

UFRRJ
INSTITUTO DE AGRONOMIA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRONOMIA
CIÊNCIA DO SOLO

TESE

**Avaliação de Fertilizantes Nitrogenados com Base na
Ureia Granulada com Ácidos Húmicos e Zeólita**

Gabriela Cemirames de Sousa Gurgel

2016



**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE AGRONOMIA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRONOMIA
CIÊNCIA DO SOLO**

**AVALIAÇÃO DE FERTILIZANTES NITROGENADOS COM BASE NA
UREIA GRANULADA COM ÁCIDOS HÚMICOS E ZEÓLITA**

GABRIELA CEMIRAMES DE SOUSA GURGEL

Sob a Orientação do Professor
Everaldo Zonta

e Co-orientação dos Professores

Ademir Fontana
e
José Carlos Polidoro

Tese submetida como requisito parcial
para obtenção do grau de **Doutora**, no
Programa de Pós-Graduação em
Agronomia, Área de Concentração em
Ciência do Solo.

Seropédica, RJ
Março de 2016

631.84
G979a
T

Gurgel, Gabriela Cemirames de Sousa, 1987-
Avaliação de fertilizantes nitrogenados com base
na uréia granulada com ácidos húmicos e zeólita / Gabriela
Cemirames de Sousa Gurgel. – 2016.
67 f.: il.

Orientador: Everaldo Zonta.

Tese (doutorado) – Universidade Federal Rural
do Rio de Janeiro, Curso de Pós-Graduação em
Agronomia – Ciência do Solo.

Bibliografia: f.61-67.

1. Fertilizantes nitrogenados - Teses. 2. Uréia
como fertilizante - Teses. 3. Ácido húmico - Teses. 4.
Zeólitas – Teses. I. Zonta, Everaldo, 1970- II.
Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Curso de
Pós-Graduação em Agronomia – Ciência do Solo. III.
Título.

É permitida a cópia parcial ou total desta Tese, desde que seja citada a fonte.

**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE AGRONOMIA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRONOMIA-CIÊNCIA DO SOLO**

GABRIELA CEMIRAMES DE SOUSA GURGEL

Tese submetida ao curso de Pós-Graduação em Agronomia-Ciência do Solo, área de concentração em Ciência do Solo, como requisito parcial para a obtenção do grau de **Doutora** em Agronomia, Área de Concentração em Ciência do Solo.

TESE APROVADA EM 22/03/2016.

Everaldo Zonta. Dr. UFRRJ
(Orientador)

Bruno José Rodrigues Alves. Dr. Embrapa Agrobiologia

Eduardo Lima. Dr. UFRRJ

José Luiz Rodrigues Torres. Dr. IFTM

Paulo Cesar Teixeira. Dr. Embrapa Solos

*Aos meus pais José Gurgel Guerra Neto e Jacinta Lúcia de Sousa Gurgel,
Ao meu irmão Lucas de Sousa Gurgel Guerra,
Amigos.
Dedico*

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela vida, traduzida em uma jornada de tropeços e grandes vitórias. Pelas coisas boas e ruins que me fizeram chegar aonde eu cheguei, cada uma a sua maneira. Por ouvir todas as minhas preces e por tantas pessoas maravilhosas que sempre colocou em meu caminho.

Aos meus pais, José Gurgel Guerra Neto e Jacinta Lúcia de Sousa Gurgel, pela paciência, pelo apoio sem fim e pelo amor.

Ao meu irmão, Lucas de Sousa Gurgel Guerra, pelo amor, pela compreensão, a quem eu sempre recorri quando precisei de uma palavra de conforto.

Aos meus dois amores, Renata Rebouças e Walter Junior, que mesmo distante jamais deixaram de se fazer presentes em todos os meus dias. Agradeço a amizade verdadeira e o companheirismo. Quero tê-los, para sempre, para continuar dividindo sonhos e multiplicando as realizações da vida.

À Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, por me proporcionar uma das mais belas experiências da minha vida, por ter se tornado a minha segunda casa durante essa caminhada. Viver a “Rural” foi, além de um sonho, um presente de Deus.

Ao Departamento de Solos, aqui representado por todas as pessoas maravilhosas com as quais convivi (docentes, discentes, servidores) que sempre estiveram dispostas a me ajudar.

Ao Laboratório de Estudo das Relações Solo-Planta (LSP), uma outra família que Deus me permitiu escolher, que contribuiu para que eu amadurecesse como profissional, mas, sobretudo, como pessoa. O convívio nos torna pessoas melhores quando aprendemos que somos diversos e que as pessoas não são terminadas, elas estão sempre mudando.

Ao meu professor orientador, Everaldo Zonta, pelo exemplo que se tornou, seja como profissional ou amigo, pela confiança, dedicação e pelo apoio que nunca me faltou.

Aos professores do curso de Pós-Graduação em Agronomia – Ciência do Solo pelos ensinamentos que muito contribuíram para a minha formação.

Ao professor Marcos Gervásio, pelos ensinamentos, pelo apoio, pela amizade e por fazer parte da nossa “vila”.

Ao professor Alexandre Ravelli pelo acolhimento, pela amizade, carinho de sempre e pela melhor vista que eu poderia ter da janela do meu quarto.

A Khadidja Dantas, por dividir comigo todos os anos dessa trajetória, momentos bons e ruins, todos que serviram para o nosso crescimento.

Ao meu coorientador, Ademir Fontana, pela ajuda com o trabalho, pela paciência sem fim, pelo companheirismo, pela compreensão e pelas palavras amigas.

Ao meu irmão de orientação e grande amigo que se tornou, Anderson Ferrari, por ser uma pessoa incrível e por estar sempre ao meu lado, em todas as etapas do meu doutorado, não medindo esforços para me ajudar em tudo que eu precisei, espero poder mantê-lo para a vida.

Aos meus CTURianos, filhos de orientação e coração, sempre empenhados em aprender e tão cheios de carinho e atenção.

Aos meus amigos e companheiros de trabalho, Derique Biassi, Danielle Palermo, Larissa Brasil, Raony Oliveira, Fernandes, Rafael Mota, Uliana Ribeiro, Mariela Markies, Juliano Stafanato, Rosimar Goulart, Elisamara Caldeira, Talita Matos, Glaucio Genuncio, que dentro e fora do laboratório viveram comigo momentos muito felizes e que ficarão pra sempre na minha memória. Vocês me ajudaram a construir a minha história durante esses quatro anos.

Ao meu amigo e vizinho, Anderson Diniz, pela paciência e atenção de sempre, pela companhia e ajuda.

Ao meu grande amigo Mateus Bueno que, em um ano, foi capaz de me proporcionar a sensação de ter estado com ele durante uma vida inteira, a qual eu resumiria em momentos maravilhosos de muito amor, irmandade, companheirismo.

À irmã que Deus me deu, Victoria Bahia Granato, pela amizade verdadeira, pelo apoio incondicional, por encher de alegria meus dias, por sempre estar disposta a me oferecer seu ombro amigo sem me pedir nada por isso. Por me acolher dentro da sua casa, por “emprestar” sua mainha Marta Bahia, a quem também agradeço por tudo. Dizer obrigada nunca será suficiente. Os laços que nos unem são os do coração.

A Antonio Carlos Mendes Junior, por me fazer descobrir um sentimento que só se explica quando é sentido dentro do coração. “A pureza da amizade é encontrada no olhar, no querer o bem e no rezar. Para cada oração feita com o coração podemos encontrar a força necessária para prosseguir o longo percurso da vida sempre unidos.”

A Antonio Carlos Mendes e Dona Rita que, inevitavelmente, eu viria a assumir como pais. Obrigada pelo amor, pelo cuidado, pela preocupação e por estarem sempre ao meu lado. Uma família que eu aprendi a amar e que não vou deixar jamais.

A Leonardo de Andrade, pela amizade, pelo carinho, por não conseguir estar ao meu lado sem me fazer rir. Agradeço por abrir as portas da sua casa e permitir que eu conhecesse pessoas tão amadas, tio Zé e tia Penha, que estarão guardados para sempre no meu coração.

À família Zonta, Evânia Alencar, Joanna Zonta e Caio Zonta apenas digo: Hoje eu sou uma de vocês, obrigada por tudo, sem excessão.

A Jerusa Maia, que me acompanhou em uma das grandes experiências que o curso de doutorado me trouxe. Pela convivência saudável, por se propor a enfrentar, junto comigo, todas as dificuldades que encontramos pelo caminho.

À equipe da Fazenda Colorado, que me cedeu espaço para que eu pudesse conduzir parte do meu trabalho de tese, dando todo suporte necessário para que tudo caminhasse da melhor forma possível. Agradeço, em especial, ao técnico Emerson, que foi um braço na condução do experimento.

Aos dois queridos, Alexandre e Moraes, pela jornada que foi a nossa ida à cidade de Luis Eduardo Magalhães e pelo carinho sincero de sempre.

À Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA SOLOS), pelo suporte para pesquisa.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão de bolsa.

À Fundação Carlos Chagas Filho de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro (FAPERJ) pela concessão de bolsa.

Obrigada a todos que, de alguma forma, ajudaram a construir a minha história durante esses quatro anos que foram tão importantes para mim. Sintam-se representados pelos acima citados, a memória, algumas vezes, é falha.

Muito agradecida.

BIOGRAFIA

Gabriela Cemirames de Sousa Gurgel nasceu no dia 05 de Junho de 1987, no município de Mossoró, estado do Rio Grande do Norte, filha de José Gurgel Guerra Neto e Jacinta Lúcia de Sousa Gurgel. Concluiu o curso de graduação em Engenharia Agrônômica da Universidade Federal Rural do Semi-Árido em dezembro de 2009. Durante a graduação foi bolsista de iniciação científica do CNPq. Em março de 2010 ingressou no Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo da Universidade Federal Rural do Semi-Árido. Em 2012 ingressou no Doutorado, no Curso de Pós Graduação em Agronomia – Ciência do Solo da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro.

RESUMO GERAL

GURGEL, Gabriela Cemirames de Sousa. **Avaliação de fertilizantes nitrogenados com base na ureia granulada com ácidos húmicos e zeólita**. 2016. 67f. Tese (Doutorado em Agronomia, Ciência do Solo). Instituto de Agronomia, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2016.

A ureia constitui a principal fonte de nitrogênio (N) na agricultura. No entanto, apresenta perdas de grandes quantidades de nitrogênio por volatilização na forma de amônia ($N-NH_3$). O objetivo geral do trabalho foi a avaliação de fertilizantes nitrogenados com base na ureia, granulados com ácidos húmicos (extraídos de turfa) e zeólita. Após a granulação em laboratório, foi realizada uma pré-seleção dos fertilizantes por meio da avaliação das perdas de amônia (NH_3) por volatilização comparativamente à ureia pura, através da condução de estudos em condições controladas para, na sequência, utilizá-los em condições de campo, na cultura do milho. Foi realizado um experimento em casa de vegetação, em bandejas plásticas, com material de dois solos (textura arenosa e argilosa) e aplicação superficial de 18 fertilizantes resultantes das diferentes combinações entre ureia, ácidos húmicos e zeólita, na dose referente a 200 kg N ha^{-1} e quantificada a NH_3 volatilizada pelo método SALE (Semi Aberto Livre Estático). O delineamento foi o inteiramente casualizado, com três repetições e um controle de cada solo, resultando em 114 unidades experimentais. Em seguida, em delineamento inteiramente casualizado, seis fertilizantes granulados com ácidos húmicos e zeólita nas proporções de 5, 10 e 15 e 20%, isolados ou de forma combinada, foram aplicados na cultura do milho, cultivar Ipanema, nas doses referentes a 0, 50, 100 e 200 kg N ha^{-1} . Este trabalho foi conduzido em vasos, durante 30 dias, em casa de vegetação, com determinação da volatilização de NH_3 pelo período de 18 dias. Foram utilizadas três repetições, totalizando 114 unidades experimentais. Por último, foi avaliado o efeito da aplicação superficial de cinco fertilizantes nitrogenados: Ureia + Ácido húmico (5%), Ureia + Ácido húmico (10%), Ureia + Zeólita (5%), Ureia + Zeólita (10%) e Ureia com 5% de ácido húmico + 15% de Zeólita, além da ureia pura, nas doses de 50, 100, 150 e 200 kg N ha^{-1} , em milho cultivado em sistema de plantio direto. O delineamento foi em esquema fatorial $6 \times 4 + 1$ (fertilizantes \times doses + controle), com quatro repetições, totalizando 100 unidades experimentais. Foi quantificado o nitrogênio perdido por volatilização das parcelas que receberam 100 kg N ha^{-1} , e obtidos os dados de matéria seca e produtividade da cultura para todas as doses aplicadas. Os fertilizantes diferem quanto às perdas de N por volatilização de amônia, com valores que variam de 42,08 a 67,86% (solo arenoso) e de 23,92 a 34,79% (solo argiloso). Na presença da cultura e com aplicação em solo arenoso, a alteração da ureia pela adição de 10% de zeólita ocasionou uma redução das emissões de NH_3 volatilizada pela aplicação superficial do fertilizante de 43,77% para a dose de 100 kg N ha^{-1} ; já para dose de 200 kg N ha^{-1} , a aplicação de ureia com 15% de zeólita reduz as perdas em 16,85%, em relação à ureia sem aditivos. Em condições de campo, os fertilizantes diferem estatisticamente quanto às perdas de N por emissão de NH_3 , e a aplicação de Ureia + Zeólita na proporção de 10% (m/m) reduziu em 17% as perdas comparadas à ureia. Em geral, o acúmulo de N na folha indicadora foi favorecido pela presença dos ácidos húmicos nos fertilizantes. Os dados de todos os ensaios apontam que a granulação de ureia com ácido húmico isolado a partir de turfa, independentemente da proporção utilizada, potencializou as perdas de N, tornando-as superiores à ureia.

Palavras-chave: Zeólita. Ácidos húmicos. Tecnologias.

GENERAL ABSTRACT

GURGEL, Gabriela Cemirames de Sousa. **Evaluation of nitrogen fertilizers based on granulated urea with humic acids and zeolite.** 2016. 67p. Thesis (Doctor Science in Agronomy, Soil Science). Instituto de Agronomia, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2016.

Urea is the main source of nitrogen (N) used in agriculture. However, it has a large amount of nitrogen loss through volatilization as ammonia (N-NH_3). The main objective of this study was the evaluation of nitrogen fertilizers based on urea granules with humic acids (extracted from peat) and zeolite. After granulation in the laboratory, the fertilizers were pre-selected through the evaluation of the loss of NH_3 due to volatilization compared with urea, by conducting studies in controlled conditions. After that, they were applied in the maize crop under field conditions. A greenhouse experiment was conducted in plastic trays using samples from two soils (sandy and clayey texture) with surface application of 18 fertilizers resulting from different combinations of urea, humic acid and zeolite, at the dose of 200 kg N ha^{-1} and quantified ammonia volatilized by the SALE method. The experimental design was entirely random, with three repetitions, and a control for each soil material, with a total of 114 experimental unities. Following, six granular fertilizers with humic and zeolite acids in the proportions of 5, 10 and 15%, singly or in combination, were applied in the maize crop, cultivar Ipanema. The doses were of 0, 50, 100 and 200 kg N ha^{-1} . The study was conducted during a period of 30 days in a greenhouse, in pots, with measurement of ammonia volatilization for a period of 18 days. The experimental design was entirely random, and similar to previous study with a total of 114 experimental unities. At the end, it was evaluated the effect of the surface application of five nitrogen fertilizers: Urea + Humic acid (5%), Urea + Humic acid (10%), Urea + Zeolita (5%), Urea + Zeolita (10%) and Urea 5% Humic acid + 15% Zeolita, besides pure urea, in the doses of 50, 100, 150 and 200 kg N ha^{-1} , for maize cultivated in a no-till system. The experimental design was a factorial $6 \times 4 + 1$ (fertilizer \times doses + control), with four repetitions, totaling 100 experimental units. The nitrogen volatilization loss was quantified at the plots that received 100 kg N ha^{-1} . The dry matter and productivity values were measured for all doses applied. The fertilizers showed difference in N losses by volatilization, with values ranging from 42.08 to 67.86% (sandy soil), and from 23.92 to 34.79% (clay soil). In the presence of the crop and for application on the sandy soil, the change of urea treatment with the addition of 10% zeolite resulted in a reduction of NH_3 emissions volatilized by the superficial application of the fertilizer of 43.77% for the dosage of 100 kg N ha^{-1} . The reduction was of 16.85% for the 200 kg ha^{-1} dosage when applied the urea with 15% of zeolite, compared to urea control. Under field conditions, the fertilizers differed statistically for the N losses by ammonia emission, where the application of Urea + Zeolita, at the rate of 10% (m / m), reduced the losses compared to commercial urea by 17%. In general, the N accumulation in the indicator sheet was favored by the presence of humic acids on the fertilizers. Data from all experiments indicated that urea granulation with humic acid isolated from peat, regardless of the proportion used, potentiated N losses, making them superior to urea.

Key words: Zeolite. Humic acids. Technologies.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Temperatura e umidade durante o período de avaliação do experimento..... 10
- Figura 2.** A) Detalhamento do coletor de referência (modelo para campo) – 1,3 e 6: anéis de sustentação confeccionados em PVC; 2 e 4: espumas coletoras superior e inferior, respectivamente; 5: corpo do coletor confeccionado em material PETG; 7: anel de sustentação (base) confeccionado em PVC e 8: cobertura da câmara confeccionada em PETG (Modelo proposto por Nommik, 1973 e adaptado por Lara Cabezas e Trivelin, 1999); B) Detalhe do coletor utilizado no experimento. 12
- Figura 3.** A) Câmara coletora de amônia do tipo semiaberto livre estático (SALE) (Araújo, 2009); B) Detalhe do coletor utilizado no experimento. 12
- Figura 4.** A) Coletor aberto com absorvedor envolto em película de PTFE utilizado para quantificar o N-NH₃ volatilizado da ureia (Fonte: Mariano, 2010). B) Detalhe do coletor utilizado no experimento. 13
- Figura 5.** (A) Sistema para lavagem das espumas dos coletores semiaberto e aberto constituído por funil acoplado a bomba de vácuo; (B) Disco de espuma em funil para lavagem; (C) Armadilhas ácidas (SALE) acondicionadas em potes de 50 ml; (D) Discos do coletor aberto coletados e levados ao laboratório antes da lavagem. 13
- Figura 6.** Perdas diárias de N-NH₃ volatilizado e capturado pelas armadilhas ácidas dos CSA (A), SALE (B) e CA (C) nas diferentes doses, ao longo do tempo. Valores estimados de perdas acumuladas de N-NH₃ volatilizado pelo CSA (D), SALE (E) e CA (F). 16
- Figura 7.** (A) Bandejas preenchidas com os dois tipos de solo; (B) Unidades experimentais com os coletores instalados; (C) Aplicação superficial de fertilizante; (D) Detalhe dos dois coletores utilizados por bandeja. 25
- Figura 8.** Perdas diárias de NH₃ capturada pelo coletor SALE dos fertilizantes nitrogenados resultantes da mistura de ácidos húmicos, zeólita e ureia, na dose referente a 200 kg N ha⁻¹, em solo argiloso (A, C, E, G e I) e arenoso (B, D, F, H e J). 29
- Figura 9.** (A) Duas plantas por vaso após o desbaste; (B) Detalhe da unidade experimental, com um coletor tipo SALE por vaso; (C) Visão geral do experimento em casa de vegetação. 36
- Figura 10.** Perdas diárias e acumuladas de NH₃ volatilizada e recuperada pelo coletor SALE dos fertilizantes nitrogenados formulados a partir da mistura de ureia, ácidos húmicos e zeólita, na dose referente a 50 (A), 100 (B) e 200 (C) kg N ha⁻¹ em solo arenoso. 41
- Figura 11.** Temperatura média (°C), umidade relativa média (%) e precipitação (mm) registradas durante o período 28 dias de condução do experimento em área da Fazenda Colorado, Lote 15, no município de Luís Eduardo Magalhães (BA). 48
- Figura 12.** Perdas diárias de NH₃ volatilizada e capturada pelos coletores SALE dos fertilizantes nitrogenados obtidos a partir da mistura de ureia, ácidos húmicos e zeólita, em diferentes proporções, empregados na adubação do milho na dose de 100 kg N ha⁻¹ em sistema de plantio direto. 53

Figura 13. Perdas acumuladas de NH_3 volatilizada e capturada pelos coletores SALE dos fertilizantes nitrogenados obtidos a partir da mistura de ureia, ácidos húmicos e zeólita, em diferentes proporções, empregados na adubação do milho na dose de 100 kg N ha^{-1} em sistema de plantio direto. 54

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Descrição dos tratamentos: Métodos empregados na estimativa da amônia volatilizada pela aplicação de ureia em doses crescentes de N.	11
Tabela 2. Valores médios totais acumulados de N-NH ₃ volatilizado e capturado nos coletores aos 22 dias após a aplicação superficial da ureia (kg ha ⁻¹).	14
Tabela 3. Tratamentos empregados para o procedimento de extração das frações húmicas... ..	17
Tabela 4. Rendimento médio (%) das frações Humina (HUM), Ácido Fúlvico (AF) e Ácido Húmico (AH) obtidas de turfa (F1) a partir da extração utilizando solução alcalina de Hidróxido de Potássio (KOH) em diferentes concentrações.	19
Tabela 5. Rendimento médio (%) das frações Humina (HUM), Ácido Fúlvico (AF) e Ácido Húmico (AH) obtidas de turfa (F2) a partir da extração utilizando solução alcalina de Hidróxido de Potássio (KOH) em diferentes concentrações.	19
Tabela 6. Fertilizantes nitrogenados formulados a partir da mistura de ureia, ácidos húmicos e zeólita nas diferentes proporções.	25
Tabela 7. Perdas acumuladas de N-NH ₃ volatilizado resultante da aplicação superficial de fertilizantes formulados a partir da mistura de ureia, ácidos húmicos e zeólita em diferentes porcentagens após dezoito dias de avaliação em solo arenoso e argiloso.	27
Tabela 8. Fertilizantes nitrogenados formulados a partir da mistura de ureia com ácidos húmicos e zeólita em proporções de 5, 10, 15 e 20% (m/m).	37
Tabela 9. Nitrogênio volatilizado (N-NH ₃ mg vaso ⁻¹) resultante da aplicação superficial de ureia e fertilizantes minerais nitrogenados obtidos a partir da mistura de ureia, ácidos húmicos e zeólita, nas doses correspondentes a 0, 50, 100 e 200 kg N ha ⁻¹ na adubação do milho em casa de vegetação ao final de 18 dias de avaliação.	38
Tabela 10. Teor de nitrogênio na parte aérea e massa seca de plantas de milho colhidas 30 dias após a semeadura (Média de duas plantas).	40
Tabela 11. Fertilizantes nitrogenados formulados a partir da mistura de ureia ácidos húmicos.	49
Tabela 12. Volatilização de amônia (N-NH ₃) resultante da aplicação superficial de ureia e fertilizantes nitrogenados obtidos a partir de mistura de ureia, ácidos húmicos e zeólita em diferentes proporções, em área de plantio direto com cultivo de milho na dose de 100 kg N ha ⁻¹ durante 28 dias de avaliação.	51
Tabela 13. Teor de nitrogênio apresentado na folha indicadora (NI) de milho adubado com ureia e fertilizantes nitrogenados obtidos a partir da mistura de ureia, ácidos húmicos e zeólita, aplicados superficialmente na adubação do milho nas doses 50, 100, 150 e 200 kg N ha ⁻¹ coletada 58 dias após o plantio (Média de cinco plantas por parcela).	55
Tabela 14. Massa seca de parte aérea (MSPA) de plantas de milho adubadas com ureia e fertilizantes nitrogenados obtidos a partir da mistura de ureia, ácidos húmicos e zeólita, aplicados superficialmente na adubação do milho nas doses 50, 100, 150 e 200 kg N ha ⁻¹ (Média obtida a partir de cinco plantas por parcela).	56

Tabela 15. Produtividade do milho adubado com ureia e fertilizantes nitrogenados obtidos a partir da mistura de ureia, ácidos húmicos e zeólita, aplicados superficialmente na adubação do milho nas doses 50, 100, 150 e 200 Mg ha ⁻¹ em área de sistema de plantio direto (Média de 35 espigas por parcela).....	56
--	----

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO GERAL	1
2. REVISÃO DE LITERATURA	3
2.1. Adubação Nitrogenada na Agricultura Brasileira	3
2.2. Importância da Adubação Nitrogenada para a Cultura do Milho	3
2.3. Ureia e as Perdas de Nitrogênio	4
2.4. Fertilizantes de Eficiência Aumentada	6
3. MATERIAL E MÉTODOS	8
3.1. Métodos para Estimar a Volatilização de Amônia Proveniente da Aplicação Superficial de Ureia e Fertilizantes Nitrogenados Formulados com Base na Ureia e Adição de Ácidos Húmicos e Zeólita	8
3.2. Desenvolvimento do Experimento	9
3.2.1. Avaliação dos resultados preliminares	14
3.2.2. Procedimento de extração e fracionamento para obtenção de frações húmicas (ácido húmico) proveniente de turfas de origens distintas	17
3.2.3. Desenvolvimento do experimento	17
3.2.4. Avaliação dos resultados preliminares	18
4. CAPÍTULO I - ESTIMATIVA DO N-NH₃ VOLATILIZADO APÓS APLICAÇÃO DE FERTILIZANTES NITROGENADOS FORMULADOS COM MISTURA DE ÁCIDOS HÚMICOS, ZEÓLITA E UREIA	20
4.1. RESUMO	21
4.2. ABSTRACT	22
4.3. INTRODUÇÃO	23
4.4. MATERIAL E MÉTODOS	24
4.5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	27
4.6. CONCLUSÕES	31
5. CAPÍTULO II - VOLATILIZAÇÃO DE AMÔNIA PROVENIENTE DE FERTILIZANTES NITROGENADOS CONTENDO UREIA NA CULTURA DO MILHO EM CASA DE VEGETAÇÃO	32
5.1. RESUMO	33
5.2. ABSTRACT	34
5.3. INTRODUÇÃO	35
5.4. MATERIAL E MÉTODOS	36

5.5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	38
5.6. CONCLUSÕES	42
6. CAPÍTULO III - USO DE FERTILIZANTES NITROGENADOS COM BASE NA UREIA E ADIÇÃO DE ÁCIDOS HÚMICOS E ZEÓLITA NO CULTIVO DE MILHO EM CONDIÇÕES DE CAMPO	43
6.1. RESUMO	44
6.2. ABSTRACT.....	45
6.3. INTRODUÇÃO	46
6.4. MATERIAL E MÉTODOS	48
6.5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	51
6.6. CONCLUSÕES	58
7. CONCLUSÕES GERAIS	59
8. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	60
9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	61

1. INTRODUÇÃO GERAL

O aumento da produtividade agrícola é fundamental para a expansão da economia do Brasil. Neste sentido, os fertilizantes são insumos importantes pela sua ampla utilização no setor agropecuário, destacando-se, atualmente, o mercado de alimentos, biocombustíveis e fibras.

