

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
DEPARTAMENTO DE AGRONOMIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRONOMIA

BRUNO MAIA ABDO RAHMEN CASSIM

TECNOLOGIAS DE FERTILIZANTES NITROGENADOS PARA AMBIENTES DE
PRODUÇÃO DE MILHO (*Zea mays* L.) NO NOROESTE DO PARANÁ

MARINGÁ

2022

BRUNO MAIA ABDO RAHMEN CASSIM

TECNOLOGIAS DE FERTILIZANTES NITROGENADOS PARA AMBIENTES DE
PRODUÇÃO DE MILHO (*Zea mays* L.) NO NOROESTE DO PARANÁ

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de mestre em Agronomia, do Programa de Pós-graduação, da Universidade Estadual de Maringá.

Área de Concentração: Solos e Nutrição de Plantas.

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Augusto Batista.

Coorientador: Prof. Dr. Tadeu Takeyoshi Inoue.

MARINGÁ

2022

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
(Biblioteca Central - UEM, Maringá - PR, Brasil)

C345t

Cassim, Bruno Maia Abdo Rahmen

Tecnologias de fertilizantes nitrogenados para ambientes de produção de milho (*Zea mays* L.) no noroeste do Paraná / Bruno Maia Abdo Rahmen Cassim. -- Maringá, PR, 2022.

80 f.color., figs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Augusto Batista.

Coorientador: Prof. Dr. Tadeu Takeyoshi Inoue.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual de Maringá, Centro de Ciências Agrárias, Departamento de Agronomia, Programa de Pós-Graduação em Agronomia, 2022.

1. Milho (*Zea mays* L.) - Fertilizante nitrogenado - ureia. 2. Inibidor de nitrificação. 3. Volatilização de amônia. 4. Nutrição mineral de plantas. 5. Fertilizantes de eficiência aumentada. I. Batista, Marcelo Augusto, orient. II. Inoue, Tadeu Takeyoshi, coorient. III. Universidade Estadual de Maringá. Centro de Ciências Agrárias. Departamento de Agronomia. Programa de Pós-Graduação em Agronomia. IV. Título.

CDD 23.ed. 633.15

Bruno Maia Abdo Rahmen Cassim

Tecnologias de fertilizantes nitrogenados para ambientes de produção de milho (*Zea mays* L.)
no Noroeste do Paraná

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Agronomia do Departamento de Agronomia, Centro de Ciências Agrárias da Universidade Estadual de Maringá, como requisito para obtenção do título de Mestre em Agronomia:

Aprovado em 18 de fevereiro de 2022.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Marcelo Augusto Batista
Professor da Universidade Estadual de Maringá-UEM
(Presidente-Orientador)

Prof. Dr. Tadeu Takeyoshi Inoue
Professor da Universidade Estadual de Maringá-UEM
(Coorientador)

Prof. Dr. Silas Maciel de Oliveira
Professor da Universidade Estadual de Maringá-UEM
(Membro)

Prof. Dr. Douglas Ramos Guelfi Silva
Professor da Universidade Federal de Lavras-UFLA
(Membro)

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a...

...Deus aquele que fez o céu, a terra, o mar, e as fontes das águas.

...meu pai Nasser Abdo Rahmen Cassim e minha mãe Rosimeire Maia.

...minha avó Enarta Camilo Maia e meu avô Raimundo Maia.

AGRADECIMENTOS

À Deus primeiramente pelo dom da vida, por toda a saúde e força transmitida que ele tem me proporcionado.

À Universidade Estadual de Maringá (UEM) e ao Programa de Pós-graduação em Agronomia (PGA) pela oportunidade de realização do mestrado.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo auxílio financeiro por meio da concessão da bolsa de mestrado (Processo - 88887.482759/2020-00).

Aos Profs. Drs. Marcelo Augusto Batista e Tadeu Takeyoshi Inoue pela orientação, presença acessível, conselhos, amizade e ensinamentos transmitidos durante os 7 anos de trajetória que tive entre graduação e mestrado.

Aos membros da banca examinadora desta dissertação Drs. Douglas Ramos Guelfi Silva, Marcelo Augusto Batista, Silas Maciel de Oliveira e Tadeu Takeyoshi Inoue, pelas valiosas contribuições e sugestões.

À Unidade de Difusão de Tecnologias (UDT) da Cocamar Cooperativa Agroindustrial pelo auxílio na condução dos experimentos de campo, em especial ao Dr. Rodrigo Sakurada e Me. Felipe Morota.

A todos os amigos do grupo de estudos em solos (GESSO) da Universidade Estadual de Maringá, pela amizade, auxílio nos trabalhos de pesquisa e prazeroso convívio na sala 006, em especial ao Marcos Besen, Evandro Minato, Wagner Kachinski, Rodrigo Sakurada, Michel Esper Neto, Éder Zampar, Danilo Tornisiello, João Henrique, Carolina Coneglian, Celso Macon, Gabriel Paschoeto, Paulo Júnior, Ronaldo Buttow, Gustavo Moraes, Vitor Cordioli, José Batalini, Eduardo Sponchiado, André Rodrigues, André Bertoli e João Britto.

Aos amigos e técnicos de laboratório Roberto Carlos e Sílvia pela atenção, auxílio nas atividades e companheirismo.

Aos amigos de Universidade Daniel Nalin, Glaucio Santos, Wesley Patrick, Murilo Almeida Dal Ben e Lucas Padovese.

Aos meus pais Nasser Abdo Rahmen Cassim e Rosimeire Maia, por todo amor transmitido e por sempre estarem ao meu lado durante minha caminhada.

Aos meus avós Enarta Camilo Maia e Raimundo Maia, os quais devo todo carinho e admiração, pois se não fosse pela ajuda deles, não teria a possibilidade de estudar em uma Universidade de renome como a UEM.

Muito Obrigado a Todos!

“A tarefa não é tanto ver aquilo que ninguém viu, mas pensar o que ninguém ainda pensou sobre aquilo que todo mundo vê.” (Arthur Schopenhauer).

RESUMO

CASSIM, B. M. A. R. **Tecnologias de fertilizantes nitrogenados para ambientes de produção de milho (*Zea mays* L.) no Noroeste do Paraná.** Dissertação (Mestrado em Agronomia) – Programa de Pós-Graduação em Agronomia, Universidade Estadual de Maringá, 2022.

Melhorias na eficiência do uso de nitrogênio (EUN) nos sistemas de produção de milho são necessárias para diminuir as perdas econômicas e ambientais que são causadas principalmente pela perda de volatilização de amônia (N-NH₃). Sendo assim, o objetivo do trabalho foi estudar as diferentes tecnologias de fertilizantes nitrogenados por meio da caracterização das fontes N, perdas por volatilização de N-NH₃ e seus efeitos no estado nutricional e no rendimento do milho cultivado em solo de textura muito argilosa e arenosa no Noroeste do Paraná. Os tratamentos foram constituídos por uma testemunha sem aplicação de N em cobertura, três fontes nitrogenadas convencionais: ureia, sulfato de amônio e nitrato de amônio + sulfato de cálcio e três fertilizantes de eficiência aumentada: ureia tratada com N-(n-butil) tiofosfórico triamida (NBPT) + Duromide, ureia formaldeído e ureia recoberta por polímero (URP) + ureia tratada com NBPT e inibidor de nitrificação (IN) + 3,0% de S e 0,3% de B na forma de enxofre elementar e ulexita, respectivamente. As perdas de N por volatilização de N-NH₃ foram de até 46% do N aplicado com uso de ureia. No entanto, a adição IN na ureia aumentou as perdas por volatilização de N-NH₃ em 8,8 e 23,3% em relação a ureia isolada, para solo de textura muito argilosa e arenosa, respectivamente. As tecnologias de fertilizantes aplicadas em cobertura no solo de textura muito argilosa e arenosa apresentaram a seguinte ordem decrescente de perdas por volatilização de N-NH₃ ureia > URP + Ur-NBPT + IN > Ur-NBPT + Duromide > Ur-formaldeído > nitrato de amônio + sulfato de cálcio > sulfato de amônio. O solo muito argiloso foi 38,4% mais responsivo a fertilização nitrogenada quando comparado ao solo arenoso. Sulfato de amônio e nitrato de amônio + sulfato de cálcio apresentaram os melhores resultados, pois aumentaram a produtividade do milho no solo muito argiloso e contribuíram para reduções de até 84 e 80% das emissões de N-NH₃ em relação a ureia, respectivamente.

Palavras-chave: ureia, volatilização de amônia, fertilizantes de eficiência aumentada, inibidor de nitrificação, nutrição mineral de plantas.

ABSTRACT

CASSIM, B. M. A. R. **Nitrogen fertilizer technologies for corn (*Zea mays* L.) production environments in Northwest Parana.** Dissertation (Master in Agronomy) – Graduate Program in Agronomy, Maringa State University, 2022.

Improvements in nitrogen use efficiency (NUE) in corn production systems are necessary to decrease economic and environmental losses which are mainly caused by ammonia volatilization (NH₃-N) loss. The objective of this work was to study the different nitrogen (N) fertilizer technologies through characterization of N sources, NH₃-N volatilization losses and their effects on the nutrient concentration and yield of corn grown in clayey and sandy soils in Northwest Paraná. The treatments consisted of a control without N application as topdressing, three conventional N sources (urea, ammonium sulfate, and ammonium nitrate + calcium sulfate), and three enhanced-efficiency fertilizers: urea treated with N-(n-butyl) thiophosphoric triamide (NBPT) + Duromide, urea formaldehyde, and polymer-coated urea (PCU) + urea treated with NBPT and nitrification inhibitor (NI). The nitrogen losses by NH₃-N volatilization were up to 46% of the N applied with urea. However, NI addition to urea increased N losses by NH₃-N volatilization by 8.8 and 23.3% in relation to urea alone for clayey and sandy soils, respectively. N fertilizers technologies applied in topdressing on clayey and sandy soil presented the following decreasing order of losses by N-NH₃ urea > URP + Ur-NBPT + IN > Ur-NBPT + Duromide > Ur-formaldehyde > ammonium nitrate + calcium sulfate > ammonium sulfate. Clayey soil was 38.4% more responsive than sandy soil to N fertilization. Ammonium sulfate and ammonium nitrate + calcium sulfate showed the best results, because increased corn yield in clayey soil and contributed to reductions in NH₃-N emissions of 84 and 80% in relation to urea, respectively.

Keywords: urea, ammonia volatilization, enhanced-efficiency fertilizers, nitrification inhibitor, plant mineral nutrition.

SUMÁRIO

CAPÍTULO I.....	01
INTRODUÇÃO GERAL.....	01
1.1 HIPÓTESE.....	03
1.2 OBJETIVO GERAL.....	03
1.2.1 Objetivos específicos.....	03
CAPÍTULO II.....	04
REVISÃO DE LITERATURA.....	04
2.1 O DESCOBRIMENTO DO NITROGÊNIO.....	04
2.2 DINÂMICA DO NITROGÊNIO NO SISTEMA SOLO-ATMOSFERA.....	04
2.3 NITROGÊNIO NA PLANTA	08
2.4 FONTES DE NITROGÊNIO A PARTIR DA AMÔNIA (NH ₃).....	10
2.5 UREIA E O PROBLEMA DA VOLATILIZAÇÃO DE AMÔNIA	12
2.6 TECNOLOGIAS PARA SUBSTITUIÇÃO DA UREIA CONVENCIONAL	14
2.7 FERTILIZANTES AMONIACAIS-NÍTRICOS: FONTES CONVENCIONAIS PARA DIMINUIR AS PERDAS POR VOLATILIZAÇÃO DE AMÔNIA.....	18
2.8 A IMPORTÂNCIA DA CARACTERIZAÇÃO DAS FONTES NITROGENADAS.....	19
2.9 A CULTURA DO MILHO E OS EFEITOS AMBIENTAIS DO USO DO N.....	20
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	22
CAPÍTULO III.....	30
3.1 DESTAQUES DA PESQUISA.....	30
3.2 INTRODUÇÃO.....	30
3.3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	32
3.3.1 Descrição do local e solo.....	32
3.3.2 Delineamento experimental, tratamentos e manejo da cultura.....	35
3.3.3 Captura e determinação da volatilização de amônia.....	35
3.3.4 Caracterização dos fertilizantes nitrogenados.....	36
3.3.5 Avaliação do estado nutricional, morfológico e de rendimento do milho.....	37
3.3.6 Análise estatística	37
3.4 RESULTADOS.....	39
3.4.1 Microscopias eletrônicas de varredura e difratogramas de raios-X	39
3.4.2 Perdas de N por meio da volatilização de amônia.....	41

3.4.3	Volatilização de amônia em grânulos com e sem inibidor de nitrificação.....	43
3.4.4	Teores foliares de macronutrientes no milho.....	44
3.4.5	Teores foliares de micronutrientes e índice SPAD.....	46
3.4.6	Produtividade e altura das plantas de milho.....	48
3.5	DISCUSSÃO.....	49
3.5.1	DRX e MEV ferramentas importantes na caracterização de fertilizantes N.....	49
3.5.2	Resposta da volatilização de amônia dos fertilizantes nitrogenados em solo muito argiloso e arenoso.....	51
3.5.3	O inibidor de nitrificação aumenta as perdas por volatilização de amônia.....	53
3.5.4	Influência das fontes N no estado nutricional do milho: Macronutrientes.....	54
3.5.5	Influência das fontes N no estado nutricional do milho: Micronutrientes.....	57
3.5.6	Solos muito argilosos são mais responsivos à fertilização nitrogenada.....	58
3.6	CONCLUSÃO.....	61
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	62
	CAPÍTULO IV.....	69
	CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS FUTURAS.....	69
	ANEXOS.....	70

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO GERAL

Com o advento da domesticação de plantas e animais no Crescente Fértil, as primeiras civilizações passaram a dominar o solo e desenvolver agricultura, o que lhes permitiu viverem fixos em um só local. Entretanto, não havia conhecimento sobre a importância dos elementos minerais para o crescimento e desenvolvimento das plantas. Apenas sabia-se que o fornecimento de esterco de animais, cinzas e margas aumentava a produtividade das culturas. Somente no final do século XVIII os elementos foram descobertos e nomeados, sendo o nitrogênio (N) descoberto em 1772 pelo químico Daniel Rutherford.

