-NH₃ volatilizado da ureia aplicada ao solo. **Revista Brasileira de Ciência do solo**, Viçosa, v. 14, p. 345-352, 1990.

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

LOPES, A.S.; WIETHOLTER, S.; GUILHERME, L.R.G.; SILVA, C.A. **Sistema plantio direto**: Bases para o manejo da fertilidade do solo. São Paulo, ANDA, 2004. 115p.

MARSH, K.L.; MULVANEY, R.L.; KHAN, S.A. Use of Diffusion for Enzymatic Determination of Urea-Nitrogen in Soil Extracts. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 35; n. 5-6, p. 691-702, 2004.

MARTHA JR., G.B.; CORSI, M.; TRIVELIN, P.C.O.; VILELA, L.; PINTO, T.L.F.; TEIXEIRA, G.M.; MANZONI, C.S.; BARIONI, L.G. Ammonia Volatilization Loss in Tanzaniagrass Pasture Fertilized with Urea in the Summer. **Revista Brasileira de Zootecnia**, Viçosa, v. 33, p. 2240-2247, 2004.

MARTHA JÚNIOR, G.B. **Balço de ^{15}N e perdas de amônia por volatilização em pastagem de capim elefante**. Piracicaba, 1999. 75p. Dissertação (Mestrado em Agronomia) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 1999.

MARTHA JÚNIOR, G.B. **Produção de forragem e transformações do nitrogênio do fertilizante em pastagem irrigada de capim Tanzânia**. Piracicaba, 2003. 149p. Tese (Doutorado em Agronomia) - Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2003.

MEBIUS, L.J. A rapid method for the determination of organic carbon in soil. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 22, p. 120–124, 1960.

MELLO, F.A.F.; BRASIL SOBRINHO, M.O.C.; ARZOLLA, S.; SILVEIRA, R.I.; COBRA NETTO, A.; KIEHL, J.C. **Fertilidade do solo**. São Paulo: Nobel, 1983. 400p.

MELO, W.J. **Matéria orgânica, nitrogênio e enxofre**: curso de atualização em fertilidade do solo. Jaboticabal:ANDA, 1978. 66 p.

MING, D.W.; MUMPTON, F.A. Zeolites in soils. In: DIXON, J.B.; WEED, S.B. 2nd. ed. **Minerals in soil environments**, Madison: Soil Science Society of America, 1989. p. 873-911.

MOHAMED, I.; JAMAL, I.; KARIMA, E. The use of ^{15}N and ^{32}P isotopes in investigation of soil fertility under different cropping systems. **Applied Radiation Isotopes**, Oxford, v. 46, p. 611-612, 1995.

MULVANEY, R.L.; FOHRINGER, C.L.; BOJAN, V.J.; MICHLIK, M.M.; HERZOG, L.F. A commercial system for automated nitrogen isotope-ratio analysis by the Rittenberg technique. **Review of Scientific Instruments**, Argonne, v. 61, p.897–903, 1990.

MULVANEY, R.L.; KHAN, S.A.; SIMS, G.K.; STEVENS, W.B. Use of nitrous oxide as a purge gas for automated nitrogen isotope analysis by the Rittenberg technique. **Journal of Analytical Methods in Chemistry**, New York, v. 19; p. 165–168, 1997.

MULVANEY, R.L.; LIU, Y.P. Refinement and evaluation of an automated mass spectrometer for nitrogen isotope analysis by the Rittenberg technique. **Journal Automatic Chemistry**, New York, v. 13, p. 273–280, 1991.

MULVANEY, R.L.; YAREMYCH, S.A.; KHAN, S.A.; SWIADER, J.M.; HORGAN, B.P. Use of Diffusion to Determine Soil Cation-Exchange Capacity by Ammonium Saturation. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 35, n. 1/2, p. 51–67, 2004.

NASCIMENTO, C.A.C. **Ureia recoberta com S^o, Cu e B em soca de cana-de-açúcar colhida sem queima**. 2012. 71p. Dissertação (Mestrado em Agronomia) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2012.

NOGUEIRA, A.R.A.; SOUZA, G.B. **Manual de laboratórios: Solo, água, nutrição vegetal, nutrição animal e alimentos**. São Carlos: Embrapa, 2005. 313p.

NÖMMIK, H. The effect of pellet size on the ammonia loss from urea applied to forest soil. **Plant and Soil**, Dordrecht, v. 39, p. 309-318, 1973.

NÖMMIK, H.; VAHTRAS, K. Retention and fixation of ammonium and ammonia in soils. In: STEVENSON, F.J. (Ed.). **Nitrogen in agricultural soils**. Madison: ASA, CSSA, SSSA, 1982. p. 123–172.

OLIVEIRA, M.W.; GAVA, G.J.C.; VITTI, A.C.; BENDASSOLLI, J.A.; TRIVELIN, P.C.O. Volatilização de amônia proveniente da ureia (¹⁵N) aplicada em solo cultivado com cana-de-açúcar. In: CONGRESSO NACIONAL DA SOCIEDADE DOS TÉCNICOS AÇUCAREIROS E ALCOOLEIROS DO BRASIL, 1997. Piracicaba. **Anais...** Piracicaba: CENA, 1987. p. 28.

OLIVEIRA, M.W.; GAVA, G.J.C.; VITTI, G.C.; BENDASSOLI, J.A.; TRIVELIN, P.C.O. Volatilização de amônia proveniente da ureia (¹⁵N) aplicada em um solo cultivado com cana-de-açúcar. In: ENCONTRO CIENTÍFICO DOS PÓS-GRADUANDOS DO CENA/USP, 3., 1997. Piracicaba. **Anais...** Piracicaba: CENA-USP, 1997. p. 28.