No que se refere à demanda nacional dos produtores brasileiros por fertilizantes, registrou-se um aumento de 3,23% nos últimos quatro anos, passando de 29.255.775 Mg em 2012 para 30.201.993 Mg em 2015. Verificou-se uma queda de 6,2% do consumo em relação ao ano de 2014 e um fraco crescimento da produção nacional (apenas 3,4%), mas o quadro mais preocupante é o de dependência do Brasil por importações, que representaram, em 2015, 70% do consumo total de fertilizantes no país (ANDA, 2015).

Os fertilizantes nitrogenados (N), comparativamente aos demais, são utilizados em maior quantidade, sendo os mais onerosos e possuem grande potencial em provocar danos ao ambiente, de modo que a maximização da eficiência deve ser associada a menores impactos ambientais de seu uso (Alves, 2006). Do total de fertilizantes entregues ao consumidor final no ano de 2015, o N correspondeu a 3.532.731 Mg do nutriente, com destaque para a produção nacional de ureia, que atingiu 1.423.005 Mg, um aumento de 28,5% em relação ao ano anterior.

Dada a larga utilização da ureia na agricultura, principalmente pelo menor custo econômico que representa, diversas pesquisas vêm sendo desenvolvidas com o objetivo de aumentar a eficiência de uso dessa fonte, a fim de minimizar os processos de perdas.

Um dos desafios da utilização da ureia na agricultura brasileira é a sua gestão em sistemas de conservação a partir da sua aplicação juntamente com outros materiais que possam atuar na redução das perdas de N por volatilização de NH_3 (Faria et al., 2013). Uma característica a ser destacada nesses sistemas, por exemplo, é a manutenção dos resíduos vegetais na superfície do solo, que aumenta o potencial de perdas de N.

Mecanismos distintos estão envolvidos na volatilização de NH_3 , ao mesmo tempo em que as substâncias húmicas e zeólita vêm sendo indicadas como capazes de interferir em pontos-chaves desse processo.

É válido, também, buscar uma interação a partir das combinações desses componentes, objetivando um efeito sinérgico, que supere a ação de cada um deles separadamente, sem que haja o comprometimento da concentração de nitrogênio da ureia, uma das principais características que garantem a sua viabilidade econômica.

A zeólita é relatada como uma substância que, adicionada à ureia, é capaz de atuar na mitigação das perdas de N, tendo seus efeitos atribuídos tanto à capacidade de retenção de íons amônio, como a própria proteção física e, por suas propriedades e ocorrência em todo mundo, vem ganhando espaço na pesquisa (Bernardi et al., 2010; Englert & Rubio, 2005).

Ademais, o emprego de aditivos com características ácidas, como os ácidos húmicos, pode ser utilizado com o intuito de reduzir as perdas de amônia por volatilização quando se utiliza a ureia (Oliveira et al., 2014).

Diante disso, entender a dinâmica do N no sistema solo-planta por meio de suas reações é imprescindível para garantir a gestão adequada desse recurso, visando à redução das perdas em suas várias formas.

Ao realizar a combinação de ureia, ácidos húmicos e zeólita, nas várias proporções, são diversas as combinações de fertilizantes minerais resultantes e, dessa forma, as avaliações prévias em casa de vegetação apresentam-se como necessárias visando pré-selecionar os mais

promissores na redução das perdas de N, previamente ao estabelecimento do experimento de campo.

Portanto, este estudo teve como hipótese que a formulação de novos fertilizantes minerais nitrogenados com base na ureia a partir da adição de ácidos húmicos e zeólita pode reduzir as perdas de N quando comparados à ureia sem aditivos.

Para avaliar essa hipótese, esta tese foi dividida em três capítulos.

O capítulo I teve como objetivo avaliar diferentes fertilizantes minerais nitrogenados formulados com mistura de ácidos húmicos, zeólita e ureia quanto às perdas de NH_3 por volatilização.

O capítulo II objetivou investigar o efeito da aplicação de fertilizantes nitrogenados obtidos a partir de mistura de ureia, ácidos húmicos e zeólita sobre a volatilização de NH_3 e produção de biomassa do milho.

E, por fim, no capítulo III, foi estudada a resposta da cultura do milho em sistema de plantio direto em função da aplicação dos fertilizantes nitrogenados obtidos a partir da mistura de ureia, ácidos húmicos e zeólita.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. Adubação Nitrogenada na Agricultura Brasileira

O sucesso na obtenção de altas produtividades da agricultura brasileira depende do fornecimento de nutrientes às culturas em quantidades adequadas e na época correta.

A participação do N nos diversos processos do metabolismo vegetal posiciona-o entre os absorvidos em maiores quantidades, sendo essa versatilidade devida, por exemplo, à característica como a ampla variação no estado de oxidação, o que destaca a sua importância nos ciclos biogeoquímicos (Cantarella, 2007).

O ciclo global do N se realiza por meio de suas entradas e saídas do sistema, de modo que é difícil prever um balanço dos processos que ocorrem, já que a dinâmica do N é influenciada por diversos fatores, sejam eles físicos, químicos ou biológicos. Os compostos inorgânicos de N, como NH_3 e NO_2^- , são substratos de um grupo variado de bactérias que realizam a oxidação desses componentes a fim de promover a síntese de ATP por meio do fluxo dos elétrons das diversas etapas de transformação desses compostos.

A disponibilidade de N no solo em condição natural encontra-se entre os principais fatores que podem ser citados como limitantes à produção das culturas, o que evidencia a importância da prática da adubação.

A utilização de fertilizantes nitrogenados representa uma fração considerável do custo de produção, sendo ainda mais crítico em função das perdas de N da ureia por volatilização de NH_3 (Nascimento, 2012). Chen et al. (2008), citados por Turner et al. (2010), afirmam que uma quantidade considerável do N aplicado nos cultivos é perdida por volatilização de NH_3 , desnitrificação ou lixiviação, estando entre as principais causas para a baixa eficiência do uso de fertilizantes nitrogenados pelas culturas em geral. Alves et al. (2011) relacionam essa ineficiência às atividades agropecuárias, que emitem quantidades expressivas de formas gasosas de N, como NH_3 , N_2 , além de óxidos de nitrogênio.

Contudo, a ureia destaca-se entre os fertilizantes nitrogenados, sendo o mais empregado no Brasil por seu baixo custo, apesar de apresentar limitações em função das perdas de N, principalmente por volatilização de NH_3 .

A produção de fertilizantes nitrogenados, no Brasil, caracteriza-se por ser insuficiente para atender a demanda interna, suprida, basicamente, por importações. Segundo Haim (2009), com o crescimento do consumo de pelo menos 3 a 4% ao ano, o nível de dependência pelo produto importado se tornará cada vez mais crítico. São imprescindíveis esforços que busquem reduzir, ao máximo, a vulnerabilidade aos fatores externos, sobretudo por meio do aumento da eficiência dos fertilizantes nitrogenados, pela importância que apresentam no processo de produção agrícola.

2.2. Importância da Adubação Nitrogenada para a Cultura do Milho

A cultura do milho se destaca por ser alvo de diversos estudos em função de sua importância na alimentação humana e na dieta animal. Este produto apresenta valor nutricional de seus grãos na forma de carboidratos (60%), principalmente amido, proteínas (10%), lipídeos (4%) além de minerais e vitaminas (Fancelli & Lima, 1982).

De acordo com Zavaschi (2010), o milho se mostra com alto potencial produtivo, evidenciado por produtividades de 10 Mg ha^{-1} , no Brasil, em condições experimentais e por agricultores que adotam tecnologias adequadas. No entanto, o que se observa, de maneira

geral, é uma produção baixa e irregular, influenciada por fatores diversos, e, entre eles, o manejo inadequado dos fertilizantes.

O N é um nutriente que proporciona os maiores efeitos no aumento da produtividade dos grãos. O aumento expressivo do uso de fertilizantes nitrogenados nos EUA, por exemplo, maior produtor mundial, está entre os fatores responsáveis pela alta produtividade da cultura. Sua importância no metabolismo das plantas ressalta que o correto manejo dos fertilizantes nitrogenados é um aspecto considerável para que haja disponibilidade do nutriente para a nutrição das plantas no sistema de produção agrícola (Zavaschi, 2010), de modo que essa prática seja economicamente viável. A aplicação do nitrogênio pode interferir de forma direta ou indireta na produtividade do milho, uma vez que se relaciona às características de crescimento e desenvolvimento (Cobucci, 1991). Martins et al. (2015), em estudo com adubação na cultura do milho utilizando diversas fontes de N, observaram, por meio da utilização da técnica do ^{15}N que, do total de N aplicado, 12 a 16% foram recuperados na palha e 31 a 41% foram drenados para os grãos.

2.3. Ureia e as Perdas de Nitrogênio

A ureia está entre os adubos nitrogenados mais comercializados no Brasil. É um fertilizante granulado que apresenta uma concentração aproximada de 46% de N, podendo esta característica ser traduzida em redução dos custos, sobretudo, de transporte e armazenamento, o que lhe confere uma grande vantagem no que diz respeito ao aspecto econômico. No entanto, é a fonte que apresenta maior potencial de perdas de N na forma de amônia por volatilização (Melgar et al., 1991).

O N é um elemento muito dinâmico no solo, estando suscetível a diversas formas de perdas. Dentre essas formas, podem ser citadas a lixiviação (que ocorre, principalmente, com o N na forma de nitrato), tendo em vista que, geralmente, há o predomínio das cargas negativas no solo, ficando este ânion menos retido, permanecendo na solução do solo e sendo facilmente lixiviado para profundidades inexploradas pelas raízes (Ceretta & Fries, 1997); o N apresenta formas que podem também ser aproveitadas pelas plantas (NO_3^- ou NH_4^+) ou perdidas por outras formas gasosas (NH_3 , N_2 e N_2O), assim como podem ficar imobilizadas no solo pela ação de microrganismos e serem, gradualmente, transformadas em formas estáveis, permanecendo no solo.

De acordo com Melo (1985), a perda de NH_3 por volatilização é proveniente da mineralização da matéria orgânica ou do fertilizante aplicado e se torna mais intensa mediante o aumento no pH do solo. Shah et al. (2006) afirmam que o nitrogênio na forma de NH_3 surge como resultado da mineralização do N orgânico do solo, podendo, então, ser convertido a NH_4^+ , um processo que tende a alcalinizar o meio em função do consumo de prótons (Cantarella, 2007).

Diversos fatores estão relacionados às perdas de nitrogênio através da volatilização de NH_3 , fazendo com que, por vezes, esse processo seja muito variável e difícil de prever com exatidão, sobretudo sob condições de campo (Jones et al., 2013a). Shah et al. (2006) relatam, com base na análise de diversos estudos, que a concentração no ar e o fluxo de NH_3 são muito variáveis em função da fonte, da cultura e das condições ambientais, apresentando, ainda, variação significativa ao longo do tempo. Jones et al. (2013a) citam que a volatilização depende da taxa de hidrólise da ureia, assim como a taxa de conversão do NH_4^+ a NH_3 na forma de gás, que é perdida próxima a superfície do solo. Para Générmon & Cellier (1997), a comparação dos dados de diferentes estudos que tratam da volatilização é dificultada porque depende de diversas características do solo e do clima.

Dentre alguns determinantes do processo de volatilização de NH_3 , a temperatura é um fator climático que interfere no equilíbrio químico das formas amoniacais do nitrogênio

presentes na solução do solo. De acordo com Kissel et al (2008) , o aumento do movimento da NH_3 no solo, incluindo as perdas para a atmosfera, surge como resposta ao aumento da temperatura.

Jones et al. (2007) descrevem que a porcentagem de NH_3 que se observa na solução do solo varia drasticamente em função dos valores de pH observados, especialmente em elevadas temperaturas, tendo em vista que, na condição de gás, tende a ser mais volátil em temperaturas mais altas. A observação da temperatura no momento da aplicação dos fertilizantes pode ser um aspecto a ser considerado na hora de evitar as condições ótimas para as perdas de N por volatilização de NH_3 .

Apesar dos valores de pH comumente encontrados para a maioria dos solos não corresponderem aos que mais favorecem a volatilização de NH_3 , isso não impede a ocorrência do processo, em função da importância do pH que é atingido ao redor do grânulo após a hidrólise da ureia, suficiente para desencadear a volatilização. Outro efeito do pH do solo que vem sendo estudado se refere, mais especificamente, à interferência na atividade da enzima urease, a qual participa da hidrólise da ureia, de maneira que resultados controversos são encontrados (Frankenberger & Johanson, 1982; Rachhpal-Singh & Nye, 1984; Cabrera et al., 1991, citados por Kissel et al., 2008).

Outra condição que pode estar relacionada a uma maior permanência do N no solo, mitigando as perdas, é a adsorção. Ao adquirir um próton, a NH_3 se converte a NH_4^+ , que, então, pode ser adsorvido no solo nos sítios de troca da CTC, matéria orgânica ou mesmo pelas argilas.

Para Jones et al. (2007), maiores valores para a capacidade de troca de cátions estão diretamente associados a maior quantidade de NH_4^+ retida no solo e menor concentração desse íon passível de conversão a NH_3 , logo, menor potencial de perdas por volatilização. Os autores apontam, ainda, a presença de íons Ca^{2+} , normalmente associada aos elevados valores de CTC, como outro componente capaz de reduzir o potencial de perdas por volatilização de NH_3 , isso porque, na presença de Ca^{2+} livre, esses íons são consumidos no processo da hidrólise de ureia em substituição ao H^+ , conseqüentemente, evitando uma elevação brusca do pH. Além disso, esse consumo também significa a liberação de dois sítios de troca nas argilas, diminuindo ainda mais o NH_4^+ na solução do solo, pela possibilidade de adsorção.

Kissel et al. (2008) afirmam que a capacidade de troca de cátions é um exemplo de reação que ocorre entre o nitrogênio amoniacal e o solo, sendo determinante da intensidade com que a NH_3 é formada, logo, interferindo nas perdas.

A presença de material orgânico no solo pode significar fonte de adsorção para o N, interferindo na volatilização, mas há, também, outras abordagens. Para Jones et al. (2007), a ocorrência de microrganismos do solo, favorecida pela presença de matéria orgânica, se traduz em fonte da enzima urease, essencial para a hidrólise da ureia e conseqüente liberação de N amoniacal no meio, contribuindo para as perdas. Já Broadbent et al., 1960, citados por Kissel et al., 2008 analisam a adsorção do N pela matéria orgânica do solo, na forma de NH_3 , e relatam que isso ocorre como reações em que são formados compostos orgânicos condensados, em que o nitrogênio é incorporado ao produto final com ligações covalentes, caracterizados, de maneira geral, pela baixa solubilidade. Isto ocorre em maior magnitude quando os valores de pH do meio são superiores a sete, condição em que a amônia representa fração significativa do N amoniacal.

Outro fator que controla as perdas de NH_3 é a água presente no solo, sobretudo em sua superfície. Em estudo conduzido por Ferguson et al. (1988), os autores verificaram que a perda de NH_3 foi influenciada pelo conteúdo de água do solo ou do resíduo e a influência do conteúdo de água na velocidade de hidrólise da ureia.

Além disso, os fertilizantes nitrogenados, destacados no processo de perda de N a partir do ambiente do solo pela redução da eficiência do uso desse nutriente, juntamente com

o esterco de animais, são apresentados como as principais fontes de amônia para a atmosfera (Schjoerring et al., 1992; Warren et al., 2005 ; Woodward et al., 2011). Sendo perdido para a atmosfera, o N não está disponível para a absorção pelas plantas, o que significa uma limitação à produtividade das culturas (Cabrera et al., 2011).

2.4. Fertilizantes de Eficiência Aumentada

O estudo de novas tecnologias que possam ser agregadas aos fertilizantes nitrogenados, sobretudo os com base na ureia, visando ao aumento da eficiência, merece atenção, tendo em vista que o N é um nutriente com impactos consideráveis no processo produtivo.

Os fertilizantes nitrogenados, comparativamente aos demais, são utilizados em maior quantidade, sendo os mais onerosos, de modo que essa maximização da eficiência deve ser associada a menores impactos econômicos, mas também ambientais, de seu uso (Alves, 2006).

A melhoria da eficiência de uso do N proveniente de fertilizantes deve ser entendida como fundamental, tendo em vista que grandes quantidades de energia fóssil são utilizadas no processo de produção de fertilizantes nitrogenados, além da contribuição direta do N para o aquecimento global, como, por exemplo, a perda por meio da liberação do N₂O.

Os fertilizantes de liberação lenta apresentam potencial no que se refere ao melhor aproveitamento dos fertilizantes nitrogenados pelo aumento da eficiência, contudo o uso se torna limitado pelo alto custo em comparação aos fertilizantes tradicionais (Cantarella, 2007).

Dentre as formas e produtos agregados, a ureia pode ser encapsulada em vários revestimentos, compondo os denominados fertilizantes de “liberação controlada”, onde o objetivo se constitui em retardar a velocidade com que os grânulos são dissolvidos, ou tratada diretamente com químicos, chamados de “estabilizados”, para inibir as transformações da ureia a amônio, que resultam nas perdas de N (Jones et al., 2007). A própria forma como o fertilizante se dissolve e se transforma no solo chega a interferir na intensidade com que ocorrem as perdas. (Jones et al., 2013b).

A zeólita é relatada como um componente que, adicionado à ureia, é capaz de atuar na mitigação das perdas de nitrogênio (Bernardi et al., 2010a). Cerca de quarenta tipos de zeólitas naturais já foram mundialmente identificados, o que demonstra a sua grande variabilidade e atual interesse no potencial de utilização na indústria e na agricultura (Bernardi et al., 2010b).

As zeólitas podem ser usadas para reduzir as perdas por volatilização em função de sua elevada capacidade de troca de cátions, além de possuírem uma alta afinidade pelos íons NH₄⁺ (Latifah et al., 2011). Bernardi et al (2007) indicam a utilização da zeólita associada aos fertilizantes nitrogenados no combate às perdas por volatilização, mas alertam que a viabilidade de utilização deste mineral dependerá do seu custo para o produtor.

Outras pesquisas abordam a utilização de substâncias húmicas adicionadas à ureia e seus efeitos na mitigação das perdas de N. De acordo com Dong et al (2009), apesar dos relatos, muito pouco se sabe sobre o mecanismo pelo qual as substâncias húmicas aumentam os benefícios com a aplicação da ureia. Inicialmente, eles sugerem dois mecanismos possíveis, quais sejam: que parte do NH₄⁺ gerado a partir da mineralização da ureia é incorporada à estrutura das substâncias húmicas, o que contribui para a redução das perdas pela volatilização; e outra via, na qual as substâncias húmicas atuam inibindo a atividade da urease, enzima responsável pela decomposição da ureia a NH₃.

Outra alternativa que pode ser citada na busca da redução das perdas de N pela volatilização de NH₃ é a observação dos fatores que interferem na atividade da enzima urease. A urease (ureia amido hidrolase) é conhecida por hidrolisar a ureia à amônia e dióxido de

carbono a uma taxa de aproximadamente 10^{14} vezes a velocidade da reação não catalisada (Upadhyay, 2012).

A adição de componentes a ureia, que possam atuar na redução da atividade da urease, pode reduzir a taxa de hidrólise, permitindo um maior tempo para movimentação da ureia no solo, assim, o NH_4^+ liberado após a hidrólise teria maior probabilidade de ficar retido (Turner et al., 2010).

A utilização de NBPT, por exemplo, tido hoje como um dos meios mais promissores na redução das perdas de N, apresenta não só efeito significativo sobre as emissões gasosas de N em suas várias formas (NH_3 e N_2O), mas também na lixiviação de NO_3^- , produção de matéria seca da forragem, absorção total de N e recuperação do N aplicado no solo pelas plantas (Dawar et al., 2011).

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. Métodos para Estimar a Volatilização de Amônia Proveniente da Aplicação Superficial de Ureia e Fertilizantes Nitrogenados Formulados com Base na Ureia e Adição de Ácidos Húmicos e Zeólita

O processo de volatilização de NH_3 a partir da aplicação superficial de ureia caracteriza-se por ser uma das principais vias de perda de nitrogênio dentro dos sistemas de produção agrícola.

Nesse contexto, observa-se a importância de proceder com a quantificação do N volatilizado do solo na forma de amônia, proveniente da aplicação da ureia, de modo que seja viabilizado um manejo adequado que vise à minimização das perdas econômicas e dos prejuízos ambientais.

A determinação das perdas gasosas do nitrogênio por meio de métodos simplificados é necessária na avaliação do ciclo desse elemento no sistema (Alves, 2006). Conhecer o destino e a predominância das formas de N que estão sendo perdidas permite buscar o manejo que priorize a maior permanência do N no solo, garantindo a disponibilidade e o melhor aproveitamento do nutriente pelas plantas.

Na busca pelo aumento da eficiência dos fertilizantes nitrogenados, a quantificação da amônia volatilizada é uma etapa fundamental na caracterização dos produtos em função das quantidades elevadas que são emitidas nesta forma de gás. Além disso, espera-se que sejam de baixo custo e que tenham pouca influência no processo de volatilização, a fim de que os resultados não sejam mascarados.

Uma estimativa da NH_3 volatilizada do solo pode ser obtida por meio de diversos métodos, sendo relatados na literatura os métodos diretos e indiretos.

Aqueles relacionados às câmaras fechadas e semiabertas podem ser utilizados com o objetivo de avaliar a volatilização de NH_3 em parcelas de pequena área. São de fácil execução além de apresentarem baixo custo. No entanto, nestas metodologias, como o ambiente é fechado ou semiaberto, há a probabilidade de que a temperatura e umidade nas câmaras sejam diferentes das observadas em condições naturais, podendo interferir no processo de volatilização.

Diante dessas possibilidades, Araújo et al. (2009) objetivaram calibrar uma câmara para quantificar as perdas do N volatilizado na forma de amônia que fosse de fácil manuseio e baixo custo. Os autores fizeram uso da técnica do balanço isotópico de ^{15}N e para calibração e registraram que a utilização da câmara Semi Aberta Livre Estática (SALE) não afetou a quantidade de amônia volatilizada proveniente do fertilizante.

Já de acordo com Mariano et al (2012), o uso de coletor aberto com absorvedor envolto em película de politetrafluoroetileno (PTFE) apresenta-se como uma opção, já que é de baixo custo, fácil manuseio além de não interferir nas condições microclimáticas. No entanto, mais pesquisas são necessárias a fim de consolidar a utilização desse método.

