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

**Produção e avaliação da eficiência de ureia enriquecida com aditivos para o
controle da liberação do nitrogênio**

Ioná Rech

Dissertação apresentada para obtenção do título de
Mestra em Ciências. Área de concentração: Solos e
Nutrição de Plantas

**Piracicaba
2013**

Ioná Rech
Engenheira Agrônoma

Produção e avaliação da eficiência da ureia enriquecida com aditivos para o controle da liberação do nitrogênio

Orientador:
Prof. Dr. **PAULO SERGIO PAVINATO**

Dissertação apresentada para obtenção do título de
Mestra em Ciências. Área de concentração: Solos e
Nutrição de Plantas

Piracicaba
2013

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

Rech, Ioná

Produção e avaliação da eficiência de ureia enriquecida com aditivos para o controle da liberação do nitrogênio / Ioná Rech. - - Piracicaba, 2013.
67 p. : il.

Dissertação (Mestrado) - - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", 2013.
Bibliografia.

1. Produção de fertilizantes nitrogenados 2. Fertilizantes estabilizados 3. Redução de perdas de N I. Título

CDD 631.84
R296p

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

DEDICATÓRIA

**Aos meus pais, Hercílio e Lizete,
que em sua essência de vida
me conduziram para caminhos
de grandes realizações.**

AGRADECIMENTOS

À Deus, pela benção da vida.

Aos meus pais Hercílio e Lizete, meu irmão Homero, meus avós Gabriel, Maria Hilda (*in memorian*), José (*in memorian*) e Júlia (*in memorian*), pelo apoio, educação que recebi e exemplos de vida que para mim representam.

Ao professor Dr. Paulo Sergio Pavinato, pela orientação, amizade e conhecimento transmitido com competência e dedicação indispensáveis na minha formação.

À toda equipe de pesquisadores e laboratoristas da Embrapa Solos pelo apoio concedido e em especial ao pesquisador Dr. José Carlos Polidoro, pela dedicação prestada nas atividades desenvolvidas e sua fundamental participação na minha formação.

Ao professor Dr. Marcos Kamogawa, pelo apoio e concessão de espaço para realização das análises desenvolvidas na dissertação.

Aos colegas de pós-graduação Marcos, Flavio, Wil, Bruna, Ana Paula, Ana Carolina, José Carlos, Valdevan, Emmanuel, Hugo, Beatriz, Carla, Elcio, Pablo, Camila pela essência da amizade e companheirismo e em especial à José Ricardo.

Aos estagiários, Tobias, Bruno Sattolo e Bruno Palermo pela contribuição no desenvolvimento dos experimentos.

À Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz" - ESALQ/USP, ao departamento de Ciência do Solo e ao Programa de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas, pela oportunidade e infraestrutura.

À fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo – FAPESP, pela bolsa de estudos concedida.

À todos que de alguma forma contribuíram para a realização desta etapa.

"Tu te tornas eternamente responsável por aquilo que cativas"
(Antoine de Saint-Exupér)

EPÍGRAFE

**“O valor das coisas não está no tempo em que elas duram,
mas na intensidade com que elas acontecem.
Por isso, existem momentos inesquecíveis,
coisas inexplicáveis e pessoas incomparáveis”.
(Fernando Pessoa)**

SUMÁRIO

RESUMO	11
ABSTRACT	13
1 INTRODUÇÃO	15
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
2.1 Fertilizantes.....	17
2.1.2 Transformações do N provenientes da ureia no solo	18
2.2 Dinâmica da enzima urease	19
2.3 Fertilizantes de eficiência aumentada	21
3 MATERIAL E MÉTODOS.....	25
3.1 Caracterização Experimental	25
3.2 Caracterização do argilomineral do grupo das zeolitas.....	26
3.2.1 Análise granulométrica da zeolita.....	26
3.2.2 Determinação da densidade da zeolita	27
3.2.3 Determinação da área superficial, volume e diâmetro de poros	27
3.2.4 Análise da capacidade de troca catiônica	28
3.3 Preparo das formulações de fertilizante nitrogenado com os aditivos para o controle da liberação do N.....	28
3.3.1 Procedimento de granulação	29
3.3.2 Análise química dos fertilizantes	30
3.4 Avaliação das perdas de N por volatilização.....	31
3.5 Avaliação da lixiviação de amônio e nitrato dos fertilizantes	34
3.6 Avaliação do acúmulo de amônio e nitrato no solo	34
3.7 Avaliação da eficiência de utilização do N dos fertilizantes pelo milho	35
3.8 Análise estatística.....	36
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
4.1 Avaliação das perdas de N por volatilização.....	39
4.2 Lixiviação de amônio e nitrato no solo	46
4.3 Acúmulo de amônio e nitrato no solo	49
4.4 Eficiência de uso do N pelo milho	53
5 CONCLUSÕES	57
REFERÊNCIAS	59

RESUMO

Produção e avaliação da eficiência de ureia enriquecida com aditivos para o controle da liberação do nitrogênio

Devido à importância do aumento da eficiência agronômica dos fertilizantes nitrogenados em função do custo cada vez maior dos fertilizantes na produção agrícola, o objetivo do presente estudo foi desenvolver formulações de fertilizantes nitrogenados a base de ureia com a adição de compostos inibidores de urease (NBPT, Cu, B), enxofre elementar e um argilomineral do grupo das zeolitas compondo os grânulos internamente, a fim de minimizar as perdas de N por volatilização de amônia e por lixiviação de amônio e nitrato. O primeiro experimento foi conduzido em casa de vegetação entre janeiro e março de 2013, no departamento de ciência do solo da ESALQ, onde foram avaliadas dez formulações produzidas no Laboratório de Tecnologia de Fertilizante da Embrapa Solos, mais alguns fertilizantes comerciais (FH Nitro Mais[®], FH Nitro Gold[®], Super N[®], sulfato de amônio e ureia). Colunas de PVC com 15 cm de diâmetro por 45 cm de altura foram montadas e preenchidas com amostra de um Latossolo Vermelho Amarelo de textura média. A volatilização de amônia foi determinada através de uma câmara semi-aberta estática instalada na parte superior de colunas. A avaliação da lixiviação do nitrato e amônio foram feitas ao final do experimento de volatilização por meio da percolação de água, simulando chuva de 15 mm por 4 dias consecutivos, nestas mesmas colunas. Em seguida foi realizada coleta de solo nas camadas de 0-10, 10-20 e 20-45 cm com a finalidade de quantificar o teor de amônio e nitrato acumulado no perfil. Em outro experimento, conduzido em casa de vegetação entre abril e maio de 2013, foi testada a eficiência de uso de N pelas plantas de milho com quatro formulações produzidas e três fertilizantes comerciais, os quais apresentaram as menores perdas de N por volatilização, acrescidos do tratamento ureia comercial e controle, sendo avaliado o N acumulado e a massa seca produzida pelo milho cultivado em vasos com 6 kg de solo. As formulações produzidas com inibidores de urease (NBPT, B, Cu) incorporado nos grânulos e estes combinados com o argilomineral apresentaram maior eficiência na redução das perdas de N por volatilização em comparação aos fertilizantes comerciais com tecnologia de revestimento desses inibidores. Os resultados da lixiviação de amônio e nitrato e o acúmulo desses íons no solo não apresentaram diferenças expressivas entre os fertilizantes produzidos e os comerciais. O acúmulo de N nas plantas com a adubação referente aos fertilizantes produzidos foi similar aos fertilizantes comerciais, porém superior à ureia comercial. No entanto, é possível afirmar que a incorporação de inibidores de urease na ureia é mais eficiente na redução das perdas de N por volatilização, comparado aos fertilizantes produzidos com a tecnologia de revestimento desses mesmos aditivos.

Palavras-chave: Produção de fertilizantes nitrogenados; Fertilizantes estabilizados; Redução de perdas de N

ABSTRACT

Production and evaluation of the efficiency of urea enriched with additives for the control of nitrogen release

Due to the importance of increasing the agronomic efficiency of nitrogen fertilizers and the increasing fertilizer costs in agricultural production, the aim of this study was to develop urea-based formulations of nitrogen fertilizer with the addition of urease inhibitors (NBPT, Cu, B), elemental sulfur and clay minerals of the zeolite group, composing beads internally to minimize N losses by volatilization and leaching of ammonium and nitrate. The first experiment was conducted in greenhouse from January to March 2013 in the Department of Soil Science of ESALQ, where was assessed ten formulations produced in the Fertilizer Technology Laboratory of Embrapa Solos and some commercial fertilizers (FH Nitro Mais[®], FH Nitro Gold[®], Super N[®], ammonium sulfate and urea). PVC columns with 15 cm in diameter and 45 cm in height were assembled and filled with soil samples of Latossolo Vermelho Amarelo medium-texture. Ammonia volatilization was determined using a semi-open static chamber installed on the top of columns. Evaluation of nitrate and ammonium leaching was taken at the end of the volatilization experiment by water percolation, simulating a rain of 15 mm for 4 consecutive days. Furthermore, soil samples were collected at 0-10, 10-20 and 20-45 cm depth layers in order to determine the concentration of ammonium and nitrate accumulated in the profile. Another experiment, conducted in greenhouse from April to May of 2013, was carried out to test N use efficiency by corn plants with four produced formulations and three commercial fertilizers which obtained the lowest N losses by volatilization, including urea and a control treatment, being assessed N accumulated and dry matter produced by corn grown in pots with a volume of 6 kg. The formulations produced with urease inhibitor alone (NBPT, B, Cu) embedded in beads and those inhibitors combined with the clay mineral showed greater efficiency in reducing losses by volatilization compared to commercial coated fertilizer with the same inhibitors. Ammonium and nitrate leaching and soil accumulation showed no significant differences between produced formulations and commercial fertilizers. The N accumulation in corn plants grown with the new formulations was similar to commercial fertilizer, being higher to commercial urea. However, it is clear that the incorporation of a urease inhibitor in urea fertilizer is more efficient in the reduction of losses by volatilization compared to coated fertilizers produced with the same additives.

Keywords: Nitrogen fertilizers production; Stabilized fertilizers; Reduction of N losses

1 INTRODUÇÃO

Fertilizantes são definidos na legislação brasileira como materiais minerais ou orgânicos, naturais ou sintéticos, fornecedores de um ou mais nutriente para as plantas (Decreto 86.955, de 18 de fevereiro de 1982). Apresentam como função corrigir deficiências e repor no solo os elementos retirados pelas colheitas, para manter ou mesmo ampliar o seu potencial produtivo.

A utilização de fertilizantes como fornecedores de nutrientes é essencial para maximizar o potencial produtivo das culturas agrícolas, porém esses insumos aumentam os custos de produção, o que justifica a busca por fertilizantes de maior eficiência. É conhecido que para obter maior eficiência das adubações não são somente as doses que influenciam, mas também as características específicas dos fertilizantes, métodos de aplicação e as práticas de manejo realizadas (ALCARDE et al., 1998).

Com as privatizações das indústrias de fertilizantes ocorridas na década de 90, com fusões, aquisições e venda de boa parte das estatais para empresas estrangeiras, a indústria de fertilizantes no Brasil ficou concentrada em grandes empresas internacionais que possuem o controle da indústria e dos preços finais dos fertilizantes. Desta forma as empresas nacionais reduziram sua participação neste segmento, tornando a agricultura brasileira altamente dependente de importação de fertilizantes (KULAIF, 1999; FERNANDES; GUIMARÃES; MATHEUS, 2009).

De acordo com o anuário estatístico da Associação Nacional para a Difusão de Adubos (ANDA, 2013), cerca de 75% do nitrogênio (N), 50% do fósforo (P) e mais que 90% do potássio (K) são provenientes de importações. Com esta alta dependência externa do Brasil por fertilizantes e o aumento no consumo dos mesmos nas últimas décadas, em decorrência da preocupação com a garantia da produção de alimentos para atender a população mundial, as empresas brasileiras e órgãos de pesquisa do setor vêm investindo para reduzir este cenário, bem como no sentido de adotar estratégias de produção de fertilizantes com tecnologias inovadoras, a fim de torná-los mais eficientes quanto à utilização dos nutrientes fornecidos às plantas.

O aumento da eficiência agronômica dos nutrientes, especialmente o N, pode ser alcançado com melhorias das práticas agrícolas, mas principalmente por adaptações tecnológicas das fontes comerciais de nutrientes para os solos tropicais, com ênfase em fertilizantes nitrogenados minerais.

O objetivo do presente estudo foi desenvolver formulações de fertilizantes nitrogenados a base de ureia com a adição de compostos inibidores de urease (NBPT, Cu, H_3BO_3), enxofre elementar e um argilomineral do grupo das zeolitas compondo os grânulos internamente, a fim de minimizar as perdas de N por volatilização de amônia e por lixiviação de amônio e nitrato. Assim, foi avaliada a interação dos inibidores de urease individualmente nas formulações e combinados entre si de acordo com o mecanismo de ação da inibição da enzima urease, e também o efeito da adição de zeolita nas formulações individualmente e em mistura com as formulações com inibidores e enxofre elementar, no âmbito das perdas de N por volatilização e lixiviação, bem como seus resultados na eficiência agronômica destes produtos.

Este estudo foi realizado com a hipótese de que a adição de inibidores de urease (NBPT, ácido bórico, cobre), enxofre elementar e um argilomineral do grupo das zeolitas, separadamente ou combinados entre si, incorporados na ureia, proporcionam menores perdas de N por volatilização e lixiviação e, conseqüentemente apresentam maior eficiência de uso de N pelas plantas de milho em relação à ureia comercial e aos fertilizantes comerciais revestidos com estes mesmos aditivos.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Fertilizantes

O consumo aparente de fertilizantes e matérias primas da agricultura brasileira no ano de 2012 foi de aproximadamente 29 milhões de toneladas e até setembro de 2013 este valor chegou a 22 milhões (ASSOCIAÇÃO NACIONAL PARA DIFUSÃO DE ADUBOS - ANDA, 2013). Com base nesses dados é possível observar a evolução no consumo de fertilizantes em relação às décadas passadas. Podem ser citados como principais fatores que influenciam na maior demanda de fertilizantes o crescimento populacional, a disponibilidade limitada de terras agricultáveis, o potencial de terras exploráveis, a economia agrícola atual, entre outros.

De acordo com dados da ANDA (2013), no período de janeiro a agosto de 2013, foi registrado um aumento de 5,6% na entrega de fertilizantes ao consumidor final em relação ao mesmo período no ano de 2012. Em termos de nutrientes específicos, os fertilizantes nitrogenados apresentaram um aumento na entrega de 6,5%, esta evolução se deve à demanda da adubação pelo milho safrinha, trigo e cana de açúcar. A entrega de fertilizantes fosfatados e potássicos apresentaram alta de 3,2 e 3%, respectivamente, também em decorrência do milho safrinha, além da maior entrega para as culturas de soja e milho de verão (ANDA, 2013).

O N é um macronutriente primário, e geralmente as plantas necessitam em maiores quantidade pelo fato de apresentar níveis elevados de extração e exportação (RAIJ, 1991). As plantas contêm de 1 a 6% de N na massa seca e absorvem este elemento na forma de amônio e nitrato (HAVLIN et al., 2005). As formas em que o N se apresenta nos fertilizantes nitrogenados podem ser: nítrica, (como no nitrato de cálcio), amoniacais (como no sulfato de amônio), ou ambas (como é o caso do nitrato de amônia), orgânicas (em resíduos animais e vegetais, compostos orgânicos), e amídica (ureia).

A concentração de N nos fertilizantes pode variar desde menos de 1% nos fertilizantes orgânicos, até 82% na amônia anidra. Segundo Cantarella (2007), no mercado, observa-se um grande número de adubos nitrogenados, onde destacam-se: Ureia – $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$; Sulfato de Amônio – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; Nitrato de Sódio (Salitre do Chile) – NaNO_3 ; Nitrato de Potássio – KNO_3 ; Nitrato de Sódio e Potássio ou Salitre duplo Potássico – $\text{NaNO}_3 + \text{KNO}_3$; Nitrato de Amônio – NH_4NO_3 ; Nitrocálcio – $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{calcário}$; Sulfonitrato de amônio – $\text{NH}_4\text{NO}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; Amônia Anidra; Uran; Fosfato Monoamônico – $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$; Fosfato Diamônico – $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$; Fertilizantes Orgânicos.