OLIVEIRA, P.P.A. **Manejo da calagem e da fertilização nitrogenada na recuperação de pastagens degradadas de *Brachiaria* sp. em solos arenosos**. Piracicaba: Universidade de São Paulo, 2001. 110p. Tese (Doutorado em Ciências) – Centro de Engenharia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2001.

RAO, A.C.S.; SMITH, J.L.; PARR, J.F.; PAPENDICK, R.I. Considerations in estimating nitrogen recovery efficiency by the difference and isotopic dilution methods. **Fertilizer Research**, The Hague, v.33, n.3, p. 209-217, 1992.

ROCHETTE, P.; ANGERS, D.A.; CHANTIGNY, M.H.; MACDONALD, J.D.; BISSONNETTE, N.; BERTRAND, N. Ammonia volatilization following surface application of urea to tilled and no-till soils: A laboratory comparison. **Soil & Tillage Research**, Amsterdam, v. 103, p. 310–315, 2009.

RODRIGUES, M.B.; KIEHL, J.C. Distribuição e nitrificação da amônia após o emprego de ureia em diferentes doses e modos de aplicação. **Revista Brasileira de Ciências do Solo**, Viçosa, v. 10, p. 37-43, 1986.

SANGOI, L.; ERNANI, P.R.; LECH, V.A.; RAMPAZZO, C. Volatilization of N-NH₃ influenced by urea application forms, residue management and soil type in lab conditions, **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 33, n. 4, 2003.

SCIVITTARO, W.B.; MURAOKA, T.; BOARETTO, A.E.; TRIVELIN, P.C.O. Transformações do nitrogênio proveniente de mucuna-preta e ureia utilizados como adubo verde na cultura do milho. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 38, p. 1427-1433, 2003.

SOR, K.M.; PELISSIER, J.A.; LATHAM JR., R. Urease inhibited urea-containing compositions. **United States Patent Office**, Detroit, v. 3, p. 565-599, 1971.

SOUZA JÚNIOR, H.C.M.; WERNECK, C.G.; BREDAS, F.; FERREIRA, C.R.; MONTE, M.B.M.; FERNANDES, P.R.T.; BARROS, F.S.; ZUMPICHIATTI, A.A.; BERNARDI, A.C.C.; MAZUR, N.; BALIEIRO, F.C.; POLIDORO, J.C. Volatilização de N-NH₃ do Solo após Adição da Mistura de Ureia com Zeolita Natural Aplicada na Cultura da Roseira. In: FERTBIO 2008: DESAFIOS PARA O USO DO SOLO COM EFICIÊNCIA E QUALIDADE AMBIENTAL, 2008. Londrina. **Anais...** Londrina, 2008.

TABATABAI, M.A.; BREMNER, J.M. Ass ay of urease activity in soils. **Soil Biology & Biochemistry**, Oxford, v. 4, p. 479-487, 1972.

TIMMONS, D.R.; BAKER, J.K. Fertilizer management effect on recovery of labeled nitrogen continuous no till. **Agronomy Journal**, Madison, v. 84, p. 490-496, 1992.

TRENKEL, M.E. **Slow- and Controlled-Release and Stabilized Fertilizers: An Option for Enhancing Nutrient Use Efficiency in Agriculture**. 2nd .ed. Paris: International Fertilizer Industry Association, 2010. 163p.

TRIVELIN, P.C.O.; FRANCO, H.C.J. Adubação nitrogenada e a sustentabilidade de agrossistemas. **Tópicos em Ciência do Solo**, Viçosa, v.7, p. 193-219, 2011.

VICTORIA, R.L.; PICCOLO, M.C.; VARGAS, A.A.T. O ciclo do nitrogênio. In: CARDOSO, E.J.B.N.; TSAI, S.M.; NEVES, M.C.P. (Coord.). **Microbiologia do solo**. Campinas: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 1992. p. 105-120.

VITTI, A.C. **Utilização pela cana-de-açúcar (cana planta) do nitrogênio da ureia (¹⁵N) e do mineralizado no solo em sistemas de manejo com e sem queima**. Piracicaba, 1998. 93p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Centro de Engenharia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 1998.

VOLK, G.M. Gaseous Loss of Ammonia from Surface-Applied Nitrogenous Fertilizers. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v. 9, p. 280-283, 1961.

WENG, T.H.; LI, S.W. Nitrogen mineralization potential and rate in soil. **Taiwan Sugar**, Tainan, v. 39, n. 3, p. 8-11, 1992.

WERNECK, C.G.; BREDAS, F.; SPERANDIO, D.B.; FERREIRA, C.R.; MONTE, M.B.M.; FERNANDES, P.R.T.; BARROS, F.S.; BERNARDI, A.C.C.; MAZUR, N.; POLIDORO, J.C. Perdas por Volatilização de N-NH₃ Proveniente da Mistura de Ureia com Zeolita Natural

Aplicada no Inverno na Cultura Da Roseira, In: FERTBIO 2008: DESAFIOS PARA O USO DO SOLO COM EFICIÊNCIA E QUALIDADE AMBIENTAL, 2008. Londrina. **Anais...** Londrina, 2008. p. 5.

WHITEHEAD, D.C. Volatilization of ammonia. In: _____. **Grassland nitrogen**. Wallingford: CAB International, 1995. p. 152–179.

WOOD, A.W. Management of crops residues following Green harvesting of sugarcane in North Queensland, **Soil & Tillage Research**, Amsterdam, v. 20, p. 69-85, 1991.