Foi conduzido um estudo preliminar a fim de determinar qual dos métodos propostos melhor se adequaria às condições dos estudos a serem desenvolvidos nas etapas seguintes.

3.2. Desenvolvimento do Experimento

O estudo foi conduzido em casa de vegetação do Departamento de Solos do Instituto de Agronomia da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro (UFRRJ), localizada em Seropédica, Rio de Janeiro, que está situada a 22° 45' de latitude sul e 43° 41' de longitude oeste e altitude de 33 metros. A avaliação das perdas de amônia foi realizada durante o período de 24 de março a 14 de abril de 2013, totalizando 22 dias de avaliação. As unidades experimentais foram bandejas plásticas (39 x 25 x 7 cm) contendo terra oriunda dos primeiros 20 cm de profundidade de um solo de textura arenosa (Planossolo Háptico) localizado na UFRRJ. A caracterização analítica da composição granulométrica e química (EMBRAPA, 1997), apresentou os seguintes resultados: teor de areia: 920; teor de silte: 10 e de argila 70 g kg⁻¹; Na⁺: 0,05; Ca²⁺: 1,76; Mg²⁺: 0,9; (H+Al): 2,5; Al³⁺: 0,5; S: 2,81 e T: 5,31 cmol_cdm⁻³; pH (H₂O): 5,5; P mehlich-1: 57,9 e K⁺: 39,3 mg dm⁻³. A terra foi seca ao ar, homogeneizada e passada em peneira de 2 mm para preenchimento das bandejas, cada uma contendo 7 kg. Cada bandeja recebeu fertilizante nitrogenado, cujas perdas por volatilização de amônia foram monitoradas. Previamente à aplicação dos fertilizantes, realizou-se a incubação da terra elevando-se o pH (H₂O) para 6,5 a fim de potencializar as perdas, seguindo procedimento de acordo com Stafanato (2009).

A umidade foi mantida em 50% da capacidade de campo para que as perdas por desnitrificação fossem minimizadas (Araújo et al., 2009), com pesagens diárias para verificar a necessidade de água a ser aplicada, de maneira que a água era adicionada à bandeja após a remoção do coletor, no intervalo de troca de posição dos mesmos.

O fertilizante utilizado como fonte de N foi a ureia granulada (45% N). Nas bandejas, a ureia foi aplicada superficialmente e de maneira homogênea e, logo em seguida, foram instalados os coletores.

Foram utilizados três métodos de quantificação da amônia volatilizada: 1) câmara semiaberta (CSA) (Nommik, 1973, adaptado por Lara C. et al., 1999); 2) câmara semiaberta livre estática (SALE) (Araújo et al., 2009) e coletor aberto com absorvedor envolto em película de politetrafluoroetileno (CA) (Mariano et al., 2012); e quatro doses de nitrogênio correspondentes a 0; 50; 100 e 200 kg N ha⁻¹. Quando recomendado pelo método, a cada coleta os coletores foram mudados de posição a fim de evitar a formação de um microclima que interferisse no processo de volatilização de amônia. Segundo Alves (2006), a irrigação dos vasos que contêm os coletores semiabertos, sem a remoção no momento da aplicação, é responsável por superestimar os valores de nitrogênio volatilizado.

A avaliação deste experimento foi realizada durante 22 dias (24 de março a 14 de abril de 2013). Os dados de temperatura e umidade relativa do ar foram monitorados diariamente por meio de estação meteorológica instalada na casa de vegetação (Figura 1).

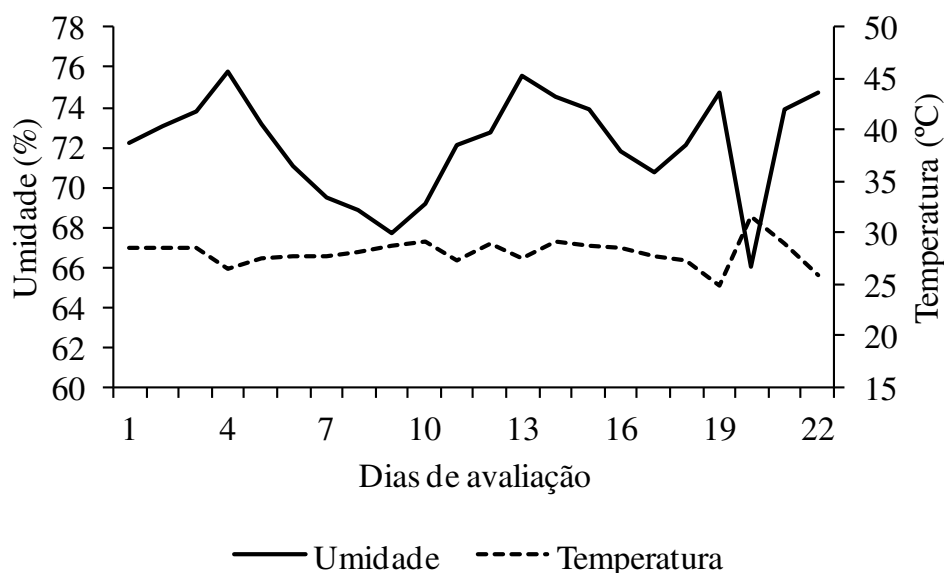


Figura 1. Temperatura e umidade durante o período de avaliação do experimento.

O delineamento experimental foi o inteiramente casualizado e formado por 12 tratamentos (Tabela 1), com 3 repetições, totalizando 36 parcelas experimentais. A estimativa das perdas consistiu na determinação do nitrogênio retido pelos coletores instalados, por meio de destilação e titulação. Durante os sete primeiros dias, as espumas dos coletores foram trocadas diariamente. Seguiu-se com o intervalo de três dias para a troca até o fim do experimento, totalizando 12 coletas. Após cada coleta, os discos de espuma dos coletores semiaberto (CSA) e aberto (CA) foram acondicionados em sacolas plásticas e, imediatamente, levados ao laboratório para extração. As espumas foram lavadas com 450 ml de água destilada, em funil acoplado a bomba de vácuo e a solução obtida com a lavagem foi guardada em garrafas plásticas em geladeira. No dia seguinte, foram recolhidas alíquotas de 50 ml da solução para determinação do nitrogênio em destilador automático UDK 159 Series (VELP Scientifica). Para o sistema SALE, as espumas foram coletadas nos potes de 50 ml com a solução ácida. Após, foram adicionados 30 ml de água, agitados por 15 minutos em agitador horizontal e retirada uma alíquota de 10 ml para determinação do nitrogênio no mesmo equipamento. Para o cálculo do N volatilizado foram empregados os fatores de correção indicados pelos métodos e feita a correção para área da bandeja.

Os dados foram submetidos à ANAVA, sendo as médias das quantidades de N relacionadas aos métodos comparadas pelo teste Tukey ($p < 0,05$) e as doses de nitrogênio ajustadas a modelos de regressão, com significância dos coeficientes testada pelo teste T ($p < 0,01$). Foi utilizado o SAEG (SAEG, 2007) para a análise de variância e ajuste das equações de regressão.

Tabela 1. Descrição dos tratamentos: Métodos empregados na estimativa da amônia volatilizada pela aplicação de ureia em doses crescentes de N.

Métodos de avaliação	Doses de N
Coletor semiaberto (CSA)	0 kg N ha ⁻¹
	50 kg N ha ⁻¹
	100 kg N ha ⁻¹
	200 kg N ha ⁻¹
Coletor semiaberto livre estático (SALE)	0 kg N ha ⁻¹
	50 kg N ha ⁻¹
	100 kg N ha ⁻¹
	200 kg N ha ⁻¹
Coletor aberto (CA)	0 kg N ha ⁻¹
	50 kg N ha ⁻¹
	100 kg N ha ⁻¹
	200 kg N ha ⁻¹

Quanto aos métodos, a Figura 2 traz a descrição do coletor semiaberto (CSA). Trata-se de uma câmara cilíndrica, com diâmetro de 150 mm, confeccionado a partir de chapas de material flexível transparente (PETG). As armadilhas ácidas deste coletor constituíram-se de dois discos de espuma de poliuretano, com 14,4 cm de diâmetro, 2 cm de espessura e densidade de 0,0173 g cm⁻³. As espumas foram embebidas com 30 ml de solução de ácido fosfórico 0,17 mol L⁻¹ + glicerina (5% v/v). O disco localizado na posição inferior foi responsável pela coleta do N-NH₃ volatilizado do solo, utilizado para a análise, e o disco posicionado na parte superior tinha o objetivo de reduzir a contaminação com amônia proveniente do ar, sendo descartado no momento da coleta. O coletor foi mudado de posição na bandeja a cada troca de espumas. Dessa forma, reduz-se o efeito do microambiente criado pela câmara, de modo que a ureia presente em toda superfície foi submetida às condições ambientais.

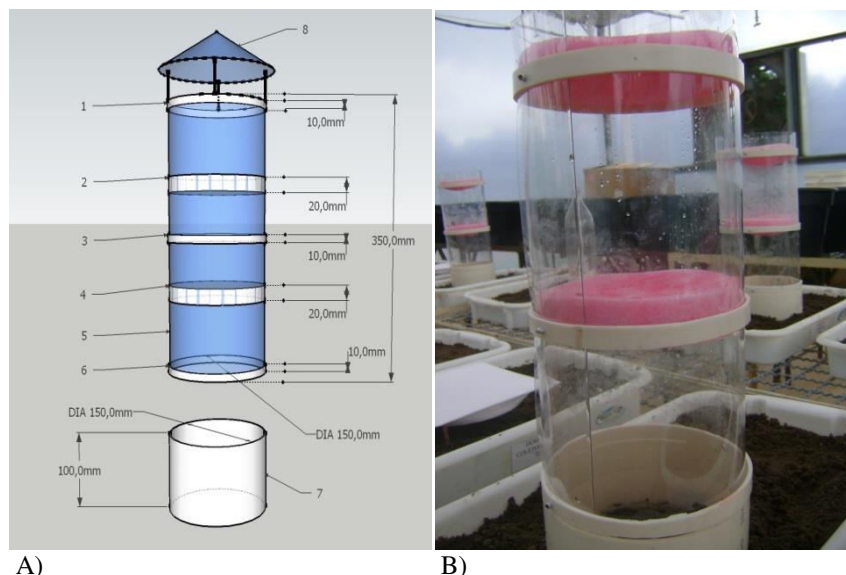


Figura 2. A) Detalhamento do coletor de referência (modelo para campo) – 1,3 e 6: anéis de sustentação confeccionados em PVC; 2 e 4: espumas coletoras superior e inferior, respectivamente; 5: corpo do coletor confeccionado em material PETG; 7: anel de sustentação (base) confeccionado em PVC e 8: cobertura da câmara confeccionada em PETG (Modelo proposto por Nommik, 1973 e adaptado por Lara Cabezas e Trivelin, 1999); B) Detalhe do coletor utilizado no experimento.

O sistema semiaberto livre estático (SALE) para quantificação da volatilização de amônia proposto por Araújo et al. (2009) está descrito na Figura 3. A câmara foi confeccionada utilizando-se garrafa de plástico transparente de politereftalato de etileno (PET), com capacidade para 2L. A armadilha ácida encontra-se no interior da garrafa PET, constituída de uma lâmina de espuma de poliuretano ($0,0173 \text{ g cm}^{-3}$), com 3 mm de espessura, 2,5 cm de largura e 25 cm de comprimento, suspensa verticalmente com o auxílio de um fio de arame. Um frasco de plástico (capacidade de 50 ml) contendo 10 ml de solução de H_2SO_4 1 mol L^{-1} + glicerina (2% v/v) ficou suspenso na extremidade do fio.

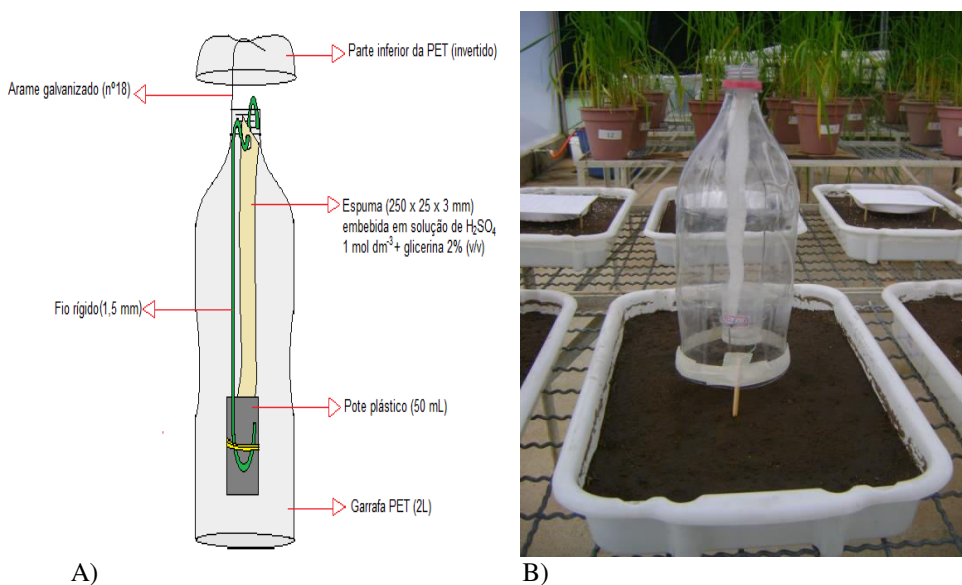


Figura 3. A) Câmara coletora de amônia do tipo semiaberto livre estático (SALE) (Araújo, 2009); B) Detalhe do coletor utilizado no experimento.

Como terceiro método, o coletor aberto descrito por Mariano et al (2012), adaptado de Alves (2006), foi preparado a partir de uma placa rígida de PVC de 16 x 16 x 0,2 cm. Na face inferior da placa, fixou-se a armadilha ácida para captura de amônia, sendo um disco de espuma de poliuretano, com 14,4 cm de diâmetro, 2 cm de espessura e densidade de $0,0173 \text{ g cm}^{-3}$. As espumas foram embebidas com 30 ml de solução de ácido fosfórico $0,17 \text{ mol L}^{-1}$ + glicerina (5% v/v) (procedimento idêntico ao adotado para o método semiaberto (CSA)). O conjunto placa/espuma foi envolvido por película de PTFE (veda rosca), que é impermeável à água e permeável à amônia, depositado de forma invertida a uma distância de 1 cm da superfície do solo. A função da placa de PVC na parte superior do coletor foi de prevenir a captura da amônia atmosférica (Figura 4).

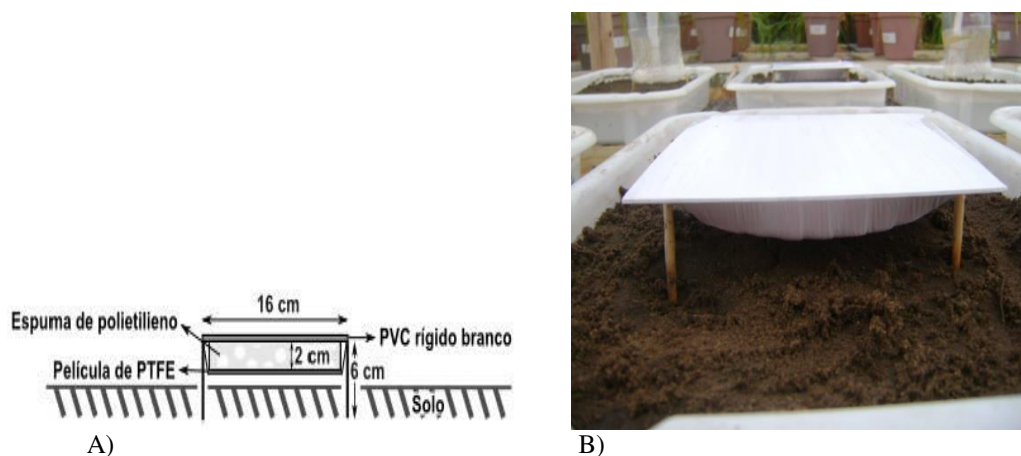


Figura 4. A) Coletor aberto com absorvedor envolto em película de PTFE utilizado para quantificar o N-NH_3 volatilizado da ureia (Fonte: Mariano, 2010). B) Detalhe do coletor utilizado no experimento.



Figura 5. (A) Sistema para lavagem das espumas dos coletores semiaberto e aberto constituído por funil acoplado a bomba de vácuo; (B) Disco de espuma em funil para lavagem; (C) Armadilhas ácidas (SALE) acondicionadas em potes de 50 ml; (D) Discos do coletor aberto coletados e levados ao laboratório antes da lavagem.

3.2.1. Avaliação dos resultados preliminares

Para a avaliação dos métodos de quantificação de volatilização de amônia (N-NH₃) a partir da ureia comercial, o CSA recuperou 29,30; 29,48 e 25,0% do N aplicado para as doses de 50, 100 e 200 kg N ha⁻¹, respectivamente, enquanto para o SALE foi de 16,79, 13,06 e 16,65% e o CA com 15,02, 16,28 e 12,02% para as mesmas doses.

Nas menores doses de N aplicadas (0 e 50 kg N ha⁻¹), não houve diferença significativa entre os métodos utilizados. Para as doses de 100 e 200 kg N ha⁻¹, o CSA diferiu estatisticamente do SALE e CA, e estes dois últimos não diferiram entre si (Tabela 2). Os teores para a amônia volatilizada da ureia encontrados neste estudo (que não chegaram a 30% mesmo nas maiores doses), comparativamente a alguns relatos na literatura, podem ser considerados relativamente baixos, e possivelmente sejam reflexos da correção da umidade da terra, que favoreceu a incorporação do fertilizante nos primeiros dias após a adubação. Lara Cabezas et al. (1999), avaliaram a eficiência do coletor semiaberto estático e registraram perdas superiores a 80% do N da ureia aplicado. A quantificação no N-NH₃ volatilizado pelo método do balanço de ¹⁵N em condições controladas apresentou valores em torno de 60% com o uso da ureia como fonte de N (Lara & Trivelin, 1990).

Tabela 2. Valores médios totais acumulados de N-NH₃ volatilizado e capturado nos coletores aos 22 dias após a aplicação superficial da ureia (kg ha⁻¹).

Dose (kg N ha ⁻¹)	Métodos					
	CSA*		SALE*		CA*	
	N-NH ₃ volatilizado e capturado (kg ha ⁻¹)					
0	0,11	A	0,64	A	0,27	A
50	14,67	A	8,40	A	7,51	A
100	29,48	A	13,06	B	16,28	B
200	50,02	A	33,31	B	24,03	B

Médias seguidas de mesma letra maiúscula na linha não diferem estatisticamente a 5% de probabilidade pelo teste Tukey. *CSA: Coletor Semi Aberto; SALE: Coletor Semi Aberto Livre Estático; CA: Coletor Aberto.

Em estudo para avaliar métodos utilizados na quantificação das perdas de NH₃ volatilizada do solo pela aplicação superficial de ureia, Alves et al. (2011) encontraram que a estimativa das perdas acumuladas pelo CSA foram semelhantes aquelas obtidas com a utilização do absorvedor de espuma posicionado a 1 cm do solo (correspondente ao CA neste trabalho) e ao método do balanço de ¹⁵N, e neste caso sugerindo não ser necessário o uso de equações de calibração ou fatores de correção para o CA.

No entanto, neste estudo observou-se água condensada nas paredes do CSA (formação de microclima) mesmo com o rodízio realizado na posição dos coletores para minimizar esse efeito.

Apesar de não ter sido quantificada a variação exata do N volatilizado em função do microclima, sabe-se que a sua ocorrência é uma desvantagem, pois alterações nas condições de umidade e temperatura dentro das câmaras interferem no processo de volatilização e, conseqüentemente, na avaliação dos resultados.

Oliveira et al. (2008) conduziram experimentos em casa de vegetação buscando métodos de baixo custo e com pouca influência no processo de volatilização para estimar o N-NH₃ perdido e verificaram valores em torno de 25 e 20% de recuperação com emprego dos coletores semiaberto e aberto, respectivamente.

Mariano et al. (2012), estimando as perdas de N provenientes da ureia aplicada sobre palhada de cana e utilizando o coletor aberto observaram perdas de até 24% da dose aplicada de N.

Os três métodos de quantificação apresentaram curvas de volatilização de amônia com padrão semelhante, com registro do pico de volatilização por volta do segundo dia e as perdas totais acumuladas mais expressivas até o quarto dia de avaliação (Figura 6A, B e C), o que é característico da ureia.

Ao entrar em contato com o solo, a ureia, na presença de umidade e da enzima urease, tem seu processo de hidrólise desencadeado imediatamente. Não havendo limitação quanto aos fatores determinantes do processo de volatilização, quanto maior a quantidade de substrato, mais intensas são as perdas, com a maior significância verificada durante a primeira semana após a adubação.

Uma vez diferindo somente quanto à magnitude dos valores recuperados, e sabendo que nenhum dos três métodos é totalmente eficiente, cada um com suas limitações, avalia-se que os três métodos podem ser utilizados a fim de comparar os fertilizantes nitrogenados propostos, uma vez que recuperar mais NH_3 não significa, necessariamente, o resultado mais correto na quantificação do N.

Ao apresentarem curvas que seguem um padrão, o fim para uma quantificação qualitativa dos fertilizantes pode ser atendido.

Porém, o método SALE mostrou-se o mais adequado para condução de experimentos com número elevado de unidades amostrais, pois há maior praticidade desde o preparo dos coletores ácidos até a coleta análise das amostras. Além disso, o material para a confecção apresenta custo inferior quando comparado aos demais.

A melhor correlação entre as perdas acumuladas de N-NH_3 volatilizado (kg ha^{-1}) e as doses crescentes de N (kg ha^{-1}) foi obtida por um modelo linear para os três métodos estudados na estimativa das perdas de N (Figura 6D, E e F).

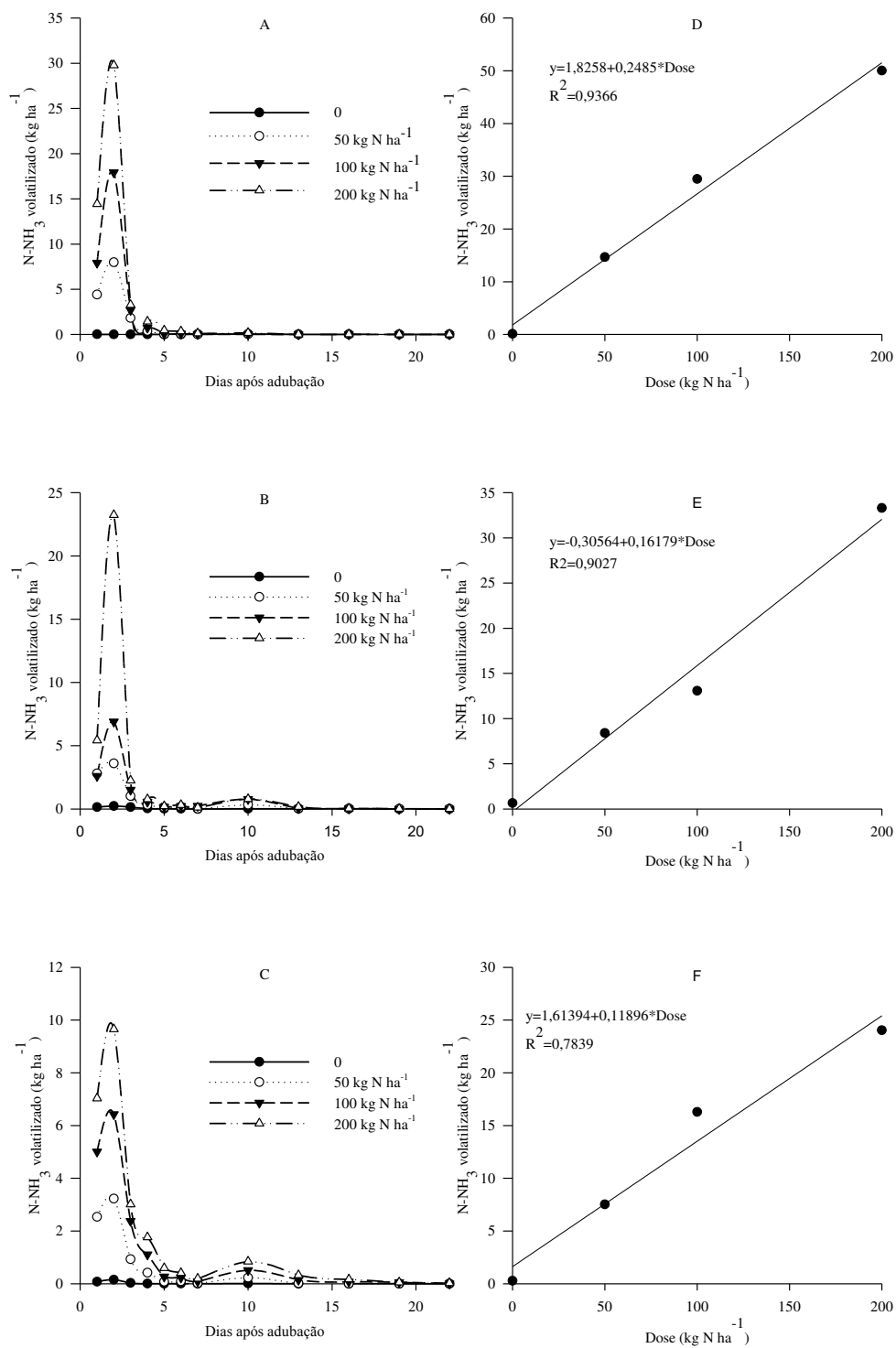


Figura 6. Perdas diárias de N-NH₃ volatilizado e capturado pelas armadilhas ácidas dos CSA (A), SALE (B) e CA (C) nas diferentes doses, ao longo do tempo. Valores estimados de perdas acumuladas de N-NH₃ volatilizado pelo CSA (D), SALE (E) e CA (F).