A demanda crescente por alimentos em decorrência do aumento populacional evidencia a necessidade da otimização dos sistemas de produção agrícola, visando a adoção de novas tecnologias em produção de fertilizantes para melhorar a eficiência agrônômica desses produtos em fornecer nutrientes as plantas. Neste contexto, as indústrias e órgãos de pesquisa do setor de fertilizantes buscam o desenvolvimento de novos fertilizantes de maior eficiência, bem como a melhoria dos produtos já existentes, por meio de alterações nas características físicas ou químicas.

Segundo Cantarella (2007), a ureia como fertilizante nitrogenado tem merecido grande atenção da pesquisa agrícola, pois representa cerca de 60% dos fertilizantes nitrogenados utilizados no Brasil. As principais vantagens do uso da ureia são: sua alta concentração de N (44 a 46%), menores custos por unidade de N, além da alta solubilidade, baixa corrosividade e facilidade de mistura com outras fontes (MELGAR; CAMOZZI; FIGUEROA, 1999). A principal desvantagem da ureia são as maiores perdas de N por volatilização de amônia em relação aos demais fertilizantes nitrogenados, especialmente quando o fertilizante é aplicado na superfície do solo e, também, por lixiviação de amônio e nitrato (CANTARELLA, 2007).

Alguns conceitos fundamentais sobre as transformações do N no solo provenientes de fertilizantes como a ureia, que é o fertilizante nitrogenado mais utilizado na agricultura brasileira, devem ser conhecidos para o entendimento e implementação de um manejo mais adequado em função dos diferentes sistemas de produção agrícola, bem como da concepção de novos fertilizantes nitrogenados de maior eficiência.

2.1.2 Transformações do N provenientes da ureia no solo

A ureia quando aplicada no solo sofre hidrólise enzimática, liberando N amoniacal (carbonato de amônio) conforme a reação 1.1. Devido às transformações seguintes que ocorrem, pode levar a altas perdas por volatilização e lixiviação do N.

O carbonato de amônio formado é instável e se decompõem rapidamente, originando amônio, bicarbonato e hidroxila, como apresentado na equação 1.2:

A molécula de hidroxila e de bicarbonato reagem com átomos de hidrogênio, elevando o pH do solo ao redor dos grânulos do fertilizante, conforme é demonstrado nas reações 1.3 e 1.4:

Assim, parte do amônio se converte em amônia, que é facilmente perdido para a atmosfera, como representado na equação 1.5:

Outra transformação sofrida pelo N amoniacal (N-NH_4^+) proveniente das transformações da ureia no solo é o processo de nitrificação, que sob o ponto de vista agrônômico é desfavorável, pois os solos brasileiros possuem predominância de cargas elétricas negativas nos valores de pH utilizados para a produção agrícola.

A nitrificação consiste na transformação do N amoniacal (N-NH_4^+) em nitrito (NO_2^-) e nitrato (N-NO_3^-). Esta transformação é efetuada em duas etapas, respectivamente por bactérias do gênero *Nitrossomonas* e *Nitrobacter*, conforme representada nas reações 1.6 e 1.7:

Desta forma, pode-se dizer que pelo fato do nitrato ter carga negativa este não liga-se à fase sólida em ligações fortes, permanecendo na solução do solo, podendo ser lixiviado. O NO_3^- pode ser transformado em formas gasosas de N por alguns microorganismos que possuem um sistema enzimático que possibilita utilizar o NO_3^- como receptor de elétrons (processo de desnitrificação), liberando gases para a atmosfera, conforme ilustrado no esquema 1.8 (RAIJ, 1991; CANTARELA, 2007; ERNANI, 2008).

Com base no conhecimento da dinâmica do N proveniente da aplicação da ureia no solo, visto que é o fertilizante mais utilizado na agricultura brasileira como fonte de N, deve-se buscar, dentro de um contexto estratégico e econômico, maneiras para minimizar as perdas deste nutriente. Pois há dois aspectos de relevância nisso, o aumento da produção nacional desse insumo nos próximos anos e a busca de tecnologias que possibilitem o aumento da eficiência agrônômica dos nutrientes aplicados, como as boas práticas de utilização de fertilizantes e a “agregação de tecnologias” que possibilitem o controle da liberação dos nutrientes no solo, para que os fertilizantes nitrogenados não se tornem um fator de risco para a agricultura brasileira.

2.2 Dinâmica da enzima urease

A urease é uma enzima presente naturalmente nos solos, proveniente da síntese realizada por microorganismos e também de resíduos vegetais e é responsável pela hidrólise

enzimática da ureia, liberando N amoniacal para o meio (BREMNER; MULVANEY, 1978; FRANKENBERGER Jr.; TABATABAI, 1982). Três principais vias de reação desta catálise são sugeridas: o mecanismo do ácido carbâmico, proposto por Karplus et al. (1997); o mecanismo do dióxido de carbono e amônia, proposto por Benini et al. (1999) e o mecanismo do ácido cianídrico, associado com a formação de cianato, proposto por outros pesquisadores como uma via alternativa de reação (ESTIU; MERZ, 2006).

Estes mecanismos de ação da urease vêm sendo discutidos há muito tempo e já forneceram interessantes percepções sobre as ligações do substrato e possíveis mecanismos de reação. No entanto, nenhum desses mecanismos estudados tem fornecido uma explanação clara dos mecanismos moleculares (ESTIU; MERZ Jr., 2004). Com base nessas evidências é possível desenvolver estudos com aditivos que promovem a inibição desta enzima, controlando assim, a transformação de N na ureia aplicada ao solo, o que pode promover redução na taxa de volatilização e lixiviação do N.

A atividade de muitas enzimas pode ser inibida pela ligação à pequenas moléculas e íons específicos, desta forma, a inibição pode ser competitiva ou não competitiva. A inibição competitiva ocorre quando o inibidor se liga ao centro ativo da enzima, impedindo assim o substrato de se ligar a este centro ativo. Neste tipo de competição a inibição imposta pelo inibidor pode ser anulada pelo aumento na concentração do substrato. Na inibição não competitiva o inibidor só se liga ao complexo enzima-substrato, não competem pelo mesmo sítio de ligação (BERG et al., 1958).

A inibição da enzima urease para auxiliar na redução da velocidade da hidrólise da ureia pode ocorrer por íons de metais pesados, porém estes íons inibem tanto o desenvolvimento da planta (PREINGER; WOLFBEIS, 1996; SHAW, 1954; ZABORSKA; KRAJEWSKA; OLECH, 2004) quanto a atividade da enzima urease (KENNY, 1983; NAKANO; TAKENISHI; WATANABE, 1984). A ordem de eficácia desses íons na inibição da enzima é conhecida na seguinte sequência: $\text{Hg}^{+2} \approx \text{Ag}^{+} > \text{Cu}^{+2} \gg \text{Ni}^{+2} > \text{Cd}^{+2} > \text{Zn}^{+2} > \text{Co}^{+2} > \text{Fe}^{+3} > \text{Pb}^{+2} > \text{Mn}^{+2}$ (KRAJEWSKA, 1991; ZABORSKA; KRAJEWSKA; OLECH, 2004).

Nesta mesma linha de pesquisa, compostos como tiosulfato de amônio, compostos orgânicos de Hg e B, ditiocarbonatos, ácidos hidroxâmicos e quinonas, têm sido testados como inibidores de urease (BREMNER; CHAI, 1986; GOOS; FAIRLIE, 1988). No entanto, pesquisas têm mostrado que os produtos com maior eficiência na inibição são os análogos à ureia, como o PPD (fenil-fosforodiamidato) da família dos fosforodiamidatos e o NBPT (N-

(n-butil) triamidatíofosfórica) da família dos fosforotriamidatos (MARTENS; BREMNER, 1984).

Desta forma, muitos aditivos vêm sendo estudados com a finalidade de inibir a urease para reduzir a velocidade de hidrólise da ureia, liberando de maneira gradativa o N no solo. Assim, aumentado a eficiência de uso deste pelas plantas, devido a redução das perdas deste nutriente principalmente por volatilização da amônia e também por lixiviação de amônio e nitrato, ao diminuir a concentração desses íons na solução do solo no período posterior a aplicação da ureia.

2.3 Fertilizantes de eficiência aumentada

O momento da aplicação e manejo dos fertilizantes nitrogenados já é bastante estudado no Brasil. No entanto, mudanças na velocidade de liberação desse nutriente no solo pode ser uma alternativa importante para melhorar a eficiência de uso do N aplicado às plantas, através da adoção de novas tecnologias de produção de fertilizantes.

O uso de inibidores de urease, como NBPT, micronutrientes como cobre, ácido bórico, que interferem na hidrólise da ureia, polímeros que interferem na solubilização da ureia e enxofre elementar, vêm sendo estudados como aditivos da ureia para controlar e reduzir as perdas de N por volatilização (LARA CABEZAS et al., 1997; VITTI et al., 2002; CANTARELLA; MARCELINO, 2007).

Recentemente, a Associação Americana de Agentes de Controle de Nutrientes de Plantas (AAPFCO) tem adotado o termo “fertilizantes de eficiência melhorada” (EEF) para produtos que podem minimizar as perdas de nutrientes para o ambiente, em comparação a fontes solúveis de referência (HALL, 2005). Os “fertilizantes de eficiência melhorada” incluem fertilizantes de liberação lenta ou de liberação controlada de nutrientes que são fertilizantes recobertos, encapsulados, insolúveis ou lentamente solúveis em água; e fertilizantes estabilizados, que são fertilizantes que contêm aditivos para aumentar o tempo de disponibilidade no solo na forma ureia-N ou amoniacal-N. Os fertilizantes nitrogenados contendo inibidores de nitrificação e/ou inibidores de urease são classificados como fertilizantes nitrogenados estabilizados (CHIEN et al., 2009; TRENKEL, 2010).

Embora os termos de liberação lenta e liberação controlada sejam usados como sinônimos, recentemente tornou-se aceitável aplicar o termo liberação controlada para fertilizantes revestidos ou encapsulados, como exemplo a ureia revestida com enxofre e a ureia revestida com polímero. São considerados fertilizantes de liberação lenta a ureia-

formaldeído (UF), isobutylidenediureia (IBDU) e crotonylidenediureia (CDU), em que o N é decomposto através da ação microbiana (SHAVIV, 2005; TRENKEL, 1997).

Para essa finalidade de estudo, é conhecido que o mecanismo de ação do ácido bórico (H_3BO_3) para retardar a hidrólise da ureia é por meio da inibição competitiva do sítio ativo da urease, devido ao seu posicionamento simétrico entre os íons de níquel (Ni^{+2}) presentes na urease, deixando no lugar a ponte de hidróxido e não alterando a distância entre os átomos de níquel (BENINI, 2004).

O mecanismo de inibição do íon Cu^{+2} é por meio da inibição não competitiva do sítio ativo da urease, sua ação no processo inibitório é baseada na interação deste íon metálico com tiol ou metiltiol de proteínas e aminoácidos expostos no sítio ativo da enzima (LI et al., 2007). Segundo Grohs et al. (2011), a utilização da ureia revestida com 0,4% de boro e 0,15% de cobre retarda e reduz as perdas de N por volatilização de amônia, em comparação com a ureia convencional.

De acordo com Cantarella et al. (2008), o N-(n-butil) triamidatofosfórica (NBPT) é um dos principais produtos empregados para inibir a ação da urease. Porém, para inibir a enzima urease, é necessário que esta seja convertida para o composto fosfato de N-n-butiltriamida (NBPTO), seu análogo de oxigênio (BREMNER, 1995). Esta conversão é rápida em solos bem arejados, mas pode levar vários dias em condições de solos inundados (WATSON, 2000). Assim, este composto é um inibidor competitivo que se assemelha à molécula da ureia e se liga ao sítio ativo da enzima urease (SINHG et al., 2008).

O mecanismo de controle da liberação do N através do revestimento polimérico e enxofre elementar na ureia se dá por meio da proteção contra a entrada de água que o polímero oferece aos grânulos e, conjuntamente, com a degradação microbiológica do enxofre elementar que reduz o pH do solo, desta forma diminui a possibilidade de formação de NH_3 (TRENKEL, 1997). A reação de acidificação se dá através da oxidação do enxofre elementar (S^0), realizada por microrganismos específicos do solo. Saik (1995) descreve a reação de oxidação do S^0 no solo de acordo com a reação 1.9:

As perdas de N por volatilização também podem ser reduzidas utilizando aluminossilicatos como aditivo aos fertilizantes, atuando no controle da retenção e liberação de NH_4^+ . Segundo estudos realizados por Bernardi et al. (2007), o uso da mistura de ureia com 25% de um agrilomineral do grupo das zeolitas melhora a utilização do N pelas plantas, especialmente nas doses mais elevadas deste fertilizante, indicado pelo maior teor foliar desse nutriente.

Os argilominerais do grupo das zeolitas comportam-se, como tectossilicatos, da mesma forma que o quartzo e os feldspatos, consistindo de um arcabouço tridimensional de tetraedros de SiO_4 em que todos os íons oxigênio dos vértices de cada tetraedro são compartilhados com tetraedros adjacentes. Analogamente aos feldspatos, nas zeolitas parte do Si^{+4} está substituída por Al^{+3} , gerando uma deficiência de carga positiva, balanceada pela incorporação de cátions (troçáveis) monovalentes ou divalentes, em algum lugar da estrutura (REZENDE; MONTE, 2005).

A quantidade de substituição de alumínio por silício da zeolita resulta em uma capacidade de troca iônica. A capacidade de troca catiônica das zeolitas deve-se ao desequilíbrio de cargas que atrairão o cátion mais próximo, de maneira a manter a neutralidade. Alguns trabalhos apresentam diferença de ordem na seletividade da zeolita por cátions como: $\text{Ag}^+ > \text{Pb}^{+2} > \text{Cd}^{+2} > \text{Zn}^{+2} = \text{Cu}^{+2} \gg \text{Ni}^{+2} > \text{Hg}^{+2}$ (MONDALE et al., 1995): $\text{NH}_4^+ > \text{Pb}^{+2} > \text{Na}^+ > \text{Cd}^{+2} > \text{Cu}^{+2} = \text{Zn}^{+2}$ (LANGELLA et al., 2000): $\text{K}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{Na}^+ > \text{Ca}^{+2} > \text{Mg}^{+2}$ (GOTO; NINAKI, 1980). Pode-se afirmar que essa diferença de afinidade da zeolita por cátions é devido aos diferentes materiais adsorventes utilizados nas técnicas experimentais e de acordo com os solutos utilizados (OUKI, 1997).

A estrutura tridimensional na forma de canais e cavidades interconectadas conferem às zeolitas vantajosas características e propriedades como: (a) alto grau de hidratação, (b) baixa densidade e grande volume de vazios (quando desidratadas), (c) estabilidade da estrutura cristalina, (d) elevada capacidade de troca catiônica, (e) canais uniformes (mesmo desidratada), (f) capacidade de adsorção de gases e vapores e (g) propriedades catalíticas (VAUGHAN, 1978).

Assim, substâncias inibidoras de urease, enxofre elementar e argilominerais do grupo das zeolitas podem ser utilizados como aditivos nas formulações de fertilizantes nitrogenados para o controle da liberação do N por meio da redução da volatilização da amônia ou, então, pela redução nas perdas por lixiviação. Estes produtos vêm apresentando resultados promissores na tecnologia de produção de fertilizantes de liberação controlada de N, o que pode contribuir para a superação do desafio de se produzir alimentos de origem animal e vegetal com menores impactos negativos sobre os ecossistemas.

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Caracterização Experimental

Para avaliar as perdas e acúmulo de N dos fertilizantes propostos (Tabela 4) aplicados ao solo e o aproveitamento deste nutriente pelas plantas, com as formulações de maior eficiência no controle de perdas (Tabela 5) foram realizados dois experimentos, ambos conduzidos em casa de vegetação do departamento de solos da Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz” (ESALQ), entre os meses de janeiro a maio de 2013. O solo utilizado nos ensaios foi uma amostra de um horizonte A de um Latossolo Vermelho Amarelo de textura média, coletado no campus da ESALQ na área do aeroporto (22°46’08’’S 47°37’03’’O), na camada de 0-20 cm.

Após a coleta, o solo foi seco ao ar e posteriormente destorroado, peneirado em malha de 2 mm, homogeneizado e caracterizado quanto aos atributos químicos e granulométricos no Laboratório de análises de solo do Departamento de Ciência do Solo da ESALQ (Tabela 1). A análise química do solo foi realizada segundo Raij et al. (2001), sendo determinados: Fósforo (P), potássio (K), cálcio (Ca), magnésio (Mg), matéria orgânica (MO); pH; acidez potencial (H + Al); enxofre (S), boro (B), Cobre (Cu), Ferro (Fe), Manganês (Mn), Zinco (Zn), sendo ainda determinados a CTCe (capacidade de troca catiônica efetiva), V% (saturação por bases) e m% (saturação por alumínio). A análise granulométrica (argila, silte e areia) foi determinada pelo método do densímetro, segundo a lei de Stokes (EMBRAPA, 1997).