A descoberta foi chave para compreender que o N era um dos nutrientes essenciais para que as plantas completassem seu ciclo. Isso exigiu que alguma fonte concentrada em N fosse empregada na agricultura, com o intuito de produzir mais alimento, motivado pela forte expansão populacional. No entanto, o que se tinha como fonte nitrogenada concentrada eram reservas finitas de fezes de aves e morcegos na forma de Guano existentes em ilhas do Oceano Pacífico. Somente no início do século XX, as fontes nitrogenadas naturais puderam ser substituídas por N produzido quimicamente, por meio da reação do gás dinitrogênio (N_2), presente na atmosfera, com o gás hidrogênio (H_2), em condições de alta pressão e temperatura, formando amônia (NH_3), reação conhecida mundialmente como processo Haber-Bosch. Pode-se dizer que este processo foi o maior avanço tecnológico no setor de fertilizantes, pois possibilitou a produção em larga escala de fertilizantes nitrogenados sintéticos a partir do produto NH_3 , sendo o feito reconhecido por meio do prêmio Nobel da química em 1918 e 1931.

Em contraste com o passado das primeiras civilizações humanas, o que passa a ser limitante para o uso de N não é mais sua disponibilidade, mas sim a grande quantidade de N químico utilizado na agricultura, contribuindo para perturbações dos ecossistemas e gerando impactos climáticos. Por exemplo, dentre os fertilizantes nitrogenados sintetizados produzidos por meio do processo de Haber-Bosch, a ureia é a fonte mais utilizada para suprir as necessidades de N das plantas, pois tem vantagens para a indústria, como alta concentração de N por ponto e custos de produção mais baixos. Entretanto, a ureia quando aplicada sobre a superfície do solo pode ser perdida por desnitrificação, lixiviação e volatilização de amônia ($N-NH_3$), sendo esta última a principal via de perda de N nos sistemas agrícolas.

A N-NH_3 volatilizada pode ser depositada em locais não apropriados, causando efeitos indesejáveis como acidificação do solo e perda da biodiversidade, além de estar vinculada a morte de milhares de pessoas anualmente, devido à poluição do ar. Embora a N-NH_3 não seja um gás de efeito estufa, indiretamente esse gás contribui para emissões de óxido nitroso ($\text{N-N}_2\text{O}$), proporcionando alterações climáticas por ser um gás com potencial de aquecimento global. Além dos impactos ambientais, as perdas do N por volatilização de N-NH_3 geram prejuízos econômicos, pois menos nutriente é deixado para a absorção das plantas, diminuindo assim a eficiência do uso do N (EUN). Isso se torna um problema para a agricultura mundial, por um lado a produção de cereais como o milho precisa aumentar em consequência da expansão populacional. Por outro lado, a entrada antropogênica de N para a biosfera excedeu o limite planetário e a crescente demanda por alimentos e biocombustíveis aumentará ainda mais a entrada de N nos ecossistemas. Diante desse cenário, as indústrias de fertilizantes têm ofertado diversas opções de fontes nitrogenadas para a substituição da ureia convencional, por meio de fontes convencionais a base de nitrato e amônio e fontes de eficiência aumentada.

Assim, o presente trabalho está disposto em quatro capítulos com o objetivo de estudar as diferentes tecnologias de fertilizantes nitrogenados por meio da caracterização das fontes N, perdas por volatilização de N-NH_3 e seus efeitos no estado nutricional e no rendimento do milho cultivado em dois ambientes de produção, sendo o primeiro em solo de textura muito argilosa e o segundo em solo de textura arenosa. O capítulo I traz uma breve introdução sobre a dissertação. No capítulo II é apresentado uma revisão de literatura dos principais pontos a serem discutidos sobre dinâmica do N nos solos, N na planta, produção de fertilizantes nitrogenados a partir da amônia, problemas ambientais, econômicos e a saúde humana desencadeados pela volatilização de N-NH_3 , fontes convencionais e de eficiência aumentada como alternativas para substituição da ureia, importância da caracterização das fontes nitrogenadas e poluição ambiental de N nos sistemas de produção de milho. Já no capítulo III, são apresentados resultados sobre emissão de N-NH_3 , nutrição mineral e desempenho do milho em dois ambientes pedoclimáticos distintos muito argiloso e arenoso, além da caracterização das fontes de N utilizadas, por meio de difratometria de raios-X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Por fim, no capítulo IV é apresentado as considerações finais e perspectivas futuras.

Sendo assim, esta dissertação procura contribuir para avanços nos estudos globais de emissão de amônia e na orientação da escolha das fontes N, proporcionando progressos para uma agricultura mais rentável e limpa nos sistemas de produção de milho.

1.1 HIPÓTESE

As diferentes fontes de fertilizantes nitrogenados aplicados na superfície do solo proporcionam diferentes perdas por volatilização de amônia (N-NH₃), refletindo em alterações significativas na nutrição e produtividade do milho cultivado em solo muito argiloso e arenoso.

1.2 OBJETIVO GERAL

Estudar as diferentes tecnologias de fertilizantes nitrogenados por meio da caracterização (DRX e MEV), perdas por volatilização de N-NH₃ e seus efeitos no estado nutricional e no rendimento do milho cultivado em solo de textura muito argilosa e arenosa.

1.2.1 Objetivos específicos

- I.** Caracterizar as diferentes fontes de fertilizantes nitrogenados por meio de DRX e MEV;
- II.** Quantificar e modelar a volatilização de N-NH₃ dos diferentes fertilizantes nitrogenados aplicados em cobertura em um solo muito argiloso e arenoso;
- III.** Avaliar a biometria, produtividade e o estado nutricional das plantas de milho (*Zea mays* L.) fertilizados com diferentes fontes nitrogenadas; e
- IV.** Apresentar as melhores fontes de fertilizantes nitrogenados para a produção de milho considerando produtividade, estado nutricional e perdas de amônia por volatilização.

CAPÍTULO II

REVISÃO DE LITERATURA

2.1 O DESCOBRIMENTO DO NITROGÊNIO

O nitrogênio foi descoberto oficialmente em 1772 pelo cientista escocês Daniel Rutherford (WEEKS, 1934). No entanto, outros cientistas como: Carl Scheele, Henry Cavendish e Joseph Priestley também estavam estudando o elemento e suas propriedades, o qual referiam-se como “ar queimado”, devido à ausência de oxigênio desse ar. No entanto, foi Rutherford que ganhou o crédito oficial pela descoberta do nitrogênio, por ter sido o primeiro a publicar seus resultados (GALLOWAY et al., 2013). O nitrogênio por constituir 78% do volume do ar em estado de inércia, fez com que o químico Antoine Laurent Lavoisier chamasse pela primeira vez de azoto, que significa “sem vida” na língua grega (GALLOWAY et al., 2013), nomenclatura até hoje utilizada em países como a França.

O nome como conhecemos hoje ‘nitrogênio’ foi empregado somente no ano de 1790, pelo químico francês Jean Antoine Claude Chaptal, uma referência ao salitre (nitrato de potássio) então conhecido como *nitro* e do sufixo em francês *gène* (produtor) (BEBOUT; FOGEL; CARTIGNY, 2013). Quimicamente, o nitrogênio é um gás inerte, incolor, inodoro e insípido em condições ambientais normais, com número atômico 7,0, massa atômica de 14,0067 u e símbolo representado pela letra N na tabela periódica.

2.2 DINÂMICA DO NITROGÊNIO NO SISTEMA SOLO-ATMOSFERA

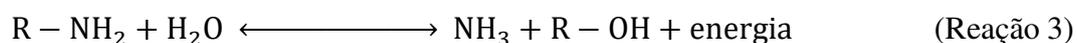
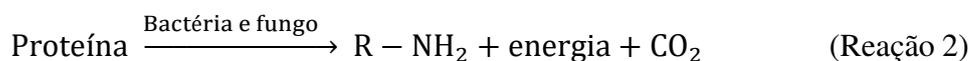
O nitrogênio (N) é o nutriente com as maiores interações com o ambiente, devido às inúmeras reações que ocorrem no solo, tanto de entrada como de saída, tornando-o um elemento muito dinâmico. Em termos de reservatório de N na terra, dados de uma revisão feita por Mynsen (2019) indicam que as concentrações de N obedecem a seguinte ordem decrescente: manto > atmosfera > crosta continental > crosta oceânica > oceanos > biomassa. A maior abundância no manto reflete os mecanismos de ciclagem do N ao longo de toda a história da terra por meio das zonas de subdução, onde todo o sedimento rico em N desce para o manto (GOLDBLATT et al., 2009; PALYA; BUICK; BEBOUT, 2011) e o restante é lançado como N₂, que é devolvido aos oceanos e à atmosfera (MALLIK; LI; WIEDENBECK, 2018).

No entanto, a principal fonte N do solo é a atmosfera formada por 78% do gás N₂, diferentemente de outros elementos que são provenientes das rochas. Para que o N atmosférico

seja transferido até o solo, alguns mecanismos estão envolvidos. Por exemplo, a alta energia proveniente das descargas elétricas atmosféricas faz com que a tripla ligação do N₂ (N ≡ N) se rompa, formando óxidos que posteriormente reagem com a água da chuva formando ácido nítrico (HNO₃) que chega ao solo (BATISTA et al., 2018). Entretanto, a principal via de chegada do N atmosférico até o solo é por meio da fixação biológica do N (FBN), processo essencial para transformar o N₂ em NH₃ (Reação 1) e a partir daí, em formas reativas orgânicas vitais para o sistema biológico (CÂMARA, 2014; CANTARELLA, 2007). A reação é realizada por microrganismos que contêm a enzima nitrogenase, que podem ser de vida livre, como *Azotobacter* e cianobactérias, ou de vida simbiótica, como as bactérias do gênero *Rhizobium* comum em leguminosas (BATISTA et al., 2018).



No solo, em média, apenas 5% do N encontra-se na forma mineral, sendo que a grande maioria se apresenta na forma orgânica (95%). Para que a disponibilização de N orgânico para as plantas aconteça, é necessário que ocorra o processo de mineralização, definido como a transformação do N da forma orgânica para a inorgânica (NH₄⁺) por meio de microrganismos heterotróficos do solo. Sendo assim, o processo de mineralização é dividido em duas etapas, i) aminização transformação do N orgânico em um composto aminado (R-NH₂) (Reação 2) e ii) amonificação caracterizado pela transformação do R-NH₂ em amônio (NH₄⁺) (Reação 3 e 4), conforme descrito por Havlin et al. (2005).



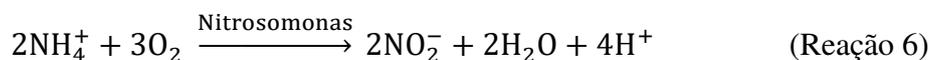
Após a formação do NH₄⁺ no solo, o cátion pode ser imobilizado pelos microrganismos do solo, fixado em minerais do tipo 2:1, adsorvido no complexo de troca do solo, perdido na forma de gás por meio da volatilização de N-NH₃, sofrer remoção por absorção das plantas, ou continuar as reações no solo mediante o processo de nitrificação.

A imobilização é o processo contrário da mineralização, sendo representada pelas setas para a esquerda das Reações 3 e 4. Isso ocorre, quando os microrganismos decompositores de resíduos orgânicos exigem mais N do que podem obter a partir dos resíduos que estão metabolizando e, conseqüentemente, vão exaurir o N mineral da solução do solo para incorporá-lo como componente celular proteico (BRADY; WEIL, 2013). Portanto, a mineralização e a imobilização ocorrem simultaneamente no solo e dependem da relação C/N (% de carbono e nitrogênio) dos resíduos orgânicos que estão se decompondo. Em relação a fixação do NH_4^+ , a mesma ocorre em minerais de argila do tipo 2:1, como ilita, vermiculita e montmorilonita, que possuem sítios de adsorção para balanceamento de cargas negativas (espaços ditrigonais) com tamanho similar ao raio iônico do íon K^+ e NH_4^+ , tornando possível o processo de fixação do NH_4^+ (NIEDER; BENBI; SCHERER, 2011; SCHERER; FEILS; BEUTERS, 2014) que, por sua vez, dependendo das condições ambientais, poderá retroceder à solução do solo e tornar-se disponível novamente para as plantas (BATISTA et al., 2018).

As emissões atmosféricas de N na forma de NH_3 ocorrem de forma natural no solo, principalmente em condições de pH alcalino (Reação 5). Segundo Cantarella (2007), para um meio com pH 5,2 a percentagem de N na forma de NH_3 é de apenas 0,01%, aumenta para 1% a pH 7,2 e para 50% em pH 9,2. Entretanto, em solos agrícolas de modo geral, dificilmente encontrasse meios com pH em torno de 9,2, o que faz da volatilização natural de N- NH_3 ser baixa. Entretanto, as perdas são intensificadas via aplicação de fertilizantes nitrogenados, principalmente com uso de ureia, acarretando em danos econômicos, ambientais e à saúde humana.