3.2.2. Procedimento de extração e fracionamento para obtenção de frações húmicas (ácido húmico) proveniente de turfas de origens distintas

O trabalho de tese consiste na avaliação de fertilizantes nitrogenados obtidos a partir da granulação de ureia com outros componentes a fim de reduzir as perdas de NH_3 por volatilização, entre eles o ácido húmico. No entanto, a utilização de ácidos húmicos comerciais tornou-se inviável, sobretudo pelo pH do material comercializado, que encontra-se em torno de 10, não sendo adequado para a mistura com a ureia.

Assim, optou-se por extrair, em laboratório, a fração de interesse (ácido húmico) a partir de dois materiais distintos (turfas).

3.2.3. Desenvolvimento do experimento

Com o objetivo de obter a fração ácido húmico a ser empregada na formulação dos fertilizantes nitrogenados com base na ureia, foi conduzido um estudo para a extração das frações húmicas (humina, ácido fúlvico e ácido húmico) a partir de duas turfas de origens distintas (F1 e F2), no Laboratório de Solo e Planta do Departamento de Solos da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro (UFRRJ), Seropédica, RJ.

Foram realizadas avaliações de fatores com potencial de interferir no rendimento do produto final obtido, quais sejam, concentração da solução alcalina extratora e relação entre a massa de turfa utilizada e o volume da solução (m/v), totalizando doze tratamentos que são apresentados na Tabela 3. Outros fatores, como a granulometria do material e temperatura de extração, foram fixados com base na literatura (Rosa et al, 2000). Além, foram estabelecidas duas horas para a extração do material. Com isso, buscou-se um procedimento de extração simplificado que permitisse verificar o melhor rendimento da fração ácido húmico de cada material em particular, permitindo uma fácil execução em menor intervalo de tempo.

De acordo com o método de extração da Sociedade Internacional de Substâncias Húmicas, a solução alcalina extratora utilizada para a extração é o hidróxido de sódio (NaOH), no entanto, para o estudo foi utilizado o hidróxido de potássio (KOH) a fim de evitar o fornecimento de Na na granulação dos fertilizantes.

Tabela 3. Tratamentos empregados para o procedimento de extração das frações húmicas.

TRAT	Turfa	Concentração* (mol L ⁻¹)	Relação** (m/v)
T1	F1	0,10	01:10
T2	F1	0,10	01:20
T3	F2	0,10	01:10
T4	F2	0,10	01:20
T5	F1	0,50	01:10
T6	F1	0,50	01:20
T7	F2	0,50	01:10
T8	F2	0,50	01:20
T9	F1	1,00	01:10
T10	F1	1,00	01:20
T11	F2	1,00	01:10
T12	F2	1,00	01:20

*Concentração da solução alcalina extratora de hidróxido de potássio (KOH); ** Relação entre a massa de turfa e o volume da solução de KOH empregados no procedimento de extração.

Foi adotado o delineamento experimental inteiramente casualizado, com doze tratamentos e três repetições, totalizando 36 unidades experimentais, que foram constituídas por tubos de centrífuga com volume de um litro. A turfa foi preparada para o procedimento a partir de secagem do material a 40°C e passagem em peneira de malha de 60 mesh.

A seguir, a descrição do procedimento utilizados para extração e fracionamento das substâncias húmicas.

1. Pesar 80 g de turfa (para relação m/v 1:10) e 40 g de turfa (para relação m/v 1:20);
2. Dispor em tubo de centrífuga com capacidade para um litro de solução e adicionar 800 ml da solução extratora;
3. Agitar o tubo fechado para homogeneizar a mistura de turfa e solução;
4. Balancear o peso dos tubos, dois a dois;
5. Deixar em repouso por duas horas;
6. Centrigugar por trinta minutos a 5000 rpm;
7. Recolher o sobrenadante (extrato alcalino) em um becker de dois litros e reservar;
8. Adicionar 800 ml da solução extratora ao material que ficou depositado no fundo do tubo após a primeira centrifugação;
9. Solubilizar com auxílio de um bastão de vidro e agitar o tubo para homogeneizar;
10. Repetir os passos 4 e 5 e 6;
11. Recolher o sobrenadante junto ao extrato alcalino reservado no passo 7;
12. Recolher o material que ficou depositado no fundo do tubo e por para secar em estufa a 40°C (massa da humina);
13. Ajustar o pH do extrato alcalino para 0,9 com ácido sulfúrico;
14. Deixar em repouso por uma noite (aproximadamente 16 horas);
15. Succionar o sobrenadante e por para secar (massa de ácido fúlvico);
16. Recolher o precipitado e por para secar (massa de ácido húmico).

3.2.4. Avaliação dos resultados preliminares

Uma vez obtidas as frações humina (HUM), ácido fúlvico (AF) e ácido húmico (AH) a partir das duas turfás (F1 e F2) por meio de extração alcalina com hidróxido de potássio (KOH), observou-se que, de maneira geral, o maior rendimento das frações foi obtido com a utilização da solução extratora na maior concentração avaliada, que foi 1 mol L⁻¹.

Porém, pode-se verificar que, ao final do processo, a soma da pesagem das três frações ultrapassou a massa de turfa adicionada inicialmente, com um aumento proporcional da massa em função das concentrações utilizadas, enquanto que o esperado é a manutenção ou uma pequena perda de massa das frações durante a condução da extração.

Sendo observado esse padrão, procedeu-se com a quantificação do potássio adicionado ao produto final através da solução extratora, que seria a possível causa do aumento das massas comparativamente à massa inicial.

Conclui-se que, após a utilização da solução extratora de KOH para a separação das frações, faz-se necessária a determinação do K acumulado ao final do processo, valor a ser subtraído dos resultados finais, o que se mostra mais relevante quando as maiores concentrações são utilizadas.

Isso evita a obtenção de resultados mascarados, onde o K da solução extratora estaria sendo assumido como material das frações extraídas.

Para o estudo de F1 (Tabela 4), no que se refere ao rendimento da fração ácido húmico, não foi observada diferença significativa entre as duas relações massa/volume, indicando que a menor relação (1:20) pode ser empregada no procedimento de extração.

A utilização de menor quantidade de material torna-se relevante, tendo em vista que, apesar de ser uma atividade necessária, a exploração da turfa causa grandes impactos ambientais. Além disso, é um material de origem vegetal que leva milhares de anos para ser formado.

Para as diferentes concentrações, o rendimento de ácido húmico foi inversamente proporcional ao aumento da concentração, de maneira que os melhores resultados foram alcançados com o uso da solução de KOH 0,1 mol L⁻¹. Isso também representou uma vantagem do ponto de vista da economia de reagentes na hora do preparo das soluções.

Tabela 4. Rendimento médio (%) das frações Humina (HUM), Ácido Fúlvico (AF) e Ácido Húmico (AH) obtidas de turfa (F1) a partir da extração utilizando solução alcalina de Hidróxido de Potássio (KOH) em diferentes concentrações.

Rendimento (g)	Relação massa/volume	Concentração de solução extratora de KOH (mol L ⁻¹)			CV (%)
		0,10	0,50	1,00	
Humina (HUM)	01:10	59,19 Ab	63,03 Aa	65,55 Aa	2,63
	01:20	58,01 Ab	61,50 Aab	64,81 Aa	
Ácido Fúlvico (AF)	01:10	3,17 Ac	6,71 Ab	14,52 Aa	2,07
	01:20	3,01 Ac	6,63 Ab	9,66 Ba	
Ácido Húmico (AH)	01:10	37,64 Aa	30,26 Ab	19,93 Bc	5,53
	01:20	38,97 Aa	31,88 Ab	25,53 Ac	

Médias seguidas de mesma letra maiúscula na coluna e minúscula na linha não diferem estatisticamente entre si pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

O mesmo padrão foi verificado para o material F2, em que a menor relação massa/volume, assim como a solução de KOH na menor concentração (0,1 mol L⁻¹) resultaram nos maiores rendimentos para a fração ácido húmico (Tabela 5).

Tabela 5. Rendimento médio (%) das frações Humina (HUM), Ácido Fúlvico (AF) e Ácido Húmico (AH) obtidas de turfa (F2) a partir da extração utilizando solução alcalina de Hidróxido de Potássio (KOH) em diferentes concentrações.

Rendimento (g)	Relação massa/volume	Concentração de solução extratora de KOH (mol L ⁻¹)			CV (%)
		0,10	0,50	1,00	
Humina (HUM)	01:10	57,93 Ab	64,33 Aa	65,95 Aa	2,67
	01:20	54,18 Ba	61,84 Aa	62,73 Ba	
Ácido Fúlvico (AF)	01:10	3,30 Ac	6,94 Ab	12,83 Aa	13,06
	01:20	3,37 Ab	6,60 Aa	8,50 Ba	
Ácido Húmico (AH)	01:10	38,77 Ba	28,73 Ab	22,22 Bc	4,63
	01:20	42,46 Aa	30,67 Ab	29,66 Ab	

Médias seguidas de mesma letra maiúscula na coluna e minúscula na linha não diferem estatisticamente entre si pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

4. CAPÍTULO I

ESTIMATIVA DO N-NH₃ VOLATILIZADO APÓS APLICAÇÃO DE FERTILIZANTES NITROGENADOS FORMULADOS COM MISTURA DE ÁCIDOS HÚMICOS, ZEÓLITA E UREIA

4.1. RESUMO

A avaliação da perda de NH_3 volatilizada proveniente da ureia ou de outros fertilizantes minerais nitrogenados constitui importante fator para a agricultura brasileira, pelos reflexos de sua larga utilização nos setores econômicos e ambientais. É necessário compreender o conjunto de fatores que interferem na volatilização de NH_3 a fim de atingir a máxima eficiência no uso dos fertilizantes nitrogenados. Para isso, os diversos aspectos ligados aos processos de perda devem ser analisados paralelamente, pois uma visão ampla do sistema permite projetar a gestão dos fertilizantes, onde a conservação do nitrogênio no solo e a recuperação pelas plantas são favorecidas. Objetivou-se avaliar diferentes fertilizantes minerais nitrogenados contendo ureia quanto à volatilização de NH_3 . Foi conduzido um experimento em casa de vegetação, em bandejas contendo dois solos (textura arenosa e argilosa), em delineamento inteiramente casualizado, em que os tratamentos consistiram na aplicação superficial de 18 fertilizantes, produzidos com base na ureia e adição de ácidos húmicos (obtidos a partir de duas turfas distintas – F1 e F2) e zeólita, na dose referente a 200 kg N ha⁻¹ e quantificada a NH_3 volatilizada. Para cada tratamento foram determinadas três repetições, além dos controles, totalizando 114 unidades experimentais. Os fertilizantes diferem quanto às perdas de N por volatilização de NH_3 , com valores que variam de 42,08 a 67,86% (solo arenoso) e de 23,92 a 34,79% (solo argiloso). As menores perdas de N pelo processo de volatilização de NH_3 foram obtidas a partir de Ureia + AH 5F1 (ureia com adição de 5% de ácido húmico extraído da fonte 1), Ureia + AH 10 F2 (ureia com adição de 10% de ácido húmico extraído da fonte 2) e Ureia + Zeólita 10 (ureia com adição de 10% de zeólita), com 42,08, 42,33 e 43,78% de perdas acumuladas ao final de 18 dias de avaliação. Os resultados serviram como orientadores para a escolha dos formulados mais promissores em reduzir as perdas de NH_3 volatilizada a serem empregados nas demais etapas do estudo.

Palavras-chave: Nitrogênio. Amônia. Fertilizantes nitrogenados.

4.2. ABSTRACT

Evaluation of loss N-NH₃ volatilized from urea or mixed mineral fertilizers is an important factor for Brazilian agriculture. It's wide use interfer at the economic and environmental sectors. It is necessary to understand the set of factors affecting the volatilization of ammonia in order to achieve maximum efficiency in the use of nitrogen fertilizers. For this, the various aspects related to the loss of processes should be analyzed in parallel as a broad system view lets you design the management of fertilizers where the conservation of nitrogen in the soil and recovery by plants are favored. The objective was to evaluate different nitrogenous mineral fertilizers containing urea as the loss of NH₃. An experiment was conducted in a greenhouse, in trays containing two soils (sandy and clayey) with surface application of 18 fertilizers resulting from different combinations of urea, humic acid (extracted from peat – F1 e F2) and zeolite that were applied at a dose to 200 kg N ha⁻¹ and quantified ammonia volatilized. The fertilizers differ in N losses by volatilization, with values ranging from 42.08 to 67.86% (sandy soil) and from 23.92 to 34.79% (clay soil). Smaller N losses through ammonia volatilization process were obtained from Urea + AH 5 F1 (urea with addition of 5% of extracted humic acid source 1), Urea + AH 10 F2 (urea with addition of 10% humic acid extracted from the source 2) and Urea + 10 Zeolite (urea addition of 10% zeolite), as 42.08, 42.33 and 43.78% loss accumulated after 18 days. The results served as guides for choosing the formulated most promising to reduce losses of N-NH₃ volatilized to be employed at the others stages of the study.

Key words: Nitrogen. Ammonia. Nitrogen fertilizers.

4.3. INTRODUÇÃO

Os fertilizantes nitrogenados são insumos importantes pela sua utilização no setor agropecuário, destacando-se a produção de alimentos, fibras e materiais energéticos. Este consumo de fertilizantes é influenciado por fatores como o crescimento populacional, a disponibilidade de terras agricultáveis e o aumento do PIB per capita em países em desenvolvimento. Com esta conjuntura, o quadro futuro da produção de fertilizantes exige intensificar o uso dos produtos que resultem em maior produtividade, assim como menor impacto sobre o ambiente, ou seja, há necessidade de se melhorar a eficiência de uso destes.

De acordo com dados da ANDA (2015), o mercado brasileiro de fertilizantes movimentou, em 2015, 30,2 milhões de toneladas. O fertilizante nitrogenado mais utilizado no Brasil é a ureia, em função, principalmente, da elevada concentração de N e, portanto, baixo custo por quilograma de N quando comparado aos demais fertilizantes nitrogenados. A produção de ureia em 2015 foi de 1.423.005 Mg, o que significou um aumento de 28,5% em relação ao ano de 2014, sobretudo pela demanda para as culturas de milho, algodão, café e trigo (ANDA, 2015).

Uma vez feita a aplicação da ureia no sulco de plantio e, ou incorporada imediatamente, as perdas de N por volatilização são mínimas. No entanto, de maneira geral, a ureia utilizada é aplicada ao solo em cobertura e sem incorporação, o que aumenta a suscetibilidade de perdas do nutriente por volatilização de NH_3 (Frazão et al., 2014). Dada a larga utilização da ureia na agricultura brasileira e o potencial de perdas do N aplicado, pesquisas vêm sendo desenvolvidas com o objetivo de aumentar a eficiência de uso dessa fonte, a fim de reduzir o processo de volatilização de amônia.

Faria et al. (2013) sugerem o desenvolvimento de produtos a partir da aplicação de ureia com outros materiais que possam atuar na redução das perdas do N pela volatilização de NH_3 , entre eles, sulfato de cobre, ácido bórico, zeólita e sulfato de amônio. Quando adicionada à ureia, a zeólita é capaz de atuar na redução das perdas de NH_3 , sendo os seus efeitos atribuídos à capacidade de retenção de íons amônio e a proteção física (Bernardi et al., 2010 ; Englert & Rubio, 2005).

A formulação de novos fertilizantes nitrogenados com base na ureia a partir da adição de ácidos húmicos e zeólita pode reduzir as perdas de N quando comparados à ureia sem aditivos (Latifah et al., 2011; He et al., 2002; Faria et al., 2013).

Oliveira et al. (2014) afirmam que a adição de fertilizantes com características ácidas pode ser empregada com o objetivo de reduzir as perdas de amônia por volatilização do N da ureia. De acordo com estes autores, a redução pode chegar até 29% do total volatilizado em comparação com a ureia pura. A acidez seria um componente determinante do tamponamento do pH ao redor do grânulo de ureia, favorecendo a permanência do nitrogênio na forma de NH_4^+ , dificultando sua passagem a forma de gás.

Diante de diferentes combinações de fertilizantes nitrogenados contendo ureia e dos métodos de quantificação do N perdido pela volatilização de NH_3 , as avaliações prévias em experimentos de casa de vegetação apresentam-se como necessárias visando pré-selecionar as combinações de maior potencial de mitigação em detrimento do estabelecimento de experimentos em campo.

Diante do exposto, este capítulo teve como objetivo:

Avaliar diferentes fertilizantes minerais nitrogenados formulados com mistura de ácidos húmicos, zeólita e ureia quanto às perdas de NH_3 por volatilização.

4.4. MATERIAL E MÉTODOS

Conduziu-se um experimento em casa de vegetação do Departamento de Solos do Instituto de Agronomia da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro (UFRRJ), localizada no município de Seropédica, RJ, que está situado a 22°45' de latitude sul e 43°41' de longitude oeste e altitude de 33 metros.

As unidades experimentais foram bandejas plásticas (39 x 25 x 7 cm), contendo terra oriunda dos primeiros 20 cm de profundidade de um solo de textura arenosa (Planossolo Háplico) localizado na UFRRJ. A caracterização analítica da composição granulométrica e química (EMBRAPA, 1997), apresentou os seguintes resultados: 920 g kg⁻¹ de areia; 10 g kg⁻¹ de silte e de 70 g kg⁻¹ de argila; Na⁺: 0,05; Ca²⁺: 1,76; Mg²⁺: 0,9; (H+Al): 2,5; Al³⁺: 0,5; S: 2,81 e T: 5,31 cmol_cdm⁻³; pH (H₂O): 5,5; P (Mehlich-1): 57,9 e K⁺: 39,3 mg dm⁻³; E, ainda, da camada superficial de um solo argiloso (Latossolo Vermelho), com as seguintes características: 180 g kg⁻¹ de areia; 20 g kg⁻¹ de silte e de 800 g kg⁻¹ de argila; Na⁺: 0,29; Ca²⁺: 0,6; Mg²⁺: 0,3; (H+Al): 3,8; Al³⁺: 0,3; S: 1,2; T: 5,0 cmol_c dm⁻³; pH (H₂O): 5,7; P(Mehlich-1): 4,0; K: 2,8 mg dm⁻³.

A terra foi seca ao ar, homogeneizada e passada em peneira de 2 mm para preenchimento das bandejas, cada uma contendo 7 kg. Todas as bandejas receberam os fertilizantes nitrogenados, relativos aos respectivos tratamentos, cujas perdas por volatilização de NH₃ foram monitoradas. Realizou-se a incubação previamente à aplicação dos fertilizantes, elevando-se o pH (H₂O) para 6,5 a fim de potencializar as perdas, seguindo procedimento de acordo com Stafanato (2009).

A umidade foi mantida em 50% da capacidade de campo para que as perdas por desnitrificação fossem minimizadas (Araújo et al., 2009), com pesagens diárias para verificar a necessidade de água a ser aplicada, de maneira que a água era adicionada à bandeja após a remoção do coletor, no intervalo de troca de posição dos mesmos.

O delineamento experimental foi inteiramente casualizado e os tratamentos consistiram na aplicação de 18 novos fertilizantes minerais nitrogenados formulados a partir da mistura de ácidos húmicos, zeólita e uréia (Tabela 6) na dose correspondente a 200 kg N ha⁻¹, em dois solos de textura arenosa e argilosa. Foram utilizadas três repetições para cada tratamento, além dos controles, totalizando 114 unidades experimentais (Figura 7).

O sistema semiaberto livre estático (SALE) para quantificação da volatilização de amônia utilizado foi proposto por Araújo et al. (2009). A câmara foi confeccionada utilizando-se garrafa de plástico transparente de politereftalato de etileno (PET), com capacidade para 2L. A armadilha ácida encontra-se no interior da garrafa PET, constituída de uma lâmina de espuma de poliuretano (0,0173 g cm⁻³), com 3 mm de espessura, 2,5 cm de largura e 25 cm de comprimento, suspensa verticalmente com o auxílio de um fio de arame. Um frasco de plástico (capacidade de 50 mL) contendo 10 mL de solução de H₂SO₄ 1 mol L⁻¹ + glicerina (2% v/v) ficou suspenso na extremidade do fio.

A estimativa das perdas consistiu na determinação do N retido pelos coletores, que foram instalados imediatamente após a aplicação dos fertilizantes, por meio de destilação em destilador automático UDK 159 Series (VELP Científica) e titulação. Durante os seis primeiros dias, as espumas dos coletores foram trocadas diariamente. Seguiu-se com o intervalo de três dias para a troca até o fim do experimento, 18 dias após a aplicação dos fertilizantes, totalizando 10 coletas.

As espumas foram coletadas nos potes de 50 ml com a solução ácida. Após, foram adicionados 30 mL de água, agitados por 15 minutos em agitador horizontal e retirada uma alíquota de 10 mL para determinação do nitrogênio.

Os dados referentes à quantidade de N-NH₃ volatilizado foram submetidos à ANAVA por meio do teste F e a comparação das médias através de Scott-Knott ao nível de 5% de probabilidade utilizando o programa R.

Tabela 6. Fertilizantes nitrogenados formulados a partir da mistura de ureia, ácidos húmicos e zeólita nas diferentes proporções.

IDENTIFICAÇÃO	TRATAMENTO	N (%)*
UREIA + AH 2,5 F1 ⁽¹⁾	Ureia + Ácido húmico (2,5%) F1	42,80
UREIA + AH 5 F1	Ureia + Ácido húmico (5%) F1	41,78
UREIA + AH 10 F1	Ureia + Ácido húmico (10%) F1	40,14
UREIA + AH 20 F1	Ureia + Ácido húmico (20%) F1	35,48
UREIA + AH 2,5 F2 ⁽¹⁾	Ureia + Ácido húmico (2,5%) F2	43,30
UREIA + AH 5 F2	Ureia + Ácido húmico (5%) F2	42,28
UREIA + AH 10 F2	Ureia + Ácido húmico (10%) F2	39,96
UREIA + AH 20 F2	Ureia + Ácido húmico (20%) F2	36,29
UREIA + ZEOLITA 2,5	Ureia + Zeólita (2,5%)	43,61
UREIA + ZEOLITA 5	Ureia + Zeólita (5%)	42,32
UREIA + ZEOLITA 10	Ureia + Zeólita (10%)	40,39
UREIA + ZEOLITA 20	Ureia + Zeólita (20%)	36,00
UAZ 1	Ureia + 10% de ácido húmico (F1) + 10% de Zeólita	36,33
UAZ 2	Ureia + 5% de ácido húmico (F1) + 15% de Zeólita	36,38
UAZ 3	Ureia + 15% de ácido húmico (F1) + 5% de Zeólita	36,44
UAZ 4	Ureia + 10% de ácido húmico (F2) + 10% de Zeólita	36,31
UAZ 5	Ureia + 5% de ácido húmico (F2) + 15% de Zeólita	36,54
UAZ 6	Ureia + 15% de ácido húmico (F2) + 5% de Zeólita	36,53

⁽¹⁾F1 e F2: Referem-se a produtos comerciais de origens distintas. * A concentração de N dos fertilizantes foi determinada em equipamento Rapid N (Elementar) por meio do Método Duma de combustão.



Figura 7. (A) Bandejas preenchidas com os dois tipos de solo; (B) Unidades experimentais com os coletores instalados; (C) Aplicação superficial de fertilizante; (D) Detalhe dos dois coletores utilizados por bandeja.