A capacidade de campo foi determinada na própria coluna de PVC utilizada para a acomodação do solo para a execução do experimento. As colunas de PVC foram preenchidas com 8,2 kg de solo, sendo posteriormente adicionada água até a saturação, aproximadamente 3 litros/coluna. Após um período de 48 horas de drenagem foi efetuada uma nova pesagem da coluna. Através da diferença de peso do solo úmido e solo seco obteve-se a quantidade de água retida no solo. A capacidade de campo foi determinada pela fórmula $U\% = \frac{M_{su} - M_{ss}}{M_{ss}}$, a qual foi de 28%, em que U = umidade; M_{su} = massa de solo úmido; M_{ss} = massa de solo seco.

Tabela 1 - Análise química e granulométrica do solo utilizado nos experimentos

pH	Ca	Mg	Al	CTCe	H+Al	SB	T	V	m	MO
CaCl	----- cmolc dm ⁻³ -----				----- % -----			----- g kg ⁻¹ -----		
5,2	23	8	0	33	15	33	48	69	0	22
P	K	S	B	Cu	Fe	Mn	Zn	Argila	Silte	Areia
----- mg dm ⁻³ -----				----- g kg ⁻¹ -----						
23	1,8	4	0,16	1,5	51	11,8	2,9	178,2	17,1	804,7

pH em CaCl₂, com relação solo: solução de 1:2,5; matéria orgânica (MO) pela oxidação do carbono com dicromato de potássio, determinada por colorimetria e conversão (C x 1,72); e Extração com resina trocadora de íons (P, Ca, Mg, K); (H + Al) determinado por correlação com pH SMP. Extração em água quente (B); Extração em DTPA (Cu, Fe, Mn, Zn); extração em acetato de amônio 0,5 mol L⁻¹ em ácido acético 0,25 mol L⁻¹ (S).

3.2 Caracterização do argilomineral do grupo das zeolitas

O argilomineral utilizado nas formulações dos fertilizantes a base de ureia foi homogeneizado em pilha cônica piramidal com sequente distribuição em pilha longitudinal piramidal, com o objetivo de realizar a separação de subamostras representativas de acordo com Possa e Luz (1984) e, a seguir, foi feita a amostragem para sua caracterização. As análises de caracterização foram realizadas no Centro de Tecnologia Mineral do Rio de Janeiro.

3.2.1 Análise granulométrica da zeolita

A análise granulométrica foi realizada segundo a Norma ABNT NBR ISO 4701, por peneiramento úmido, sendo utilizada uma amostra de zeolita com massa equivalente a 1 kg. Para este procedimento foi utilizado um peneirador vibratório e seguindo a série de peneiras Tyler mesh variando de +53 a -20 µm.

Após a separação granulométrica da massa conhecida da amostra da zeolita, as frações foram secas em estufa a 80°C por 48 horas e, em seguida, pesadas, sendo os resultados expressos em porcentagem retida nas peneiras (Tabela 2).

Tabela 2 - Análise granulométrica da amostra do argilomineral do grupo das zeolitas

Granulometria	fração retida
μm	%
+53	0,1
-53 +45	0,9
-45+38	2,9
-38+20	43,1
-20	52,7

3.2.2 Determinação da densidade da zeolita

Para a determinação da densidade do argilomineral, amostras em duplicata da fração de -38+20 μm foram pesadas em balança analítica, correspondendo a 4,8478g e 5,3337g. Em seguida, cada amostra de zeolita com massa conhecida foi colocada no compartimento do aparelho AccuPyc II 1340 Gas Pycnometer da *micromeritics*.

A densidade das duplicatas da amostra de zeolita obtida pelo equipamento foi de 2,2369 g/cm³ e 2,2439 g/cm³, respectivamente. A densidade final deste argilomineral foi representada através das médias das densidades das duplicatas equivalente a 2,24 g/cm³.

3.2.3 Determinação da área superficial, volume e diâmetro de poros

A área superficial, volume e diâmetro de poros da zeolita foram determinados por meio do aparelho da Quantachrome, *High Speed Gas Sorption Analyzer*, com o modelo matemático B.E.T. de Brunauer, Emmet e Teller (1938).

Para a determinação da área superficial específica, foi pesada uma amostra da fração de -38+20 μm , equivalente a 0,2464g e, em seguida, esta amostra foi acoplada no compartimento de pré-tratamento do equipamento da Quantachrome, onde foi previamente tratada por duas horas a 150°C, para eliminar os interferentes. Após este pré-tratamento, a amostra passou pelo processo de adsorção e dessorção de N₂ em condições de vácuo, para a construção de uma isoterma.

Esta área superficial, bem como o volume e o diâmetro de poros da amostra de zeolita foram determinados com o auxílio do programa NOVAWin, que integra o equipamento ao computador, estabelecendo parâmetros de medição e fornecendo uma plataforma para análise de dados melhorada. Desta forma, a área superficial, o volume e o diâmetro de microporos foram determinados com o modelo MP method e para a determinação destas mesmas

características em mesoporos foi utilizado o modelo BJH pore size distribution desorption (Tabela 3).

Tabela 3 - Área superficial, volume e diâmetro de poros da amostra de zeolita

Área superficial BET (m ² /g)	Volume microporo (cc/ A /g)	Diâmetro médio do microporo (Å)	Área superficial microporo (m ² /g)	Volume mesoporo (cc/ A /g)	Diâmetro médio do mesoporo (Å)	Área superficial mesoporo (m ² /g)
11,407	2,72e-06	4,8848	1,0854e01	0,048	18,871	16,017

3.2.4 Análise da capacidade de troca catiônica

A determinação da capacidade de troca catiônica (CTC) da zeolita foi realizada segundo o método proposto por Richards (1954), que consiste na saturação prévia da amostra com acetato de sódio (1 mol L⁻¹, pH 8,2) e, em seguida, com solução de acetato de amônio (1 mol L⁻¹ pH 7). Para este procedimento de análise, foram pesados 0,5g de cada amostra das frações +38 +20, -20 µm e da amostra global (contendo todas as frações da amostra) do argilomineral, todas em duplicata.

A CTC do argilomineral foi determinada em espectrofotômetro de chama no Laboratório de análise de solos do departamento de solos da ESALQ-USP, por meio da quantificação do teor de sódio em solução que representa os íons retidos na estrutura da zeolita que foram deslocados pelo amônio. Desta forma, a capacidade de troca catiônica foi determinada pela seguinte fórmula:

$$CTC(\text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}) = \frac{\text{Na (mg dm}^{-3}\text{)}}{\text{Peso da amostra (g)}}$$

Os resultados médios finais da CTC da zeolita foram: i) amostra global da zeolita: 140 cmol_c dm⁻³; ii) fração - 38 +20: 148 µm cmol_c dm⁻³ e iii) fração -20 µm: 144 cmol_c dm⁻³.

3.3 Preparo das formulações de fertilizante nitrogenado com os aditivos para o controle da liberação do N

As formulações de fertilizantes estudadas foram produzidas no Laboratório de Tecnologia de Fertilizantes da Embrapa Solos, a partir de ureia comercial micronizada. Assim, foram produzidas 10 formulações de ureia com massa total de 1 kg cada, em que os aditivos Boro (B), Cobre (Cu) e Enxofre elementar (S^o) foram adicionados na forma de ácido bórico (H₃BO₃), Sulfato de cobre (CuSO₄) e Borra de enxofre, respectivamente, e misturados em pó na massa de ureia micronizada, nas proporções já utilizadas comercialmente no

recobrimento da ureia (B:0,15%, Cu: 0,4% e S 16%). Desta forma, todos os aditivos foram adicionados na mistura com a proporção definida em relação a massa de ureia total contida na formulação. O produto comercial Agrotain[®], contendo inibidor de urease Tiofosfato de N-n-butiltriamida (NBPT) foi adicionado à ureia em pó na forma líquida utilizando um borrifador, numa proporção correspondente a 2,5 L de produto por tonelada de ureia. O argilomineral do grupo das zeolitas foi utilizado na proporção de 20% da mistura na massa de ureia em pó.

As formulações produzidas com as porcentagens teóricas de cada aditivo estão descritas a seguir: 1) Ureia e Zeolita (20%); 2) Ureia e Agrotain[®] (0,25%); 3) Ureia e Enxofre elementar (16%); 4) Ureia, Boro (0,4%) e Cobre (0,15%); 5) Ureia, Agrotain[®] (0,2%) e Cu (0,14%); 6) Ureia e Cobre (0,15%); 7) Ureia, Boro (0,3%), Cobre (0,11%) e zeolita (20%); 8); Ureia, Agrotain[®] (0,2%) e zeolita (20%); 9) Ureia, Enxofre elementar (11,2%) e Zeolita (17,5%); 10) Ureia, Agrotain[®] (0,19%), Cobre (0,11%) e Zeolita (19,9%).

A ureia com os aditivos incorporados em sua massa foram misturados em um misturador tipo V e em seguida granulados.

3.3.1 Procedimento de granulação

O equipamento utilizado para granulação foi um pelletizador de porte pequeno com prato de 400 mm de diâmetro, conforme ilustrado na Figura 1, que é similar aos equipamentos industriais de produção em grande escala de fertilizantes.

Figura 1 - Pelotizador de porte pequeno utilizado para granulação de fertilizantes

Inicialmente foi realizada a regulagem do equipamento onde se ajustou o ângulo de inclinação do prato (60°) e a velocidade de rotação do mesmo (30 rpm). Esta regulagem foi definida através de testes de granulação com ureia no equipamento. A granulação destas formulações foi realizada em um processo contínuo de adição de água intercalado com adição do material em pó no prato de granulação. O produto granulado, quando retirado do prato de granulação, era passado imediatamente por um conjunto de peneiras de malhas 3,35 e 2 mm. Os grânulos que permaneciam entre estas malhas apresentavam-se relativamente uniformes e prontos para a secagem.

3.3.2 Análise química dos fertilizantes

As análises químicas dos teores totais de N, S, B e Cu nas misturas de ureia com os aditivos, bem como nos demais produtos comerciais a serem utilizados nos experimentos, foram realizadas de acordo com os métodos oficiais de análises de fertilizantes do Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento (BRASIL, 2007). Desta forma foi utilizado o micrométodo da Liga de Raney para determinação do teor de N total, método gravimétrico do peróxido de hidrogênio para determinação do S^0 , método espectrofotométrico da azomethina-H para a determinação do teor de B e o método espectrométrico por absorção atômica para a determinação do teor de Cu (Tabela 4).

Tabela 4 - Valores analíticos de N, Cu, B e S dos fertilizantes nitrogenados produzidos em laboratório e fertilizantes comerciais

Tratamento	Composição	N	Cu	B	S
-----%-----					
U_Z-i*	Ureia+Zeolita	35,2	-	-	-
U_NBPT-i*	Ureia+NBPT	43,3	-	-	-
U_S ⁰ -i*	Ureia+Enxofre elementar	35,5	-	-	14,6
U_BCu-i*	Ureia+Boro+Cobre	41,9	0,13	0,38	-
U_NBPTCu-i*	Ureia+NBPT+Cu	42,7	0,13	-	-
U_Cu-i*	Ureia+Cobre	44,3	0,14	-	-
U_BCuZ-i*	Ureia+Boro+Cobre+zeolita	37,2	0,10	0,27	-
U_NBPTZ-i*	Ureia+ NBPT +zeolita	35,1	-	-	-
U_S ⁰ Z-i*	Ureia+Enxofre elementar+Zeolita	30,7	-	-	10,2
U_NBPTCuZ-i*	Ureia+ NBPT+Cobre+Zeolita	34,5	0,11	-	-
U	Ureia perolada comercial	43,9	-	-	-
Super N [®]	Ureia+NBPT	42,4	-	-	-
FH Nitro Mais [®]	Ureia+B+Cu	43,1	0,14	0,39	-
FH Nitro Gold [®]	Ureia+ S ⁰	37,5	-	-	15,1
SA	Sulfato de Amônio	19,3	-	-	-

i*Formulações produzidas no laboratório de tecnologia de fertilizantes da Embrapa Solos, com tecnologia de incorporação dos aditivos no interior dos grânulos.

3.4 Avaliação das perdas de N por volatilização

As unidades experimentais foram constituídas de colunas de PVC mantidas sobre bancadas em casa de vegetação, com controle de temperatura. As colunas de PVC apresentavam 50 cm de altura/profundidade e 15 cm de diâmetro. A extremidade inferior de cada coluna foi fechada com um “cap” perfurado no centro, onde foi fixada com cola de silicone uma mangueira com 0,5 cm de diâmetro e 10 cm de comprimento para a saída da solução lixiviada.

Na parte inferior internada da coluna foi acomodada uma manta acrílica com o mesmo diâmetro da coluna, com a finalidade de evitar perda de solo, assim, filtrando a solução de percolação (Figura 2). Todos esses materiais utilizados foram previamente lavados com água corrente e detergente, água destilada e, em seguida, secos em estufa a 60°C.

Figura 2 - Constituição das colunas de PVC a serem preenchidas com solo

Posteriormente, as colunas de PVC foram preenchidas com solo, submetido a uma leve compactação dentro de cada coluna para evitar diferenças na acomodação entre as unidades. Desta forma, foram acondicionados 8,2 kg de solo em cada coluna até os 45 cm de altura, para possibilitar a adição de água com a finalidade de manter a umidade no solo e posterior adição de água para percolação.

Após o preenchimento das colunas de PVC, a umidade do solo foi elevada a 100% da capacidade de campo com adição de água deionizada, e durante um período de 10 dias foi mantido ao mínimo de 70% da capacidade de campo. Este valor de umidade foi assegurado através do método de pesagem das unidades. Este período foi definido para aclimação da biota no solo e ativação de urease.

O experimento foi instalado em janeiro de 2013, com delineamento inteiramente casualizado e com quatro repetições. O mesmo foi conduzido em casa de vegetação com ambiente controlado durante 29 dias, sendo realizadas 13 coletas de material volatilizado. O total de tratamentos aplicados foram 16 (15 fertilizantes descritos na Tabela 4 mais um controle, sem aplicação de fertilizante) totalizando 64 unidades experimentais.

Os fertilizantes foram homogeneamente aplicados na superfície do solo das colunas, em uma dose equivalente a $120 \text{ kg de N ha}^{-1}$, de acordo com o Boletim 100 (RAIJ et al., 1997), para recomendação de adubação para a cultura do milho com base na análise de solo para uma produtividade de grãos esperada de $9,0 \text{ t ha}^{-1}$.

Para quantificar o N volatilizado dos fertilizantes aplicados, foi instalada na parte superior de cada coluna de solo, imediatamente após a aplicação dos fertilizantes, uma câmara coletora de amônia em sistema semi-aberto desenvolvido por Nönmik (1973) adaptado por Lara Cabezas et al. (1999). Os coletores semi-abertos apresentavam no seu interior um suporte para sustentar duas espumas com 15 cm de diâmetro e 2 cm de espessura (Figura 3). As espumas antes de serem utilizadas no experimento foram lavadas com água corrente, detergente, passadas três vezes em água destilada e secas em estufa a 60°C durante três dias.

Figura 3 - Câmaras coletoras de N-NH_3 instaladas na parte superior das colunas de PVC com solo

Antes da acomodação das câmaras nas colunas de PVC, as espumas foram saturadas com 50 mL de solução de ácido fosfórico ($0,2 \text{ mol L}^{-1}$) e glicerina (3% v/v), para a captação da amônia. A espuma superior foi posicionada a aproximadamente 30 cm do solo, com a finalidade de captar a amônia da atmosfera, deixando isolada a espuma inferior, posicionada a aproximadamente 15 cm do solo, sendo esta a responsável pela captação de N-NH_3 volatilizado da superfície do solo (LARA CABEZAS; TRIVELIN, 1990).

A cada período de coleta foram utilizadas novas espumas embebidas em ácido fosfórico em que as espumas superiores eram descartadas e as inferiores armazenadas em sacos plásticos e, assim, mantidas em freezer (-7°C) até o momento da extração da solução para análise.

Durante o período de execução do experimento, a umidade das unidades experimentais foi mantida entre 70 e 90% da capacidade de campo do solo, através do método de pesagem dos vasos e adição de água destilada em intervalos de três dias. Quando a umidade do solo atingia 70% da capacidade de campo era adicionada água para elevar a umidade a 90%.