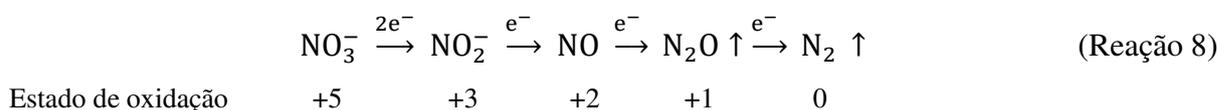


Uma parte do NH_4^+ do solo é convertido em nitrato (NO_3^-) por meio de uma reação com duas etapas, i) nitrificação, transformação do NH_4^+ em nitrito (NO_2^-) por meio da ação das bactérias do grupo das *Nitrosomonas* spp. (Reação 6), ocorrendo liberação de H^+ que pode acidificar o solo e ii) nitração, transformação no NO_2^- em NO_3^- , por meio da oxidação de bactérias do grupo das *Nitrobacter* spp. (Reação 7), conforme descrito por Havlin et al. (2005).



A nitrificação por ser um processo dependente da ação microbiológica do solo, a intensidade da reação é dependente do suprimento de NH_4^+ , população de microrganismos nitrificantes, pH, aeração, umidade e temperatura do solo. Após o N ser nitrificado, o mesmo pode ser absorvido pelas plantas, ser imobilizado pelos microrganismos do solo, desnitrificado ou perdido por lixiviação, sendo este último relevante, dada a não adsorção de NO_3^- aos colóides com cargas negativas no solo e a baixa energia de adsorção deste íon para solos com cargas positivas $\text{H}_2\text{PO}_4^{2-} > \text{MoO}_4^{2-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- = \text{Cl}^-$ (VIEIRA, 1988). A lixiviação quando comparado com as perdas por volatilização de N-NH_3 , mostra-se não ser a principal via de perda do N, uma vez que, um estudo de meta análise realizado por Wang et al. (2019), concluiu que as perdas globais por lixiviação de N-NO_3^- foram cerca de 8% do N aplicado. Entretanto, cuidados devem ser tomados, pois as perdas de N-NO_3^- ameaçam o meio ambiente e à saúde humana, por meio da contaminação de águas superficiais, subterrâneas e conseqüentemente favorecendo o aparecimento de doenças como metemoglobinemia e câncer de estômago.

A desnitrificação é um processo respiratório, que ocorre em solos com ausência de O_2 . Nessas circunstâncias, as bactérias anaeróbicas facultativas podem usar o NO_3^- , em vez de O_2 , como receptores finais de elétrons durante o processo de respiração (CAMERON; DI; MOIR, 2013). Isso faz com que o NO_3^- seja reduzido e, conseqüentemente, produza óxido nitroso ($\text{N-N}_2\text{O}$) e dinitrogênio (N_2), que rapidamente é perdido para a atmosfera, por meio de um processo de quatro etapas, com reduções sucessivas do N (Reação 8). Porém, para que as reduções de NO_3^- aconteçam, os microrganismos também vão necessitar de carbono disponível (C-oxidável), que atuará como fonte de elétrons (VIEIRA, 2017). Embora a desnitrificação seja mais alta sob condições anaeróbicas, a mesma também pode ocorrer em solos aeróbicos, por meio de sítios anaeróbicos presentes no interior dos agregados do solo, onde a difusão do O_2 na água que preenche os poros é 10.000 vezes menor do que no ar (CANTARELLA, 2007).



Do ponto de vista ambiental, a desnitrificação é parte crucial do ciclo global do N, especialmente pelo fato de ser o principal processo biológico em que o N retorna à atmosfera na forma de N_2 , além de contribuir para remoção do NO_3^- em excesso dos sistemas agrícolas de produção, que por sua vez, podem acarretar em eutrofização de águas a jusante (SEITZINGER et al., 2006). No entanto, em sistemas de arrozais produzidos por meio da inundação, a desnitrificação é uma via de perda considerável, respondendo por 34% do N

aplicado (SHI et al., 2020). Em termos de proporção formada de N_2O e N_2 , tudo irá depender da disponibilidade de C-oxidável e NO_3^- no solo (CANTARELLA, 2007). Por exemplo, altas concentrações de NO_3^- inibem quase totalmente a redução de N_2O para N_2 , por outro lado, altas concentrações de C-oxidável, contribuem para maior disponibilidade de elétrons, que por sua vez, favorecem a transformação do NO_3^- em sua forma mais reduzida (N_2).

2.3 NITROGÊNIO NA PLANTA

O N é o elemento mineral requerido em maiores quantidades pelas plantas e por fazer parte de nucleotídeos e aminoácidos, é responsável por formar as estruturas dos ácidos nucleicos e das proteínas, além de constituir macromoléculas fotossintetizantes como as clorofilas (TAIZ et al., 2017). A movimentação do N do solo para as raízes das plantas, ocorre preferencialmente por fluxo de massa, que consiste no movimento do elemento por meio de uma fase aquosa móvel (solução do solo), de uma região mais úmida, até outra mais seca, próxima da superfície radicular (MALAVOLTA; VITTI; DE OLIVEIRA, 1997). No solo, o N pode ser absorvido tanto na forma inorgânica NH_4^+ e NO_3^- , quanto na forma orgânica, como aminoácidos e peptídeos. Entretanto, as espécies vegetais absorvem preferencialmente na forma inorgânica, uma vez que, o N orgânico quando disponibilizado para a solução do solo por meio do processo de mineralização da matéria orgânica, rapidamente sofre a ação dos microrganismos heterotróficos, favorecendo a transformação do N orgânico para inorgânico, conforme foi descrito nas Reações 2 a 4.

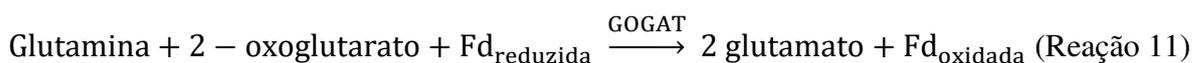
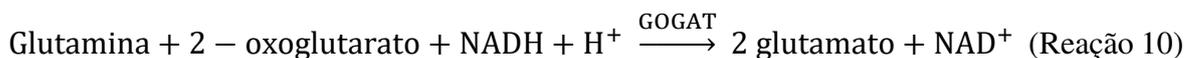
Com o predomínio da forma inorgânica do N no solo, a planta tem preferência pela absorção de NH_4^+ ao invés de NO_3^- , devido a presença de cargas negativas na superfície das raízes (SHOMER et al., 2003) e menor gasto energético para assimilação do N, pois diferente do NH_4^+ , o NO_3^- não pode ser usado diretamente pelas plantas até que seja reduzido a NH_4^+ . Para isso, a redução é catalisada por enzimas em duas etapas, a primeira ocorre no citoplasma pela nitrato redutase, transformando o NO_3^- em NO_2^- , que posteriormente, é transportado para o cloroplasto (folha) ou proplastídio (raízes), onde ocorre a segunda etapa, transformação do NO_2^- em NH_4^+ , por meio da ação enzimática da nitrito redutase (LI; WANG; STEWART, 2013). Por esse motivo, a maior parte do NO_3^- absorvido é transportado para a parte aérea da planta para ser assimilado, por se tratar de uma região com sobras energéticas provenientes do processo fotossintético.

Em seguida, o NH_4^+ proveniente da absorção da solução do solo, ou da transformação do NO_3^- em NH_4^+ , é assimilado em aminoácidos por meio da via da GS-GOGAT, que requer

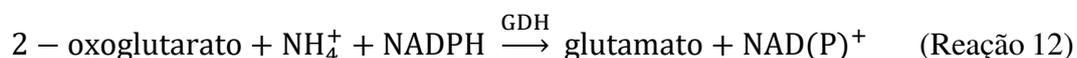
ações sequencias de duas enzimas, a glutamina sintetase (GS) e a glutamato sintase (GOGAT). A GS é responsável em combinar o NH_4^+ com glutamato para formar glutamina (Reação 9), um aminoácido que já pode ser utilizado pela planta para o transporte do N intracelular (TAIZ et al., 2017).



Por outro lado, os níveis elevados de glutamina no cloroplasto estimulam a atividade da GOGAT, que por sua vez, é responsável por transferir o grupo amida da glutamina para o 2-oxoglutarato, produzindo duas moléculas de glutamato (Reação 10 e 11). O glutamato assim como a glutamina, pode ser incorporado a outros aminoácidos por meio de reações de transaminação para suprir as funções do N na planta, ou pode simplesmente retornar para o ciclo de assimilação do NH_4^+ , conforme descrito na reação 9. As plantas por possuírem locais diferentes para assimilação do N (raiz e folha), vão possuir também dois tipos de GOGAT, a GOGAT-NADH, localizada nos proplastiteos de tecidos não fotossintéticos como as raízes (Reação 10), e a GOGAT-Fd, que por sua vez, está localizada em tecidos fotossintéticos como nos cloroplastos (Reação 11) (TAIZ et al., 2017).



Em casos de excesso de adubação nitrogenada, principalmente com fontes que proporcionam níveis excessivos de N-NH_4^+ no solo, a via de assimilação GS-GOGAT muda para uma rota alternativa conhecida como via da glutamato desidrogenase (GDH) (ASHRAF et al., 2018). A planta por possuir preferência em absorver NH_4^+ e o mesmo por estar pronto para ser assimilado em aminoácidos, promove rapidamente a saturação da via GS-GOGAT. Entretanto, para que o N amoniacal não deixe de ser absorvido, a planta utiliza a via da GDH (Reação 12), que por possuir menor afinidade pelo substrato amoniacal, consegue continuar absorvendo e assimilando o NH_4^+ , evitando possíveis perdas por volatilização de N-NH_3 e lixiviação de N-NO_3^- .

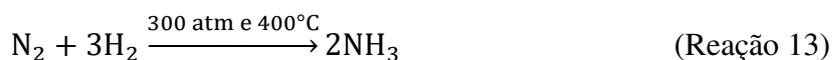


Além das alterações metabólicas na planta, o excesso de $N-NH_4^+$ no solo também pode desencadear processos de competição e reduzir a absorção de cátions como Ca^{2+} , Mg^{2+} e K^+ , devido a menor afinidade que possuem pelos carreadores de membrana, quando comparado com o NH_4^+ (WEIL et al., 2020). A absorção intensificada de NH_4^+ , pode também potencializar a acidez do solo (ZHAO; CAI; XU, 2007), uma vez que, a planta ao absorver NH_4^+ excreta via raiz um próton H^+ , proveniente da dissociação do H_2CO_3 respiratório, na tentativa de manter o equilíbrio eletroquímico do solo (HINSINGER et al., 2003). Com a redução do pH do meio, a absorção de micronutrientes como Cu, Zn, Fe e Mn pela planta pode aumentar. O inverso também é verdadeiro, havendo absorção de NO_3^- diminui a acidez do meio pela excreção de OH^- , que pode se originar da redução do mesmo nitrato absorvido.

2.4 FONTES DE NITROGÊNIO A PARTIR DA AMÔNIA (NH_3)

Antes do surgimento do N químico por meio da síntese de fertilizantes, os agricultores usavam fontes naturais de N, incluindo leguminosas para FBN, esterco de gado, guano e depósitos de nitrato mineral (GALLOWAY et al., 2013). No entanto, em 1898 William Crookes presidente da British Science Association, comunicou em uma reunião no Reino Unido que o N do mundo estava acabando e desafiou os químicos a desenvolverem um processo industrial que convertesse o N_2 atmosférico em uma espécie de N que pudesse ser utilizado para cultivar alimentos (GALLOWAY et al., 2017). Apesar do desafio proposto, somente em 1908 que o químico alemão Fritz Haber conseguiu sintetizar NH_3 a partir da reação do N_2 presente na atmosfera, com o gás H_2 (Reação 13).

Porém coube a Carl Bosh, um químico e engenheiro a importante tarefa de estender o sistema de laboratório de Haber para escala industrial em 1913, reação que ficou conhecida mundialmente como processo Haber-Bosh. Embora o processo de Haber-Bosh tenha sido movido pelo nacionalismo da Primeira Guerra Mundial para fornecer amônia à Alemanha, como produto para síntese de nitrato de amônio, nitroglicerina e trinitrotolueno (TNT) para confecção de explosivos, a descoberta foi chave para alavancar a produção de alimentos, uma vez que, sem o processo a população mundial seria de apenas 4 bilhões de pessoas (ERISMAN et al., 2008).



Apesar do N_2 ser fornecido por meio do ar ambiente, é a produção de H_2 via combustíveis fósseis e posteriormente sua combinação com o N_2 que mais onera o custo

energético da produção da NH₃. Segundo Liu; Elgowany e Wang (2020), cerca de 72% da produção global da NH₃ é baseada no gás natural, 22% no carvão, enquanto o óleo combustível e nafta respondem por 5%. A maior utilização do gás natural, deve-se a maior abundância e custos mais baratos quando comparado com as demais matrizes energéticas.

No entanto, a longo prazo o processo atual Haber-Bosch não é sustentável, pois os combustíveis fósseis são uma fonte de energia finita, além de contribuírem para emissões de gases de efeito estufa (GEE). Por exemplo, para cada tonelada da NH₃ produzida, são emitidos de 1,9 a 3,8 toneladas de CO₂ para a atmosfera, a depender do combustível fóssil utilizado (DEMIRHAN et al., 2018), contribuindo para 1,2% das emissões antropogênicas globais de CO₂ (SMITH; HILL; TORRENTE-MURCIANO, 2020). Diante disso, existem duas formas para diminuir os impactos ambientais causados pela produção da NH₃, i) aumentar a EUN dos fertilizantes nitrogenados e ii) obter o H₂ a partir de fontes renováveis, como gaseificação de biomassa moderna (etanol, biodiesel, metanol de madeira) e eletrólise da água por meio da eletricidade e luz solar (VITTI; HEIRINCHS, 2007), processo conhecido como produção de amônia verde. Atualmente, dos 180 milhões de Mg ano⁻¹ da NH₃ produzida, 80% é destinado para a produção de fertilizantes nitrogenados (CARDOSO et al., 2021), sendo a produção dos principais apresentados na Tabela 2.1. Das fontes N apresentadas na Tabela 2.1, a ureia é a mais utilizada para suprir as necessidades de N das plantas.