Os novos fertilizantes minerais nitrogenados foram produzidos no Laboratório de Estudo das Relações Solo-Planta (LSP) do Departamento de Solos, Instituto de Agronomia da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro (UFRRJ), a partir da utilização da ureia combinada com ácidos húmicos e zeólita, nas proporções de 2,5; 5,0; 10,0 e 20% (m/m), pelo processo de granulação em disco pelletizador. A ureia comercial foi moída em moinho especial que não permite o aquecimento a temperaturas que possibilitam a formação de biureto, e passada em peneira de 1 mm a fim de garantir melhor homogeneização e formação dos grânulos.

Após homogeneização em misturador do tipo “V”, as misturas foram passadas novamente em peneira de 1 mm e levadas ao disco pelletizador para formação de grânulos, de modo que a inclinação do prato e a velocidade de rotação utilizadas no processo foram ajustadas em função do tipo de mistura. O material (em pó) era adicionado gradativamente ao disco pelletizador, e adicionada água por meio de borrifador. O volume de água também variou em função do material trabalhado. A granulometria final seguiu o padrão de 2 a 4 mm, sendo a separação feita por peneiramento. Após a granulação e peneiramento, os fertilizantes foram levados à estufa de circulação de ar forçada, mantida a 40° C, para secagem e novamente passados em peneira.

A determinação direta da concentração de N dos fertilizantes minerais nitrogenados foi feita em equipamento Rapid N, marca Elementar, por meio do Método Dumas de combustão.

4.5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A adição de ácidos húmicos à ureia, nas diferentes proporções, ocasionou uma variação nas perdas de 42 a 68% do N aplicado entre os fertilizantes avaliados no solo de textura arenosa e de 24 a 35% no solo de textura argilosa (Tabela 7).

As menores perdas de N pelo processo de volatilização de NH_3 foram obtidas a partir de Ureia + AH 5 F1 (ureia com adição de 5% de ácido húmico extraído da fonte 1), Ureia + AH 10 F2 (ureia com adição de 10% de ácido húmico extraído da fonte 2) e Ureia + Zeólita 10 (ureia com adição de 10% de zeólita), com 42,08, 42,33 e 43,78% de perdas acumuladas ao final de 18 dias de avaliação. Isso representou uma redução em torno de 38% comparativamente ao tratamento menos eficiente encontrado neste estudo, que foi a Ureia + AH 2,5 F2 (ureia com adição de 2,5% de ácido húmico extraído da fonte 2), emitindo cerca de 68% do N aplicado.

Os ácidos húmicos podem atuar no tamponamento do pH muito elevado que é atingido ao redor do grânulo de ureia no momento da hidrólise, combatendo essa condição determinante para desencadear o processo de volatilização. Estes compostos apresentam elevada CTC, também relacionada à maior permanência do N no solo, reduzindo as perdas, por meio da adsorção de amônio (NH_4^+).

Para os tratamentos que continham a zeólita, a determinação do N- NH_3 indicou valores entre 44 e 60% (solo arenoso) e de 25 a 33% (solo argiloso) do total de N aplicado.

Quando da utilização simultânea de ácidos húmicos e zeólita, observa-se 57 e 35% de N volatilizado acumulado ao fim de 18 dias após a aplicação dos fertilizantes para o solo arenoso e argiloso, respectivamente. Os valores indicam que estes tratamentos estão entre aqueles de menor eficiência na redução da volatilização de NH_3 . Os resultados observados vão contra a expectativa gerada pela utilização simultânea dos componentes, já que era esperado um efeito sinérgico atribuído à maior retenção do íon amônio pela zeólita e o efeito da redução do pH pela presença dos ácidos húmicos, com os dois materiais agindo em diferentes pontos-chave determinantes do processo de volatilização.

Tabela 7. Perdas acumuladas de N- NH_3 volatilizado resultante da aplicação superficial de fertilizantes formulados a partir da mistura de ureia, ácidos húmicos e zeólita em diferentes porcentagens após dezoito dias de avaliação em solo arenoso e argiloso.

Tratamentos	Solo Arenoso N- NH_3 (mg bandeja ⁻¹)	Perdas (%)	Solo Argiloso N- NH_3 (mg bandeja ⁻¹)	Perdas (%)
UREIA + AH (2,5) F1	1017,58	53,28	532,15	27,86
UREIA+ AH (5) F1	803,82	42,08	533,99	27,96
UREIA+ AH (10) F1	1274,43	66,72	544,07	28,49
UREIA+ AH (20) F1	937,86	49,10	568,01	29,74
UREIA+ AH (2,5) F2	1296,11	67,86	543,11	28,44
UREIA+ AH (5) F2	1177,34	61,64	531,50	27,83
UREIA+ AH (10) F2	808,46	42,33	526,02	27,54
UREIA+ AH (20) F2	1234,93	64,66	576,57	30,19
UREIA+ Z (2,5)	1140,98	59,74	631,76	33,08
UREIA+ Z (5)	895,35	46,88	489,77	25,64
UREIA+ Z (10)	836,20	43,78	484,86	25,39

Continua...

Continuação da **Tabela 7.**

Tratamentos	Solo Arenoso N-NH₃ (mg bandeja⁻¹)	Perdas (%)	Solo Argiloso N-NH₃ (mg bandeja⁻¹)	Perdas (%)
UREIA+ Z (20)	875,74	45,85	576,34	30,17
UAZ1 (10/10 F1)	894,56	46,84	595,68	31,19
UAZ2 (5/15 F1)	1080,25	56,56	456,95	23,92
UAZ3 (15/5 F1)	1097,38	57,45	664,45	34,79
UAZ4 (10/10 F2)	1034,83	54,18	595,26	31,17
UAZ5 (5/15 F2)	1075,18	56,29	595,30	31,17
UAZ6 (15/5 F2)	974,80	51,04	616,57	32,28
CV (%)				4,09

Médias seguidas de mesma letra maiúscula na coluna e minúscula na linha não diferem estatisticamente entre si pelo teste de Scott-Knott a 5% de probabilidade.

Na avaliação dos fertilizantes minerais nitrogenados formulados com base na ureia, foi observada diferença significativa quanto a NH₃ volatilizada e houve maior expressão do efeito dos tratamentos sobre a redução das perdas quando aplicados no solo de textura arenosa, ou seja, quando as condições foram mais favoráveis ao processo de volatilização (Figura 8). Isso porque, comparativamente ao solo argiloso, os valores de CTC do solo arenoso são menores, logo implicando em uma menor retenção do íon amônio, com maior probabilidade de passagem dessa forma a NH₃.

Verificou-se que o pico de volatilização de amônia ocorreu, de maneira geral, no quarto dia após a adubação.

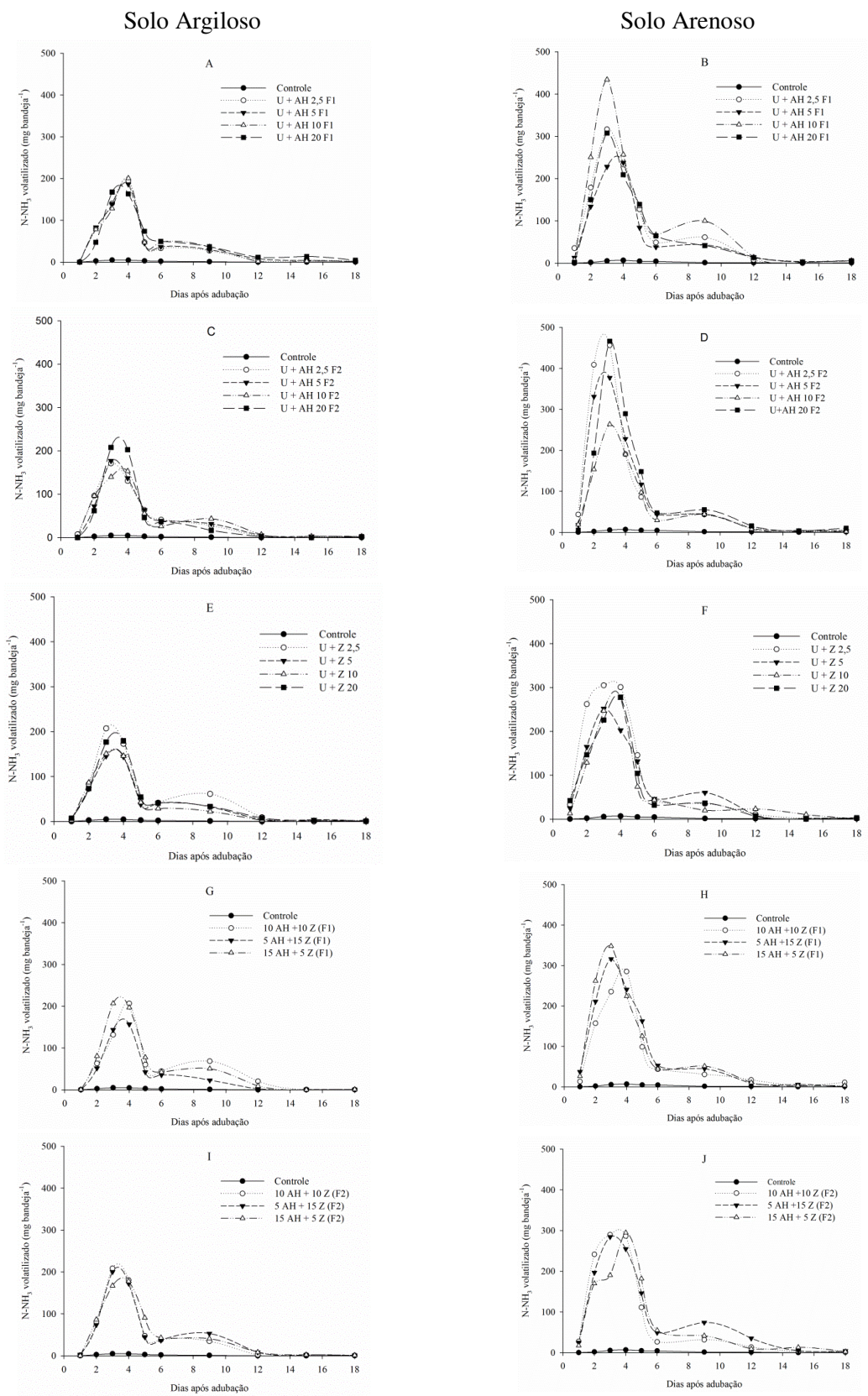


Figura 8. Perdas diárias de NH_3 capturada pelo coletor SALE dos fertilizantes nitrogenados resultantes da mistura de ácidos húmicos, zeólita e ureia, na dose referente a 200 kg N ha^{-1} , em solo argiloso (A, C, E, G e I) e arenoso (B, D, F, H e J).

De acordo com Dong et al. (2009), muito pouco se sabe sobre o mecanismo pelo qual as substâncias húmicas aumentam os benefícios com a aplicação da ureia, mas sugerem sua atuação de duas maneiras: pela incorporação de parte do amônio gerado às estruturas dos ácidos húmicos e pela inibição da atividade da urease, contudo estes estudos ainda devem ser realizados, a fim de observar o efeito de cada uma dessas substâncias, tanto de forma isolada como paralela.

Costa et al. (2003), estudando a volatilização de fontes nitrogenadas em cana de açúcar em condições de campo, com colheita mecânica e sem queima, registraram que as perdas ocorreram até os seis primeiros dias após a aplicação dos tratamentos, com a ureia, ureia com adição de sulfato de amônio, uran e um resíduo líquido enriquecido com nitrogênio apresentando 36, 35, 15 e 9% de perdas, respectivamente.

Já Alves et al. (2011) observaram o pico de volatilização para ureia no sexto dia, com as perdas mais expressivas entre o quarto e o décimo dia.

Latifah et al. (2011) investigaram o efeito da mistura da ureia com zeólita e turfa sobre as perdas de amônia e teores de amônio trocável no solo, em condição não alagada, e constataram que as misturas reduziram significativamente as perdas de 5 a 14%, respectivamente. No trabalho desenvolvido por He et al. (2002), a aplicação de ureia juntamente com celulose e zeólita foi a mais eficiente em reduzir as perdas por volatilização.

Paiva et al. (2012) utilizaram carvão oxidado de eucalipto para o revestimento da ureia no controle da volatilização. O material foi caracteristicamente ácido (pH = 2) e com grande quantidade de grupos funcionais carboxílicos, resultando em redução de 43% na quantidade de amônia volatilizada comparativamente à ureia sem o revestimento.

Bernardi et al. (2010) afirmam que o emprego de zeólita na fertilização nitrogenada ocasionou redução nas perdas de N além de proporcionar rendimentos equivalentes quando comparados à utilização de ureia com o inibidor NBPT na cultura do azevém.

Ahmed et al. (2010) reportaram que além de melhorar a retenção de amônio trocável no solo, a inclusão de zeólita na mistura com a ureia pode reduzir a conversão de amônio a nitrato.

No entanto, Faria et al. (2013) avaliaram as perdas de N-NH₃ de fertilizantes nitrogenados aplicados em palhada de milho e soja em plantio direto e, ao utilizarem ureia com adição de 15% de zeólita (m/m) não observaram redução das perdas comparativamente à ureia aplicada sem aditivos.

4.6. CONCLUSÕES

Os dados experimentais observados permitem concluir que:

Os fertilizantes nitrogenados com ureia e a adição de 5% de ácido húmico extraído da fonte 1 (Ureia + AH 5 F1), assim como a adição de 10% de ácido húmico da fonte 2 (Ureia + AH 10 F2) e a adição de 10% de zeólita (Ureia + Zeólita 10) apresentaram uma variação percentual de redução das perdas de NH_3 de até 38% em relação ao tratamento menos eficiente observado neste estudo, que foi a ureia com adição de 2,5% de ácido húmico extraído da fonte 2 (Ureia + AH 2,5 F2).

A maior expressão do efeito dos tratamentos no combate à volatilização de NH_3 quando da aplicação dos fertilizantes foi para os solos de textura arenosa, comparativamente ao solo argiloso.

5. CAPÍTULO II

VOLATILIZAÇÃO DE AMÔNIA PROVENIENTE DE FERTILIZANTES NITROGENADOS CONTENDO UREIA NA CULTURA DO MILHO EM CASA DE VEGETAÇÃO

5.1. RESUMO

Este capítulo teve como objetivo investigar o efeito da aplicação superficial de ureia e fertilizantes nitrogenados obtidos a partir da mistura de ureia com ácidos húmicos e zeólita sobre a volatilização de NH_3 na cultura do milho. Foi conduzido um experimento de casa de vegetação, em vasos, com a quantificação da amônia volatilizada feita pelo método SALE, durante o período de 18 dias de avaliação, após a aplicação dos fertilizantes em doses crescentes: 0, 50, 100 e 200 kg N ha⁻¹. Os fertilizantes avaliados foram a Ureia, Ureia + Ácido húmico (5%), Ureia + Ácido húmico (10%), Ureia + Zeólita (5%), Ureia + Zeólita (10%), Ureia + Zeólita (15%) e Ureia + 5% de ácido húmico + 15% de Zeólita (20%), com três repetições, resultando em 28 tratamentos e 84 unidades experimentais. Foram determinadas concentrações de N na parte aérea e avaliação da produção de massa seca de plantas de milho coletadas 30 dias após a semeadura. A alteração da ureia pela adição de 10% e 15% de zeólita ocasionou uma redução das emissões de NH_3 volatilizada pela aplicação superficial do fertilizante em 43,77% e 16,85% para as doses de 100 e 200 kg N ha⁻¹, respectivamente. A granulação de ureia com ácido húmico isolado a partir de turfa, independentemente da proporção utilizada, potencializou as perdas de N, tornando-as superiores à ureia. As misturas de ureia com ácido húmico e zeólita não alteraram a concentração de N na parte aérea e a massa seca das plantas ao final de 30 dias de desenvolvimento da cultura.

Palavras-chave: Perdas de N. uréia. Adubação.

5.2. ABSTRACT

The aim of the chapter was to investigate the effect of application of urea with humic acids and zeolite surface on the losses N volatilization of NH_3 in maize. It was conducted a greenhouse experiment in pots with the quantification of volatilized ammonia made by the static free semi-open method (SALE), during the 18 days of evaluation, after applying in increasing doses: 50, 100 and 200 kg N ha^{-1} . The fertilizers applied were Urea, Urea + Humic acid (5%), Urea + Humic acid (10%), urea + Zeolite (5%), Urea + Zeolite (10%), urea + Zeolite (15%) and 5% humic acid (F1) + 15% Zelita. Were determined concentrations of N in the shoot and evaluation of dry matter production of maize plants collected 30 days after sowing. The change in the Urea by the addition of 10% and 15% zeolite led to a reduction of NH_3 emissions volatilized by the surface application of fertilizer 43.77% and 16.85% for doses of 100 and 200 kg N ha^{-1} , respectively. The granulation of urea and humic acid isolated from peat, regardless of the proportion used potentiated N losses, making them superior to urea. Urea mixtures with humic acid and zeolite did not change the concentration of N in the shoot and the dry weight of the plants after 30 days of development of culture.

Key words: N losses. Urea. Fertilization.

5.3. INTRODUÇÃO

Os fertilizantes constituem um componente importante do custo de produção das culturas comerciais, principalmente nos campos agrícolas brasileiros que, por possuírem, em sua maioria, os solos com baixa fertilidade natural e, sobretudo, destacando-se os baixos teores de N, são muito dependentes dos insumos nitrogenados.

Sendo o N um dos nutrientes requeridos em maior quantidade pelas plantas de interesse agrícola, assim como é um dos fatores que mais limita a produção, o seu fornecimento sincronizado com o período de maior demanda pelas plantas é condição necessária para que níveis de produtividade desejáveis sejam atingidos.

A ureia é a principal fonte de N utilizada nas áreas de produção brasileiras por seu baixo custo (Faria et al., 2013; Tasca et al., 2011), sendo mais comumente aplicada em cobertura e superficialmente no solo. No entanto, o seu manejo merece atenção especial por suas perdas de N na forma de gás (NH_3) serem muito relevantes. De acordo com Villalba et al. (2014), além da volatilização de amônia, outros processos capazes de interferir na disponibilidade de N para as plantas e que podem reduzir a eficiência de uso das fontes desse nutriente são lixiviação de NO_3^- , perdas por desnitrificação, imobilização por microrganismos e adsorção às partículas do solo.

Na busca pelo aumento da eficiência de uso dos fertilizantes nitrogenados, diversos materiais vêm sendo propostos para com poros formulados com base na ureia, a fim de mitigar as perdas de N por volatilização de NH_3 . No entanto, ainda se verificam obstáculos na difusão desses produtos, sobretudo pelo preço elevado que apresentam. Em função disso, Chalk et al. (2015) descrevem o emprego desses produtos como mais adequado para nichos específicos, como a produção de hortaliças e flores, que apresentam um maior valor agregado.

Nos formulados, produtos como a zeólita e ácidos húmicos, assim como outras frações de materiais orgânicos, são adicionados à ureia, seja por recobrimento ou granulação, nas mais variadas proporções, o que resulta em um número elevado de combinações.

Diante disso, a condução de trabalhos em condições controladas é fundamental para fornecer resultados orientadores previamente à instalação dos experimentos em campo.

O objetivo deste estudo foi:

Investigar o efeito da aplicação de fertilizantes nitrogenados obtidos a partir de mistura de ureia, ácidos húmicos e zeólita sobre a volatilização de NH_3 e produção de biomassa do milho.

5.4. MATERIAL E MÉTODOS

Em casa de vegetação do Departamento de Solos do Instituto de Agronomia da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro (UFRRJ), localizada em Seropédica, Rio de Janeiro, que está situada a 22° 45' de latitude sul e 43° 41' de longitude oeste e altitude de 33 metros, foi realizado um experimento durante o período de 03 de novembro a 05 de dezembro de 2014.

O estudo foi conduzido em vasos plásticos, preenchidos com 10 kg de terra proveniente dos primeiros 20 cm de um solo de textura arenosa localizado na UFRRJ, que constituíram as unidades experimentais. A caracterização analítica da composição granulométrica e química apresentou os seguintes resultados: 920 g kg⁻¹ de areia; 10 g kg⁻¹ de silte e de 70 g kg⁻¹ de argila; Na⁺: 0,05; Ca²⁺: 1,76; Mg²⁺: 0,9; (H+Al): 2,5; Al³⁺: 0,5; S: 2,81 e T: 5,31 cmol_cdm⁻³; pH (H₂O): 5,5; P (Mehlich-1): 57,9 e K⁺: 39,3 mg dm⁻³.

A terra foi seca ao ar por 72 horas, homogeneizada e passada em peneira de 4 mm para preenchimento dos vasos. Realizou-se a incubação elevando-se o pH (H₂O) para 6,5 a fim de potencializar as perdas, seguindo procedimento de acordo com Stafanato (2009). Foi realizada a adubação fosfatada e potássica com base nos teores apresentados na análise de solo.

A umidade foi mantida em 70% da capacidade de campo, com pesagens diárias para verificar a necessidade de sua correção, de maneira que a água era adicionada ao vaso após a remoção do coletor, no intervalo de troca de posição dos mesmos.

Foram semeadas cinco sementes de milho, cultivar Ipanema, por vaso que, ao atingirem cerca de 4 folhas, foram desbastadas, sendo mantidas duas plantas por unidade amostral até o fim da condução do experimento.

Realizou-se a adubação nitrogenada em cobertura com os diferentes fertilizantes propostos, uma única vez, 12 dias após a semeadura, quando as plantas começaram a apresentar sintomas de deficiência de N (Figura 9).



Figura 9. (A) Duas plantas por vaso após o desbaste; (B) Detalhe da unidade experimental, com um coletor tipo SALE por vaso; (C) Visão geral do experimento em casa de vegetação.

O delineamento experimental foi o inteiramente casualizado com a utilização de seis fertilizantes minerais nitrogenados produzidos com a mistura de ureia, ácido húmico e zeólita (Tabela 4), além da ureia pura, aplicados superficialmente e de forma homogênea em toda superfície dos vasos, em quatro doses correspondentes a 0, 50, 100 e 200 kg N ha⁻¹, resultando em 28 tratamentos. A concentração de N dos fertilizantes foi determinada em equipamento Rapid N (Elementar), por meio do método Dumas de combustão.

Após a adubação em cobertura, os coletores do tipo SALE foram instalados imediatamente, conforme descrito no experimento do Capítulo I, sendo utilizado um por vaso. Realizaram-se 18 dias de avaliação de NH₃ volatilizada, com a troca diária das espumas durante os seis primeiros dias, seguindo-se com o intervalo de três dias até o fim do experimento, totalizando 10 coletas. Foram utilizadas três repetições, totalizando 84 unidades experimentais. Ao final do trabalho, coletaram-se as plantas para determinação de massa seca, assim como o teor de N da parte aérea.

Tabela 4. Fertilizantes nitrogenados formulados a partir da mistura de ureia com ácidos húmicos e zeólita em proporções de 5, 10, 15 e 20% (m/m).

IDENTIFICAÇÃO	TRATAMENTO	N (%)*
UREIA	Ureia Comercial	45,00
UREIA + AH (5)	Ureia + Ácido húmico (5%)	41,80
UREIA + AH (10)	Ureia + Ácido húmico (10%)	40,14
UREIA + ZEÓLITA (5)	Ureia + Zeólita (5%)	42,32
UREIA + ZEÓLITA (10)	Ureia + Zeólita(10%)	40,39
UREIA + ZEÓLITA (15)	Ureia + Zeólita(15%)	38,15
U+AH+Z (5/15) (20%)	Ureia + 5% de ácido húmico + 15% de Zeólita	36,44

* A porcentagem de N nos fertilizantes foi determinada em equipamento Rapid N (Elementar) por meio do método Dumas (combustão).

Os dados das variáveis foram submetidos à análise de variância, no delineamento inteiramente casualizado, com desdobramento dos graus de liberdade da interação dupla entre produtos e dose. O efeito da dose foi avaliado por meio de seus efeitos polinomiais (linear, quadrático e cúbico) dentro de cada produto.

5.5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para a NH_3 volatilizada pela aplicação superficial de ureia e dos fertilizantes minerais nitrogenados, houve diferença significativa entre os tratamentos para as diferentes doses de N. Na dose de 100 kg N ha^{-1} , o tratamento da ureia com adição de 10% de zeólita (Ureia + Zeólita 10) proporcionou reduções na emissão de N por volatilização, diminuindo-as em 43,77% comparativamente à ureia. Para a dose de 200 kg N ha^{-1} , o resultado com a utilização de ureia com adição de 15% de zeólita (Ureia + Zeólita 15) foi a diminuição de 16,85% das emissões em relação à ureia sem aditivos. As granulações de ureia com 5% e 10% de ácido húmico ocasionaram as maiores perdas de NH_3 , sendo, inclusive, maiores que a ureia para as doses de 100 e 200 kg N ha^{-1} , respectivamente (Tabela 5), de maneira que, enquanto a ureia registrou perdas de 58 e 44%, a aplicação dos tratamentos culminou com a emissão de 81 e 78% no N aplicado para as respectivas doses. Entre as doses 0 e 50 kg N ha^{-1} , não foi observada diferença significativa.