A coleta das espumas das câmaras de captação de N-NH_3 foi realizada inicialmente em intervalos de 24 horas por um período de cinco dias, seguindo por dez dias com as coletas em intervalo de 48 horas, totalizando 10 coletas em um período de 15 dias após a aplicação dos fertilizantes. A partir do décimo quinto dia foi realizada uma coleta com intervalo de 72 horas, uma coleta com intervalo de 96 horas e a última coleta foi realizada uma semana após a anterior (168 horas).

Para a análise de N-NH_3 as espumas provenientes dos coletores foram lavadas utilizando cerca de 400 mL de água deionizada em funil de Büchner com placa porosa, kitassato com capacidade de 500 mL e bomba a vácuo. Em seguida, o volume final da solução de cada espuma era aferido com uma proveta, sendo retirada uma alíquota de 50 mL armazenada em tubos falcon para a determinação do N-NH_3 (Figura 4).

Figura 4 - Procedimento de extração da solução das espumas e armazenamento das alíquotas

Nessas amostras (alíquotas) foram adicionadas três gotas de HCl 1%, com a finalidade de manter o meio acidificado para evitar possíveis transformações em outras formas de N e, desta forma, foram armazenadas em freezer -7°C até o momento da análise. Um dia antes da determinação do N volatilizado, as amostras eram retiradas do freezer para descongelar. O

volume total de solução usada para lavagem das espumas foi utilizado para cálculo da quantidade de N volatilizado retido na espuma. A concentração de NH_3 foi analisada por meio de aparelho de análise de injeção em fluxo com um autoamostrador segundo Kamogawa e Texeira (2009).

3.5 Avaliação da lixiviação de amônio e nitrato dos fertilizantes

Com o término da condução do experimento de volatilização de N-NH_3 , por meio das colunas de PVC, foi iniciada a avaliação da lixiviação dos íons de amônio e nitrato dos fertilizantes testados. Para este procedimento, a umidade foi elevada para a saturação do solo nas colunas, através do método de pesagem dos vasos e adição de água destilada. Este procedimento teve a finalidade de uniformizar a umidade do solo entre as unidades e posteriormente a adição de água para lixiviação ser a mesma em todas as unidades experimentais e promover a lixiviação.

Desta forma, após a saturação foi adicionada água deionizada, como chuva simulada de 15 mm dia^{-1} , equivalente a 0,264 L, durante quatro dias consecutivos. A solução lixiviada foi recebida nos coletores com capacidade de 300 mL contendo aproximadamente 3 mL de HCl 1% posicionados em baixo das colunas. A acidificação do meio teve como objetivo impedir as transformações do N que porventura pudessem ocorrer em pH mais elevado.

A solução lixiviada coletada inicialmente teve seu volume aferido através da utilização de proveta graduada e, em seguida foi filtrada a vácuo usando filtro de filtração lenta. Após, foi retirada uma alíquota de 50mL que foi armazenada em tubos falcon e colocados em freezer com temperatura de -7°C . Um dia antes do procedimento das análises, as amostras foram retiradas do freezer para descongelar.

A concentração de amônio na solução lixiviada foi analisada por meio de aparelho de análise de injeção em fluxo com um autoamostrador segundo Kamogawa e Teixeira (2009). A determinação de nitrato na solução lixiviada foi realizada através de método espectrofotométrico segundo Olsen (2008).

3.6 Avaliação do acúmulo de amônio e nitrato no solo

Ao final do experimento nas colunas de PVC, logo após o término do ensaio de lixiviação, foram coletadas amostras de solo com auxílio de um trado tipo sonda, nas profundidades de 0-10, 10-20 e 20-45 cm. Em cada unidade experimental foram retiradas três subamostras de cada profundidade. As amostras foram homogeneizadas e armazenadas em freezer (-7°C), até o momento da extração das espécies (NH_4^+ e NO_3^-), para a análise.

A extração de amônio e nitrato das amostras de solo coletadas nas colunas de PVC foi realizada segundo procedimento descrito pela EMBRAPA (1997). A concentração de NH_4^+ no solo foi analisada por meio de aparelho de análise de injeção em fluxo com um autoamostrador segundo Kamogawa e Teixeira (2009). A determinação de Nitrato no solo foi realizada através de um método espectrofotométrico segundo Olsen (2008).

3.7 Avaliação da eficiência de utilização do N dos fertilizantes pelo milho

A avaliação da eficiência agrônômica dos fertilizantes foi realizada somente com os tratamentos que apresentaram as menores perdas de N por volatilização de amônia. Desta forma, foi conduzido um experimento em vasos com milho do cultivar DKB 175 VTpro hiperprecoce, em casa de vegetação, durante 40 dias entre os meses de abril e maio de 2013.

O experimento foi instalado com nove tratamentos (Tabela 5) e quatro repetições, totalizando 36 unidades experimentais, no delineamento experimental em blocos casualizados.

Tabela 5 - Descrição dos tratamentos utilizados na avaliação da eficiência agrônômica

Tratamento	Composição
U_NBPT-i*	Ureia+NBPT
U_BCu-i*	Ureia+Boro+Cobre
U_BCuZ-i*	Ureia+Boro+Cobre+zeolita
U_NBPTZ-i*	Ureia+ NBPT +zeolita
U	Ureia perolada
Super N [®]	Ureia + NBPT
FH Nitro Mais [®]	Ureia+BCu
SA	Sulfato de Amonio
C	Controle

i*Fertilizantes produzidos no Laboratório de Tecnologia de Fertilizantes da Embrapa Solos com tecnologia de incorporação de aditivos.

As unidades experimentais foram constituídas de vasos plásticos com diâmetro superior de 21,5 cm e altura de 18 cm, mantidas sobre bancadas em casa de vegetação com controle de temperatura. Os vasos foram preenchidos com o solo descrito anteriormente, proveniente da mesma coleta realizada para as avaliações de volatilização e lixiviação de N. Desta forma, foram acondicionados 6 kg de solo em cada vaso, submetido a uma leve compactação a fim de evitar diferenças na acomodação entre as unidades.

A umidade do solo nos vasos foi elevada a 100% da capacidade de campo com adição de água destilada, e durante 10 dias foi mantida ao mínimo de 70% da capacidade de campo.

Esta umidade foi assegurada através do método de pesagem diária dos vasos. Este período foi o mesmo definido no ensaio de avaliação da volatilização e lixiviação N, para aclimação da biota no solo e ativação da enzima urease pelos micro-organismos.

A adubação de base foi realizada segundo a recomendação do Boletim 100 (RAIJ et al., 1997) para uma produção de grãos de milho esperada de $9,0 \text{ t ha}^{-1}$, sendo esta dose correspondente a 120 kg ha^{-1} de N, 50 kg ha^{-1} de P_2O_5 e 50 kg ha^{-1} de K_2O . As fontes utilizadas para fornecer esses nutrientes foram os tratamentos, o superfosfato simples e o cloreto de potássio, respectivamente, aplicados no momento da semeadura. Os fertilizantes fontes de fósforo e potássio foram aplicados no momento da semeadura do milho. Os fertilizantes nitrogenados foram aplicados na superfície do solo dos vasos, 12 dias após a semeadura, para garantir que todas as unidades experimentais estavam com plantas estabelecidas.

No período de execução do experimento a umidade do solo nos vasos foi mantida entre 70 e 90% da capacidade de campo, através do método de pesagem dos vasos diária. Quando a umidade do solo atingia 70% da capacidade de campo era adicionada água para elevar a umidade a 90% desta.

Após 28 dias da aplicação dos fertilizantes nitrogenados, 40 dias após a semeadura, foi realizado o corte das plantas, separando-se a parte aérea da raiz.

Ao final do experimento foram coletadas a parte aérea e o sistema radicular das plantas. As raízes foram lavadas com auxílio de peneiras com malha de 4mm, 2mm, 1mm e 0,5mm em água corrente. Desta forma, as partes das plantas foram secas em estufa com ventilação forçada de ar a 60°C até peso constante, para posterior avaliação da massa seca (raiz e parte aérea) e análise de N total (raiz e parte aérea), segundo método de digestão sulfúrica (TEDESCO et al., 1995) e a determinação do teor total de N por meio de análise de injeção em fluxo com um autoamostrador segundo Kamogawa e Teixeira (2009).

Durante a execução de ambos os experimentos de avaliação da volatilização e lixiviação de N, bem como de eficiência de uso do N pelas plantas de milho, a temperatura média mínima do interior da casa de vegetação permaneceu em 22°C e a média máxima em 37°C .

3.8 Análise estatística

Os dados foram testados quanto à normalidade e homogeneidade da variância utilizando Barlett. O efeito dos tratamentos avaliados no experimento de avaliação da

volatilização de amônia, lixiviação e acúmulo de amônio e nitrato no solo foram testados através da comparação de médias pelo teste Scott-Knott 5% de probabilidade. O experimento da avaliação da eficiência de utilização do N pelas plantas de milho foi testado através da comparação de médias pelo teste t (LSD) 5% de probabilidade. Em todas as análises foi utilizado o sistema estatístico SAS 9.1-Statistical Analysis System (SAS INSTITUTE, 2001).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Avaliação das perdas de N por volatilização

A volatilização de amônia durante os 29 dias de avaliação dos fertilizantes testados apresentaram comportamentos distintos, porém o período de maior taxa de volatilização de todos os produtos testados foi entre o segundo e quarto dia após a aplicação dos fertilizantes (Figura 5). Segundo Cantarella et al. (2001), solos com umidade adequada e em condições de elevada temperatura, favorecem a hidrólise da ureia, sendo que o pico de volatilização ocorre no intervalo de 1 a 3 dias após a aplicação do fertilizante. Outros autores também citam que a relação do aumento da taxa da hidrólise da ureia com o aumento da umidade do solo é diretamente proporcional, sendo possível encontrar essa relação até que o solo atinja 20% de umidade, acima deste valor a hidrólise da ureia é pouco afetada pelo aumento da umidade (BREMNER; MULVANEY, 1978).

Desta forma, analisando o período de maior taxa de volatilização de amônia no presente trabalho, 2 a 4 dias após a aplicação dos fertilizantes, pode-se afirmar que a hidrólise da ureia das formulações estudadas foi facilitada pela alta umidade (70 - 90% da capacidade de campo) nas unidades experimentais. Outros pesquisadores também encontraram picos de volatilização semelhantes, entre 1 e 3 dias após a aplicação do fertilizante (ROS; AITA; GIACOMINI, 2005; DUARTE, 2006; WERNECK et al., 2012). Os fertilizantes que apresentaram os maiores picos de perda neste período inicial, na ordem de maior perda, foram a ureia com zeolita incorporada (U_Z-i*), a ureia comercial perolada (U), a ureia com enxofre elementar incorporado (U_S⁰-i*) e o fertilizante comercial FH Nitro Gold[®] (revestido com S elementar) (Figura 5).

Figura 5 - Volatilização diária da amônia proveniente dos fertilizantes nitrogenados: U_Z-i*: ureia+zeólita incorporada; U_NBPT-i*: ureia+NBPT incorporado; U_S-i*: ureia+enxofre elementar incorporado; U_BCu-i*: ureia+boro+cobre incorporados; U_NBPTCu-i*: ureia+NBPT+Cu incorporados; U_Cu-i*: ureia+Cu incorporado; U_BCuZ-i*: ureia+B+Cu+zeólita incorporados; U_NBPTZ-i*: ureia+NBPT+zeólita incorporados; U_SZ-i*: ureia+enxofre elementar+zeólita incorporados; U_NBPTCuZ-i*: ureia+NBPT+Cu+zeólita incorporados; U: ureia; Super N®: ureia revestida com NBPT (produto comercial); FH Nitro Mais®: ureia revestida com B e Cu (produto comercial); FH Nitro Gold®: ureia revestida com polímero e enxofre elementar (produto comercial); SA: sulfato de amônio (produto comercial); C: controle (sem aplicação de fertilizante)

Os fertilizantes estudados que apresentaram as maiores perdas acumuladas de N por volatilização, não diferindo estatisticamente, foram a ureia perolada comercial (U), ureia com revestimento polimérico e enxofre elementar - FH Nitro Gold® e ureia com incorporação de zeólita em sua formulação (U_Z-i*), com 27, 24 e 25% de perdas de N-NH₃ em relação ao total do N aplicado, respectivamente (Figura 6). As formulações com a incorporação dos inibidores de urease NBPT, B e Cu, (U_NBPT-i*, U_BCu-i*), foram mais eficientes no controle das perdas de N por volatilização (3,8 e 6,84% de perdas de N-NH₃) quando comparadas com os fertilizantes comerciais Super N® e Nitro Mais®, que possuem revestimento destes mesmos aditivos (10,9 e 12,6% de perdas de N-NH₃).

A adição de zeolita e combinação de inibidores (NBPT e Cu) nas formulações não apresentou maior eficiência na redução destas perdas, porém as formulações U_{BCuZ-i*}, U_{NBPTCuZ-i*} e U_{NBPTCu-i*} (9,33, 18,59, 12,94% de perdas de N-NH₃) se igualaram estatisticamente aos fertilizantes comerciais Super N e Nitro Mais, enquanto que a formulação U_{NBPTZ-i*} (4,46% de perdas de N-NH₃) foi mais eficiente que estes, não diferindo estatisticamente das formulações U_{NBPT-i*} e U_{BCu-i*}. As demais formulações U_{Cu-i*}, U_{S⁰Z-i*} e U_{S⁰-i*}, apresentaram maiores perdas que os tratamentos anteriores e não apresentaram diferenças estatísticas entre si, sendo que as mesmas foram ligeiramente mais eficientes que a ureia comercial na redução das perdas de N por volatilização (17,98, 18,67 e 21,21% de perdas de N-NH₃) (Figura 6).

Figura 6 - Total de N-NH₃ volatilizado acumulado no período avaliado. Letras iguais entre parênteses não diferem estatisticamente pelo teste Scott-Knott a 5%. U_{Z-i*}: ureia+zeolita incorporada; U_{NBPT-i*}: ureia+NBPT incorporado; U_{S-i*}: ureia+enxofre elementar incorporado; U_{BCu-i*}: ureia+boro+cobre incorporados; U_{NBPTCu-i*}: ureia+NBPT+Cu incorporados; U_{Cu-i*}: ureia+Cu incorporado; U_{BCuZ-i*}: ureia+B+Cu+zeolita incorporados; U_{NBPTZ-i*}: ureia+NBPT+zeolita incorporados; U_{SZ-i*}: ureia+enxofre elementar+zeolita incorporados; U_{NBPTCuZ-i*}: ureia+NBPT+Cu+zeolita incorporados; U: ureia; Super N[®]: ureia revestida com NBPT (produto comercial); FH Nitro Mais[®]: ureia revestida com B e Cu (produto comercial); FH Nitro Gold[®]: ureia revestida com polímero e enxofre elementar (produto comercial); SA: sulfato de amônio (produto comercial); C: controle (sem aplicação de fertilizante)

As perdas de N-NH_3 do sulfato de amônio foram estatisticamente semelhantes ao tratamento controle sem aplicação de fertilizante (1,71%, de perdas de N-NH_3) sendo essa perda bem inferior às formulações U_NBPT-i^* , U_BCu-i^* , U_NBPTZ-i^* (13,88, 6,84 e 4,46% de perdas de N-NH_3), embora sejam estatisticamente semelhantes (Figura 6). A formação de amônia proveniente da aplicação do sulfato de amônio no solo é insignificante, o que desfavorece sua perda (VITTI et al., 2005) uma vez que quando aplicado sobre o solo arejado o amônio é convertido rapidamente a nitrato, sendo assim absorvido pelas plantas ou imobilizado pela biomassa microbiana (LARA CABEZAS, 1997; CANTARELA, 2007). Comprovando isso, Anjos e Tedesco (1976) relataram perdas por volatilização de N de 30 e 1% quando foram usadas a ureia e sulfato de amônio, respectivamente.

É conhecido através de diversos estudos de pesquisa que a ureia aplicada em superfície no solo, pode apresentar elevado potencial de perdas de N por volatilização. Em um estudo realizado por Lara Cabezas, Korndorfer e Motta (1997), com a aplicação de ureia em cobertura na cultura do milho em sistema plantio direto e convencional, em uma dose equivalente a 100 kg ha^{-1} de N, mostrou que as perdas por volatilização podem chegar a valores de 78 a 30,7%, respectivamente para cada sistema. Isso mostra que o residual de culturas anteriores, como no caso do plantio direto, pode favorecer as perdas por volatilização, especialmente quando o fertilizante nitrogenado é aplicado à lanço sobre a palha. Em estudo mais específico para cana-de-açúcar, objetivando a quantificação das perdas de N da ureia marcada com o isótopo do N (N^{15}) aplicada superficialmente no solo, em cana-soca, Trivelin et al. (2002) observaram que as perdas de N podem chegar a valores de 50%, devido principalmente a volatilização de NH_3 .