Tabela 2.1. Concentração de N, índice salino (IS), índice de acidez (IA) e reações químicas a partir da amônia (NH₃) e do gás N₂ para obtenção dos principais fertilizantes nitrogenados.

Fertilizantes	Reações químicas	% N	IS ¹	IA ²
Ureia	$NH_3 + CO_2 \rightarrow CO(NH_2)_2$	46	75	-84
Sulfato de amônio	$2NH_3 + H_2SO_4 \rightarrow (NH_4)_2SO_4$	21	69	-110
Nitrato de amônio	$NH_3 + 2O_2 \rightarrow HNO_3 + H_2O \rightarrow HNO_3 + NH_3 \rightarrow NH_4NO_3$	32	105	-58
Nitrato de sódio	$NH_3 + 2O_2 \rightarrow HNO_3 + H_2O \rightarrow 2HNO_3 + Na_2CO_3 \rightarrow 2NaNO_3 + H_2CO_3$	16	100	+29
Nitrato de cálcio	$NH_3 + 2O_2 \rightarrow HNO_3 + H_2O \rightarrow 2HNO_3 + CaCO_3 \rightarrow Ca(NO_3)_2 + H_2CO_3$	14	65	+19
Nitrato de potássio	$NH_3 + 2O_2 \rightarrow HNO_3 + H_2O \rightarrow HNO_3 + KCl \rightarrow KNO_3 + HCl$	12	-	-
MAP ³	$NH_3 + H_3PO_4 \rightarrow NH_4H_2PO_4$	11	30	-65
DAP ⁴	$2NH_3 + H_3PO_4 \rightarrow (NH_4)_2HPO_4$	18	34	-70
Aquamônia	$NH_3 + H_2O \rightarrow NH_4OH$	10	-	-
Amônia anidra	$N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$	82	47	-148
Soluções de N	$NH_3 + CO_2 \rightarrow CO(NH_2)_2 \rightarrow CO(NH_2)_2 + NH_4NO_3 + H_2O \rightarrow UAN$	32	74	-58

¹Índice salino: aumento da pressão osmótica da solução do solo provocada pela salinidade do adubo, determinado em relação ao nitrato de sódio tomando como índice 100; ²índice de acidez: (sinal -) massa (kg) de carbonato de cálcio (CaCO₃) necessária para neutralizar a acidez originada pelo uso de 100 kg de adubo, (sinal +) alcalinidade equivalente; ³MAP: fosfato monoamônico e ⁴DAP: fosfato diamônico. Fonte: adaptado de Raji (1991).

2.5 UREIA E O PROBLEMA DA VOLATILIZAÇÃO DE AMÔNIA

Globalmente a demanda por fertilizantes nitrogenados no ano de 2019 foi de 110 milhões de Mg ano⁻¹ (IFA, 2019), dos quais 55,8% está na forma de ureia sendo o fertilizante mais popular e utilizado em todo o mundo (Tabela 2.2). Entre os aspectos que popularizam a ureia como a principal fonte para fornecer N às plantas estão: alta concentração de N (45 a 46%), ampla disponibilidade nos mercados e custos de produção mais baixos (CANTARELLA et al., 2018; CHIEN; PROCHNOW; CANTARELLA, 2009). No entanto, a ureia quando aplicada sobre a superfície do solo é perdida principalmente por volatilização de N-NH₃, podendo representar mais de 60% do N aplicado (PAN et al., 2016), a depender da temperatura do solo e do ar (TASCA et al., 2011), umidade do solo (CASSIM et al., 2021), pH do solo (SUNDERLAGE; COOK, 2018), capacidade de tamponamento do solo (ZHENG et al., 2018), presença de resíduos sobre a superfície do solo (DICK, 1984), fonte nitrogenada (MINATO et al., 2020) e dose do fertilizante N aplicado (CORRÊA et al., 2021).

Tabela 2.2. Lista dos fertilizantes nitrogenados mais utilizados com valor de consumo global.

Fertilizantes	Fórmula química	Consumo global (Tg ano ⁻¹)	Consumo relativo (%)
Ureia	CO(NH ₂) ₂	61,38	55,8
Sulfato de amônio	(NH ₄) ₂ SO ₄	3,63	3,3
Nitrato de amônio	NH ₄ NO ₃	5,39	4,9
Nitrato de amônio cálcio/magnésio	Mistura de NH ₄ NO ₃ , CaCO ₃ , MgCO ₃ , CaSO ₄	3,41	3,1
Amônia anidra	NH ₃	3,96	3,6
Soluções de N (URAN)	Mistura de NH ₄ NO ₃ , CO(NH ₂) ₂ , H ₂ O	5,39	4,9
MAP ¹ e DAP ²	NH ₄ H ₂ PO ₄ , (NH ₄) ₂ HPO ₄	9,68	8,8
Nitrogênio-fósforo-potássio	N-P ₂ O ₅ -K ₂ O	9,13	8,3
Outras fontes N	NH ₄ Cl, NH ₄ HCO ₃	8,03	7,3
³ Total		110	100

¹MAP: fosfato monoamônico, ²DAP: fosfato diamônico e ³Demanda de fertilizantes nitrogenados em 2019.

Fonte: adaptado de Behera et al. (2013).

Após ser aplicada sobre a superfície do solo, a ureia é hidrolisada pela ação da enzima urease conforme demonstrado pela Reação 14. Como a hidrólise da ureia consome prótons H⁺, a reação resulta em aumento do pH em torno dos grânulos do fertilizante, alterando o equilíbrio entre amônia e amônio no solo (Reação 15), favorecendo a transformação de NH₄⁺ em NH₃, que rapidamente é perdida para a atmosfera na forma gasosa (ROCHETTE et al., 2009).



A N-NH₃ quando volatilizada, pode ser depositada nas proximidades ou ser transportada pelo ar por longas distâncias quando reage com ácidos para formar aerossóis de amônio, como sulfato de amônio [(NH₄)₂SO₄] ou bissulfato de amônio [(NH₄)HSO₄] (GALLOWAY et al., 2004), proporcionando efeitos indesejáveis ao meio ambiente. Dessa forma, o N depositado nos ecossistemas terrestres e aquáticos leva a acidificação do solo e à eutrofização das águas, resultando em perdas de certas comunidades de plantas e morte de espécies aquáticas como peixes e crustáceos (SUTTON et al., 2013; WURTSBAUGH; PAERL; DODDS, 2019). Por exemplo, custos econômicos de águas doces com eutrofização nos Estados Unidos estão estimados em 2,4 bilhões de dólares por ano atribuídos à perda de valores das propriedades à beira de lagos (49%), custos de compras de água engarrafada devido ao sabor e problemas de odores (25%), perdas com recreação (24%) e custos de proteção de espécies ameaçadas de extinção (2%) (DODDS et al., 2009; WURTSBAUGH; PAERL; DODDS, 2019).

Além da formação de aerossóis de amônio, a N-NH₃ volatilizada também pode reagir com HNO₃ da atmosfera, formando nitrato de amônio, que por sua vez, é um dos principais materiais particulados-MP_{2,5} (partículas finas no ar < 2,5 µm de diâmetro) prejudiciais à saúde humana (PAULOT; JACOB, 2014). Na União Europeia por exemplo, a MP_{2,5} é responsável por cerca de 492.000 mortes (causas acima de 30 anos) todos os anos, devido as doenças pulmonares e câncer de pulmão (DE LEEUW; HORÁLEK, 2009). As perdas por volatilização de N-NH₃ para a atmosfera e sua posterior deposição no solo também contribuem para emissões indiretas de N-N₂O, um GEE 265 vezes mais nocivo que o CO₂ (SMITH, 2017), com capacidade de acelerar o aquecimento global e destruir a camada de ozônio (O₃) (HOULTON et al., 2019). Isso acarreta em alterações climáticas negativas e maior exposição ao O₃ livre, que proporciona impactos à saúde humana, incluindo tosse, asma, doenças respiratórias crônicas e câncer (ERISMAN et al., 2013; TOWNSEND et al., 2003).

Por fim, as perdas por N-NH₃ proporcionam danos econômicos para os produtores. Por exemplo, a demanda atual por ureia é de 61,38 milhões de Mg ano⁻¹ (Tabela 2.2) e ao utilizar o valor médio global de 14% para perdas por volatilização de N-NH₃ obtido por Bouwman; Boumans e Batjes (2002), 8,6 milhões de Mg ano⁻¹ de ureia são perdidos todos os anos na forma de gás (N-NH₃), representando prejuízos econômicos na ordem de 74,2 bilhões de dólares.

2.6 TECNOLOGIAS PARA SUBSTITUIÇÃO DA UREIA CONVENCIONAL

Os fertilizantes que promovem melhorias na eficiência da adubação nitrogenada em comparação aos fertilizantes convencionais, são denominados fertilizantes de eficiência aumentada (FEA). A ureia por ser a fonte N mais utilizada mundialmente e devido a necessidade de redução de suas perdas por volatilização de N-NH₃ quando aplicada sobre a superfície do solo, tornou-se a fonte matriz para o desenvolvimento dos FEAs (GUELF, 2017). Atualmente, os FEAs podem ser classificados em três categorias, conforme as tecnologias utilizadas no processo de produção, sendo: (i) estabilizados, (ii) de liberação lenta e (iii) de liberação controlada (TRENKEL, 2010). O grupo dos fertilizantes estabilizados pode ainda ser subdividido em aditivos para inibição da urease e aditivos para inibição da nitrificação.

Os inibidores da urease tem como objetivo bloquear temporariamente a atividade da enzima urease no solo e diminuir a taxa de hidrólise da ureia, permitindo assim mais tempo para que o fertilizante nitrogenado seja incorporado ao solo por precipitação pluviométrica. Os aditivos para inibir a atividade da enzima urease podem ser moléculas orgânicas ou metais que tenham afinidade pelos sítios da enzima urease. Por exemplo, antes do advento das moléculas orgânicas, Shaw (1953) avaliou a ação de metais e mostrou esta sequência de poder de inibição da urease: $Ag^+ = Hg^{2+} > Cu^{2+} > Cd^{2+} > Co^{2+} > Ni^{2+} > Zn^{2+} = Sn^{2+} = Mn^{2+} = Pb^{2+}$, no entanto a aplicação de metais pesados no solo pode causar problemas ambientais. O ácido bórico (H₃BO₃) também pode inibir a atividade da enzima urease, pois atua como inibidor competitivo. A molécula H₃BO₃ por apresentar conformação semelhante à da ureia, compete pelos mesmos sítios enzimáticos com a enzima urease (BENINI et al., 2004).

Contudo, os primeiros trabalhos com compostos orgânicos foram realizados e os melhores resultados foram obtidos com N-(n-butil) tiofosfórico triamida (NBPT), se tornando o principal aditivo para inibir a atividade da enzima urease, sendo comercializado em todo o mundo. Porém, o NBPT não é o inibidor direto da urease, o mesmo deve ser oxidado em seu análogo N-(n-butil) triamida fosfórica (NBPTO). Os fatores que influenciam essa conversão não são claros, mas a reação é mais rápida em solos aeróbicos (ocorrendo em minutos ou horas) e pode levar dias em condições anaeróbicas (CANTARELLA et al., 2018; WATSON, 2000). Após a conversão, o NBPTO por possuir oxigênio no lugar do enxofre em sua composição química, forma ligações químicas entre os átomos do inibidor de urease (O e NH₂) e os átomos da enzima urease, prendendo o sítio ativo da enzima em três pontos, dois pontos no átomo de Ni e um ponto no átomo de oxigênio (MANUNZA et al., 1999), evitando assim a hidrólise da ureia e conseqüentemente reduzindo as perdas por volatilização de N-NH₃.

A ureia tratada com inibidores de nitrificação (IN) tem como objetivo diminuir as perdas de N-N₂O e lixiviação de N-NO₃⁻. Para isso, promovem atraso na oxidação biológica do NH₄⁺ a NO₃⁻ no solo, por meio da inibição da atividade das bactérias *Nitrossomonas* spp., responsáveis pela conversão do NH₄⁺ a NO₂⁻ (QIAO et al., 2015), conforme foi demonstrado na Reação 6 da etapa de nitrificação. Por outro lado, a manutenção do N por mais tempo na forma de NH₄⁺, pode levar a perdas de N por volatilização de N-NH₃ e perdas indiretas por N-N₂O (WU et al., 2021). Isso levanta implicações importantes na utilização de IN, como ferramenta para melhorar a EUN e diminuir os impactos ambientais por se tratar de uma tecnologia que incentiva a principal via de perda do N, a volatilização. Globalmente, os INs mais estudados e comercializados são: Dicianamida (DCD), 2-cloro-6-triclorometil piridina (Nitrapyrin) e 3,4-dimetilpirazol fosfato (DMPP) (TAGGERT et al., 2021).

Os fertilizantes de liberação lenta são produtos com propriedades de dissolução mais lenta no solo, que podem ser obtidos mediante a redução da solubilidade das frações N presentes em sua composição (TRENKEL, 2010). Para isso, o processo de produção consiste na condensação da ureia com aldeídos dentro de um reator com condições controladas de pH, temperatura, proporção molar e tempo de reação, para formar cadeias poliméricas entre o carbono do crotonaldeído, isobutilaldeído ou formaldeído com a ureia (GUELFI, 2017; YAMAMOTO et al., 2016). O resultado é a formação de fertilizantes nitrogenados conhecidos como: ureia formaldeído (UF), ureia crotonaldeído (CDU) e ureia isobutilaldeído (IBDU).

Após o processo industrial de produção, as diferenças no grau de polimerização (insolubilidade) e peso molecular (comprimento de cadeia) vão proporcionar liberação do N de forma mais lenta para UF. Para IBDU e CDU por possuírem composição química definida a liberação mais lenta do N ocorre mediante as diferenças no tamanho de partículas. No entanto, segundo Jahns; Ewen e Kaltwasser (2003) a taxa de liberação do N desses fertilizantes mesmo que lenta, sofre variações por depender da decomposição e hidrólise do produto ureia-aldeído em CO₂ e NH₄⁺ pela atividade microbiológica e pelas condições do solo como temperatura, pH e umidade.