Tabela 5. Nitrogênio volatilizado ($\text{N-NH}_3 \text{ mg vaso}^{-1}$) resultante da aplicação superficial de ureia e fertilizantes minerais nitrogenados obtidos a partir da mistura de ureia, ácidos húmicos e zeólita, nas doses correspondentes a 0, 50, 100 e 200 kg N ha^{-1} na adubação do milho em casa de vegetação ao final de 18 dias de avaliação.

TECNOLOGIA	N-NH ₃ volatilizado (mg vaso ⁻¹)							
	DOSE (kg ha ⁻¹)							
	0		50		100		200	
UREIA	3,09	a	105,21	a	274,31	b	419,42	bcd
UREIA+Z (5)	13,56	a	129,89	a	267,38	b	501,73	b
UREIA +Z (10)	14,46	a	119,01	a	154,24	c	448,43	bc
UREIA +Z (15)	11,51	a	110,52	a	237,99	bc	348,75	d
UREIA +AH (5)	13,64	a	177,28	a	382,93	a	385,03	cd
UREIA +AH (10)	9,02	a	142,55	a	192,41	bc	736,84	a
UREIA +AH + Z (5/15)	9,89	a	103,42	a	212,53	bc	678,76	a
CV (%)							17,19	

Médias seguidas de mesma letra na coluna não diferem estatisticamente entre si pelo teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade.

Giacomini et al. (2014) aplicaram as zeólitas clinoptilolita e estilbita para reduzir a volatilização de NH_3 resultante da fase inicial de compostagem de dejetos líquidos de suínos, observando que a aplicação de 10% de zeólita clinoptilolita reduziu as perdas de N volatilizado em 77,1% comparativamente ao controle, em avaliação realizada 48 horas após o início do processo. De acordo com os autores, apesar de ambas serem aluminossilicatos, as zeólitas diferem quanto à eficiência em reduzir as emissões de NH_3 , com destaque para a eficiência da clinoptilolita.

Faria et al. (2013) descrevem que a utilização de ureia associada às substâncias ácidas, como o ácido bórico, pode diminuir as emissões de N na forma de amônia quando a aplicação da ureia é feita superficialmente no solo. Entretanto, a compilação dos dados encontrados para o presente trabalho não indica a recomendação dos ácidos húmicos, que foram empregados, sobretudo, em função de seu caráter ácido, já que potencializaram as perdas de N em relação à ureia.

Outro resultado obtido por Faria et al. (2013), mas que discordados encontrados neste estudo, é que o uso de 15% de zeólita com ureia (m/m) não reduziu as emissões de NH_3 ao comparar com os resultados obtidos para ureia sem mistura.

Nascimento et al. (2013), fazendo o uso de ácido bórico no recobrimento da ureia aplicada na adubação de cana-de-açúcar, observaram que, por seu efeito acidificante imediato, o ácido bórico foi mais eficiente em reduzir as perdas de N por volatilização de amônia em relação a fontes com efeito de acidificação gradual, como o exemplo do enxofre elementar, sendo, em média, 75% menores que a ureia convencional. Além da acidificação, os autores citam a presença de metais pesados interferindo na atividade da enzima urease.

Já Faria et al. (2014) não encontraram significância em função da aplicação de ureia, ureia recoberta com ácido bórico e sulfato de cobre ou ureia revestida com enxofre na avaliação da amônia volatilizada. No entanto, afirmam que o revestimento com esses produtos reduziu o ponto de umidade crítica da ureia, o que é considerado um aspecto positivo, uma vez que, sendo um fertilizante muito higroscópico, a ureia tende a absorver umidade do ar, causando empedramento e, conseqüentemente, problemas de aplicação, além de retardar os picos diários de volatilização.

Em estudo conduzido em casa de vegetação utilizando N na dose de 100 kg ha^{-1} , a ureia alterada na proporção de 10 e 20% com as cinzas obtidas a partir da queima de carvão vegetal demonstrou ser eficiente para redução da volatilização de amônia ao ser aplicada em solo arenoso, o que não foi verificado no solo argiloso. No entanto, o emprego de cinzas recobertas com zeólita não diferiu estatisticamente da ureia pura no que se refere à amônia volatilizada ao fim de 17 dias de avaliação (Nascimento et al., 2012).

Os resultados demonstraram não haver efeito significativo para a interação entre os produtos e as doses crescentes na avaliação do teor de N na parte aérea e da massa seca das plantas de milho coletadas aos 30 dias após o plantio.

O valor encontrado para o N na parte aérea das plantas adubadas com U+AH+Z (5/15) foi $11,10 \text{ g kg}^{-1}$, que diferiu estatisticamente e foi menor comparativamente aos demais tratamentos, que atingiram valores em torno de 15 g kg^{-1} . Já para a matéria seca da parte aérea, não foi verificada diferença significativa pela aplicação dos diferentes fertilizantes (Tabela 6). Para estas duas variáveis, não foi verificada interação significativa entre os fatores doses e produtos.

A não significância entre os tratamentos pode ser atribuída ao curto período de avaliação do experimento, que foi de trinta dias. Sabe-se que a maior demanda de N pela cultura do milho ocorre cerca de quarenta dias após a semeadura, quando a planta absorve a maior parte de sua necessidade total. No entanto, por tratar-se de um trabalho conduzido em casa de vegetação e em vasos, a condução da cultura por mais tempo tornou-se limitada.

Taufik et al. (2011) avaliaram a produção de biomassa do milho, em condições controladas, durante o período de sessenta dias, e não verificaram efeito da mistura de ácidos húmicos à ureia em relação à ureia sem aditivos, no entanto registraram uma maior retenção do íon amônio no solo, resultante da hidrólise da ureia, atribuindo este efeito à presença dos ácidos húmicos.

Tabela 6. Teor de nitrogênio na parte aérea e massa seca de plantas de milho colhidas 30 dias após a semeadura (Média de duas plantas).

TECNOLOGIA	N na parte aérea (g kg ⁻¹)		Massa seca de parte aérea (g)	
UREIA	14,76	a	17,51	a
UREIA + AH (5)	14,30	a	17,75	a
UREIA + AH (10)	15,39	a	18,16	a
UREIA + ZEÓLITA (5)	14,14	a	17,70	a
UREIA + ZEÓLITA (10)	15,13	a	18,03	a
UREIA + ZEÓLITA (15)	14,11	a	18,41	a
U+AH+Z (5/15)	11,10	b	18,75	a
CV (%)	13,86		8,57	

Médias seguidas de mesma letra na coluna não diferem estatisticamente entre si pelo teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade.

Para as perdas diárias de N, pode-se verificar que o pico de volatilização de NH₃ ocorreu, de maneira geral, 48 horas após a adubação na dose de 50 kg N ha⁻¹. A adição de ácidos húmicos e zeólita não alterou o pico de volatilização de amônia da ureia que, caracteristicamente, ocorre no segundo dia após a aplicação do fertilizante (**Figura 10 A**). A aplicação de U+AH (5) potencializou as perdas por volatilização, com um aumento de 66,15% em relação aos valores da ureia. Para a dose de 100 kg N ha⁻¹, o tratamento U+Z (10) proporcionou os melhores resultados, com uma redução de 57,10% do valor atingido com o pico de volatilização no segundo dia após a aplicação do fertilizante quando comparado à ureia. Seguindo esse tratamento, a U+Z (15) destaca-se, reduzindo os valores de N volatilizado no segundo dia em 40,82% (**Figura 10B**). Além disso, na dose referente a 200 kg N ha⁻¹, a U+Z (15) foi a mais eficiente em reduzir as perdas de NH₃ volatilizada no segundo dia após a adubação (29,50%), seguido do tratamento U+AH (5) (20,72%) (**Figura 10 C**).

Zavaschi et al. (2014) utilizaram ureia revestida com polímeros na adubação do milho e registraram os picos de volatilização para todos os tratamentos 15 dias após a aplicação dos fertilizantes, no entanto, os autores atribuem isto à umidade do solo insuficiente para desencadear o processo de hidrólise e, conseqüentemente, a perda por volatilização de amônia, o que só veio a ocorrer após os eventos de chuva. Nascimento et al. (2013), fazendo uso de ureia revestida encontraram picos de volatilização de amônia entre 15 e 16 dias após a adubação e também fazem referência à falta de umidade no solo como justificativa para o retardo do pico de volatilização que, normalmente, ocorre até a primeira semana.

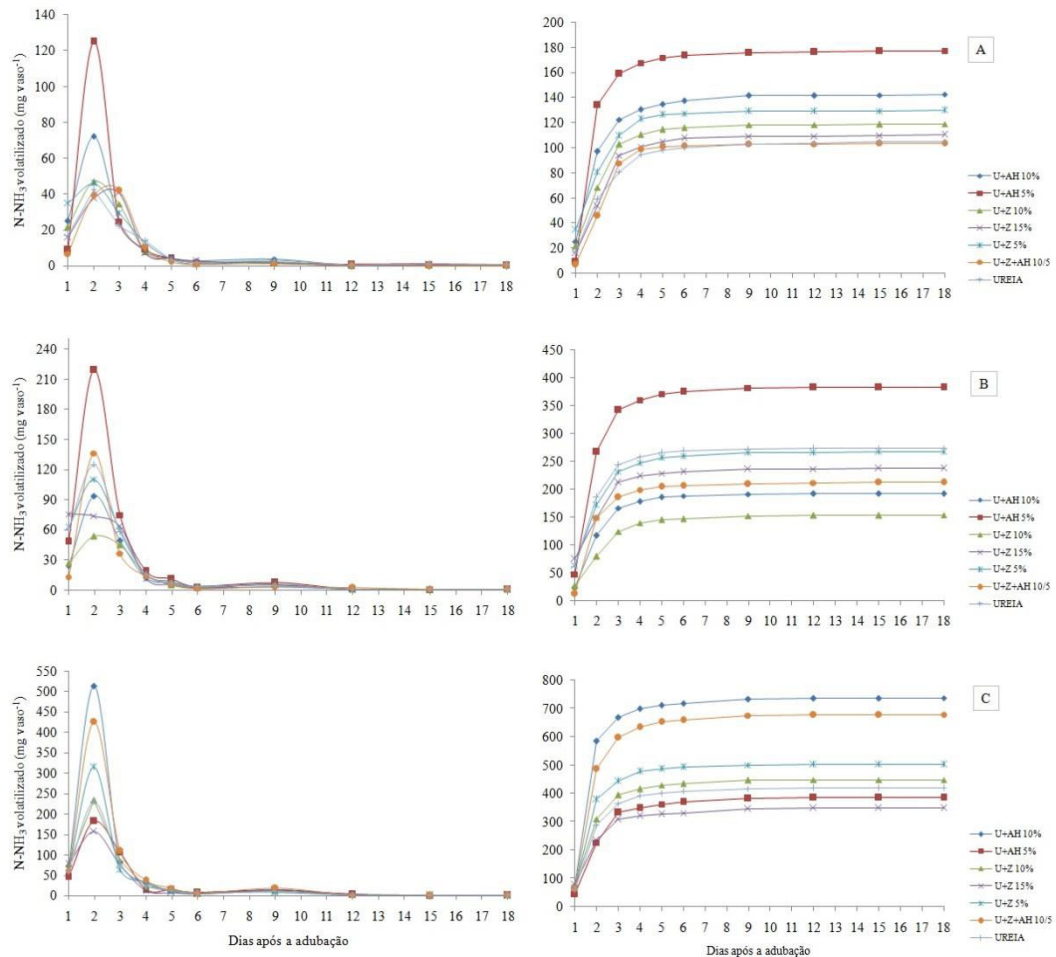


Figura 10. Perdas diárias e acumuladas de NH_3 volatilizada e recuperada pelo coletor SALE dos fertilizantes nitrogenados formulados a partir da mistura de ureia, ácidos húmicos e zeólita, na dose referente a 50 (A), 100 (B) e 200 (C) kg N ha^{-1} em solo arenoso.

Com a aplicação da dose de 100 kg N ha^{-1} , as perdas acumuladas ao final de 18 dias de avaliação variaram de 32 a 81% para os tratamentos de ureia com 10% de zeólita e ureia com 5% de ácido húmico, respectivamente, sendo os valores para a ureia em torno de 60%. As perdas ficam 37 a 78% para o N volatilizado a partir da ureia com 15% de zeólita e 10% de ácido húmico, ao empregar 200 kg N ha^{-1} . Neste último caso, as emissões para a ureia estiveram por volta de 45%.

Faria et al. (2013) aplicaram ureia em cobertura na cultura do milho manejado em sistema de plantio direto e encontraram que as perdas acumuladas para a ureia foram inferiores a 20%. Nascimento et al. (2013), ao final de 22 dias de avaliação, encontraram que a aplicação de ureia recoberta com ácido bórico e sulfato de cobre, enxofre elementar, assim como outras fontes convencionais, nitrato e sulfato de amônio, não atingiram 10%, independentemente da fonte utilizada. No entanto, explicam esse comportamento das fontes nitrogenadas pelo evento de precipitação ocorrido logo nos primeiros dias após a fertilização. Zavaschi et al. (2104) registraram que estas perdas variaram de 26 a 44% quando a ureia foi revestida com polímeros.

5.6. CONCLUSÕES

Os dados experimentais observados permitem concluir que:

A mistura da ureia com 10% e 15% de zeólita ocasionou uma redução das emissões de NH_3 volatilizada pela aplicação superficial do fertilizante em 43,77% e 16,85% para as doses de 100 e 200 kg N ha⁻¹, respectivamente, comparativamente à ureia comercial.

A granulação de ureia com ácido húmico, independentemente da proporção utilizada, potencializou as perdas de N, que foram superiores à ureia comercial.

6. CAPÍTULO III

USO DE FERTILIZANTES NITROGENADOS COM BASE NA UREIA E ADIÇÃO DE ÁCIDOS HÚMICOS E ZEÓLITA NO CULTIVO DE MILHO EM CONDIÇÕES DE CAMPO

6.1. RESUMO

O fornecimento de N, além de outros nutrientes, por meio da fertilização se faz necessário para a garantia dos elevados níveis de produtividade da cultura do milho, particularmente nos solos da região do Cerrado, caracterizados pela baixa fertilidade química natural, principalmente no que se refere aos teores de N. No entanto, a prática da adubação apresenta perdas econômicas e ambientais, sobretudo com a utilização da ureia, pela volatilização de N na forma de NH_3 . Com estas observações, pesquisas vêm sendo desenvolvidas a fim de ditar o melhor aproveitamento dos fertilizantes nitrogenados para as culturas agrícolas, pois a gestão adequada é fundamental a fim de que os prejuízos econômicos e os riscos ambientais associados sejam minimizados. O objetivo deste capítulo foi avaliar cinco fertilizantes nitrogenados formulados com base na ureia em mistura com ácidos húmicos e zeólita na cultura do milho em sistema de plantio direto. A partir da ureia foram adicionadas proporções de 5, 10 e 20% de ácidos húmicos e zeólita, isolados ou paralelamente, nas doses de 50, 100, 150 e 200 kg N ha⁻¹. Os valores das proporções foram definidos a partir de resultados obtidos em experimento realizado em casa de vegetação com ureia, ácido húmico e zeólita misturados em diferentes proporções no Capítulo I. O experimento foi desenvolvido sob um Latossolo Vermelho Amarelo em sistema de plantio direto no município de Luis Eduardo Magalhães, Bahia. O delineamento adotado foi um fatorial 6 x 4 + 1 (fertilizantes x doses + controle), com quatro repetições, totalizando 100 unidades experimentais. Adicionalmente à adubação nitrogenada em cobertura, aplicaram-se, em todos os tratamentos, no plantio, 30 kg ha⁻¹ de K₂O e 52 kg ha⁻¹ de P₂O₅. Foram avaliados a quantidade de matéria seca da parte aérea, teor de N na folha indicadora e produtividade de grãos. O N-NH₃ volatilizado foi quantificado pelo método do Coletor Semiaberto Livre Estático (SALE), durante o período de 28 dias, nas parcelas que receberam a dose referente a 100 kg N ha⁻¹. Os tratamentos diferiram quanto a NH₃ volatilizada, onde a aplicação de ureia com zeólita na proporção de 10% reduziu em 17% as perdas comparativamente à ureia. Para todas as doses estudadas, o acúmulo de N na folha indicadora foi favorecido pela aplicação dos fertilizantes que continham ácido húmico, independentemente da proporção adicionada.

Palavras-chave: Adubação nitrogenada. Volatilização de amônia. *Zea mays*.

6.2. ABSTRACT

The supply of N and other nutrients through fertilization is necessary to guarantee the high levels of the corn crop productivity, particularly in soils from the Cerrado region, characterized by low natural chemical fertility, particularly as regards the contents N. However, the practice of fertilization has economic and environmental losses, especially with the use of urea by volatilization of N in the form of ammonia. With these observations, surveys have been developed in order to dictate the best use of nitrogen fertilizers for agricultural crops, since proper management is critical to the economic losses and the associated environmental risks are minimized. The aim of this chapter was to evaluate five nitrogen fertilizer pre-selected formulated based on urea and adding humic acid and zeolite in corn in no-till system. From the urea were added ratio of 5, 10 and 15% humic acids and zeolite at doses of 50, 100, 150 and 200 kg ha⁻¹. The values of the ratios were defined from an experiment conducted in a greenhouse with different urea proportions with humic acids and zeolite in Chapter I. The experiment was conducted under a Yellow Oxisol under no-tillage system in the municipality of Luis Eduardo Magalhaes, Bahia. The design adopted was a factorial 6 x 4 + 1 (fertilizer x doses + control), with four repetitions, totaling 100 experimental units. In addition to nitrogen fertilization, applies in all treatments at planting, 30 kg ha⁻¹ of K₂O and 52 kg ha⁻¹ of P₂O₅. The amount of dry matter of the aerial part, N content and grain yield were evaluated. The NH₃ volatilized was quantified by the semi open static free method (SALE) during the period of 28 days, at the plots that had received the dose of 100 kg ha⁻¹.

Key words: Nitrogen fertilization. Volatilization of ammonia. *Zea mays*.

6.3. INTRODUÇÃO

No Brasil, a elevada demanda das culturas por fertilizantes sintéticos, principalmente o milho e a soja, representa um impacto na economia do país devido à necessidade de grandes volumes de importações (Dias & Fernandes, 2006). Os solos da região do Cerrado brasileiro possuem, como uma das principais características, a fertilidade química natural deficiente, evidenciando ainda mais a dependência por esses insumos (Martins et al., 2015).

Sob esse contexto de produção intensiva de grãos e solos altamente dependentes da utilização de adubos, destaca-se o município de Luís Eduardo Magalhães (BA), região oeste do estado da Bahia, situado na região popularmente conhecida como MATOPIBA, que abrange parte dos estados do Maranhão, Tocantins, Piauí e Bahia, e reúne 31 microrregiões e 337 municípios desses quatro estados (Miranda et al., 2014). Como característica associada à região, destaca-se o potencial para expansão da fronteira agrícola brasileira, como relevo plano a suave ondulado, solos responsivos às práticas agrícolas, empregando altas tecnologias e, como resultado, obtendo elevadas produtividades.

Entre esses produtos, merece destaque o uso de fertilizantes, sobretudo os nitrogenados. Apesar de ser essencial para suprir a demanda global crescente por alimentos, o emprego desses compostos está diretamente relacionado ao agravamento de problemas ambientais como a emissão de gases de efeito estufa para a atmosfera e contaminação dos corpos d'água.

A ureia destaca-se entre os fertilizantes nitrogenados comumente empregados na agricultura (Mandal et al., 2016; Frazão et al., 2014), juntamente a outras fontes, sejam elas minerais ou orgânicas. No entanto, como é relatado por Bernardi et al. (2013), a perda de N por volatilização de amônia é um dos principais fatores responsáveis pela baixa eficiência da ureia aplicada superficialmente no solo. É passível de reação com ácidos atmosféricos e, conseqüentemente, formação de material particulado, os aerossóis, que também tem sua contribuição para o aquecimento global (Huckaby et al., 2012).

Segundo Shan et al. (2015), diversos fatores inerentes ao processo produtivo, como a forma de cultivo e os diferentes tipos de fertilizantes nitrogenados, são capazes de modificar as emissões de amônia volatilizada.

O uso de ureia granulada com adição de zeólita configura-se como uma alternativa viável na busca pela conservação das formas de N no solo e, conseqüentemente, redução das emissões de gases para o ambiente (Chen et al., 2010; Martins et al., 2015).

Conhecer o pH que é atingido na zona de aplicação da uréia posta superficialmente no solo permite inferir sobre a passagem de N para a forma de NH_3 e, conseqüentemente, sobre as perdas de N por volatilização (Kissel et al., 1988).

Overrein & Moe (1967) quantificaram o efeito da hidrólise da ureia sobre o pH do solo e registraram que foi atingido um pH máximo de 8,8 na zona imediatamente ao redor do grânulo do fertilizante. Os autores afirmam que a ureia foi responsável pelo aumento do pH até 8,2, valor em que a ureia já encontrava-se completamente hidrolisada.

A adição de substâncias com características ácidas pode contribuir com a mitigação das emissões de amônia por volatilização (Oliveira et al., 2014), como os ácidos húmicos, ao atuar no tamponamento do pH que é atingido ao redor do grânulo de ureia. Outros mecanismos como a incorporação de parte do amônio às estruturas dos ácidos húmicos e inibição da atividade da urease também podem atuar minimizando a volatilização de amônia (Dong et al., 2009).

A grande utilização da ureia e as perdas de N quando da aplicação no solo justificam as pesquisas que visem alternativas ao uso deste fertilizante, reduzindo os impactos econômicos e ambientais relacionados ao seu uso, ao compreender a relação que existe entre o manejo dos fertilizantes e o processo de volatilização nas condições de solos brasileiros.

O objetivo deste capítulo foi:

Avaliar fertilizantes nitrogenados formulados a partir da mistura de ureia, ácidos húmicos e zeólita quanto à volatilização de NH_3 em condições de campo.

Estudar a resposta da cultura do milho em sistema de plantio direto em função da aplicação dos fertilizantes nitrogenados obtidos a partir da mistura de ureia, ácidos húmicos e zeólita.

6.4. MATERIAL E MÉTODOS

O experimento foi realizado no ano agrícola de 2014/2015, na Fazenda Colorado, localizada no município de Luís Eduardo Magalhães, Bahia, que está situado a 12° 5' 31" de latitude sul e 45° 48' 18" de longitude oeste e altitude de 769 m. O clima da região é tropical semi-úmido e, de acordo com a classificação de Köppen, do tipo Aw.

Foi utilizado para o cultivo o híbrido RIBER 9006 em sistema de plantio direto. O solo foi classificado como Latossolo Vermelho amarelo, com a seguinte caracterização: 719 g kg⁻¹ de areia; 51 g kg⁻¹ de silte e de 230 g kg⁻¹ de argila; Ca²⁺: 2,21; Mg²⁺: 0,62; (H+Al): 2,53; Al³⁺: 0,015; S:2,97; T: 58,89 cmol_cdm⁻³; pH (H₂O): 5,9; P (Mehlich-1): 26,99; K⁺: 53,53 mg dm⁻³.

O plantio do milho foi realizado no dia 12 de dezembro de 2014, em linhas espaçadas 0,5 m, com uma média de 3 a 4 sementes por metro linear. A unidade experimental foi composta por 5 linhas de plantio, com 5 metros de comprimento, resultando em 12,5 m², sendo as 3 linhas e 3 metros centrais utilizados para área útil, totalizando 4,5 m².

Os dados de temperatura, umidade e precipitação foram monitorados por meio de estação instalada na área (Figura 11).