O estudo de argilominerais misturados à fertilizantes tem se propagado nos últimos tempos no Brasil, buscando a interação destes produtos com os nutrientes presentes no fertilizante e atuando no sentido de retardar a liberação destes nutrientes no solo. No entanto, neste estudo não foi observado resultados satisfatórios no controle das perdas de N por volatilização com a mistura de ureia e zeolita (U_Z-i). Por outro lado, Werneck et al. (2012) observaram, com a adição de zeolitas naturais do tipo clinoptilolita na ureia, seja pela técnica de recobrimento ou incorporada no grânulo, redução de 69% nas perdas de N por volatilização em relação a ureia perolada comercial.

Também em estudo com adição de zeolita para redução da volatilização de N via ureia, Alves et al. (2007), observaram resultados mais tímidos com este argilomineral, pois com a adição de 25% e de 100% do volume de zeolita à ureia, houve perdas de 20,1 e 16,2% de N-NH_3 em relação ao total aplicado, respectivamente. Estes autores também observaram

que sem a adição de zeolita à ureia as perdas de N-NH₃ foram de 25,4% do N aplicado. Com esses resultados é possível afirmar que a zeolita tem pequena influência na redução das perdas de N por volatilização. Essas reduções seriam causadas pela capacidade da zeolita em diminuir a concentração do íon NH₄⁺ na solução do solo por meio da troca catiônica, desta forma mediando o controle de retenção e de liberação de NH₄⁺ proveniente da aplicação da ureia no solo (FERGUSON; PEPPER, 1987).

Analizando estequiometricamente, pode-se afirmar que a contribuição na retenção do íon amônio pelas cargas negativas da zeolita utilizada no presente estudo é relativamente pequena, uma vez que a CTC encontrada deste argilomineral é em média de 140 cmol_c dm⁻³. Esta CTC representa a capacidade deste mineral reter apenas em torno de 25 g de NH₄⁺ dm⁻³. Considerando que nas formulações foi utilizado no máximo 20% de zeolita, a quantidade de NH₄⁺ que pode ser retida pela zeolita é muito baixa, cerca de apenas 5g, sendo incapaz de promover alguma diferença significativa na redução de perdas de N da ureia através da retenção do íon amônio.

Outros resultados de controle de perdas de N com o uso da mistura de ureia com zeolita foram obtidos por Bernardi et al. (2010), em que a adição de 20% de zeolita à ureia proporcionou redução de 36,2 para 33,4 mg de N-NH₃ acumulado por vaso, com adubação desta formulação na cultura da aveia, em que utilizaram zeolita estilbita concentrada recobrando a ureia. Em estudo realizado para determinar a influência da adição de zeolita clinoptilolita na quantidade de N inorgânico e orgânico em esterco, os autores concluíram que a zeolita não influenciou na retenção do íon amônio, relatando que este fato provavelmente foi decorrente da competição de adsorção por outros cátions (TARKALSON; IPPOLITO, 2011).

Os diferentes resultados de eficiência de adsorção de amônio das zeolitas relacionam-se em parte com a diferença da superfície interna encontrada em alguns tipos de zeolitas e pela sua estrutura cristalina ser formada por cavidades espaçosas (LUZ, 1995). No entanto a zeolita clinoptilolita utilizada neste experimento possui área superficial de apenas 11,4 m² g⁻¹, o que pode justificar a não eficiência no controle das perdas de N por volatilização, além da baixa quantidade de zeolita utilizada na mistura.

O fertilizante comercial Nitro Gold[®] apresentou também alta perda por volatilização nos primeiros dias após a aplicação, isso pode ter ocorrido devido à prováveis fissuras na membrana de revestimento e às condições do meio, sendo propício para a rápida hidrólise da ureia, desta forma não houve tempo para a reação de oxidação do enxofre elementar presente no produto, que pudesse promover a acidificação do meio e inibir a volatilização. Segundo Oertli (1975), a liberação de N da ureia revestida com enxofre depende da qualidade do

revestimento. Grânulos com revestimentos danificados liberam a ureia imediatamente não ocorrendo redução nas perdas de N por volatilização.

Por outro lado, Nascimento et al. (2013) observaram que a ureia revestida com enxofre proporcionou uma redução de 50% nas perdas de N comparado a ureia sem revestimento. Porém, nesse estudo os autores relatam que houve ausência de chuvas durante aproximadamente 15 dias após a aplicação dos fertilizantes, o que deve ter favorecido a reação microbiana na oxidação do enxofre e ação desta na acidificação do meio, reduzindo assim as perdas de N-NH_3 .

As formulações com incorporação de enxofre elementar e a mistura deste com zeolita nos grânulos da ureia ($\text{U_S}^0\text{-i}^*$ e $\text{U_S}^0\text{ Z-i}^*$) foram estatisticamente semelhantes nas perdas por volatilização, mas apresentaram redução de 12 e 22% das perdas de N, respectivamente, quando comparado ao fertilizante com revestimento (Nitro Gold[®]) e redução de 21 e 30% respectivamente em relação as perdas de N da ureia comercial (Figura 6). Estas fontes podem ter sido mais eficientes devido a redução da solubilidade dos grânulos, pelo contato direto do enxofre elementar com a ureia, que é insolúvel em água, conseqüentemente ocorrendo maior tempo de ação dos micro-organismos para a oxidação do enxofre e acidificação do meio que, segundo Cantarella (2007), em condições de pH ácido a espécie química predominante na solução do solo é o íon NH_4^+ .

Os fertilizantes, U_NBPT-i^* e U_BCu-i^* , produzidos com tecnologia de incorporação de aditivos (NBPT, B e Cu) apresentaram 64 e 46% de redução nas perdas de N por volatilização respectivamente quando comparados aos fertilizantes comerciais com revestimento destes mesmos aditivos (Super N[®] e FH Nitro Mais[®]). Em relação à ureia perolada comercial estas formulações reduziram em 85 e 74% as perdas de N por volatilização, enquanto que os fertilizantes comerciais, Super N e FH Nitro Mais, apresentaram uma redução de 59 e 53%, respectivamente (Figura 6).

Na literatura também são encontrados resultados de redução em média de 50% na volatilização do N da ureia revestida com NBPT em relação à convencional sem revestimento (PEREIRA et al., 2009; SCIVITTARO et al., 2010). De acordo com Soares, Cantarella e Menegale (2012) o revestimento de ureia com NBPT pode proporcionar uma redução das perdas de N por volatilização de até 78%. Cantarella et al. (2008) verificaram uma volatilização de 25% com o uso de ureia e de 15% com o inibidor em relação ao total de N aplicado. Esses resultados indicam que a adição de NBPT é capaz de reduzir as perdas, possivelmente proporcionando incrementos no aproveitamento pelas culturas.

Segundo Nascimento (2013), a adubação logo após a brotação de soqueira de cana, na forma localizada, com ureia revestida com ácido bórico e sulfato de cobre (FH Nitro Mais[®]) reduziu as perdas de N por volatilização em 75% em relação à ureia perolada comercial. Outro trabalho conduzido para quantificar as perdas de N por volatilização de ureia na forma de pastilhas e incorporação de Cu: 0,5% e B: 2% demonstrou que estes inibidores foram eficientes contra as perdas de N-NH₃ por volatilização, reduzindo em até 54% a volatilização, quando comparado com ureia perolada comercial (STAFANATO et al., 2013).

A incorporação destes aditivos nos grânulos da ureia na mesma proporção que do revestimento, realizada no presente estudo, pode ter apresentado resultados mais eficientes no controle das perdas de N por um fator físico de contato homogêneo entre inibidor e as moléculas de ureia nos grânulos, enquanto que na tecnologia comercial de revestimento da ureia com inibidores de urease, apenas a superfície externa dos grânulos fica em contato com o inibidor. Assim, em condições de umidade do meio em que os grânulos se encontram, o revestimento da superfície se desintegra e desta forma os grânulos ficam desprotegidos, podendo, desta forma, as moléculas de ureia sofrerem a ação da enzima uréase mais rapidamente.

A adição de zeolita na formulação da ureia com B e Cu (U_BCuZ-i*) apresentou aumento de 26% nas perdas N por volatilização quando comparada à formulação sem este argilomineral (U_BCu-i*), porém se igualou estatisticamente ao fertilizante comercial com recobrimento de B e Cu (FH Nitro Mais[®]). Já em relação à ureia comercial houve redução de 65% nas perdas de N por volatilização (Figura 6).

A menor eficiência no controle da perda de N por volatilização da formulação U_BCuZ-i* em relação a formulação U_BCu-i* pode ser explicada pela presença de cobre na formulação e pela capacidade de adsorção de cátions da zeolita. Como apresentado por alguns autores, o íon Cu⁺² possui certa afinidade pelas cargas negativas da zeolita; Ag⁺ > Pb⁺² > Cd⁺² > Zn⁺² = Cu⁺² >> Ni⁺² > Hg⁺² (MONDALE et al., 1995); NH⁴⁺ > Pb⁺² > Na⁺ > Cd⁺² > Cu⁺² = Zn⁺² (LANGELLA et al., 2000). Desta forma, analisando estequiometricamente a CTC da zeolita, que é equivalente a 140 cmol_c dm⁻³, pode-se afirmar que a quantidade de zeolita nesta formulação tem capacidade de reter cerca de 4g de Cu kg⁻¹ do produto final, a formulação U_BCuZ-i* apresenta 1,17g de Cu kg⁻¹, então parte do cobre (Cu⁺²) pode ter ficado retido nas cargas negativas da zeolita, e assim, não atuando na inibição da enzima urease.

A formulação U_NBPTZ-i* foi estatisticamente semelhante à formulação com incorporação apenas deste inibidor (U_NBPT-i*), apresentando redução de 59 e 83% das perdas de N por volatilização em comparação ao fertilizante comercial com revestimento de

NBPT (Super N[®]) e uréia comercial, respectivamente. Desta forma, pode-se afirmar que a zeolita não interfere na atividade de inibição da urease deste composto na mistura com ureia (Figura 6).

A combinação de NBPT e Cu, inibidores com mecanismos distintos de inibição da enzima urease nas formulações (U_NBPTCu-i*), mais adição de zeolita (U_NBPTCuZ-i*), não apresentaram diferença significativa entre si e entre as formulações comerciais Super N e Nitro Mais. Estas formulações (U_NBPTCu-i* e U_NBPTCuZ-i*) proporcionaram redução das perdas por volatilização de 42 e 52% respectivamente, em relação a ureia comercial, porém apresentaram resultados inferiores no controle das perdas de N por volatilização quando comparado com as formulações U_NBPT-i*, U_BCu-i* e U_NBPTZ-i*. Desta forma pode-se dizer que o Cu tem ação negativa sobre o NBPT na inibição da enzima urease (Figura 6).

Analisando o resultado da formulação U_Cu-i*, nota-se que esta apresenta eficiência inferior na redução das perdas de N por volatilização em relação a outras formulações que contem Cu como inibidor. Isso mostra que o Cu possui uma pequena participação na inibição da enzima urease, enquanto que os outros aditivos presentes nas formulações são mais eficientes na ação da inibição da enzima urease. Em comparação com a ureia comercial a formulação U_Cu-i* reduziu a volatilização em 33% (Figura 6). Alguns estudos revelam que concentrações baixas, 0,4% de Cu (sulfato de cobre) na ureia, reduziram um pouco a volatilização de NH₃, entretanto, em outros casos a redução só foi significativa acima de 10% do volume como inibidor, na qual proporcionou redução de 27% na perda (KISS; SIMIHĂIAN, 2002).

O efeito do ácido bórico tem sido relatado em concentrações de 0,45% de B na ureia, com 17% na redução de volatilização de NH₃ (KISS; SIMIHĂIAN, 2002) e de 0,9% reduzindo em 50% as perdas (NÖMMIK, 1973). No entanto, resultados de pesquisa mostram que a combinação de 0,15% de Cu com 0,4% de B tem sido mais eficiente do que a utilização de cada um individualmente.

4.2 Lixiviação de amônio e nitrato no solo

Os resultados de lixiviação de amônio na água percolada no perfil das colunas preenchidas com solo, indicam que alguns dos fertilizantes produzidos no laboratório de tecnologia de fertilizantes da Embrapa Solos apresentaram maior eficiência de inibir a perda deste íon por lixiviação, não se diferenciando do tratamento controle sem fertilização (Tabela

6). Mas de modo geral, foram encontrados baixos teores de N na solução lixiviada em todos os tratamentos.

Tabela 6 - Lixiviação de amônio e nitrato no perfil das colunas de solo com a aplicação dos fertilizantes comerciais e elaborados em laboratório

Tratamentos	N-NH ₄ ⁺ e N-NO ₃ ⁻ Lixiviado (kg ha ⁻¹)		
	N-NH ₄ ⁺	N-NO ₃ ⁻	Soma
U_Z- i*	1,59 a	1,96 ^{ns}	3,55 a
U_NBPT- i*	1,23 a	1,40	2,63 a
U_S ⁰ - i*	1,75 a	1,49	3,24 a
U_BCu – i*	4,03 c	1,24	5,27 b
U_NBPTCu- i*	1,17 a	1,46	2,63 a
U_Cu- i*	2,32 b	1,55	3,87 a
U_BCuZ- i*	1,21 a	1,83	3,04 a
U_NBPTZ-i*	1,17 a	2,00	3,17 a
U_S ⁰ Z- i*	1,93 a	1,55	3,48 a
U_NBPTCZ- i*	2,27 b	1,45	3,72 a
U	2,70 b	2,26	4,96 b
Super N	1,59 a	2,08	3,67 a
FH Nitro Mais	1,64 a	1,48	3,12 a
FH Nitro Gold	2,11 b	1,76	3,87 a
AS	0,83 a	2,29	3,12 a
C	1,42 a	1,68	3,10 a
Média	1,81	1,70	3,52
CV	42,47	29,4	26,28

Tratamentos com letras iguais não diferem estatisticamente pelo teste Scott- knott a 5%. U_Z-i*: ureia+zeolita incorporada; U_NBPT-i*: ureia+NBPT incorporado; U_S-i*: ureia+enxofre elementar incorporado; U_BCu-i*: ureia+boro+cobre incorporados; U_NBPTCu-i*: ureia+NBPT+Cu incorporados; U_Cu-i*: ureia+Cu incorporado; U_BCuZ-i*: ureia+B+Cu+zeolita incorporados; U_NBPTZ-i*: ureia+NBPT+zeolita incorporados; U_S⁰Z-i*: ureia+enxofre elementar+zeolita incorporados; U_NBPTCuZ-i*: ureia+NBPT+Cu+zeolita incorporados; U: ureia; Super N[®]: ureia revestida com NBPT (produto comercial); FH Nitro Mais[®]: ureia revestida com B e Cu (produto comercial); FH Nitro Gold[®]: ureia revestida com polímero e enxofre elementar (produto comercial); SA: sulfato de amônio (produto comercial); C: controle (sem aplicação de fertilizante).

De acordo com Urquiaga et al. (1993) as perdas de N por lixiviação em solos brasileiros, avaliada com o uso de N¹⁵, não superaram os 2 kg N ha⁻¹ na maioria dos casos. Conforme apresentado na Figura 6 é possível observar que as formulações que obtiveram as menores perdas de N por volatilização apresentaram também as menores perdas por lixiviação (Tabela 6). Porém, a formulação com a incorporação dos inibidores de urease sulfato de cobre e ácido bórico (U_BCu-i*) apresentou as maiores perdas de N-NH₄⁺. Isto pode ser explicado

pela presença do íon cobre (Cu^{+2}) que compete com mais intensidade pelas cargas negativas presentes no solo com o íon NH_4^+ , desta forma o NH_4^+ fica mais disponível na solução do solo, pois a natureza de cátions trocáveis afeta a preferência de troca no solo de acordo com a densidade de carga. Os cátions que tem maior densidade de carga, são mais retidos nas cargas negativas do solo, por isso cátions polivalentes são geralmente mais fortemente retidos no solo que os monovalentes (NOVAIS; MELLO, 2007), neste caso os íons de Cu^{+2} possuem maior preferência pelas cargas do solo que o íon NH_4^+ . Quando a zeolita está presente nesta mistura, formulação U_BCuZ_i*, a perda por lixiviação do NH_4^+ é reduzida, isto pode ser explicado pelo fato deste argilomineral contribuir com cargas negativas e desta forma auxiliar na retenção do íon amônio. O princípio da ação da zeolita na conservação do amônio é a diminuição da concentração do composto na solução pela retenção nas cargas negativas do mineral e também na interferência do processo de nitrificação (BARTZ; JONES, 1983; FERGUNSON; PEPPER, 1987).