Os fertilizantes de liberação controlada possuem os grânulos revestidos que funcionam como uma barreira para evitar o contato direto do nutriente com seu entorno. Isso permite que a liberação do N possa ser controlada e sincronizada de acordo com a demanda da cultura, proporcionando menores perdas por volatilização e lixiviação (AZEEM et al., 2014; CAHILL et al., 2010). Essa classe de fertilizante pode ser dividida em três categorias de acordo com o material de revestimento: (i) fertilizantes revestidos com enxofre elementar (S⁰), (ii)

fertilizantes revestidos com enxofre elementar e polímeros e (iii) fertilizantes revestidos somente com polímero (GUELF, 2017). Na Figura 2.1 é apresentado por meio da microscopia eletrônica de varredura (MEV) um grânulo de ureia sem revestimento juntamente com as três categorias de classificação dos fertilizantes de liberação controlada.

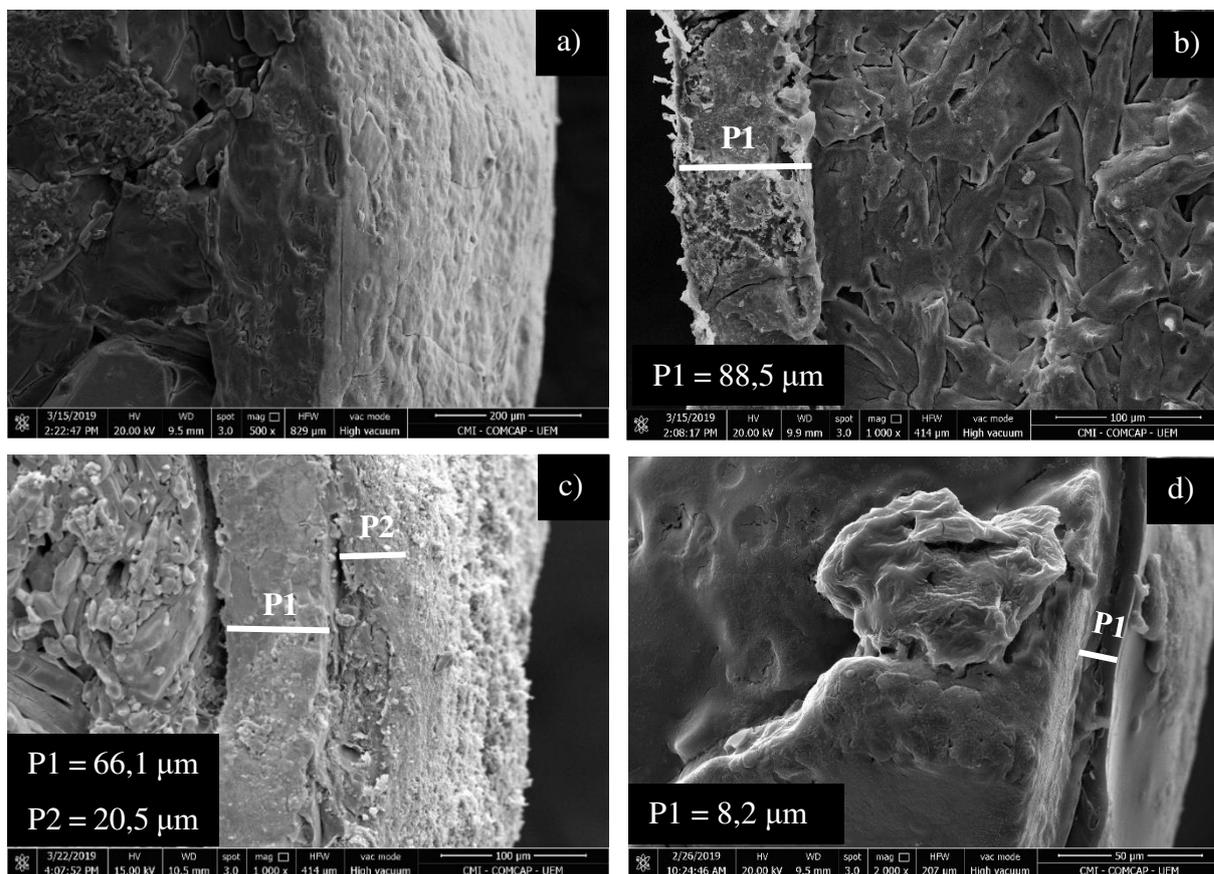


Figura 2.1. Micrografias eletrônicas e espessura do material de recobrimento das categorias dos fertilizantes de liberação controlada. Ureia convencional sem recobrimento (a), ureia recoberta somente com S^0 (b), ureia recoberta com S^0 e polímero (P1 revestimento de S^0 e P2 revestimento de polímero) (c) e ureia revestida somente com polímero (d).

O S^0 foi um dos primeiros materiais usados para revestir fertilizantes, por ser relativamente barato e atuar como um nutriente para as plantas (TIMILSENA et al., 2014). Entretanto, o N para ser liberado do grânulo recoberto com S^0 , depende da atividade dos microrganismos responsáveis pela oxidação do S^0 , que por sua vez, dependem de pH, umidade e temperatura. Por essas razões, alguns pesquisadores não consideram a ureia revestida com S^0 como fertilizante de liberação controlada e sim como de liberação lenta (TRENKEL, 2010). Aliado a isso, o revestimento com S^0 não é uniforme e fissuras são comumente observadas no processo de produção, o que acarretou na adição de mais uma camada a base de polímeros, com

o intuito de melhorar o controle da liberação do N, denominado e patenteado como fertilizante híbrido (S^0 + Polímero) (DETRICK, 1997). Apesar das melhorias alcançadas, os problemas com uniformidade de recobrimento dos grânulos com S^0 ainda persistiram e por isso os fertilizantes recobertos somente com polímeros são a tecnologia mais avançada dentre os fertilizantes de liberação controlada, podendo ter o grânulo recoberto por uma ou várias camadas de polímeros, a depender da cultura fertilizada.

O mecanismo de liberação dos nutrientes recobertos por polímero é sensível a temperatura e umidade e pode ser descrito em três estágios diferentes: (i) período de latência, (ii) liberação constante e (iii) período de decaimento (SHAVIV; RABAN; ZAIDEL, 2003). No primeiro estágio a água do solo principalmente na forma de vapor penetra o revestimento até o núcleo, inchando o grânulo e uma pequena fração do fertilizante na forma de ureia é dissolvido. Posteriormente, no segundo estágio à medida que a água continua penetrando, mais fertilizante sólido é dissolvido e a pressão interna aumenta, o que permite que o nutriente seja liberado lentamente através da membrana por difusão. Entretanto, se a pressão interna exceder o valor limite, o material que reveste o grânulo é rompido, proporcionando liberação imediata do nutriente. Caso isso não ocorra, o mecanismo de liberação chega no terceiro estágio, onde a maior parte do fertilizante já foi dissolvido e liberado, reduzindo o processo de difusão.

O recobrimento do grânulo por polímero pode ser de origem sintética como: poliuretano (NI et al., 2011), polietileno (WEI et al., 2017), poliestireno (YANG et al., 2012), poliolefina (XU et al., 2013), policloreto de vinila (HANAFI; ELTAIB; AHMAD, 2000), poliacetato (NIU; LI, 2012) e poliacrilamida (LIANG et al., 2009), ou ser de origem natural como: amido (JIN et al., 2012), celulose (PANG et al., 2019), lignina (CHEN et al., 2020), quitosana (CHIAREGATO et al., 2022), alginato (LLIVE et al., 2020), glúten de trigo (ENRÍQUEZ et al., 2012) e borracha natural (RIYAJAN; SASITHORNSONTI; PHINYOCHEEP, 2012). Embora os polímeros sintéticos apresentem custos mais baixos e melhor controle da liberação dos nutrientes quando comparado com os de origem orgânica (TIMILSENA et al., 2014), seu acúmulo residual no solo pode levar a uma nova forma de poluição, por serem fonte de microplástico. Por essas razões, o foco da pesquisa em fertilizantes de liberação controlada atualmente é melhorar o controle de liberação dos nutrientes e o custo de produção dos polímeros orgânicos, por serem revestimentos biodegradáveis.

2.7 FERTILIZANTES AMONIACAIS-NÍTRICOS: FONTES CONVENCIONAIS PARA DIMINUIR AS PERDAS POR VOLATILIZAÇÃO DE AMÔNIA

O desenvolvimento dos FEAs pela indústria de fertilizantes nitrogenados diminuiu consideravelmente as perdas por volatilização de N-NH₃ entre 39,4 a 52,0% em relação a ureia, com base em estudos de meta análise desenvolvidos por Silva et al. (2017) e Zhang et al. (2019). Por outro lado, pouca ou nenhuma perda por N-NH₃ ocorre quando fertilizantes amoniaca/nítricos, como sulfato de amônio e nitrato de amônio são aplicados sobre a superfície do solo (Tabela 2.3). Isso ocorre, porque as fontes de N que não estão na forma amídica quando aplicadas sobre a superfície do solo, se dissociam em formas iônicas estáveis, diferente da ureia que passa por hidrólise enzimática para liberar o N amoniacal, processo que resulta em aumento do pH ao redor dos grânulos e posteriormente em volatilização de N-NH₃.

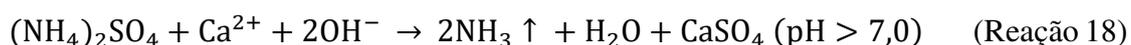
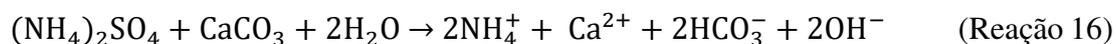
Tabela 2.3. Perdas por volatilização de N-NH₃ (%) para sulfato de amônio e nitrato de amônio em função do pH do solo.

Fonte N	Doses de N kg ha ⁻¹	pH do solo	Perdas por volatilização de N-NH ₃ (%)	Autores
Sulfato de amônio (SA)	60	5,4 ⁽¹⁾	3,2	Minato et al. (2020)
SA	90; 180; 270	5,4 ⁽²⁾	1,5; 2,9; 6,7	Corrêa et al. (2021)
SA	150	4,8 ⁽²⁾	1,9	Fontoura e Bayer (2010)
SA	280	5,3 ⁽²⁾	1,6	Fenilli et al. (2007)
SA	150	5,9 ⁽¹⁾	2,9	Santos et al. (2020)
SA	168	6,7 ⁽¹⁾	10,1	Del Moro et al. (2017)
SA	100	8,9 ⁽¹⁾	33,8	Schwenke et al. (2014)
SA	120	10,6 ⁽¹⁾	54,2	Rao e Batra (1983)
Nitrato de amônio (NA)	100	5,5 ⁽²⁾	1,0	Otto et al. (2017)
NA	100	5,1 ⁽²⁾	0,2	Cantarella et al. (2008)
NA	100	5,7 ⁽²⁾	0,1	Faria et al. (2013)
NA	90; 180; 270	5,4 ⁽²⁾	1,5; 2,5; 4,4	Corrêa et al. (2021)
NA	150	4,8 ⁽²⁾	1,0	Fontoura e Bayer (2010)
NA	150	5,7 ⁽²⁾	0,4	Viero et al. (2014)
NA	100	6,2 ⁽¹⁾	7,9	Lara Cabezas et al. (1997)
NA	550	7,6 ⁽¹⁾	18	Fenn e Kissel (1973)
NA	120	10,6 ⁽¹⁾	53,9	Rao e Batra (1983)

⁽¹⁾pH determinado em água e ⁽²⁾pH determinado com solução salina com CaCl₂.

Entretanto, em solos alcalinos e calcáreos com pH > 7 ou que receberam recentemente doses altas de calcário qualquer fertilizante nitrogenado que contém N na forma amoniacal está sujeito a perdas por volatilização de N-NH₃ (Tabela 2.3). A influência do carbonato de cálcio

(reação 16 e 17) e do pH do solo (reação 18) sobre fontes que contem N na forma amoniacal é descrita por Havlin et al. (2005).



Mesmo com a influência do pH do solo na eficiência das fontes amoniacais, a ocorrência de solos alcalinos no Brasil é muito baixa, uma vez que, por ser um país de clima tropical, mais de 70% do território nacional é formado por solos ácidos (CRUSCIOL et al., 2017). Aliado a isso, um estudo de meta análise a nível global com 824 observações entre 1971 e 2016 realizado por Pan et al. (2016), mostrou que nitrato de amônio e sulfato de amônio foram os dois fertilizantes mais eficazes na redução da volatilização de N-NH₃, reduzindo 87,9 e 78,8% as perdas por N-NH₃ em relação a ureia, respectivamente. Talvez, o que esteja limitando o uso das fontes amoniacais/nítricas como estratégia para aumentar a EUN pelos agricultores quando comparado aos FEAs, seja a baixa concentração de N do sulfato de amônio (21% N) e restrições de compra do nitrato de amônio pelas forças armadas, por ser um material utilizado para confecções de explosivos e apresentar riscos à detonação quando armazenado.

2.8 A IMPORTÂNCIA DA CARACTERIZAÇÃO DAS FONTES NITROGENADAS

Com o advento dos FEAs no mercado dos fertilizantes nitrogenados, a caracterização das fontes N passa a ser uma importante ferramenta na compreensão do funcionamento das tecnologias de eficiência aumentada. Porém, poucos são os trabalhos científicos que trazem essa abordagem. Para fertilizantes estabilizados responsáveis por inibir a atividade da enzima urease ou inibir a via da nitrificação, constantemente novas moléculas orgânicas são lançadas no mercado com o intuito de aumentar a EUN. Por exemplo, a nova molécula de estabilização com dois ingredientes ativos Duromide + NBPT reduziu as perdas de N-NH₃ em 33% em comparação com o NBPT isolado (CASSIM et al., 2021) e a molécula 1,2,3-triazol parece promissor com dados indicando um melhor desempenho na retenção no N-NH₄⁺ do que o clássico inibidor de nitrificação DMPP (TAGGERT et al., 2021).