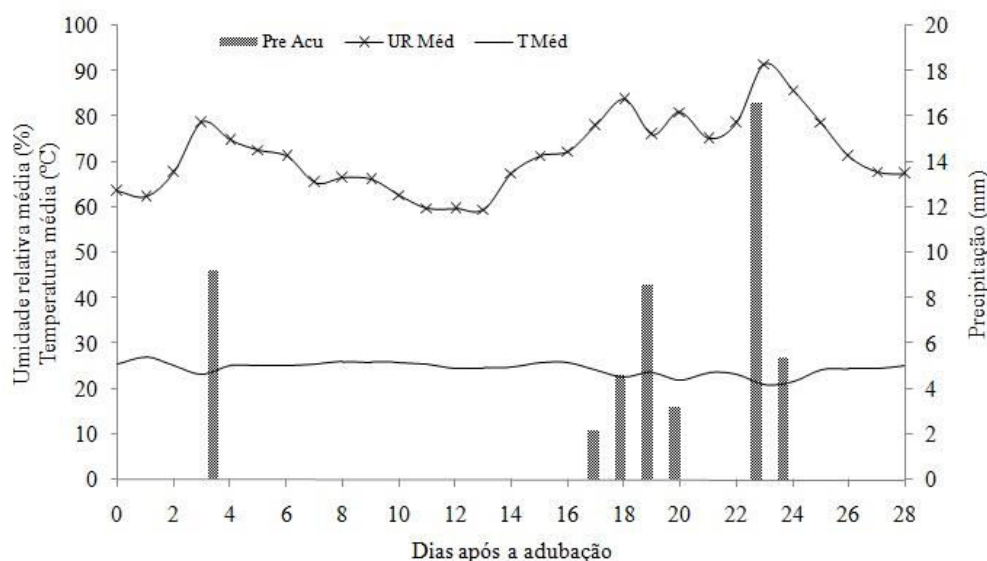


Figura 11. Temperatura média (°C), umidade relativa média (%) e precipitação (mm) registradas durante o período 28 dias de condução do experimento em área da Fazenda Colorado, Lote 15, no município de Luís Eduardo Magalhães (BA).

O delineamento experimental foi o de blocos ao acaso, sendo os tratamentos constituídos por cinco fertilizantes nitrogenados (Tabela 11), além da ureia, nas doses correspondentes a 50, 100, 150 e 200% da dose utilizada pela fazenda, que era de 100 kg N ha⁻¹, e o controle, que não recebeu adubação de N em cobertura. As proporções de ácido húmico e zeólita para a composição dos fertilizantes foram definidas com base nos resultados do experimento do Capítulo I. Foram utilizadas quatro repetições, totalizando 100 unidades experimentais.

Tabela 11. Fertilizantes nitrogenados formulados a partir da mistura de ureia ácidos húmicos.

IDENTIFICAÇÃO	TRATAMENTO	N (%)
UREIA	Ureia Comercial	45,00
UREIA + AH 5	Ureia + Ácido húmico (5%)	41,80
UREIA + AH 10	Ureia + Ácido húmico (10%)	40,14
UREIA + ZEOLITA 5	Ureia + Zeólita (5%)	42,32
UREIA + ZEOLITA 10	Ureia + Zeólita(10%)	40,39
UAZ	Ureia + ácido húmico (5%) + Zeólita (15%)	36,44

* A porcentagem de N nos fertilizantes foi determinada em equipamento Rapid N (Elementar) por meio do método Dumas (combustão).

Os fertilizantes nitrogenados foram produzidos no Laboratório de Estudo das Relações Solo-Planta (LSP) do Departamento de Solos, Instituto de Agronomia da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro (UFRRJ), pelo processo de granulação em disco pelletizador. Ácido húmico e zeólita foram adicionados à ureia (os três componentes na forma de pó), nas proporções de 5, 10 e 20%, isolados ou de forma combinada. A ureia foi moída em moinho especial que não permite o aquecimento a temperaturas que possibilitam a formação de biureto, e passada em peneira de 1 mm a fim de garantir melhor homogeneização e formação dos grânulos.

Após homogeneização em misturador do tipo V, as misturas foram passadas novamente em peneira de 1 mm e levadas ao disco pelletizador para formação de grânulos, de modo que a inclinação do disco e a velocidade de rotação utilizadas no processo foram ajustadas em função da mistura. O material era adicionado ao disco pelletizador e borrifada água gradativamente. O volume de água também variou em função do material trabalhado. A granulometria final seguiu o padrão de 2 a 4 mm, sendo a separação feita por peneiramento.

Após a granulação e peneiramento, os fertilizantes foram levados à estufa de circulação de ar forçada, mantida a 40 °C, para secagem e novamente passados em peneira. A adubação com os diferentes fertilizantes foi realizada em cobertura, uma única vez, manualmente e de maneira homogênea em toda superfície do solo da parcela em 02 de janeiro de 2015. Toda a área do experimento recebeu a adubação nitrogenada de plantio, com ureia, inclusive o tratamento controle, na dose de 15 kg N ha⁻¹. Adicionalmente ao nitrogênio, aplicaram-se, em todos os tratamentos, incorporados e no plantio, 30 kg ha⁻¹ de K₂O e 52 kg ha⁻¹ de P₂O₅ (manejo adotado pela fazenda).

Imediatamente após a adubação nitrogenada em cobertura, os coletores do tipo SALE, foram instalados nas parcelas que receberam a adubação nitrogenada referente a 100% da recomendação da fazenda, localizando um coletor na linha e o segundo na entrelinha de cultivo, totalizando 28 unidades amostrais para a coleta de dados desta variável. O sistema Semi Aberto Livre Estático (SALE) para quantificação da volatilização de amônia foi proposto por Araújo et al. (2009) e está descrito no Capítulo I. A coleta e reposição das espumas foram realizadas 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20, 24 e 28 dias após a aplicação dos tratamentos. A cada coleta, as garrafas eram posicionadas em um novo ponto da parcela, de modo a percorrer toda área. Para as análises dos teores de nitrogênio na folha indicadora, foi coletada a primeira folha imediatamente oposta à posição da espiga, 58 dias após o plantio, sendo retirado o terço médio, sem a nervura central, para análise química.

A coleta do experimento foi realizada no dia 04 de maio de 2015. A determinação de massa seca na parte aérea (MSPA) foi realizada com amostragem a partir de cinco plantas por parcela, coletadas na área útil. Já para os dados de produtividade, foram quantificadas as massas de grãos de 35 espigas por parcela, coletadas na área útil. O material foi posto para

secar em estufa a 40° C, triturado e analisado em analisador de nitrogênio Rapid N Cube (Elementar) pelo método Dumas de combustão.

Os dados das variáveis foram submetidos à ANAVA, no delineamento em blocos ao acaso, com desdobramento dos graus de liberdade da interação dupla entre produtos e dose. A dose foi avaliada por meio de seus efeitos polinomiais (linear, quadrático e cúbico) dentro de cada produto.

6.5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Pela avaliação dos fertilizantes minerais nitrogenados quanto ao N volatilizado na forma de NH_3 nas parcelas que receberam a dose referente a $100 \text{ kg de N ha}^{-1}$, os teores de N variaram, em média, de 30 a 50% do N aplicado. No entanto, enquanto as perdas da ureia foram de $39,10 \text{ kg N ha}^{-1}$, a aplicação de Ureia + Ácido húmico (10%) e Ureia com 5% de ácido húmico + 15% de Zeólita (20%) atingiram $49,81$ e $51,38 \text{ kg N ha}^{-1}$ e não diferiram estatisticamente entre si (Tabela 12).

Observou-se diferença significativa entre os tratamentos quanto a NH_3 volatilizada e capturada pelos coletores, em que a aplicação de ureia com adição de 10% de zeólita registrou os melhores resultados no que se refere à redução das perdas de N, com valor de variação percentual de redução de 17% comparativamente à ureia, o que significa um total de 32,5% do N aplicado.

Em estudo prévio conduzido com a cultura do milho, em casa de vegetação, este mesmo fertilizante, também na dose de $100 \text{ kg de N ha}^{-1}$, mostrou ser a melhor opção na redução dessas perdas. A utilização de ureia com adição de 10% de zeólita (Ureia + Zeólita 10) proporcionou reduções na emissão de N por volatilização, diminuindo-as em 43,77% comparativamente à ureia.

Tabela 12. Volatilização de amônia (N-NH_3) resultante da aplicação superficial de ureia e fertilizantes nitrogenados obtidos a partir de mistura de ureia, ácidos húmicos e zeólita em diferentes proporções, em área de plantio direto com cultivo de milho na dose de 100 kg N ha^{-1} durante 28 dias de avaliação.

TECNOLOGIA	N-NH ₃ (kg N ha ⁻¹)	
CONTROLE	10,77	c
UREIA	39,10	ab
UREIA +ZEOLITA (5)	46,39	ab
UREIA + ZEOLITA (10)	32,54	b
UREIA +AH (5)	39,18	ba
UREIA +AH (10)	49,81	a
UREIA +AH + Z (5/15)	51,38	a
CV (%)	17,79	

Médias seguidas de mesma letra na coluna não diferem estatisticamente ao nível de 5% de probabilidade pelo teste de Tukey.

A zeólita é um componente passível de ser utilizado no combate às perdas de N de maneira eficaz, garantindo a sua conservação no solo (Chen et al., 2010; Martins et al., 2015). Por ser um componente que contribui com o aumento da CTC, além de apresentar afinidade pelo íon amônio (NH_4^+), faz com que essa forma de N esteja menos passível de ser transformada em NH_3 e, conseqüentemente, perdida na forma de gás. Ao final de 13 dias de avaliação, Werneck et al. (2012) encontraram que a adição de zeólita natural (clinoptilolita) à ureia, por meio recobrimento ou granulação, diminuiu em 18% as perdas totais de N em relação à ureia comercial.

Martins et al. (2015) quantificaram as emissões de N_2O e NH_3 de ureia, ureia + zeólita, nitrato de cálcio e sulfato de amônio, em condição de campo, com cultivo de milho em sistema de plantio direto e, para as emissões de NH_3 encontradas a partir da ureia, os valores foram relativamente menores (3,2% do N aplicado). A utilização de ureia + zeólita acumulou um total de $8,4 \text{ kg N ha}^{-1}$, que representou 4,5% do N 37 dias após a adubação de cobertura.

Os autores atribuíram os resultados ao baixo pH inicial do solo, mas, sobretudo, ao período de seca ocorrido na primeira semana após a adubação, que culminou com um conteúdo insuficiente de água para desencadear a hidrólise da ureia.

Os resultados obtidos por Bernardi et al. (2013) mostraram que as perdas de N por volatilização de amônia representaram 21% quando não se utilizou a zeólita e que, com a sua adição em 20%, pode-se alcançar uma redução das perdas de 19,6% comparativamente ao controle. Os autores descrevem que a zeólita, por sua elevada CTC, atua na retenção do íon NH_4^+ que é liberado no momento da hidrólise da ureia no solo, com redução das perdas de NH_3 por volatilização.

Visando a redução da emissão de NH_3 durante o processo de compostagem de resíduos orgânicos, Bernal et al. (1993) conduziram um trabalho, em laboratório, com simulador de compostagem e observaram que a zeólita clinoptilolita foi muito eficiente em capturar a amônia perdida durante esse processo, de maneira que essa adsorção estava diretamente relacionada com a concentração de NH_3 na corrente de ar. Segundo os autores, é possível que se verifique uma redução na capacidade de adsorção de NH_4^+ pela zeólita em função da adsorção paralela de água.

A utilização do fertilizante granulado com 10% de ácido húmico extraído de turfa, para este estudo, não foi eficiente na mitigação das perdas de NH_3 por volatilização, com valores superiores às perdas encontradas para a ureia. O pH dos fertilizantes em água foi determinado em laboratório, na relação 1:2,5 e, pelos valores que foram, em média, inferiores a 3,0, esperava-se que essa condição de acidez fosse capaz de atuar no tamponamento do pH muito elevado que é atingido ao redor do grânulo no momento da hidrólise da ureia.

O registro deste experimento vai contra alguns relatos da literatura que também utilizaram frações de materiais orgânicos e reduziram a emissão de N na forma de NH_3 .

Clough & Condon (2010) avaliam que o biochar seja potencialmente capaz de influenciar as transformações do nitrogênio no solo, pela alteração nas taxas de processos como nitrificação e adsorção, aumentando, por exemplo, os estoques de NH_4^+ no solo, o que implica diretamente em outras vias de perdas de N, como aquelas na forma de gases.

Singh et al. (2010), ao estudarem a influência de carvões obtidos a partir de esterco de aves e resíduos de madeira sobre as perdas de N, em dois solos contrastantes, atribuíram a redução nas emissões de N_2O e lixiviação de NH_4^+ ao aumento da capacidade de sorção (por meio de reações oxidativas de superfície) conferida por esses materiais.

Chen et al. (2010) verificaram variações nas perdas de N por volatilização de NH_3 , tida como um dos principais entraves para a realização do processo de compostagem, em função da aplicação de carvão e vinagre obtidos a partir de bambu, adicionados às pilhas de compostagem de esterco de porco. Segundo os resultados finais obtidos, os efeitos negativos da compostagem são minimizados pela adição desses dois produtos, tanto pela conservação do nitrogênio como pela redução da mobilidade de elementos como Cu e Zn.

Em estudo conduzido por Mandal et al. (2016), utilizando 5 solos com pH variando de 5.5-9.0, três fontes de N e biochar obtidos de duas fontes distintas, foi registrada redução na volatilização de, aproximadamente, 70% com a utilização do biochar, e os autores atribuem os resultados às diversas reações que são desencadeadas pela sua presença, como a adsorção de NH_3 e imobilização de N. Além disso, citam que a capacidade de retenção de amônia do biochar é conferida por suas propriedades físicas, sobretudo, à área superficial específica elevada, assim como o tamanho e estrutura dos poros.

Apesar de não possuir um efeito diretamente comparável ao do ácido húmico, por apresentarem algumas características diferenciadas, os carvões vêm sendo proposto como uma substância a ser utilizada na alteração da ureia a fim de reduzir as emissões de N. Essa avaliação paralela torna-se fundamental já que, uma vez obtidos a partir de materiais orgânicos, são potenciais fornecedores da fração ácidos húmicos.

Shan et al. (2015), avaliando a volatilização de amônia de diferentes fertilizantes nitrogenados durante um período de três anos em área de cultivo de couve chinesa, encontraram que os resultados da aplicação do fertilizante orgânico registraram os maiores valores de amônia volatilizada acumulada ao fim do período de avaliação, sendo significativamente maiores em relação aos demais tratamentos, que incluíam a ureia, um fertilizante composto por materiais orgânico-inorgânico, além de fertilizantes comerciais de liberação lenta. O fertilizante constituído pela mistura de compostos orgânicos e inorgânicos reduziu em, aproximadamente, 13% as emissões em relação à ureia.

Em estudo conduzido em laboratório, Paramasivan et al. (2009) avaliaram as emissões de NH_3 de esterco de animais e, ao fim de 19 dias de avaliação, as perdas representaram 27 e 32%, respectivamente para cama de frango e dejetos de suínos, com perdas mais elevadas do que quando utilizou-se ureia. Segundo os autores, o conteúdo de água no solo, a temperatura, o tipo de solo e mesmo o tipo de dejetos animais são fatores determinantes no processo de volatilização.

Quanto ao pico de volatilização, para todos os fertilizantes avaliados ocorreu do 4º ao 5º dia, com a maior magnitude para o granulado com adição de 10% ácido húmico, seguido da mistura Ureia + ácido húmico + zeólita que foram, inclusive, superiores à ureia pura. A adição de 10% de zeólita representou, de maneira geral, os menores valores para as perdas diárias de N ao longo do período de avaliação. As perdas mais expressivas ocorreram durante as duas primeiras semanas de avaliação (Figura 12).

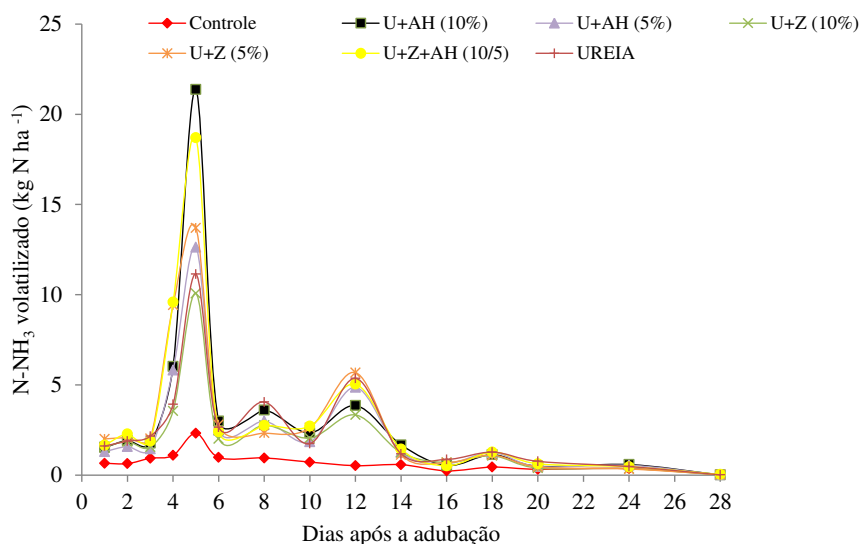


Figura 12. Perdas diárias de NH_3 volatilizada e capturada pelos coletores SALE dos fertilizantes nitrogenados obtidos a partir da mistura de ureia, ácidos húmicos e zeólita, em diferentes proporções, empregados na adubação do milho na dose de 100 kg N ha^{-1} em sistema de plantio direto.

Werneck et al. (2012) registraram a volatilização de NH_3 nas primeiras 72 horas após a aplicação dos fertilizantes contendo diferentes proporções de zeólita adicionadas à ureia.

Shan et al. (2015) observaram que a aplicação de seis fertilizantes nitrogenados ocasionou o aumento dos valores de pH do solo até três dias após a fertilização, diminuindo até sete dias e, durante os três anos de avaliação, a volatilização ocorreu durante a primeira semana. O mesmo padrão foi registrado para o trabalho conduzido por Mandal et al. (2016), em que o pH após a aplicação dos tratamentos foi maior nos primeiros sete dias do que no restante do período, uma evidência da ocorrência da amonificação. Ao avaliarem a

volatilização de amônia em experimentos de incubação, eles descrevem que, para a ureia, a emissão de NH_3 ocorreu de maneira constante e completamente até o final de quinze dias de avaliação, com os acúmulos mais expressivos para solos com maiores valores de pH.

No entanto, a adição de carvão e vinagre obtidos a partir de bambu, adicionados às pilhas de resíduos orgânicos durante o processo de compostagem garantiu os menores valores de pH para estes tratamentos do 7º ao 35º dias em relação aqueles registrados no controle (Chen et al., 2010). A explicação dos autores é que a liberação de OH^- é inibida pela adsorção da amônia ao carvão, assim como este íon é neutralizado por ação do vinagre.

Esperava-se que a adição simultânea de ácido húmico e zeólita na formulação dos fertilizantes refletisse um efeito sinérgico desses dois componentes no combate à volatilização de N, no entanto, representou o tratamento menos eficiente para este propósito. Enquanto a ureia apresentou 39% de perdas do N, o fertilizante com adição conjunta de 5% de ácido húmico e 10% de zeólita apresentou valores acumulados superiores a 51%. O mesmo padrão foi observado em condições controladas, em casa de vegetação, com a mesma dose e cultura, ao fim de 18 dias de avaliação, em que a aplicação da mistura ocasionou emissão de 45% do N aplicado (Capítulo II) (Figura 13).

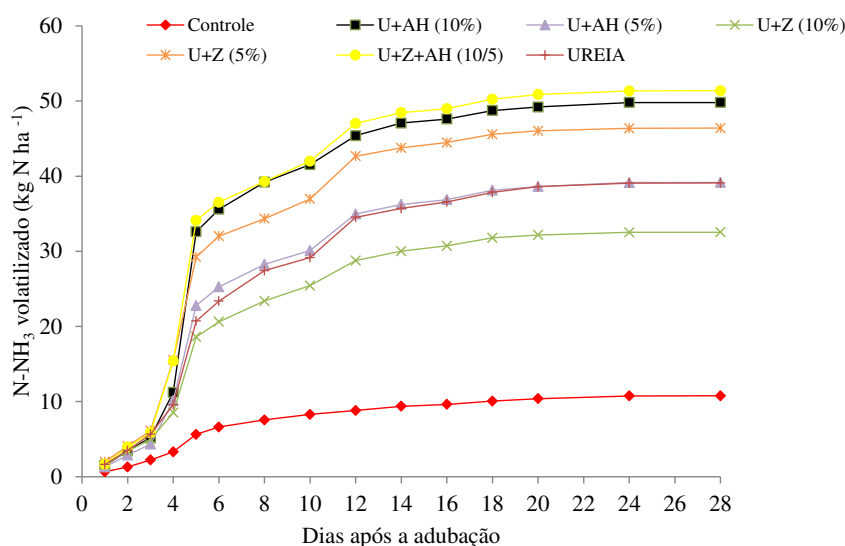


Figura 13. Perdas acumuladas de NH_3 volatilizada e capturada pelos coletores SALE dos fertilizantes nitrogenados obtidos a partir da mistura de ureia, ácidos húmicos e zeólita, em diferentes proporções, empregados na adubação do milho na dose de 100 kg N ha^{-1} em sistema de plantio direto.

Houve diferença significativa entre os tratamentos para o teor de nitrogênio na folha indicadora do milho coletada 58 dias após o plantio. Para todas as doses estudadas, verificou-se que a presença de ácidos húmicos nos fertilizantes favoreceu o acúmulo de N na folha indicadora, com valores em torno de 37 g kg^{-1} (Tabela 13).

Em estudo para avaliação dos níveis nutricionais de N em folhas de milho para silagem, adubado com a mistura de ureia com zeólita, Bernardi et al. (2011) encontraram que as maiores concentrações foram obtidas com a aplicação de 199 e 165 kg N ha^{-1} , correspondendo a 34 e 31 g kg^{-1} , respectivamente. O uso deste mineral proporcionou incrementos nos níveis foliares de N que foram 33 e 28% maiores em relação aos tratamentos que receberam a mesma dose de N, mas sem o emprego da zeólita. Werneck et al. (2012) afirmam que a acumulação de N nas plantas de sorgo foi favorecida pela utilização de zeólita na adubação nitrogenada.

Os níveis de N para este estudo são considerados adequados, ficando, em média, entre 27 e 40 g kg⁻¹.

Tabela 13. Teor de nitrogênio apresentado na folha indicadora (NI) de milho adubado com ureia e fertilizantes nitrogenados obtidos a partir da mistura de ureia, ácidos húmicos e zeólita, aplicados superficialmente na adubação do milho nas doses 50, 100, 150 e 200 kg N ha⁻¹ coletada 58 dias após o plantio (Média de cinco plantas por parcela).

TECNOLOGIA	DOSE (kg ha ⁻¹)							
	50		100		150		200	
	g kg ⁻¹							
UREIA	33,4	bc	44,1	bc	34,1	cd	32,3	c
UREIA +ZEOLITA (5)	32,3	c	24,8	d	35,1	bc	35,5	b
UREIA + ZEOLITA (10)	32,8	c	33,6	c	32,6	e	35,7	b
UREIA +AH (5)	34,3	ab	34,9	ab	36,1	b	37,7	a
UREIA +AH (10)	34,8	a	35,4	a	33,1	de	36,7	b
UREIA +AH + Z (5/15)	34,1	ab	35,9	a	37,7	a	37,2	a
CV (%)							9,86	

Médias seguidas de mesma letra na coluna não diferem estatisticamente ao nível de 5% de probabilidade pelo teste de Tukey.

Para a massa seca da parte aérea (MSPA) das plantas de milho coletadas ao fim da safra, houve efeito significativo da aplicação dos tratamentos, no entanto não se pode verificar um padrão para os fertilizantes nas diferentes doses avaliadas (Tabela 14).

A adição de zeólita concentrada e natural à ureia proporcionou os maiores rendimentos de matéria seca em milho para silagem, correspondendo a 14,5 e 14,1 Mg ha⁻¹, nas doses de 183 e 161 kg N ha⁻¹ (Bernardi et al. 2011).

Werneck et al. (2012) encontraram que a adição de zeólitas à ureia, ao mesmo tempo em que reduziu a volatilização de amônia pela aplicação superficial no solo, aumentou a produção de matéria seca.

Taghizadeh-Toosi et al. (2012), em estudo sobre a eficiência de uso do nitrogênio pelo trigo, observaram que a adição do biochar enriquecido com NH₃, comparativamente ao material que não foi enriquecido, resultou em aumento da massa seca, com um rendimento 2 a 3 vezes maior, além de maior acúmulo para matéria seca de raiz. As maiores quantidades de N fornecidas também se refletiram nos maiores valores para os conteúdos de N nas folhas de trigo.

Bernardi et al. (2008) estudaram o efeito da aplicação de zeólita concentrada e enriquecida com NPK sobre o desenvolvimento de limoeiro Cravo e constataram um aumento de 42% na produção de matéria seca em relação ao tratamento que não recebeu o concentrado zeolítico.

Tabela 14. Massa seca de parte aérea (MSPA) de plantas de milho adubadas com ureia e fertilizantes nitrogenados obtidos a partir da mistura de ureia, ácidos húmicos e zeólita, aplicados superficialmente na adubação do milho nas doses 50, 100, 150 e 200 kg N ha⁻¹ (Média obtida a partir de cinco plantas por parcela).