A ureia comercial (U), o FH Nitro Gold® e as formulações elaboradas U_Cu-i*, U_NBPTCuZ-i*, também apresentaram perdas superiores por lixiviação de amônio quando comparadas as demais formulações, às quais não diferiram estatisticamente entre si (U_Z-i*, U_NBPT-i*, U_S-i*, U_NBPTCu-i*, U_BCuZ-i*, U_NBPT-i*, U_S⁰-i*, U_S⁰-i*, Super N®, Nitro mais®, SA) (Tabela 6). Edmeades (2004) avaliou a aplicação em cobertura de ureia revestida com NBPT em pastagem, e observou que o inibidor foi capaz de reduzir em 53% a lixiviação de N em relação à ureia comercial sem inibidor.

A formulação com enxofre elementar incorporado reduziu um pouco a lixiviação de amônio em relação ao fertilizante comercial com revestimento deste mesmo aditivo, provavelmente devido a maior interação com as partículas do enxofre que é insolúvel em água, assim protegendo as moléculas da ureia da hidrólise e, conseqüentemente, retardando a liberação dos íons amônio.

As perdas de nitrato por lixiviação no período avaliado apresentaram teores baixos e os tratamentos estudados não apresentaram diferenças estatísticas (Tabela 6). A menor lixiviação do N proveniente das formulações a base de ureia poderia ser explicada pelo pH do solo utilizado no experimento (5,2 em CaCl_2), pois sabe-se que em valores de pH mais elevados há maior número de cargas elétricas líquidas negativas (BIGELOW; BOWMAN; CASSEL, 2001), que ao adsorverem mais amônio, retardam a nitrificação e conseqüentemente a formação de nitrato no solo, podendo resultar em menor lixiviação deste nutriente na forma nítrica. Vitti (2003) conclui que as perdas por lixiviação são pouco relevantes nas condições brasileiras, geralmente inferior a 5% do N aplicado. A imobilização

microbiana no solo de parte do N aplicado colabora para reduzir essa lixiviação (COELHO et al., 1991).

Muitos estudos tem apresentado perdas significativas de lixiviação de nitrato em solos agrícolas. Porém, pesquisas mais específicas, realizadas com técnica de marcação isotópica, têm mostrado que a maior parte do N lixiviado vem principalmente da matéria orgânica mineralizada (OLIVEIRA et al., 2002). Entretanto, a maior lixiviação de nitrato é observada quando há aplicação de doses elevadas de N no solo. Em um estudo com o balanço de N^{15} na cultura do café foi observado perda de $6,5 \text{ kg ha}^{-1}$ a um metro de profundidade com a aplicação de 280 kg N ha^{-1} na forma de sulfato de amônio, as causas apresentadas pela baixa ocorrência de lixiviação foram os parcelamentos na aplicação do fertilizante e a característica do solo argiloso (FENILLI, 2006). Trivelin et al. (1988), trabalhando com fertilizante marcado com N^{15} , ureia e aquamônia, encontraram perdas totais de 7,0 e $35,0 \text{ kg ha}^{-1}$ de N como perdas por lixiviação, respectivamente. Mas ressalta-se aqui que as avaliações foram realizadas apenas com quatro chuvas simuladas em quatro dias consecutivos, isso não representa adequadamente as condições de lavoura, onde as chuvas podem ser muito mais intensas e em períodos distintos.

Em um contexto geral, analisando o total de N mineral lixiviado, é possível observar que as formulações produzidas, exceto a formulação U_BCu-i*, e as formulações comerciais, exceto a ureia comercial, apresentaram teores de N lixiviado na solução percolada no solo semelhantes ao controle, sem aplicação de fertilizante nitrogenado (Tabela 6).

4.3 Acúmulo de amônio e nitrato no solo

Os teores de $N-NH_4^+$ no perfil do solo apresentaram valores na faixa de 1,04 a $4,29 \text{ kg ha}^{-1}$, enquanto que os teores de nitrato foram de 1,94 a $24,58 \text{ kg ha}^{-1}$. No entanto, a quantidade de $N-NO_3^-$ encontrada no perfil do solo foi superior aos teores de $N-NH_4^+$ para todos os tratamentos aplicados nas unidades experimentais. O baixo acúmulo de amônio no perfil do solo com os tratamentos pode estar relacionado à intensa nitrificação dessa fonte amídica, sofrida pelos fertilizantes a base de ureia (SILVA; VALE, 2000), decorrente da elevação do pH nas proximidades do grânulo durante a hidrólise (SHERLOCK; BLACK; SMITH, 1987) favorecendo o processo de nitrificação (SANDANAM; KRISHNAPILLAI; SABARATNAM, 1978).

A maioria das formulações apresentaram uma distribuição uniforme de amônio ao longo do perfil, não diferindo estatisticamente (Tabela 7). As concentrações de amônio

diferiram estatisticamente apenas na camada de 10-20 cm, com as formulações U_Z-i*, U_NBPTZ - i* apresentando maior acúmulo nesta camada, porém não diferindo da ureia perolada comercial (U). Os teores de N-NH_4^+ encontrados no perfil do solo (1,04 a 4,29 kg ha^{-1}) foram similares aos observados por Primavesi et al. (2006) em camadas equivalentes em profundidade, porém com aplicação de 200 kg ha^{-1} de ureia em pastagem no período chuvoso.

O maior acúmulo de nitrato foi nas camadas superiores 0-10 e 10-20 cm, onde diferiram estatisticamente (Tabela 7). A formulação U_BCuZ-i* apresentou o maior acúmulo de nitrato na camada 0-10 e 10-20 cm, o que pode ser considerado positivo, uma vez que este nutriente está permanecendo nas camadas mais superficiais no perfil, em formas disponíveis para as plantas. Também apresentaram acúmulos mais expressivos de nitrato nas camadas superficiais os tratamentos U_NBPT-i*, U_S⁰ - i*, U_NBPTCu-i*, U_Cu-i*, U_S⁰Z-i*, U_NBPTCZ-i* e Super N[®], não diferindo entre eles, mas sendo bastante superiores aos demais tratamentos e ao controle.

Em estudo sobre teores de amônio e nitrato no solo em diferentes profundidades (0-10, 10-20, 20-40, 40-60 cm), 51 dias após a aplicação das misturas de grânulos das formulações de ureia misturada com sulfato de amônio, ureia misturada com gesso agrícola e ureia comercial e sulfato de amônio, em cobertura nitrogenada na cultura do milho, Lara Cabezas e Souza (2008) constataram que os padrões de distribuição de amônio e nitrato, foram similares para todos os tratamentos, havendo decréscimo de acordo com o aumento na profundidade, com exceção da aplicação única de sulfato de amônio, que não apresentou decréscimo em profundidade. Já Mariano (2010), em um estudo sobre a mineralização e disponibilidade de N em solos cultivados com cana-de-açúcar, com as fontes nitrogenadas Ajifer, YaraBela Nitromag e nitrato de amônio, na dose de 100 kg ha^{-1} de N, observaram aumento nos teores de N-NH_4^+ na camada de 0-20 cm, enquanto que a aplicação dos mesmos nas doses de 150 e 200 kg ha^{-1} de N incrementaram principalmente a quantidade de N-NO_3^- nas profundidades de 0-20 e 20-40 cm.

Silva et al. (2005), encontraram maiores concentrações de N-NH_4^+ e N-NO_3^- na camada superficial de 0-10 cm em um Latossolo Vermelho, com adubação via ureia em cobertura em diferentes doses na cultura do milho. Ceretta et al. (2002) também encontraram comportamento semelhante de concentração de amônio e nitrato em profundidade no perfil do solo, em que estas diminuem com o aumento da profundidade. No entanto, Basso e Ceretta (2000) observaram que em um ano chuvoso os teores de N-mineral do solo foram praticamente uniformes em quase todas as profundidades do solo analisadas até 40 cm de profundidade.

Em um estudo sobre N residual em um solo adubado com diferentes fontes e intervalos de aplicação do fertilizante, foi observado que o maior acúmulo de N mineral total, de amônio e nitrato foi decorrente da aplicação das fontes nitrogenadas monoamônio fosfato (MAP) e sulfato de amônio e tenderam a concentrar-se na camada superficial do solo (0-15 cm) (CARDOSO NETO; GUERRA; CHAVES, 2006). Em um contexto geral, analisando o acúmulo total de N mineral no solo, é possível observar que algumas formulações produzidas no laboratório de tecnologia de fertilizantes apresentaram maior acúmulo no perfil e também menores perdas por volatilização, podendo serem consideradas em estudos de campo para avaliação da eficiência dos mesmos com plantas (Tabela 7), entre elas, pode-se destacar U_NBPT-i* (ureia+NBPT incorporado); U_BCu-i* (ureia+boro+cobre incorporados); U_BCuZ-i* (ureia+B+Cu+zeolita incorporados); U_NBPTZ-i* (ureia+NBPT+zeolita incorporados); U (ureia); Super N (ureia revestida com NBPT, produto comercial); FH Nitro Mais (ureia revestida com B e Cu, produto comercial); SA (sulfato de amônio, produto comercial).

Tabela 7 - Acúmulo de amônio e nitrato nas camadas do perfil do solo com a aplicação dos fertilizantes comerciais e elaborados em laboratório

Tratamentos	N-NH ₄ ⁺ e N-NO ₃ ⁻ Acumulado no perfil do solo (kg ha ⁻¹)						Soma
	0 - 10 cm		10 - 20 cm		20 - 45 cm		
	N-NH ₄ ⁺	N-NO ₃ ⁻	N-NH ₄ ⁺	N-NO ₃ ⁻	N-NH ₄ ⁺	N-NO ₃ ⁻	
U_Z- i*	2,30 ^{ns}	8,57 a	3,48 b	7,62 a	4,29 ^{ns}	6,25 ^{ns}	32,51 a
U_NBPT- i*	1,46	17,09 b	1,69 a	20,18 b	2,78	7,23	50,44 b
U_S ⁰ - i*	2,26	18,44 b	1,28 a	10,16 a	3,91	8,90	44,96 b
U_BCu - i*	1,63	6,51 a	1,23 a	8,27 a	1,67	4,47	23,79 a
U_NBPTCu- i*	2,09	14,77 b	1,59 a	14,65 b	4,41	10,26	47,78 b
U_Cu- i*	1,42	15,23 b	1,49 a	12,51 a	4,44	6,57	41,67 b
U_BCuZ- i*	3,74	31,95 c	2,17 a	24,58 b	2,58	13,52	78,56 c
U_NBPTZ-i*	1,66	3,55 a	2,86 b	3,32 a	3,81	5,38	20,60 a
U_S ⁰ Z- i*	1,56	17,60 b	1,93 a	10,20 a	2,25	10,90	44,45 b
U_NBPTCZ- i*	1,51	14,47 b	1,50 a	7,92 a	4,22	7,86	37,49 b
U	2,66	7,76 a	2,78 b	6,37 a	3,41	5,97	28,89 a
Super N®	1,66	13,80 b	2,04 a	20,84 b	3,51	7,99	49,86 b
FH Nitro Mais	1,52	4,25 a	1,29 a	2,81 a	3,97	7,44	21,30 a
FH Nitro Gold	2,23	4,47 a	1,49 a	3,70 a	3,61	6,38	21,89 a
SA	2,21	4,91 a	1,04 a	2,51 a	3,56	8,91	21,14 a
C	1,14	1,94 a	1,10 a	2,02 a	2,97	4,59	13,78 a
Média	1,94	11,58	1,81	8,87	3,46	7,66	36,19
CV	56,01	46,98	55,64	83	63,46	57,89	40,88

Tratamentos com letras iguais não diferem estatisticamente pelo teste Scott-Knott a 5%. U_Z-i*: ureia+zeolita incorporada; U_NBPT-i*: ureia+NBPT incorporado; U_S-i*: ureia+enxofre elementar incorporado; U_BCu-i*: ureia+boro+cobre incorporados; U_NBPTCu-i*: ureia+NBPT+Cu incorporados; U_Cu-i*: ureia+Cu incorporado; U_BCuZ-i*: ureia+B+Cu+zeolita incorporados; U_NBPTZ-i*: ureia+NBPT+zeolita incorporados; U_SZ-i*: ureia+enxofre elementar+zeolita incorporados; U_NBPTCuZ_i*: ureia+NBPT+Cu+zeolita incorporados; U: ureia; Super N: ureia revestida com NBPT (produto comercial); FH Nitro Mais: ureia revestida com B e Cu (produto comercial); FH Nitro Gold: ureia revestida com polímero e enxofre elementar (produto comercial); SA: sulfato de amônio (produto comercial); C: controle (sem aplicação de fertilizante).

4.4 Eficiência de uso do N pelo milho

Os resultados da eficiência de uso do N pelas plantas das combinações de ureia com inibidor e zeolita incorporados foram coerentes com o estudo das perdas de N por volatilização, pois estas formulações foram mais eficientes no controle destas perdas, o que possibilitou maior disponibilidade deste nutriente para as plantas. A ureia misturada com o inibidor de urease NBPT e zeolita (U_NBPTZ-i*) apresentou o maior acúmulo de N e eficiência de uso de N pelas plantas de milho, por outro lado a formulação de ureia com os inibidores boro e cobre combinados com zeolita (U_BCuZ-i*) não foi eficiente no suprimento de N para o milho (Tabela 8). Desta forma o N do fertilizante U_NBPTZ-i* permaneceu mais disponível para a absorção pelas plantas assim como o fertilizante sulfato de amônio.

A ureia com inibidor da urease é uma alternativa adequada para adubação nitrogenada, uma vez que esta apresenta desempenho semelhante às fontes que não sofrem perdas por volatilização como o sulfato e nitrato de amônio (BERNARDI et al., 2010), no entanto, os resultados aqui apresentados mostram menor eficiência de todas as formulas com ureia em relação ao sulfato de amônio (SA). Alguns autores justificam que o potencial de ganho econômico usando a ureia tratada com NBPT é maior onde o risco da perda de amônia é alto e a cultura responde ao N conservado no solo pelo inibidor (OKUMURA; MARIANO, 2002).

Os resultados dos teores de N na parte aérea das plantas não apresentaram diferenças significativas entre os tratamentos estudados, porém a formulação U_BCuZ-i* apresentou o maior resultado de concentração de N ($36,93 \text{ g kg}^{-1}$) enquanto que a ureia apresentou concentração de N de $31,3 \text{ g kg}^{-1}$ e no controle foi de $22,34 \text{ g kg}^{-1}$ (Tabela 8). Concentrações semelhantes de N na parte aérea da cultura do milho foram encontradas por Schlegel, Nelson e Sommers (1986), os quais observaram que os teores de N no tecido vegetal com o uso do NBPT foi de 28,7 e 28,2 g kg^{-1} na concentração de NBPT à 2,0% e 0,5% do volume final do produto, respectivamente, e com a ureia comercial foi de 25,6 g kg^{-1} de N, refletindo em aumento da produtividade pelo uso do inibidor.

A produção de massa seca de raiz foi maior com o fertilizante Super N e sulfato de amônio, porém não diferindo do controle e de algumas formulações incorporadas.

Os fertilizantes FH Nitro Mais, sulfato de amônio e U_NBPTZ-i*, apresentaram maior produção de massa seca da parte aérea. A ureia perolada comercial foi o fertilizante com menor produção de massa seca da raiz e parte aérea bem como menor acúmulo e eficiência de uso do N pelas plantas de milho, isto possivelmente ocorreu pelo maior potencial de perdas de

N por volatilização nas condições experimentais, desta forma o teor de N proveniente da ureia permaneceu menos disponível para a absorção pela planta (Tabela 8).

A concentração de N no sistema radicular foi superior com o sulfato de amônio e menor no U_NBPTZ-i*, os demais tratamentos foram intermediários e não diferiram estatisticamente entre si. Enquanto que na parte aérea não foi observado diferença estatística entre os tratamentos. O total acumulado de N no sistema radicular não apresentou diferenças significativas entre os tratamentos, porém na parte aérea o fertilizante sulfato de amônio apresentou a maior quantidade de N, seguido das formulações U_NBPTZ-i*, U_NBPT-i*, U_BCu-i* e FH Nitro Mais®, estes apresentando similaridade nos resultados (Tabela 8).