Para os fertilizantes de liberação lenta como a UF, a caracterização torna-se importante na identificação do grupo das metilenureias (metilenureia, metilenureia e polimetileno) uma vez que, apresentam correlação com o grau de polimerização (insolubilidade) e peso molecular (comprimento de cadeia), podendo influenciar no tempo de liberação do N e consequentemente no incremento de produtividade das culturas. Por outro lado, os fertilizantes de liberação controlada podem ter a liberação do N influenciada pela composição e espessura do revestimento. Azeem; Kushaari e Man (2016) estudando a ureia revestida com polímero, observaram que a duração da liberação de N aumentava com o aumento da espessura do revestimento e Gao et al. (2015) verificou que o tipo de revestimento utilizado, polímero ou enxofre elementar, mudaram o comportamento da curva de liberação do N. Isso ocorre pois o revestimento com enxofre elementar depende da qualidade do revestimento sem fissuras, da atividade dos microrganismos responsáveis pela oxidação do S⁰ e adicionado a isso, polímeros permitem difusão controlada do N através de suas membranas permeáveis, que controlam a liberação do N, por meio da quantidade e espessura do revestimento, permitindo assim melhor sincronização do N com a planta.

Além da importância agrônômica, a caracterização dos fertilizantes nitrogenados é importante para fiscalização e incentivo para criação de leis que exijam das indústrias melhor especificação dos produtos comercializados, principalmente em relação aos fertilizantes de liberação controlada, no qual muitos deles não possuem informações sobre composição e espessura do material de revestimento. Em um estudo realizado por Minato et al. (2020), os autores identificaram via microscopia eletrônica de varredura que existem fontes de liberação controlada que estão sendo comercializadas, que nem se quer apresentaram camada de revestimento em seus grânulos, favorecendo a liberação de 98% do N aplicado em um período de apenas 24 horas, resultando assim em volatilização de N-NH₃ semelhante ao da ureia convencional. Logo, a caracterização das diferentes fontes N presentes no mercado é um desafio e uma necessidade.

2.9 A CULTURA DO MILHO E OS EFEITOS AMBIENTAIS DO USO DO N

O milho (*Zea mays* L.) pertence à família das gramíneas (*Poaceae*), que teve sua origem no continente Americano, mais especificadamente no México (LARA-GARCÍA; SERNASALDIVAR, 2019). Pela grande variedade de raças e cultivares, a espécie *Zea mays* L., é considerada politépica, apresentando características que permitem seu cultivo em praticamente todos os continentes (FORNASIERI FILHO, 2007). Esse fato, aliado à versatilidade da

utilização do milho com mais de 3.500 formas direta e indireta como fonte de matéria-prima, faz do milho uma das principais espécies agrícolas do mundo (MÔRO; FRITSCHÉ-NETO, 2017). Globalmente, o milho ocupa a segunda posição em área cultivada com 201 milhões de ha, ficando atrás somente do trigo com 223 milhões de ha, porém apresenta o maior volume de produção com cerca de 1,2 bilhões de toneladas (USDA, 2021).

Dentre os nutrientes exigidos pela cultura do milho, o N é o nutriente demandado em maiores quantidades. Segundo o Manual de Adubação e Calagem para o Estado do Paraná (2019), para a produção de 1 tonelada de grãos por ha, são necessários 21,5 kg de N, dos quais 14,4 kg são exportados para os grãos. Nesse sentido, a deficiência de N limita a expressão máxima do potencial produtivo do milho, promovendo a redução na produtividade e consequentemente menor suprimento por alimentos. No entanto, a fertilização de N em excesso promovida pela baixa EUN proporciona sérios danos aos ecossistemas e a saúde humana. Recentemente pesquisadores nos Estados Unidos têm correlacionado que 40% da poluição global por N é proveniente dos sistemas de produção de milho, que exigem altas doses de fertilizantes nitrogenados (SANDHU et al., 2020). Isso leva a propor sugestões de intervenções estratégicas, incluindo mudança da fonte nitrogenada e método de aplicação, redução da área cultivada e substituição por culturas menos exigentes em N (HILL et al., 2019).

Embora a redução da área cultivada e a substituição do milho por outras culturas menos exigentes em N sejam estratégias eficientes para redução da poluição global por N, a produção de milho deve aumentar em 45%, devido a rápida expansão populacional projetada para 9,7 bilhões de pessoas até 2050, o que exigirá acréscimo de 60% na produção agrícola para atender a demanda por alimentos, rações, fibras e combustíveis (HUBERT et al., 2010). Aliado a isso, as novas fronteiras agrícolas que serão responsáveis por aumentar a produção de milho, são em sua maioria solos de textura arenosa, que por sua vez, tendem a ser menos responsivos a fertilização nitrogenada e altamente susceptíveis a perdas por N, principalmente por volatilização de N-NH₃, quando comparado a solos de textura argilosa. No Brasil por exemplo, a fronteira agrícola do MATOPIBA (Maranhão, Tocantins, Piauí e Bahia) possui 18 milhões de ha, dos quais 25% é formado por solos arenosos, compostos em grande parte por quartzo (ARAÚJO et al., 2019). Diante dessas circunstâncias, a estratégia mais viável atualmente é pesquisar as diferentes tecnologias de fertilizantes nitrogenados que ofereçam as menores perdas possíveis por volatilização de N-NH₃ e que se possível possibilitem incrementos de produtividade, contribuindo para uma agricultura mais sustentável e rentável nos diferentes ambientes de produção de milho.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ARAÚJO, M. L. S. DE et al. Spatiotemporal dynamics of soybean crop in the Matopiba region, Brazil (1990–2015). **Land Use Policy**, v. 80, p. 57–67, 2019.
- ASHRAF, M. et al. Salinity effects on nitrogen metabolism in plants—focusing on the activities of nitrogen metabolizing enzymes: A review. **Journal of Plant Nutrition**, v. 41, n. 8, p. 1065–1081, 2018.
- AZEEM, B. et al. Review on materials & methods to produce controlled release coated urea fertilizer. **Journal of Controlled Release**, v. 181, n. 1, p. 11–21, 2014.
- AZEEM, B.; KUSHAARI, K.; MAN, Z. Effect of coating thickness on release characteristics of controlled release urea produced in fluidized bed using waterborne starch biopolymer as coating material. **Procedia Engineering**, v. 148, p. 282–289, 2016.
- BATISTA, M. A. et al. Princípios de fertilidade do solo, adubação e nutrição mineral. In: FILHO, J. U. T. B. et al. (Eds.). **Hortaliças-fruto**. 1. ed. Maringá: Eduem, 2018. p. 114–162.
- BEBOUT, G. E.; FOGEL, M. L.; CARTIGNY, P. Nitrogen: Highly volatile yet surprisingly compatible. **Elements**, v. 9, n. 5, p. 333–338, 2013.
- BEHERA, S. N. et al. Ammonia in the atmosphere: A review on emission sources, atmospheric chemistry and deposition on terrestrial bodies. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 20, n. 11, p. 8092–8131, 2013.
- BENINI, S. et al. Molecular details of urease inhibition by boric acid: Insights into the catalytic mechanism. **Journal of the American Chemical Society**, v. 126, n. 12, p. 3714–3715, 2004.
- BOUWMAN, A. F.; BOUMANS, L. J. M.; BATJES, N. H. Estimation of global NH₃ volatilization loss from synthetic fertilizers and animal manure applied to arable lands and grasslands. **Global Biogeochemical Cycles**, v. 16, n. 2, p. 11, 2002.
- BRADY, N. C.; WEIL, R. R. **Elementos da natureza e propriedades dos solos**. 3. ed. Porto Alegre: Bookman, 2013.
- CAHILL, S. et al. Evaluation of alternative nitrogen fertilizers for corn and winter wheat production. **Agronomy Journal**, v. 102, n. 4, p. 1226–1236, 2010.
- CÂMARA, G. M. D. S. Fixação Biológica de Nitrogênio em Soja. **Informações agronômicas IPNI**, n. 147, p. 1-9, 2014.
- CAMERON, K. C.; DI, H. J.; MOIR, J. L. Nitrogen losses from the soil/plant system: A review. **Annals of Applied Biology**, v. 162, n. 2, p. 145–173, 2013.
- CANTARELLA, H. Nitrogênio. In: NOVAIS, R. F. et al. (Eds.). **Fertilidade do Solo**. 1. ed. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2007. p. 375–470.

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

CANTARELLA, H. et al. Agronomic efficiency of NBPT as a urease inhibitor: A review. **Journal of Advanced Research**, v. 13, p. 19–27, 2018.

CARDOSO, J. S. et al. Small-scale biomass gasification for green ammonia production in Portugal: A techno-economic study. **Energy and Fuels**, v. 35, n. 17, p. 13847–13862, 2021.

CASSIM, B. M. A. R. et al. Duromide increase NBPT efficiency in reducing ammonia volatilization loss from urea. **Revista Brasileira de Ciencia do Solo**, v. 45, p. e0210017, 2021.

CHEN, J. et al. Research progress in lignin-based slow/controlled release fertilizer. **ChemSusChem**, v. 13, n. 17, p. 4356–4366, 2020.

CHIAREGATO, C. G. et al. A review of advances over 20 years on polysaccharide-based polymers applied as enhanced efficiency fertilizers. **Carbohydrate Polymers**, v. 279, p. 1–22, 2022.

CHIEN, S. H.; PROCHNOW, L. I.; CANTARELLA, H. Recent Developments of Fertilizer Production and Use to Improve Nutrient Efficiency and Minimize Environmental Impacts. In: SPARKS, D. (Ed.). **Advances in Agronomy**. 1. ed. Elsevier Inc., 2009. p. 267–322.

CORRÊA, D. C. DA C. et al. Ammonia volatilization, forage accumulation, and nutritive value of marandu palisade grass pastures in different n sources and doses. **Atmosphere**, v. 12, n. 9, p. 1–14, 2021.

CRUSCIOL, C. A. C. et al. Soil fertility, sugarcane yield affected by limestone, silicate, and gypsum application. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 48, n. 19, p. 2314–2323, 2017.

DE LEEUW, F.; HORÁLEK, J. Assessment of the health impacts of exposure to PM 2.5 at a European level. **ETC/ACC Technical paper**, v. 1, p. 1–21, 2009.

DEL MORO, S. K. et al. Ammonia volatilization from broadcast urea and alternative dry nitrogen fertilizers. **Soil Science Society of America Journal**, v. 81, n. 6, p. 1629–1639, 2017.

DEMIRHAN, C. D. et al. Sustainable ammonia production through process synthesis and global optimization. **AIChE Journal**, v. 65, n. 7, p. 1–23, 2018.

DETRICK, J. H. **Process for producing improved sulfur-coated urea slow release fertilizers** United States Patent, 1997.

DICK, W. A. Influence of long-term tillage and crop rotation combinations on soil enzyme activities. **Soil Science Society of America Journal**, v. 48, n. 3, p. 569–574, 1984.

DODDS, W. K. et al. Eutrophication of U.S. freshwaters: Analysis of potential economic damages. **Environmental Science and Technology**, v. 43, n. 1, p. 12–19, 2009.

- ENRÍQUEZ, D. D. C. et al. Preparation, characterization and release of urea from wheat gluten electrospun membranes. **Materials**, v. 5, n. 12, p. 2903–2916, 2012.
- ERISMAN, J. W. et al. How a century of ammonia synthesis changed the world. **Nature Geoscience**, v. 1, n. 10, p. 636–639, 2008.
- ERISMAN, J. W. et al. Consequences of human the global nitrogen cycle. **Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences**, v. 368, n. 1621, p. 1–9, 2013.
- FARIA, L. A. et al. Loss of ammonia from nitrogen fertilizers applied to maize and soybean straw. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 37, n. 4, p. 969–975, 2013.
- FENILLI, T. A. B. et al. Volatilization of ammonia derived from fertilizer and its reabsorption by coffee plants. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 38, n. 13–14, p. 1741–1751, 2007.
- FENN, L. B.; KISSEL, D. E. Ammonia volatilization from surface applications of ammonium compounds on calcareous soils: I. general theory. **Soil Science Society of America Journal**, v. 37, n. 6, p. 856–859, 1973.
- FONTOURA, S. M. V.; BAYER, C. Ammonia volatilization in no-till system in the south-central region of the State of Paraná, Brazil. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 34, n. 5, p. 1677–1684, 2010.
- FORNASIERI FILHO, D. **Manual da cultura do milho**. 1. ed. Jaboticabal: Funep, 2007.
- GALLOWAY, J. N. et al. Nitrogen cycles: past, present and future. **Biogeochemistry**, v. 70, p. 153–226, 2004.
- GALLOWAY, J. N. et al. A chronology of human understanding of the nitrogen cycle. **Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences**, v. 368, n. 1621, p. 1–11, 2013.
- GALLOWAY, J. N. et al. Nitrogen: The historical progression from ignorance to knowledge, with a view to future solutions. **Soil Research**, v. 55, p. 417–424, 2017.
- GAO, X. et al. Controlled release urea improved the nitrogen use efficiency, yield and quality of potato (*Solanum tuberosum* L.) on silt loamy soil. **Field Crops Research**, v. 181, p. 60–68, 2015.
- GOLDBLATT, C. et al. Nitrogen-enhanced greenhouse warming on earlyEarth. **Nature Geoscience**, v. 2, p. 891–896, 2009.
- GUELFÍ, D. Fertilizantes nitrogenados estabilizados, de liberação lenta ou controlada. **Informações agronômicas IPNI**, n. 157, v. 157, n. 19, p. 1–32, 2017.
- HANAFI, M. M.; ELTAIB, S. M.; AHMAD, M. B. Physical and chemical characteristics of controlled release compound fertiliser. **European Polymer Journal**, v. 36, n. 10, p. 2081–2088, 2000.