TECNOLOGIA	DOSE (kg ha ⁻¹)								
	50		100		150		200		
	Mg ha ⁻¹								
UREIA	9,88	ab	9,07	b	9,91	a	9,31	a	
UREIA +ZEOLITA (5)	9,29	c	9,38	a	8,89	d	9,41	a	
UREIA + ZEOLITA (10)	9,37	c	9,64	a	9,50	b	9,35	a	
UREIA +AH (5)	9,79	c	9,08	b	9,27	c	9,48	a	
UREIA +AH (10)	10,00	a	9,50	a	9,02	d	8,95	b	
UREIA +AH + Z (5/15)	9,67	b	9,50	a	9,36	b	8,98	b	
CV (%)								7,86	

Médias seguidas de mesma letra na coluna não diferem estatisticamente ao nível de 5% de probabilidade pelo teste de Tukey.

A produtividade do milho, quando da aplicação da dose de 200 kg N ha⁻¹, foi favorecida pela utilização de todos os fertilizantes nitrogenados que continham ácido húmico em sua composição: ureia com adição de 5 e 10% de ácido húmico, assim como a mistura de 5% de ácido húmico e 10% de zeólita. A mesma tendência pode ser verificada com a aplicação de 50 kg N ha⁻¹ (Tabela 15).

O rendimento de grãos no estudo realizado por Martins et al. (2015), nas mesmas condições deste estudo, variou de 5,9 Mg ha⁻¹ (controle) a 6,5 Mg ha⁻¹ (sulfato de amônio), no entanto não foram verificadas diferenças significativas entre os tratamentos, inclusive não diferindo dos tratamentos que utilizaram zeólita.

Tabela 15. Produtividade do milho adubado com ureia e fertilizantes nitrogenados obtidos a partir da mistura de ureia, ácidos húmicos e zeólita, aplicados superficialmente na adubação do milho nas doses 50, 100, 150 e 200 Mg ha⁻¹ em área de sistema de plantio direto (Média de 35 espigas por parcela).

TECNOLOGIA	DOSE (kg ha ⁻¹)								
	50		100		150		200		
	Mg ha ⁻¹								
UREIA	10,62	b	11,87	a	11,93	b	10,98	b	
UREIA +ZEOLITA (5)	10,84	ab	11,59	a	11,75	b	11,92	a	
UREIA + ZEOLITA (10)	10,94	ab	11,68	a	12,40	a	10,45	c	
UREIA +AH (5)	11,05	a	10,72	b	11,21	c	12,02	a	
UREIA +AH (10)	11,06	a	10,59	b	11,23	c	12,16	a	
UREIA +AH + Z (5/15)	10,74	ab	11,72	a	11,93	b	11,90	a	
CV (%)								8,04	

Médias seguidas de mesma letra na coluna não diferem estatisticamente ao nível de 5% de probabilidade pelo teste de Tukey.

Faria et al. (2013), ao utilizarem ureia mais 15% zeolita (m/m), com aplicação em cobertura, em sistema de plantio direto na cultura do milho, encontraram valores para produtividade de grãos de 9,33 Mg ha⁻¹, enquanto que os resultados para a ureia sem aditivos foi de 9,77 Mg ha⁻¹.

Em estudo com polímeros para revestimento da ureia aplicada na cultura do milho, Zavaschi et al. (2014) encontraram que os tratamentos que receberam a fertilização nitrogenada tiveram o rendimento favorecido pela aplicação do fertilizante, no entanto isso ocorreu independentemente do emprego dos produtos, que não se diferenciou significativamente da ureia sem revestimento.

6.6. CONCLUSÕES

Os dados experimentais observados permitem concluir que:

A aplicação de ureia com zeólita na proporção de 10% (m/m) reduziu em 17% as perdas comparativamente à ureia comercial.

A utilização dos três fertilizantes que continham ácido húmico em sua composição: Ureia com adição de 5% de ácido húmico, Ureia com adição de 10% de ácido húmico e Ureia com adição de 5% de ácido húmico e 15% de zeólita, apresentaram perdas de N estatisticamente superiores a todos os demais tratamentos, inclusive à ureia pura.

Para todas as doses estudadas, o acúmulo de N na folha indicadora foi favorecido pela aplicação dos fertilizantes que continham ácido húmico, independentemente da proporção adicionada.

7. CONCLUSÕES GERAIS

Os mecanismos de atuação dos ácidos húmicos sobre o processo de volatilização de amônia não estão bem esclarecidos, de modo que se recomendam estudos em laboratório, previamente à sua utilização na granulação da ureia e aplicação direta nas culturas.

Os resultados obtidos em todas as etapas desta pesquisa apontam a utilização da ureia granulada com zeólita como uma alternativa promissora na diminuição das perdas de N pelo processo de volatilização de amônia.

A expressão do efeito dos tratamentos na busca pela mitigação do processo de volatilização foi mais evidente quando os fertilizantes foram aplicados no solo de textura arenosa, o que aponta uma maior retenção do NH_4^+ em função da textura mais argilosa.

8. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A ureia é um componente de grande relevância para as atividades agrícolas brasileiras, no entanto a formulação e avaliação de novas tecnologias na área de fertilizantes nitrogenados ainda requer muitos esforços a fim de avançar nesse campo do conhecimento.

A fundamentação teórica para a redução das perdas de N é deficiente, de modo que um estudo aprofundado da caracterização dos ácidos húmicos e zeólita se faz necessário, sobretudo previamente à instalação de experimentos em campo.

Recomenda-se uma avaliação isolada dos principais fatores que interferem na volatilização de amônia, sobretudo estudos com a enzima urease, para que se possa entender o padrão das perdas em um sistema mais complexo, como em condições de campo.

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHMED, O. H.; YAP, C. H. B.; MUHAMAD, A. M. N. Minimizing ammonia loss from urea through mixing with zeolite and acid sulphate soil. *International Journal of the Physical Sciences*, v. 5, n. 4, p. 2198-2202, 2010.

ALVES, A. C. Métodos para quantificar a volatilização de N-NH₃ em solo fertilizado com ureia. 2006. 40p. Tese (Mestrado). Universidade de São Paulo, Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Pirassununga.

ALVES, A. C.; OLIVEIRA, P. P. A.; HERLING, V. R.; TRIVELIN, P. C. O.; LUZ, P. H. C.; ALVES, T. C.; ROCHETTI, R. C.; BARIONI JUNIOR, W. New methods to quantify NH₃ volatilization from fertilized surface soil with urea. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v. 35, p. 133-140, 2011.

ASSOCIAÇÃO NACIONAL PARA DIFUSÃO DE ADUBOS (ANDA). Disponível em: <http://anda.org.br/index.php?mpg=03.00.00,2015>.

ARAÚJO, E. S.; MARSOLA, T.; SOARES, L. H. B.; URQUIAGA, S.; BODDEY, R. M.; ALVES, J. R. Calibração de câmara semiaberta estática para quantificação de amônia volatilizada do solo. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, v.44, n.7, p.769-776, 2009.

BERNAL, M. B.; LOPEZ-REAL, J. M.; SCOTT, K. M. Application of natural zeolites for the reduction of ammonia emissions during the composting of organic wastes in a laboratory composting simulator. *Bioresource Technology*. v. 43, p. 35-39, 1993.

BERNARDI, A. C. C.; MONTE, M. B. M.; PAIVA, P. R. P.; WERNECK, C. G.; HAIM, P. G.; BARROS, F. S. Dry matter production and nutrient accumulation after successive crops of lettuce, tomato, rice and andropogon-grass in a substrate zeolite. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*. v. 34, p. 435-442, 2010.

BERNARDI, A. C. C.; MOTA, E. P.; SOUZA, S. C. H.; CARSOSSO, R. D. C.; OLIVEIRA, P. P. A. Ammonia volatilization, dry matter yield and nitrogen levels of Italian ryegrass fertilized with urea and zeolite. XIX WORLD CONGRESS OF SOIL SCIENCE. SOIL SOLUTION FOR A CHANGING WORLD. Brisbane, Australia, 2010b.

BERNARDI, A. C. C.; OLIVEIRA, P. P. A.; MONTE, M. B. M.; POLIDORO, J. C.; BARROS, F. S. Brazilian sedimentary zeolite use in agriculture. XIX WORLD CONGRESS OF SOIL SCIENCE. SOIL SOLUTION FOR A CHANGING WORLD. Brisbane, Australia, 2010a.

BERNARDI, A. C. de C.; OLIVEIRA, P. P. A.; MONTE, M. B. de M.; SOUZA-BARROS, F. Brazilian sedimentary zeolite use in agriculture. *Microporous and Mesoporous Materials*. v.167, p. 16-21, 2013.

BERNARDI, A. C. C.; PAIVA, P. R. P.; MONTE, M. B. M. Produção de matéria seca e teores de nitrogênio em milho para silagem adubado com ureia misturada a zeólita. São

Carlos: Embrapa Pecuária Sudeste, 2007. 6p. (Embrapa Pecuária Sudeste: Comunicado técnico).

BERNARDI, A. C. C.; SOUZA, G. B.; POLIDORO, J. C.; PAIVA, P. R. P.; MONTE, M. B. M. Yield, quality components and nitrogen levels of silage corn fertilized with urea and zeolite. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*. v. 42, p. 1266-1275, 2011.

BERNARDI, A. C. C.; WERNECK, C. G.; HAIM, P. G.; REZENDE, N. G. A. M.; PAIVA, P. R. P.; MONTE, M. B. M. Crescimento e nutrição mineral do porta-enxerto limoeiro “Cravo” cultivado em substrato em zeolita enriquecida com NPK. *Revista Brasileira de Fruticultura*, v. 30, n. 3, p. 794-800, 2008.

CABRERA, M. L.; VAIO, N.; REMA, J. Comparison of two passive flux methods to measure ammonia volatilization. *Soil Fertility & Plant Nutrition*, v. 75, n. 3, p. 949-956, 2011.

CANTARELLA, H. Uso eficiente de fertilizantes nitrogenados: Uso eficiente de nitrogênio em novos fertilizantes no Brasil. *Informações Agronômicas*, n. 120, p. 12-13, 2007.

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

CERETTA, C. A.; FRIES, M. R. Adubação nitrogenada no sistema de plantio direto. In: NUENBERG, N. J. *Plantio Direto: Conceitos, fundamentos e práticas culturais*. Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, Núcleo Regional Sul, 1997. Cap. 7, p. 111-120.

CHALK, P. M.; CRASWELL, E. T.; POLIDORO, J. C.; CHEN, D. Fate and efficiency of ¹⁵N – labelled slow – and controlled – release fertilizers. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, v. 102, p. 167-178, 2015.

CHEN, Y.; HUANG, X.; HU, B.; SHI, D.; WU, W. Effects of bamboo charcoal and bamboo vinegar on nitrogen conservation and heavy metals immobility during pig manure composting. *Chemosphere*, v. 78, p. 1177-1181, 2010.

CLOUGH, T. J.; CONDRON, L. M. Biochar and the nitrogen cycle: Introduction. *Journal of Environmental Quality*. v. 39, n. 4, p. 1218-1223, 2010.

COBUCCI, T. Efeitos de doses e épocas de aplicação em cobertura do adubo nitrogenado no consórcio milho-feijão. Viçosa, Tese (Doutorado em Fitotecnia) 94 f, Universidade Federal de Viçosa, 1991.

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

DAWAR, K.; ZAMAN, M.; ROWARTH, J. S.; BLENNERHASSETT, J.; TURNBULL, M. H. Urease inhibitor reduces N losses and improves plant-bioavailability of urea applied in fine particle and granular forms under field conditions. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, v. 144, p. 41-50, 2011.

- DIAS, V. P.; FERNANDES, E. Fertilizantes: Uma Visão Global Sintética. BNDES Setorial, Rio de Janeiro, n. 24, p. 97-138, set. 2006.
- DONG, L.; CÓRDOVA-KREYLOS, A. L.; YANG, J.; YUAN, H.; SCOW, K. M. Humic acids buffer the effects of urea on soil ammonia oxidizers and potential nitrification. *Soil and Biochemistry*, v. 41, p. 1612-1621, 2009.
- EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa Agropecuária (Rio de Janeiro, RJ). Manual de Métodos de Análises de Solo. 2. ed. rev. atual. Rio de Janeiro, 1997. 212 p.
- ENGLERT, A. H., RUBIO, J. Characterization and environmental application of a Chilean natural zeolite. *International Journal of Mineral Processing*, v. 75, p. 21-29, jan. 2005.
- FANCELLI, A. L.; LIMA, U. A. Milho: produção, pré-processamento e transformação agroindustrial. São Paulo: SICCI; PROMOCET; FEALQ, 1982. 112p.
- FARIA, L. A.; NASCIMENTO, C. A. C.; VENTURA, B. P.; FLORIM, G. P.; LUZ, P. H. C.; VITTI, G. C. Hygroscopicity and ammonia volatilization losses from nitrogen sources in coated urea. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v. 38, p. 942-948, 2014.
- FARIA, L. A.; NASCIMENTO, C. A. C.; VITTI, G. C.; LUZ, P. H. C.; GUEDES, E. M. S. Loss of ammonia from nitrogen fertilizers applied to maize and soybean straw. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v. 37, p. 969-975, 2013.
- FERGUNSON, R. B.; McINNES, D. E.; KISSEL, D. E.; KANEMASU, E. T. A comparison of methods of estimating ammonia volatilization in the field. *Fertilizer Research*, v. 15, p. 55-69, 1988.
- FONSECA, M. F.; MIRANDA, E. E. MATOPIBA: Caracterização do Quadro Agrário. Campinas: Embrapa Informática Agropecuária, 2014. 40f. (Embrapa Informática Agropecuária. Nota técnica, n. 6). Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2003. 7p. (Embrapa Solos. Comunicado técnico).
- FRAZÃO, J. J.; SILVA, A. R.; SILVA, Y. L.; OLIVEIRA, V. A.; CORRÊA, R. S. Fertilizantes nitrogenados de eficiência aumentada e ureia na cultura do milho. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v. 18, n. 12, p. 1262-1267, 2014.
- GÉNERMONT, S.; CELLIER, P. A mechanistic model for estimating ammonia volatilization from slurry applied to bare soil. *Agricultural and Forest Meteorology*, v. 88, p. 145-167, 1997.
- GIACOMINI, D. A.; AITA, C.; PUJOL, S. B.; GIACOMINI, S. J.; DONEDA, A.; CANTÚ, R. R.; DESSBESELL, A.; LUDTKE, R. C.; SILVEIRA, C. A. P. Mitigação das emissões de amônia por zeólitas naturais durante a compostagem de dejetos de suínos. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, v. 49, n. 7, p. 521-530, 2014.
- HAIM, P. G. Perdas de nitrogênio por volatilização e lixiviação provenientes de fertilizantes granulados NK e NS. Dissertação (Mestrado em Agronomia, Ciência do Solo) 75f. Instituto de Agronomia, Departamentos de Solos, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, 2009.

HUCKABY, E. C. K.; WOOD, C. W.; GUERTAL, E. A. Nitrogen source effects on ammonia volatilization from warm-season sod. *Crop Science Society of America*, v. 52, n.3, p. 1379-1384, 2012.

HE, Z. L.; CALVERT, D. V.; ALVA, A. K.; LI, Y. C.; BANKS, D. J. Clinoptilolite and cellulose amendments to reduce ammonia volatilization in a calcareous sandy soil. *Plant and Soil*, v. 247, p. 253-260, 2002.

JANTALIA, C. P.; HALVORSON, A. D.; FOLLETT, R. F.; ALVES, B. J. R.; POLIDORO, J. C.; URQUIAGA, S. Nitrogen Source Effects on Ammonia Volatilization as Measured with Semi-Static Chambers. *Agronomy Journal*, v. 104, n. 6, 2012.

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

JONES, C.; BROWN, B. D.; ENGEL, R.; HORNECK, D.; OLSON-RUTZ, K. Factors affecting nitrogen fertilizer volatilization. Montana State University, 2013a.

JONES, C.; BROWN, D. B.; ENGEL, R.; HORNECK, D.; OLSON-RUTZ, K. Management to minimize nitrogen fertilizer volatilization. Montana State University, 2013b.

KISSEL, D. E.; CABRERA, R. B.; FERGUSON, R. B. Reactions of ammonia and urea hydrolysis reactions products with soil. *Soil Science Society of America*, v. 52, n. 6, p. 1793-1796, 1988.

KISSEL, D. E.; CABRERA, M. L.; PARAMASIVAM, S. Ammonium, ammonia and urea reactions in soils. *Nitrogen in Agricultural systems, Agronomy Monograph* 49.

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

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

LATIFAH, O.; AHMED, O. H.; MAJID, N. M. Ammonia loss, soil exchangeable ammonium and available nitrate contents from mixing urea with zeolite and peat soil water under non-waterlogged condition. *International Journal of the Physical Sciences*, v. 6, n. 12, p. 2916-2920, 2011.

MANDAL, S.; THANGARAJAN, R.; BOLAN, N. S.; SARKAR, B.; KHAN, N.; OK, Y. S.; NAIDU, R. Biochar-induced concomitant decrease in ammonia volatilization and increase in nitrogen use efficiency by wheat. *Chemosphere*, v. 142, p. 120-127, 2016.

MARIANO, E. Mineralização e disponibilidade de nitrogênio em solos cultivados com cana-de-açúcar. 2010. 92p. Tese (Mestrado). Universidade de São Paulo, Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Piracicaba.

- MARIANO, E.; TRIVELIN, P. C. O.; VIEIRA, M. X.; LEITE, J. M.; OTTO, R.; FRANCO, H. C. J. Ammonia losses estimated by an open collector from urea applied to sugarcane straw. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*. v. 36, p 411-419, 2012.
- MARTINS, M. R.; JANTALIA, C. P.; POLIDORO, J. C.; BATISTA, J. N.; ALVES, B. J. R.; BODDEY, R. M.; URQUIAGA, S. Nitrous oxide and ammonia emissions from N fertilization of maize crop under no-till in a Cerrado soil. *Soil & Tillage Research*. v. 151, p. 75-81, 2015.
- MELGAR, R. J.; SMITH, T. J.; CRAVO, M. S. Doses e épocas de aplicação de fertilizante nitrogenado para milho em Latossolo da Amazônia Central. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*. v. 15, n. 2, p. 289-296, 1991.
- MELO, F. A. F.; SOBRINHO, M. O. O. B.; ARZOLLA, S.; SILVEIRA, R. I.; NETO, A. C.; KIEHL, J. C. Fertilidade do solo. 3ed. São Paulo: Nobel, 1985, 400p.
- NASCIMENTO, C. A. C.; FARIA, L. A.; VITTI, G. C.; ONO, E. L. K.; ZAVASCHI, E. Flyash as zeolite for reducing nitrogen losses by volatilization. *Semina: Ciências Agrárias*, v. 33, p. 3023-3032, 2012.
- NASCIMENTO, C. A. C.; VITTI, G. C.; FARIA, L. A.; LUZ, P. H. C.; MENDES, F. L. Ammonia volatilization from coat edurea forms. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*. V. 37, p. 1057-1063, 2013.
- NASCIMENTO, C. A. C. Ureia recoberta com S, Cu e B em soca de cana-de-açúcar colhida sem queima. Piracicaba: Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, 2012. Dissertação de Mestrado. 71p.
- NÔMMIK, H. The effect of pellet size on the ammonia loss from urea applied to Forest soil. *Plant and Soil*. v. 39, p. 309-318, 1973.
- OLIVEIRA, P. P. A.; TRIVELIN, P. C. O.; ALVES, A. C.; LUZ, P. H. C.; HERLING, V. R. Métodos para avaliar as perdas de nitrogênio por volatilização da superfície do solo e por emissão de amônia pela folhagem de *Brachiaria brizantha* cv. Marandu. São Carlos. Embrapa Pecuária Sudeste. 2008. 41p. (Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento, 16).
- OLIVEIRA, J. A.; STAFANATO, J. B; GOULART, R. S.; ZONTA, E.; LIMA, E.; MAZUR, N.; PEREIRA, C. G.; SOUZA, H. N.; COSTA, F. G. M. Volatilização de amônia proveniente de ureia compactada com enxofre e bentonita em ambiente controlado. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Viçosa, v. 38, n. 5, p. 1558-1564, set/out. 2014.
- OVERREIN, L. N. & MOE, P. G. Factors affecting urea hydrolysis and ammonia volatilization in soil. *Soil Science Society of America Proceedings*, v.31, p.57-61, 1967.
- PAIVA, D. M.; CANTARUTTI, R. B.; GUIMARÃES, G. G. F.; SILVA, I. R. Urea coated with oxidized charcoal reduces ammonia volatilization. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v. 36, p. 1221-1229, 2012.
- PARAMASIVAM, S.; JAYARAMAN, K.; WILSON, T.; ALVA, T.; KELSON, A.; JONES, L. Ammonia volatilization loss from surface applied livestock manure. *Journal of Environmental Science and Health B*, v. 44, n.3, p. 317-324, 2009.

ROSA, A. H.; ROCHA, J. C.; FURLAN, M. Substâncias húmicas de turfa: estudos dos parâmetros que influenciam no processo de extração alcalina. *Química Nova*, v. 23, n. 4, p. 472-476, 2000.

SCHJORRING, J. K. A simple passive sampler for measuring ammonia emission in the field. *Water, Air and Soil Pollution*, v. 62, p. 13-24, 1992.

SHAH, S. B.; WESTERMAN, P. W.; AROGO, J. Measuring ammonia concentrations and emissions from agricultural land and liquid surfaces: a review. *Journal of the air and waste management association*, v. 56, n. 7, p. 945-960, 2006.

SHAN, L.; HE, Y.; CHEN, J., HUANG, Q., WANG, H. Ammonia volatilization from a Chinese cabbage field under different nitrogen treatments in the Taihu Lake Basin, China. *Journal of environmental sciences*. V. 38, p. 14-23, 2015.

SINGH, B. P.; HATTON, B. J.; SINGH, B.; COWIE, A. L.; KHATURIA, A. Influence of biochars on nitrous oxide emission and nitrogen leaching from two contrasting soils. *Journal of Environmental Quality*, v. 39, n. 4, p. 1224-1235, 2010.

STAFANATO, J. B. Aplicação de misturas granuladas NK e NS em cultivar de arroz (*Oryza sativa*). Seropédica, Dissertação (Mestrado em Agronomia, Ciência do Solo) 81 f, Instituto de Agronomia, Departamento de Solos, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, 2009.

TAGHIZADEH-TOOSI, A.; CLOUGH, T. J.; SHERLOCK, R. R.; CONDRON, L. M. Biochar adsorbed ammonia is bioavailable. *Plant Soil*, v. 350, p. 57-69, 2012.

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

TAUFIK, M. Y. M.; AHMED, O. H.; MUHAMAD, A. M. N. Effect of amending urea with humic acids and acid sulphate on biomass production of Masmadu (*Zea mays* L.) and selected soil chemical properties. *International Journal of the Physical Sciences*, v. 6, n. 20, p. 4690-4694, 2011.

TREVISAN, S.; PIZZEGHELLO, D.; RUPERTI, B.; FRANCIOSO, O.; SASSI, A.; PALME, K.; QUAGGIOTTI, S.; NARDI, S. Humic substances induce lateral root formation and expression of the early auxin-responsive IAA19 gene and DR% synthetic element in *Arabidopsis*. *Plant Biology*, v. 12, p. 604-614, 2010.

TURNER, D. A.; EDIS, R. B.; CHEN, D.; FRENEY, J. R.; DENMEAD, O. T.; CHRISTIE, R. Determination and mitigation of ammonia loss from urea applied to winter wheat with n-(n-butyl) thiophosphorictriamide. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, v. 137, p. 261-266, 2010.

UPADHYAY, L. S. B. Urease inhibitors: a review. *Indian Journal of Biotechnology*, v. 11, p. 381-388, 2012.

WARREN, J. G.; HATTEY, J. A.; TURNER, J. C.; PHILLIPS, S. B. Comparison of two micrometeorological methods to determine ammonia volatilization from lagoon swine effluent. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, v.37, p. 1339-1356, 2006.

WERNECK, C. G.; BREDA, F. A.; ZONTA, E.; LIMA, E.; POLIDORO, J. C.; BALIERO, F. C.; BERNARDI, A. C. C. Volatilização de amônia proveniente de ureia com zeolita natural. *Notas Científicas. Pesquisa Agropecuária Brasileira*, v. 47, n. 3, 2012.

WOODWARD, T. R.; FRAME, W. H.; ALLEYT, M. M.; WHITEHURST, G. B.; WHITEHURST, B. M. Design and validation on a laboratory system for measurement of volatilized ammonia. *Agronomy of Journal*, v. 103, p. 38-44, 2011.

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

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