Analisando a produção de massa seca e acúmulo total de N da planta inteira é possível observar que o sulfato de amônio (SA) proporcionou maior desenvolvimento da planta enquanto que a ureia comercial perolada e a formulação U_BCuZ-i* apresentaram plantas com menor produção de massa seca, sendo portanto menos eficientes em suprir a cultura com N (Tabela 8). Os maiores acúmulos de N na planta inteira foram observados com a aplicação do fertilizante sulfato de amônio, seguido da formulação U_NBPTZ-i*, os menores teores foram encontrados U_BCuZ-i* além da ureia perolada comercial e do controle, seguindo o mesmo comportamento do acúmulo de MS.

A maior eficiência de uso do N pelas plantas foi observada com o fertilizante sulfato de amônio, seguido da formulação U_NBPTZ-i* e o menor valor de eficiência de uso do N foi com a adubação com o fertilizante Super N, sendo muito parecido com a ureia comercial, os demais tratamentos foram intermediários entre os citados anteriormente e não apresentaram diferenças estatísticas entre si (Tabela 8).

Scivittaro et al. (2010), cultivando arroz irrigado, observaram que a aplicação de ureia tratada com NBPT no período de 10 dias antes da entrada de água, proporcionou o maior acúmulo de N na parte aérea da planta, sendo de 153,7 kg ha⁻¹ em relação a 132,0 kg ha⁻¹ pela ureia comercial. Watson et al. (1994) pesquisando a eficiência na cultura do azevém (*Lolium perenne* L.), observaram uma diminuição da volatilização de NH₃ com a utilização do inibidor de urease, verificando que houve um acréscimo na produção de matéria seca com o uso do NBPT, e esse aumento foi de 9% quando comparado à ureia comercial.

De acordo com Bernardi et al. (2010) a utilização de zeolitas pode aumentar a eficiência do uso do N para várias culturas, porém existem ainda poucas informações sobre a diminuição na emissão de amônia e aumento na eficiência do uso de N proveniente da ureia em sistemas agrícolas brasileiros. Alguns pesquisadores afirmam que as zeolita são capazes de contribuir para aumentar a absorção de N por meio do controle de retenção do íon amônio

formado pela hidrólise da ureia no solo, devido à alta capacidade de troca catiônica deste mineral e retirada do amônio na solução do solo (BARTZ; JONES, 1983; FERGUSON; PEPPER, 1987). Crespo (1989) mostrou, em um experimento de vaso, que com o uso de 180g de zeolita (70% clinoptilolita) houve um aumento em torno de 130% da eficiência do uso e da extração de N e da produção de matéria seca de *Brachiaria decumbens*.

Dados de Tsadilas e Argyropoulos (2006), em um estudo sobre o efeito da adição de zeolita clinoptilolita no solo e avaliação do rendimento de trigo e absorção de N com a aplicação de 170 kg N ha⁻¹ (377 kg ha⁻¹ de ureia), mostram que a aplicação deste argilomineral aumenta a retenção de amônio e a disponibilidade de nitrato durante parte do período de crescimento, favorecendo a absorção de N e aumentando a massa seca produzida de trigo. Porém para atingir resultados positivos, segundo esses autores, a quantidade considerada ideal de zeolita clinoptilolita adicionada ao solo chega a 15 t ha⁻¹. A CTC encontrada na zeolita do tipo clinoptilolita utilizada por esses pesquisadores é de 120 cmol_c dm⁻³. A quantidade de ureia aplicada neste experimento produz 226,2 kg de NH₄⁺, desta forma, analisando estequiometricamente as 15 t ha⁻¹ de zeolita adicionadas no solo é capaz de reter 400 kg de NH₄⁺, assim pode-se dizer que todo amônio proveniente da hidrólise da ureia pode ficar retido nas cargas negativas da zeolita, reduzindo as perdas de N e aumentando a utilização deste pelas plantas. Os resultados desse estudo são condizentes com os encontrados no presente trabalho, mostrando baixa eficiência da zeolita na retenção do íon NH₄⁺, pois a quantidade de zeolita a ser adicionada na ureia para auxiliar no controle das perdas de N são elevadas, tornando a técnica dispendiosa ou até mesmo inviável.

Tabela 8 - Massa seca, acúmulo e eficiência de uso de N pelas plantas de milho em função das formulações nitrogenadas aplicadas

Tratamento	Raiz			Parte Aérea			Total		
	MS pl^{-1}	g kg^{-1} de N	mg N	MS pl^{-1}	g kg^{-1} de N	mg N	MS pl^{-1}	Acúmulo de N (mg pl^{-1})	Eficiência de uso do N (%)
U_NBPT- i*	2,77 ab	25,53 ab	70,1 ns	9,45 abc	34,60 ns	326,88 abc	12,23 ab	396,98 abc	64,24 ab
U_BCu - i*	2,58 abc	24,71 ab	63,92	9,99 bc	31,28	310,88 abc	12,58 ab	374,8 abc	54,06 ab
U_BCuZ- i*	1,75 ab	28,66 ab	66,91	6,67 ab	36,93	372,93 ab	9,38 a	339,84 ab	60,25 ab
U_NBPTZ-i*	2,65 abc	26,45 b	69,43	10,48 c	33,98	352,69 bc	13,13 ab	422,04 bc	75,75 b
U	1,54 a	24,42 ab	49,76	6,27 a	31,3	329,89 a	9,53 a	284,74 ab	41,42 ab
Super N	3,05 c	17,82 ab	53,43	9,62 abc	30,66	293,45 ab	12,63 ab	346,89 ab	41,24 a
FH Nitro Mais	2,48 abc	23,9 ab	59,27	10,62 c	31,00	329,01 abc	13,11 ab	388,28 abc	60,25 ab
SA	2,94 c	25,72 ab	76,55	12,71 c	33,98	429,08 c	15,6 b	505,63 c	114,13 c
C	3,04 c	15,45 a	45,72	9,47 abc	22,34	211,32 ab	12,52 ab	257,05 a	
Médias	2,53	23,63	61,67	9,47	31,78	328,45	12,30	368,47	63,91
CV	31	31,84	36,56	25,25	28,89	28,70	28,97	29,85	38,05

Tratamentos com letras iguais não diferem estatisticamente pelo teste t (LSD) a 5%. U_NBPT-i*: ureia+NBPT incorporado; U_BCu-i*: ureia+boro+cobre incorporados U_BCuZ-i*: ureia+B+Cu+zeolita incorporados; U_NBPTZ-i*: ureia+NBPT+zeolita incorporados; U: ureia; Super N[®]: ureia revestida com NBPT (produto comercial); FH Nitro Mais[®]: ureia revestida com B e Cu (produto comercial); SA: sulfato de amônio (produto comercial); C: controle (sem aplicação de fertilizante).

5 CONCLUSÕES

Todas as formulações produzidas e testadas neste trabalho foram mais eficientes no controle da volatilização do N quando comparadas à ureia comercial, exceto a formulação com zeolita (U_Z-i*). A tecnologia de incorporação dos inibidores de urease NBPT, ácido bórico, cobre e enxofre elementar nos grânulos da ureia se mostraram mais eficientes no controle das perdas de N por volatilização quando comparadas aos fertilizantes com tecnologia comercial de revestimento desses mesmos aditivos na ureia (Super N[®], FH Nitro Mais[®] e FH Nitro Gold[®]).

A adição de zeolita nas formulações contendo os inibidores de urease e enxofre elementar não proporcionaram maior eficiência na redução das perdas por volatilização quando comparadas às formulações sem a presença de zeolita. O mesmo foi observado para a lixiviação de N.

A eficiência de uso do N pela cultura do milho das formulações com inibidores de urease e a combinação destes com zeolita incorporados nos grânulos da ureia apresentaram resultados superiores em relação à ureia comercial perolada, porém foram semelhantes aos fertilizantes comerciais somente com o revestimento desses aditivos.

A importância de estudos dessa magnitude é buscar alternativas tecnológicas na produção de fertilizantes e tornar a ureia mais eficiente quando aplicada em superfície, uma vez que este fertilizante é utilizado em altas proporções na agricultura.

REFERÊNCIAS

- ALCARDE, J. C.; GUIDOLIN, J. A.; LOPES, A. S. **Os adubos e a eficiência das adubações**. 3. ed. São Paulo: ANDA, 1998. 35 p. 1998 (Boletim Técnico, nº 3).
- 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).
- ANJOS, J. T.; TEDESCO, M. J. Volatilização de amônia proveniente de dois fertilizantes nitrogenados aplicados em solos cultivados. **Científica**, Jaboticabal, v. 4, n. 1, p. 49-55, 1976.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR ISO 4701**: minérios de ferro e pré-produzidos – determinação da distribuição granulométrica por peneiramento, ABNT/CB-41, minérios de ferro. Rio de Janeiro, 2009. 39 p.
- ASSOCIAÇÃO NACIONAL PARA DIFUSÃO DE ADUBOS. **Anuário estatístico do setor de fertilizantes**. São Paulo, 2013. Disponível em: <<http://www.anda.org.br/estatisticas.aspx>> Acesso: 15 set. 2013.
- BARTZ, J. K.; JONES, R. L. Availability of nitrogen to Sudan grass from ammonium-saturated clinoptilolite. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 47, p. 259-262, 1983.
- BASSO, C. J.; CERETTA, C. A. Manejo do N no milho em sucessão a plantas de cobertura de solo, sob plantio direto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 24, p. 905-915, 2000.
- BENINI, S.; RYPNIEWSKI, W. R.; WILSON, K. S.; MANGANI, S.; CIURLI, S. Molecular details of urea inhibition by boric acid: insights into the catalytic mechanism. **Journal of the America Chemical Society**, Washington, v. 126, n. 12, p. 3714–3715, 2004.
- BENINI, S.; RYPNIEWSKI, W. R.; WILSON, K. S.; MILETTI, S.; CIURLI, S.; MANGANI, S. A new proposal for urease mechanism based on the crystal structures of the native and inhibited enzyme from *Bacillus pasteurii*: why urea hydrolysis costs two nickels. **Estructure**, London, v. 7, n. 2, p. 205–216, 1999.
- BERG, J. M.; TYMOCZKO, J. L.; STRYER, L. **Biochemistry**. 1958. Revisão técnica de J. P. de Campos. Tradução de A. J. M. S. Moreira, J. P. de Campos, P. A. Motta. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 2008. 1059 p.
- BERNARDI, A. C. C.; PAIVA, P. R. P.; MONTE, M. B. M. **Produção de matéria seca e teores de N em milho para silagem adubado com ureia misturada a zeólita**. São Carlos: Embrapa Pecuária Sudeste, 2007. 6 p. (Comunicado Técnico, 77).
- BERNARDI, A. C. C.; MOTA, E. P.; CARDOSO, R. D.; OLIVEIRA, P. P. A. **Volatilização de amônia, produção de matéria seca e teores foliares de N do azevém adubado com fontes nitrogenadas**. São Carlos: EMBRAPA, 2010. 8 p. (Circular Técnica, 66).

BIGELOW, C. A.; BOWMAN, D. C. ; CASSEL, D. K. Nitrogen leaching in sand-based root zones amended with inorganic soil amendments and sphagnum peat. **Journal of the American Society for Horticultural Science**, Alexandria, v. 126, p. 151-156, 2001.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e do Abastecimento. Decreto n. 86.955, de 18 De Fevereiro De 1982. Dispõe sobre a inspeção e a fiscalização da produção e do comércio de fertilizantes, corretivos, inoculantes, estimulantes ou biofertilizantes destinados à agricultura. **Diário Oficial**, Brasília, 24 fev. 1982. Seção 1. p. 3241.

_____. Ministério da Agricultura, Pecuária e do Abastecimento. **Manual de métodos analíticos oficiais para fertilizantes minerais, orgânicos, organominerais e corretivos**. Brasília, 2007. 141 p.

BREMNER, J. M. Recent research on problems in the use of urea as a nitrogen fertilizer. **Fertilizer Research**, Whitewater, v. 42, n. 1/3, p. 321, 1995.

BREMNER, J. M.; CHAI, H.S. Evaluation of N-butyl phosphorothioic triamide for retardation of urea hydrolysis in soil. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, Philadelphia, v. 17, n. 3, p. 337-351, 1986.

BREMNER, J. M.; MULVANEY, R. L. Urease activity in soils. In: BURNS, R.G. (Ed.). **Soil enzymes**. London: Academic Press, 1978. p. 149-196.

BRUNAUER, S.; EMMET, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multiolecular layers. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, v. 60, n. 2, p. 309-319, 1938.

CANTARELLA, H. N. Nitrogênio. In: NOVAIS, R.F.; ALVAREZ, V.H.A.V.; BARROS, N.F.; FONTES, R.L.F.; CANTARUTTI, R.B.; NEVES, J.C.L. **Fertilidade do solo**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2007. cap. 7, p. 375–471.

CANTARELLA, H.; MARCELINO, R. O uso de inibidor da urease para aumentar a eficiência da ureia. In: SIMPÓSIO SOBRE INFORMAÇÕES RECENTES PARA OTIMIZAÇÃO DA PRODUÇÃO AGRÍCOLA, 2007, Piracicaba. **Anais...** Piracicaba: International Plant Nutrition Institute, 2007. p. 2-19.

CANTARELLA, H.; CORRÊA, L. A.; PRIMAVESI, A. C.; PRIMAVESI, O.; FREITAS, A. R.; SILVA, A. G. Ammonia losses by volatilization from coast cross pasture fertilized with two nitrogen sources. In: INTERNATIONAL GRASSLAND CONGRESS, 19., 2001, Águas de São Pedro. **Proceedings...** Piracicaba: Brazilian Society of Animal Husbandry, 2001. p. 190-192.

CANTARELLA, H.; TRIVELIN, P. C. O.; CONTIN, T. L. M.; DIAS, F. L. F.; ROSSETO, R.; MARCELINO, R.; COIMBRA, R. B.; QUAGGIO, J. A. Ammonia volatilization from urease inhibitor-treated urea applied to sugarcane trashblankets. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v. 65, n. 4, p. 397-401, 2008.

CARDOSO NETO, F.; GUERRA, H.O.C.; CHAVES, L.H.G. N residual em solo adubado com diferentes fontes e intervalos de aplicação de N. **Revista Caatinga**, Mossoró, v. 19, n. 2, p. 161-168, 2006.

CERETA, C. A.; BASSO, C. J.; FLECHA, A. M. T.; PAVINATO, P. S.; VIEIRA, F. C. B.; MAI, M. E. M. Manejo da adubação nitrogenada na sucessão aveia preta/milho, no sistema plantio direto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 16, n. 1, p. 163-171, 2002.

CHIEN, S. H.; PROCHNOW, L. I.; CANTARELLA, H. Recent developments of fertilizer production and use to improve nutrient efficiency and minimize environmental impacts. **Advances in Agronomy**, San Diego, v. 102, p. 267-322, 2009.

COELHO, A. M.; FRANÇA, G. E.; BAHIA FILHO, A. F. C.; GUEDES, G. A. A. Balanço de N (15N) em um latossolo vermelho-escuro, sob vegetação de cerrado, cultivado com milho. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 15, p. 187-193, 1991.

CRESPO, G. Effect of zeolite on the efficiency of the N applied to *Brachiaria decumbens* in a red ferrallitic soil. **Cuban Journal of Agricultural Science**, Mayabeque, v. 23, p. 207-212, 1989.

DUARTE, F. M. **Perdas de N por volatilização de amônia e eficiência da adubação nitrogenada na cultura do arroz irrigado**. 2006. 87 p. Dissertação (Mestrado em Processos Químicos e Ciclagem de Elementos) - Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2006.

EDMEADES, D. C. **Nitrification and Urease Inhibitors**. Environment Bay of Plant, Hamilton: Enviromente Waikato, 2004. 16 p. (Technical Report, 22).

EMBRAPA. **Manual de métodos de análise químicas de solos, plantas e fertilizantes**. 2. ed. Rio de Janeiro, 1997. 212 p.

ERNANI, P. R. **Química de solo e disponibilidade de nutrientes**. Lages: Paulo Ernani, 2008. 230 p.

ESTIU, G.; MERZ, K. M. Jr. The hydrolysis of urea and the proficiency of urease. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, v. 126, n. 22, p. 6932-694, 2004.

ESTIU, G.; SUÁRES, D.; MERZ, K. M. J. Quantum mechanical and molecular dynamics simulations of ureases and Zn β -lactamases. **Journal of Computational Chemistry**, Hoboken, v. 27, n. 12, p.1240-1262, 2006.