- HAVLIN, J. L. et al. **Soil fertility and fertilizers**. 7. ed. New Jersey: Prentice Hall, 2005.
- HILL, J. et al. Air-quality-related health damages of maize. **Nature Sustainability**, v. 2, n. 5, p. 397–403, 2019.
- HINSINGER, P. et al. Origins of root-mediated pH changes in the rhizosphere and their responses to environmental constraints: A review. **Plant and Soil**, v. 248, n. 1–2, p. 43–59, 2003.
- HOULTON, B. Z. et al. A World of cobenefits: Solving the global nitrogen challenge. **Earth's Future**, v. 7, n. 8, p. 865–872, 2019.
- HUBERT, B. et al. The future of food: Scenarios for 2050. **Crop Science**, v. 50, p. 33–50, 2010.
- IFA - International Fertilizer Association. Executive Summary Fertilizer Outlook 2019-2023. **IFA Annual Conference**, p. 1–11, 2019.
- JAHNS, T.; EWEN, H.; KALTWASSER, H. Biodegradability of urea-aldehyde condensation products. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 11, n. 4, p. 155–159, 2003.
- JIN, S. et al. Preparation and properties of a degradable interpenetrating polymer networks based on starch with water retention, amelioration of soil, and slow release of nitrogen and phosphorus fertilizer. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 128, n. 1, p. 407–415, 2012.
- LARA-GARCÍA, S.; SERNA-SALDIVAR, S. O. Corn history and culture. In: SERNA-SALDIVAR, S. O. (Ed.). **Corn: Chemistry and Technology**. 3. ed. Woodhead Publishing and AACC International Press, 2019. p. 1–18.
- LARA CABEZAS, W. A. R. et al. Volatilização de N-NH₃ na cultura de milho : II. Avaliação de fontes sólidas e fluidas em sistema de plantio direto e convencional. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 21, n. 3, p. 489–496, 1997.
- LI, S. X.; WANG, Z. H.; STEWART, B. A. Responses of crop plants to ammonium and nitrate N. **Advances in Agronomy**, v. 118, p. 205–397, 2013.
- LIANG, R. et al. Synthesis of wheat straw-g-poly(acrylic acid) superabsorbent composites and release of urea from it. **Carbohydrate Polymers**, v. 77, n. 2, p. 181–187, 2009.
- LIU, X.; ELGOWAINY, A.; WANG, M. Life cycle energy use and greenhouse gas emissions of ammonia production from renewable resources and industrial by-products. **Green Chemistry**, v. 22, n. 17, p. 5751–5761, 2020.
- LLIVE, L. M. et al. Controlled release of fertilizers from Ca(II)-alginate matrix modified by yerba mate (*Ilex paraguariensis*) waste. **European Polymer Journal**, v. 138, p. 1–11, 2020.
- MALAVOLTA, E.; VITTI, G. C.; DE OLIVEIRA, S. A. **Avaliação do estado nutricional das plantas princípios e aplicações**. Piracicaba: Associação Brasileira para Pesquisa da Potassa e do Fosfato, 1997.

MALLIK, A.; LI, Y.; WIEDENBECK, M. Nitrogen evolution within the Earth's atmosphere–mantle system assessed by recycling in subduction zones. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 482, p. 556–566, 2018.

MANUNZA, B. et al. The binding mechanism of urea, hydroxamic acid and N-(N-butyl)-phosphoric triamide to the urease active site. A comparative molecular dynamics study. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 31, n. 5, p. 789–796, 1999.

MINATO, E. A. et al. Controlled-release nitrogen fertilizers : characterization , ammonia volatilization , and effects on second-season corn. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 44, p. e0190108, 2020.

MÔRO, V. G.; FRITSCHÉ-NETO, R. Importância e Usos do Milho no Brasil. In: GALVÃO, J. C. C.; BORÉM, A.; PIMENTEL, M. A. (Eds.). **Milho do Plantio à Colheita**. 2. ed. Viçosa: UFV, 2017. p. 9–25.

MYSEN, B. Nitrogen in the Earth: abundance and transport. **Progress in Earth and Planetary Science**, v. 6, n. 38, p. 1–15, 2019.

NI, B. et al. Environmentally friendly slow-release nitrogen fertilizer. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 59, n. 18, p. 10169–10175, 2011.

NIEDER, R.; BENBI, D. K.; SCHERER, H. W. Fixation and defixation of ammonium in soils: A review. **Biology and Fertility of Soils**, v. 47, p. 1–14, 2011.

NIU, Y.; LI, H. Controlled release of urea encapsulated by starch-g-poly(vinyl acetate). **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 51, n. 38, p. 12173–12177, 2012.

OTTO, R. et al. Ammonia volatilization from nitrogen fertilizers applied to sugarcane straw. **Revista Ciência Agronômica**, v. 48, n. 3, p. 413–418, 2017.

PALYA, A. P.; BUICK, I. S.; BEBOUT, G. E. Storage and mobility of nitrogen in the continental crust: Evidence from partially melted metasedimentary rocks, Mt. Stafford, Australia. **Chemical Geology**, v. 281, n. 3–4, p. 211–226, 2011.

PAN, B. et al. Ammonia volatilization from synthetic fertilizers and its mitigation strategies: A global synthesis. **Agriculture, Ecosystems and Environment**, v. 232, p. 283–289, 2016.

PANG, L. et al. Cellulose based materials for controlled release formulations of agrochemicals: A review of modifications and applications. **Journal of Controlled Release**, v. 316, p. 105–115, 2019.

PAULOT, F.; JACOB, D. J. Hidden cost of U.S. agricultural exports: Particulate matter from ammonia emissions. **Environmental Science and Technology**, v. 48, n. 2, p. 903–908, 2014.

QIAO, C. et al. How inhibiting nitrification affects nitrogen cycle and reduces environmental impacts of anthropogenic nitrogen input. **Global Change Biology**, v. 21, n. 3, p. 1249–1257, 2015.

RAIJ, B. V. **Fertilidade do solo e adubação**. Piracicaba: Potafos, 1991.

RAO, D. L. N.; BATRA, L. Ammonia volatilization from applied nitrogen in alkali soils. **Plant and Soil**, v. 70, p. 219–228, 1983.

RIYAJAN, S. A.; SASITHORNSONTI, Y.; PHINYOCHEEP, P. Green natural rubber-g-modified starch for controlling urea release. **Carbohydrate Polymers**, v. 89, n. 1, p. 251–258, 2012.

ROCHETTE, P. et al. Banding of urea increased ammonia volatilization in a dry acidic soil. **Journal of Environment Quality**, v. 38, n. 4, p. 1383–1390, 2009.

SANDHU, H. et al. Evaluating the holistic costs and benefits of corn production systems in Minnesota, US. **Scientific Reports**, v. 10, p. 1–12, 2020.

SANTOS, W. M. et al. Ammonia volatilization and yield of corn fertilized with different nitrogen sources in the Brazilian semiarid. **Pesquisa Agropecuaria Brasileira**, v. 55, p. 1–10, 2020.

SBCS/NEPAR. **Manual de adubação e calagem para o Estado do Paraná**. SBCS/NEPAR. 2 ed. Curitiba: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2019.

SCHERER, H. W.; FEILS, E.; BEUTERS, P. Ammonium fixation and release by clay minerals as influenced by potassium. **Plant, Soil and Environment**, v. 60, n. 7, p. 325–331, 2014.

SCHWENKE, G. D. et al. Ammonia volatilisation from nitrogen fertilisers surface-applied to bare fallows, wheat crops and perennial-grass-based pastures on Vertosols. **Soil Research**, v. 52, n. 8, p. 805–821, 2014.

SEITZINGER, S. et al. Denitrification across landscapes and waterscapes: A synthesis. **Ecological Applications**, v. 16, n. 6, p. 2064–2090, 2006.

SHAVIV, A.; RABAN, S.; ZAIDEL, E. Modeling controlled nutrient release from polymer coated fertilizers: Diffusion release from single granules. **Environmental Science and Technology**, v. 37, n. 10, p. 2251–2256, 2003.

SHAW, W. H. R. The inhibition of urease by various metal ions. **Journal of the American Chemical Society**, v. 76, n. 8, p. 2160–2163, 1953.

SHI, X. et al. Exploring optimal nitrogen management strategies to mitigate nitrogen losses from paddy soil in the middle reaches of the Yangtze River. **Agricultural Water Management**, v. 228, p. 1–12, 2020.

SHOMER, I. et al. Electrical potentials of plant cell walls in response to the ionic environment. **Plant Physiology**, v. 133, n. 1, p. 411–422, 2003.

SILVA, A. G. B. et al. Urease inhibitor NBPT on ammonia volatilization and crop productivity: A meta-analysis. **Agronomy Journal**, v. 109, n. 1, p. 1–13, 2017.

SMITH, C.; HILL, A. K.; TORRENTE-MURCIANO, L. Current and future role of Haber-Bosch ammonia in a carbon-free energy landscape. **Energy and Environmental Science**, v. 13, p. 331–344, 2020.

SMITH, K. A. Changing views of nitrous oxide emissions from agricultural soil: key controlling processes and assessment at different spatial scales. **European Journal of Soil Science**, v. 68, n. 2, p. 137–155, 2017.

SUNDERLAGE, B.; COOK, R. L. Soil Property and Fertilizer Additive Effects on Ammonia Volatilization from Urea. **Soil Science Society of America Journal**, v. 82, n. 1, p. 253–259, 2018.

SUTTON, M. A. et al. **Our Nutrient World: The challenge to produce more food and energy with less pollution**. 1. ed. Edinburgh: Centre for Ecology & Hydrology, 2013.

TAGGERT, B. I. et al. Substituted 1,2,3-triazoles: a new class of nitrification inhibitors. **Scientific Reports**, v. 11, n. 14980, p. 1–12, 2021.

TAIZ, L. et al. **Fisiologia e desenvolvimento vegetal**. 6. ed. Porto Alegre: Artmed, 2017.

TASCA, F. A. et al. Volatilização de amônia do solo após a aplicação de ureia convencional ou com inibidor de urease. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 35, n. 2, p. 493–509, 2011.

TIMILSENA, Y. P. et al. Enhanced efficiency fertilisers: A review of formulation and nutrient release patterns. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 95, n. 6, p. 1131–1142, 2014.

TOWNSEND, A. R. et al. Human health effects of a changing global nitrogen cycle. **Frontiers in Ecology and the Environment**, v. 1, n. 5, p. 240–246, 2003.

TRENKEL, M. **Slow and Controlled-Release and stabilized Fertilizers: An Option For Enhancing Nutrient Use Efficiency in Agriculture**. 2. ed. Paris: IFA, 2010.

USDA - United States Department of Agriculture. World agricultural production. **Circular series**, v. November 2, p. 1–41, 2021.

VIEIRA, L. S. **Manual da ciência do solo com ênfase aos solos tropicais**. 2. ed. São Paulo: Editora Agronômica Ceres, 1988.

VIEIRA, R. F. **Ciclo do nitrogênio em sistemas agrícolas**. 1. ed. Brasília: Embrapa, 2017.

VIERO, F. et al. Ammonia volatilization from nitrogen fertilizers in no-till wheat and maize in southern Brazil. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 38, n. 5, p. 1515–1525, 2014.

VITTI, G. C.; HEIRINCHS, R. Formas tradicionais e alternativas de obtenção e utilização do nitrogênio e do enxofre: uma visão holística. In: YAMADA, T.; ABDALLA, S. R. S.; VITTI, G. C. (Eds.). **Nitrogênio e enxofre na agricultura brasileira**. 1. ed. Piracicaba: International plant nutrition institute, 2007. p. 109–157.

WANG, Y. et al. Estimating soil nitrate leaching of nitrogen fertilizer from global meta-analysis. **Science of the Total Environment**, v. 657, p. 96–102, 2019.

WATSON, C. J. **Urease activity and inhibition principles and practice**. 1. ed. Londres: International Fertiliser Society, 2000.

WEEKS, M. E. Daniel Rutherford and the discovery of nitrogen. **Journal of Chemical Education**, v. 11, n. 2, p. 101–107, 1934.

WEI, Y. et al. Research on permeability coefficient of a polyethylene controlled-release film coating for urea and relevant nutrient release pathways. **Polymer Testing**, v. 59, p. 90–98, 2017.

WEIL, S. et al. Plant growth and calcium and potassium accumulation in lettuce under different nitrogen regimes of ammonium and nitrate nutrition. **Journal of Plant Nutrition**, v. 44, n. 2, p. 270–281, 2020.

WU, D. et al. The importance of ammonia volatilization in estimating the efficacy of nitrification inhibitors to reduce N₂O emissions: A global meta-analysis. **Environmental Pollution**, v. 271, p. 1–6, 2021.

WURTSBAUGH, W. A.; PAERL, H. W.; DODDS, W. K. Nutrients, eutrophication and harmful algal blooms along the freshwater to marine continuum. **WIREs Water**, v. 6, n. 5, p. 1–27, 2019.

XU, M. et al. Polyolefin-coated urea decreases ammonia volatilization in a double rice system of southern china. **Agronomy Journal**, v. 105, n. 1, p. 277–284, 2013.

YAMAMOTO, C. F. et al. Slow release fertilizers based on urea/urea-formaldehyde polymer nanocomposites. **Chemical Engineering Journal**, v. 287, p. 390–397, 2016.

YANG, Y. C. et al. Improving the quality of polymer-coated urea with recycled plastic, proper additives, and large tablets. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 60, n. 45, p. 11229–11237, 2012.