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

FENILLI, T. A. B. **Destino do nitrogênio do fertilizante (N15) em uma cultura de café**. 2006. 116 p. Tese (Doutorado em Energia Nuclear na Agricultura) - Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2006.

FERNANDES, E.; GUIMARÃES, B. A.; MATHEUS, R. R. **Principais empresas e grupos brasileiros do setor de fertilizantes**. Rio de Janeiro: BNDES Setorial, 2009. 26 p. (Fertilizantes, 29).

FRANKENBERGER Jr., W. T.; TABATABAI, M. A. Amidase and urease activities in plants. **Plant and Soil**, Dordrecht, v. 64, n. 2, p. 153-166, 1982.

GOSS, R. J.; FAIRLIE, T. E. Effect of ammonium thiosulfate and liquid fertilizer droplet size on urea hydrolysis. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 52, p. 522-524, 1988.

GOTO, I.; NINAKI, M. Studies on the agriculture utilization of natural zeolites as soil conditioners, III: Determination of the ion-exchange selectivity coefficients of natural zeolites. **Journal of Agriculture Science**, Tokyo, v. 25, p. 164-168, 1980.

GROSH, M.; MARCHESAN, E.; SANTOS, D. E.; MASSONI, P. F. S.; SATORI, G. M. S.; FERREIRA, R.B. Resposta do arroz irrigado ao uso de inibidor de urease em plantio direto e convencional. **Ciência e Agrotecnologia**, Lavras, v. 35, n. 2, p. 336-345, 2011.

HALL, A. Benefits of enhanced-efficiency fertilizer for the environment. In: IFA INTERNATIONAL WORKSHOP ON ENHANCED-EFFICIENCY FERTILIZERS, 2005, Frankfurt. **Workshop...** Frankfurt: International Fertilizer Association, 2005. p. 28-30.

HAVLIN, J. L.; BEATON, J. D.; TISDALE, S. L.; NELSON, W.L. **Soil fertility and fertilizer**: an introduction to nutrient management. 7th ed. New Jersey: Pearson, 2005. 515 p.

KAMOGAWA, M. Y.; TEIXEIRA, M. A. Autoamostrador de baixo custo para análise por injeção em fluxo. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 6, p. 1644-1646, 2009.

KARPLUS, P. A.; PEARSON, M. A.; HAUSINGER, R.P. 70 years of crystalline urease: what have we learned? **Accounts Chemical Research**, Washington, v. 28, n. 44, p. 330-337, Mar. 1997.

KENNY, G. E. Inhibition of the growth of ureaplasmaurealyticum by a new ureases inhibitor, Fluorofamide yale. **Journal of Biology and Medicine**, Bethesda, v. 56, n. 5/6, p. 717-722, 1983.

KISS, S.; SIMIHIAN, 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 fertilizer by inhibition of soil urease activity**. Amsterdam: Kluwer Academic, 2002. chap. 1, p. 5-42.

KRAJEWSKA, B. Urease immobilized on chitosan membrane- inactivation by heavy metal ions. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, Malden, v. 52, n. 2, p. 157-162, 1991.

KULAI, Y. **A nova configuração da indústria de fertilizantes fosfatados no Brasil**. 1999. Disponível em: <http://www.cetem.gov.br/publicacao/series_sed/sed-42.pdf>. Acesso em: 01 set 2013.

LANGELLA, A.; PANSINI, M.; CAPPELLETTI, B.G.; De GENNARO, M.; COLELLA, C. NH_4^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} and Pb^{2+} exchange for Na^+ in a sedimentary clinoptilolite, North Sardinia, Italy. **Microporous and Mesoporous Materials**, Amsterdam, v. 37, p. 337-343, 2000.

LARA CABEZAS, W.A.R.; SOUZA, M.A. Volatilização de amônia, lixiviação de N e produtividade de milho em resposta a 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. 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, n. 3, p. 345-352, 1990.

LARA CABEZAS, W.A.R.; KORNDORFER, G.H.; MOTTA, S.A. Volatilização de N-NH₃⁺ na cultura de milho: II. Avaliação de fontes sólidas e fluidas em sistema de plantio direto e convencional. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.21, p. 489-496, jun. 1997.

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

LI, Y.G.; SHI, D.H.; ZHU, H.L.; YAN, H.; WENG, S.N. Transition metal complexes (M= Cu, Ni and Mn) of Schiff-base ligands: syntheses, crystal structures and inhibitory bioactivities against urease and xanthine oxidase e inorganica. **Inorganica Chimica Acta**, New York, v. 360, n. 9, p. 2881-2889, June2007.

LUZ, A.B. **Zeólitas: propriedades e usos industriais**. Rio de Janeiro: MCT, CETEM, 1995. 37 p. (Série Tecnologia Mineral, 68).

MARIANO, E. **Mineralização e disponibilidade de N em solos cultivados com cana-de-açúcar**. 2010. 93 p. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2010.

MARTENS, D.A.; BREMNER, J.M. Effectiveness of phosphoroamides for retardation of urea hydrolysis in soils. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 48, p. 302-305, 1984.

MELGAR, R.; CAMOZZI, M.E.; FIGUEROA, M.M. **Guia de fertilizantes nitrogenados, enmiendas y productos nutricionales**, Buenos Aires: Instituto Nacional de Tecnologia Agropecuária, 1999. v. 1, 260 p.

MONDALE, K.D.; CARLAND, R.M.; APLAN, F.F. The comparative ion exchange capacities of natural sedimentary and synthetic zeolites. **Minerals Engineering**, Oxford, v. 8, n. 4/5, p. 535-548, 1995.

NAKANO, H.; TAKENISHI, S.; WATANABE, Y. Purification and properties of urease from *Brevibacterium ammoniagenes*. **Agricultural and Biological Chemistry**, Tokyo, v. 48, p. 1495–1502, 1984.

NASCIMENTO, C.A.C.; VITTI, G.C.; FARIA, L.A.; LUZ, P.H.C.; MENDES, F.L. Ammonia volatilization from coated urea forms. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 37, p. 1057-1063, 2013.

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

NOVAIS, R.F.; MELLO, J.W.V. Relação solo planta. In: NOVAIS, R.F.; ALVAREZ, V.H.A.V.; BARROS, N.F.; FONTES, R.L.F.; CANTARUTTI, R.B.; NEVES, J.C.L. **Fertilidade do solo**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2007. cap. 7. p. 133–204.

OERTLI, J.J. Efficiency of nitrogen recovery from controlled-release urea under conditions of heavy leaching. **Agrochimica**, Pisa, v. 19, p. 326-335, 1975.

OKUMURA, R.S.; MARIANO, D.C. Aspectos agrônomicos da ureia tratada com inibidor de urease. **Ambiência**, Guarapuava, v. 8, n. 2, p. 403-414, 2012.

OLIVEIRA, M.W.; TRIVELIN, P.C.O.; BOARETO, A.E.; MURAOKA, T.; MOTATTI, J. Leaching of nitrogen, potassium, calcium and magnesium in a Sandy soil cultivated with sugarcane. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 37, n. 6, p. 861-868, 2002.

OLSEN, K.K. Multiple wavelength ultraviolet Determinations of nitrate concentration, method comparisons from the Preakness brook monitoring project, October 2005 to October 2006. **Water Air Soil Pollut**, Dordrecht, v. 187, n. 1/4, p. 195-202, 2007.

OUKI, S.K.; KAVANNAGH, M. Performance of natural zeolite for the treatment of mixed metal-contaminated effluents. **Journal of Waste Management and Research**, Kuala Lumpur, v. 15 p. 383-394, 1997.

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.

POSSA, M.V.; LUZ, A.B. Amostragem para processamento mineral. **Centro de Tecnologia Mineral**, Rio de Janeiro, v. 4, p. 30, 1984.

PREININGER, C.; WOLFBEIS, O.S. Disposable cuvette test with integrated sensor layer for enzymatic determination of heavy metals. **Biosensors and Bioelectronics**, Linköping, v. 11, n. 10, p. 981–990, 1996.

PRIMAVESI, O.; PRIMAVESI, A.C.; CORRÊA, L.A.; SILVA, A.G.; CANTARELLA, H. Lixiviação de nitrato em pastagem de coast cross adubada com N. **Revista Brasileira de Zootecnia**, Viçosa, v. 35, p. 683-690, 2006.

RAIJ, B van. **Fertilidade do solo e adubação**. Piracicaba: Ceres, 1991. 343 p.

RAIJ, B. van; ANDRADE, J.C. de; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J.A. (Ed.). **Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais**. Campinas: Instituto Agrônômico, 2001. 285 p.

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, 1997. 285 p. (IAC. Boletim Técnico, 100).

REZENDE, N.G.A.; MONTE, M.B.M. Zeolitas naturais. In: LUZ, A.B.; LINS, F. F. **Rochas e minerais industriais: usos e especificações**. Rio de Janeiro: MCT, CETEM, 2005. cap. 33, p. 699-717.

RICHARDS, L.A. **Diagnosis and improvement of saline and alkali soils**. Washington. USDA, 1954. 101 p. (Agriculture Handbook, 60).

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

SAIK, R.D. The evolution of a sulphur bentonite fertilizer: one company's perspective. **Sulphur in Agriculture**, Washington, v. 19, p. 74-77, 1995.

SANDANAM, S.; KRISHNAPILLAI, S.; SABARATNAM, J. Nitrification of ammonium sulphate and urea in an acid red yellow podzolic tea soil in Sri Lanka in relation to soil fertility. **Plant Nutrition**, Dordrecht, v. 49, p. 9-22, 1978.

SAS INSTITUTE. **SAS user's guide: statistics**. Versão 8.2. Cary, 2001.

SCHLEGEL, A.J.; NELSON, D.W.; SOMMERS, L.E. Field evaluation of urease inhibitors for corn production. **Agronomy Journal**, Madison, v. 78, p. 1007-1012, 1986.

SCIVITTARO, W.B.; GONÇALVES, D.R.N.; VALE, M.L.C.; RICORDI, V.G. Nitrogen losses by ammonia volatilization and lowland rice response to NBPT urease inhibitor-treated urea. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 40, n. 6, p. 1283-1289, 2010.

SHAVIV, A. Controlled release fertilizers. In "IFA INTERNATIONAL WORKSHOP ON ENHANCED - EFFICIENCY FERTILIZERS", 2005, Frankfurt. **Proceedings...** Paris: International Fertilizer Industry Association, 2005. p. 1-15.

SHAW, W.H.R. The inhibition of urease by various metal ions. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, v. 76, p. 2160-2163, 1954.

SHERLOCK, R.R.; BLACK, A.S.; SMITH, N.P. Micro-environment soil pH around broadcast urea granules and its relationship to ammonia volatilization. In: BACON, P.E.; EVANS, J.; STORRIER, R.R.; TAYLOR, A.C. (Ed.). **Nitrogen cycling in temperate agricultural systems**. Riverine Branch: Australian Society of Soil Science, 1987. p. 316-326.

SILVA, C.A.; VALE, F.R. Disponibilidade de nitrato em solos brasileiros sob efeito da calagem de fontes e doses de nitrogênio. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 35, p. 2461-2471, 2000.

SILVA, E.C.; BUZETTI, S.; GUIMARÃES, G.L.; LAZARINI, E.; SÁ, M.E. Doses e épocas de aplicação de N na cultura do milho em plantio direto sobre Latossolo Vermelho. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 29, n. 3, p. 353-362, 2005.

SINHG, J.; SAGGAR, S.; BOLAN, N.S.; ZAMAN, M. Bioavailability of nutrients and agrichemicals: the role of inhibitors in the bioavailability and mitigation on nitrogen losses in grassland ecosystems. In: NAIDU, R. **Chemical bioavailability in terrestrial environments**. Disponível em: <<http://books.google.com.br/books?id=svHE0xBWCw0C;pg=PA343;lp=PA343;dq=INHIBITION+COMPETITIVE+UREASE+nbpt;source=bl;ots=HhpgK4GVbE;sig=3TLO57hVmXBXXIKrARwd7484R6g;hl=pt-R;sa=X;ei=GVMcT-6vKobq9ATapKz5Dg;sqi=2;ved=0CIEBEOgBMak#v=onepage;q=INHIBITION%20COMPETITIVE%20UREASE%20nbpt;f=false>> Acesso em 15 abr. 2012.

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

STAFANATO, J.B.; GOULART, R.S.; ZONTA, E.; LIMA, E.; MAZUR, N.; PEREIRA, C.G.; SOUZA, H.N. Volatilização de amônia oriunda de ureia pastilhada com micronutrientes em ambiente controlado. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 37, p. 726-732, 2013.

TARKALSON, D.D.; IPPOLITO, J.A. Clinoptilolite zeolite influence on nitrogen in manure-amended sandy agricultural soil. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, Philadelphia, v. 42, n. 19, p. 2370-2378, 2011.

TEDESCO, M.J.; VOLKWEISS, S.J.; BOHNEN, H. **Análises de solo, plantas e outros minerais**, Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1985. 188 p. (Boletim Técnico de Solos, 5).

TRENKEL, M.E. **Controlled-release and stabilized fertilizers in agriculture**. Paris, International Fertilizer Industry Association, 1997. 123 p.

TRENKEL, M.E. **Slow-and controlled-release and stabilized fertilizers: an opinion for enhancing nutrient use efficiency in agriculture**. Paris: International Fertilizer Industry Association, 2010. 163 p.

TRIVELIN, P.C.O.; OLIVEIRA, M.W.; VITTI, A.C.; GAVA, G.J.C.; BENDASSOLLI, J.A. Perdas do N da ureia no sistema solo-planta em dois ciclos de cana-de-açúcar. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 37, p. 193-201, 2002.

TRIVELIN, P.C.O.; CARVALHO, J.G.; SILVA, A.Q.; PRIMAVESI, A.C.P.A.; CAMACHO, E.; EIMORI, I.E.; GUILHERME, M.R. Adubação foliar de cana-de-açúcar (*Saccharum spp*): absorção e translocação de ureia-15N. **Energia Nuclear e Agricultura**, Piracicaba, v. 9, n. 2, p. 52-65, 1988.

TSADILAS, C.D.; ARGYROPOULOS, G. Effect of clinoptilolite addition to soil on wheat yield and nitrogen uptake. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, Philadelphia, v. 37, n. 15/20, p. 2691-2699, 2011.

URQUIAGA, S.; BODDEY, R.M.; ALVES, B.J.R. Dinâmica de N no solo. In. SIMPÓSIO BRASILEIRO SOBRE N EM PLANTAS, 1., 1993, Itaguaí. **Anais...** Itaguaí: Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, 1993. p. 127-149.

VAUGHAN, D. Properties of natural zeolites. In: SAND, L.; MUMPTON, F. (Ed.). **Natural zeolites: occurrence, properties, use**. New York: Pergamon Press, 1978. p. 353-372.

VITTI, A.C. **Adubação nitrogenada de cana-de-açúcar (soqueira) colhida mecanicamente sem queima prévia: manejo e efeito na produtividade**. 2003. 114 p. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, 2003.

VITTI, A.C.; TRIVELIN, P.C.O.; GAVA, G.J.C.; PENATTI, C.P. Produtividade de cana-de-açúcar relacionada à localização de adubos nitrogenados sobre a palha. **STAB. Açúcar, Álcool e Subprodutos**, Piracicaba, v. 23, n. 5, p. 6-9, 2005.

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

WATSON, C.J.; MILLER, H.; POLAND, P.; KILPATRICK, D.J.; ALLEN, M.B.D.; GARRET, M.K.; CHRISTIANSON, C.B. Soil properties and the ability of the urease inhibitor N-(n-butyl) thiophosphoric triamide (NBPT) to reduce ammonia volatilization from surface-applied urea. **Soil Biology and Biochemistry**, Oxford, v. 26, p. 1165-1171, 1994.

WATSON, C.J. Urease activity and Inhibition: principles and practice. In: THE INTERNATIONAL FERTILIZER SOCIETY MEETING, 454, 2000, London. **Proceedings...** London: The International Fertilizer Society, 2000. p. 1-39.

WERNECK, C.G.; BREDAS, F.A.; ZONTA, E.; LIMA, E.; POLIDORO, J.C.; BALIEIRO, F.C.; BERNARDI, A.C.C. Volatilização de amônia proveniente de ureia com zeolita natural. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 47, n. 3, p. 466-470, 2012.

ZABORSKA, W.; KRAJEWSKA, B.; OLECH, Z. Heavy metal ions inhibition of jack bean urease: potential for rapid contaminant probing. **Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry**, London, v. 19, p. 65-69, 2004.