ZHANG, W. et al. The effects of controlled release urea on maize productivity and reactive nitrogen losses: A meta-analysis. **Environmental Pollution**, v. 246, p. 559–565, 2019.

ZHAO, W.; CAI, Z. C.; XU, Z. H. Does ammonium-based N addition influence nitrification and acidification in humid subtropical soils of China? **Plant and Soil**, v. 297, n. 1–2, p. 213–221, 2007.

ZHENG, J. et al. Ammonia volatilization following urea application at maize fields in the East African highlands with different soil properties. **Biology and Fertility of Soils**, v. 54, p. 411–422, 2018.

CAPÍTULO III

FERTILIZANTES NITROGENADOS CONVENCIONAIS E DE EFIÊNCIA AUMENTADA: CARACTERIZAÇÃO, VOLATILIZAÇÃO DE AMÔNIA E EFEITOS NO MILHO CULTIVADO EM SOLOS MUITO ARGILOSO E ARENOSO

3.1 DESTAQUES DA PESQUISA

- Fontes amoniacaís/nítricas reduziram as perdas de NH₃ em até 84% em relação a ureia
- Inibidor de nitrificação aumentou as perdas de NH₃ em até 23,3% em relação a ureia
- O rendimento do milho no solo muito argiloso foi 37% maior em relação ao solo arenoso
- A produtividade do milho aumentou em até 25% dependendo da fonte N utilizada

3.2 INTRODUÇÃO

Produzir alimento de forma sustentável e suficiente para a humanidade tem sido um desafio ao longo dos tempos. A nível global, a cultura do milho (*Zea mays* L.) é o grão mais produzido com 1,2 bilhões de toneladas por ano (USDA, 2021) e será responsável pelo aumento de 45% da produção de cereais nos próximos anos (HUBERT et al., 2010), impulsionado pela expansão populacional estimada em 9,7 bilhões de pessoas até 2050. Embora tenha-se aumentado o potencial produtivo dos híbridos de milho por meio de melhoramentos genéticos e cultivos mais tecnificados, a produtividade média mundial é 5.980 kg ha⁻¹ (USDA, 2021), muito aquém do potencial produtivo da cultura.

O manejo da adubação nitrogenada é um dos fatores que mais contribui para aumento da produtividade do milho. Na planta, o nitrogênio (N) é o elemento mineral requerido em maior quantidade, sendo responsável pela síntese de aminoácidos, proteínas, enzimas e processos fotossintéticos (TAIZ et al., 2017). A ureia [CO(NH₂)₂] é a fonte mais utilizada para suprir as necessidades de N das plantas, pois tem vantagens para a indústria, como alta concentração de N (45 a 46%) e custos de produção mais baixos em comparação com outras fontes N (CANTARELLA et al., 2018). Estima-se que em 2023 a demanda mundial por fertilizante N será de 114,6 Mt ano⁻¹ (IFA, 2019), dos quais 56% serão supridos por ureia. Entretanto, uma vez aplicada ao solo, a ureia é hidrolisada pela ação da enzima urease,

produzindo amônia (N-NH₃), que rapidamente é perdida para a atmosfera na forma de gás (WOODLEY et al., 2020), podendo representar mais de 60% do N aplicado (PAN et al., 2016).

Embora a N-NH₃ não seja um gás de efeito estufa (GEE), indiretamente esse gás pode contribuir para emissões de óxido nitroso (N-N₂O) (AWALE; CHATTERJEE, 2017), que é extremamente danoso devido ao grande potencial de aquecimento global e permanência na atmosfera por longos períodos (GORH; BARUAH, 2019). Quanto ao efeito da N-NH₃, as perdas podem reduzir a eficiência de uso do N (EUN), pois menos nutriente é deixado para absorção das plantas, acarretando consequências econômicas negativas para os agricultores (ABALOS et al., 2014; GOOD; BEATTY, 2011). Além da produtividade e dos impactos econômicos, as perdas de N-NH₃ em áreas agrícolas afetam a qualidade do ar e contaminam os ecossistemas terrestres e aquáticos (LIU et al., 2013). Nos Estados Unidos por exemplo, perdas econômicas na ordem de 39 bilhões de dólares e mortes de mais de 4.300 pessoas anualmente, estão vinculadas à poluição do ar, em consequência das emissões de N-NH₃ dos sistemas de produção de milho que possuem baixa EUN atreladas e superdosagens de fertilizantes nitrogenados (HILL et al., 2019).

A incorporação da ureia ao solo é uma forma eficaz de reduzir as perdas por volatilização de N-NH₃ e aumentar a EUN. Isso pode ser feito por operações mecânicas (ROCHETTE et al., 2013) ou irrigação (VIERO et al., 2017), práticas essas que nem sempre são possíveis visto que menos de 20% das áreas mundiais são irrigadas (FAO, 2017), além de interromper o sistema plantio direto (SPD), que por sua vez, é uma importante prática de manejo conservacionista do solo. Portanto, a aplicação superficial de N é a prática predominante nos sistemas agrícolas de produção. Fontes nitrogenadas como sulfato de amônio [(NH₄)₂SO₄] e nitrato de amônio (NH₄NO₃), não estão sujeitas a perdas consideráveis por volatilização de N-NH₃ (MINATO et al., 2020; OTTO et al., 2017), porém tendem a ser mais caras devido à menor concentração de N. Além disso, o nitrato de amônio enfrenta restrições de compra pelas forças armadas devido ao seu uso como material explosivo (CANTARELLA et al., 2018).

Para contornar essas limitações, as indústrias de fertilizantes nitrogenados têm apostado no uso da ureia como fonte de matéria prima, devido à alta concentração de N para o desenvolvimento de fertilizantes nitrogenados de eficiência aumentada (FEA), classificados como: estabilizados, de liberação lenta e de liberação controlada (TRENKEL, 2010). No entanto, apesar de estudos de meta-análises revelarem o potencial do uso dos FEAs em reduzir as perdas de N-NH₃ em relação a ureia entre 39,4 a 52,0% à depender das características do solo e condições climáticas antes da aplicação dos fertilizantes (SILVA et al., 2017; ZHANG

et al., 2019), os ganhos em produtividade das culturas são baixos em relação a ureia convencional, variando entre 5,3 a 6,0% (CANTARELLA et al., 2018; SILVA et al., 2017; ZHANG et al., 2019).

Diante disso, a indústria de fertilizantes nitrogenados tem desenvolvido novas moléculas estabilizadoras responsáveis por inibir a atividade da urease e proposto misturas de tecnologias de eficiência aumentada, para obtenção de fertilizantes mistos (dois ou mais grânulos) e/ou complexos (apenas um grânulo). Por exemplo, a nova tecnologia de estabilização Duromide + NBPT (N-(n-butil) tiofosfórico triamida) reduziu as perdas de N-NH₃ em 33% em comparação com o NBPT isolado (CASSIM et al., 2021). Por outro lado, a adição de inibidores de nitrificação (INs), que tem como objetivo diminuir as perdas de N-N₂O e lixiviação de nitrato (N-NO₃⁻) (BARTH et al., 2019; RUSER; SCHULZ, 2015), tem aumentado em 35,7% a volatilização de N-NH₃ e conseqüentemente as emissões indiretas de N-N₂O em até 15,2% (WU et al., 2021), proporcionando grandes debates no uso de INs para aumentar a EUN nos FEAs (LAM et al., 2017).

Portanto, o objetivo do trabalho foi estudar as diferentes tecnologias de fertilizantes nitrogenados por meio da caracterização das fontes N, perdas por volatilização de N-NH₃ e seus efeitos no estado nutricional e no rendimento do milho cultivado em solo de textura muito argilosa e arenosa no Noroeste do Paraná.

3.3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.3.1 Descrição do local e solo

Os experimentos foram conduzidos em dois locais pertencentes a Unidade de Difusão de Tecnologias (UDT) da Cocamar Cooperativa Agroindustrial, sendo um localizado no município de Floresta (23° 35' 37'' S; 52° 04' 06'' O) e outro no município de Guairaçá (22° 56' 48'' S; 52° 43' 22'' O) a 392 e 478 m acima do nível do mar, respectivamente. O clima das áreas de estudo é classificado como subtropical úmido mesotérmico (Cfa) de acordo com o sistema de classificação Köppen-Geiger (BECK et al., 2018). Os dados de precipitação pluviométrica, temperatura, umidade relativa do ar e lâminas de irrigação durante a condução dos experimentos estão apresentados na Figura 3.1.

Ambos os experimentos realizados nos municípios de Floresta e Guairaçá estão localizados no estado do Paraná, Brasil, em áreas de plantio direto, com cultura anterior de *Brachiaria ruziziensis* e *B. brizantha*, respectivamente. Os solos das áreas experimentais foram classificados como LATOSSOLO VERMELHO Distroférico típico de textura muito argilosa e ARGISSOLO VERMELHO-AMARELO Distrófico espessarênico de textura arenosa (SANTOS et al., 2018), correspondendo a um Oxisol e Ultisol segundo a taxonomia de solo do USDA (SOIL SURVEY STAFF, 2014) para o município de Floresta e Guairaçá, respectivamente. Foram coletadas amostras de solo da camada 0,00-0,20 m para fins de caracterização química e determinação da granulometria das áreas experimentais (Tabela 3.1).

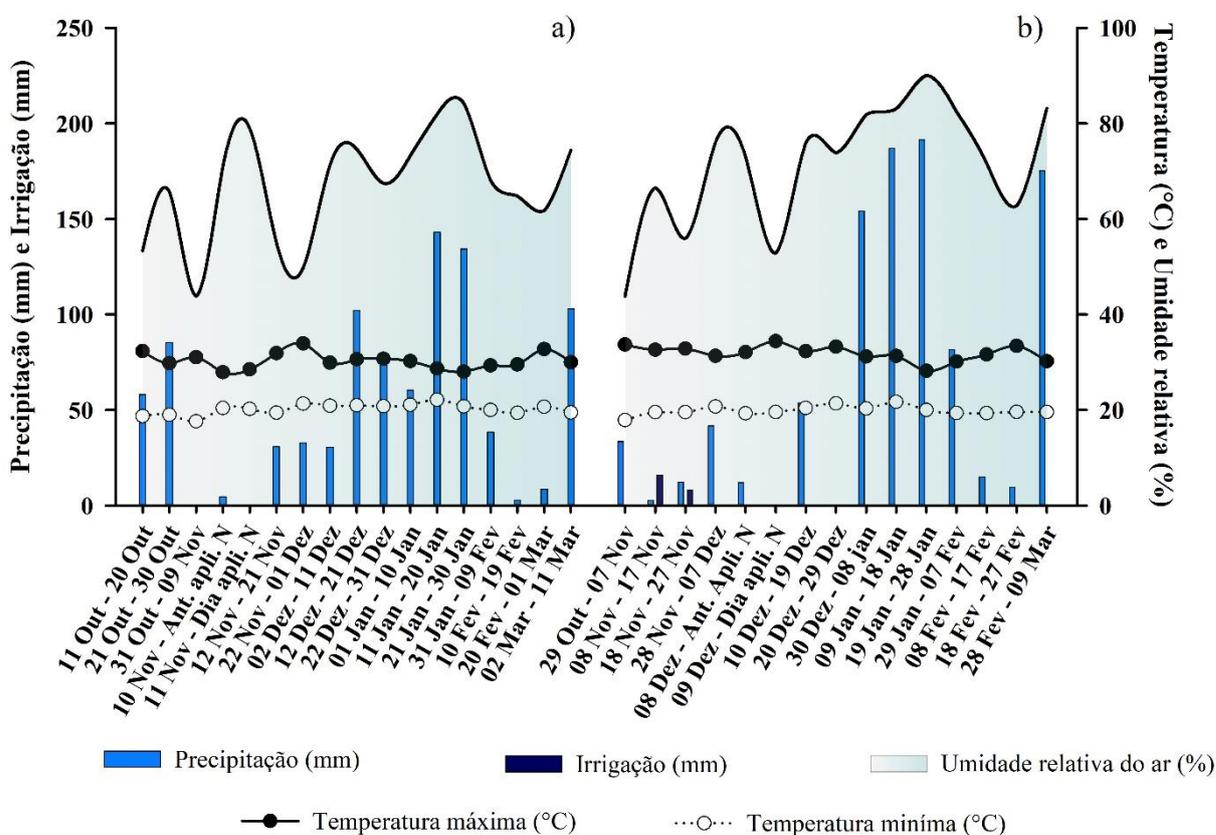


Figura 3.1. Dados semanais de precipitação pluviométrica (mm), umidade relativa do ar (%), temperatura máxima e mínima (°C) e irrigação com pivô central (mm) durante o período experimental, para milho cultivado em solo muito argiloso (a) e milho cultivado em solo arenoso (b). Ant. apli. N: Dia antes da aplicação das fontes nitrogenadas em cobertura. Dia apli. N: Dia da aplicação das fontes nitrogenadas em cobertura.

Tabela 3.1. Análise química e granulométrica de um LATOSSOLO (textura muito argilosa), ARGISSOLO (textura arenosa) e interpretação dos valores das propriedades dos solos referente a camada superficial (0,00 – 0,20 m) segundo a SBCS/NEPAR (2019).

Atributos do solo	Solo muito argiloso ¹	Solo arenoso ²	Interpretação dos atributos do solo
	0.00 - 0.20 m		
pH CaCl ₂	4,50	5,70	Médio ¹ /Alto ²
H + Al (cmol _c dm ⁻³)	6,49	1,90	–
Al ³⁺ (cmol _c dm ⁻³)	0,15	0,00	Muito baixo ^{1,2}
Ca ²⁺ (cmol _c dm ⁻³)	3,31	1,68	Alto ¹ /Médio ²
Mg ²⁺ (cmol _c dm ⁻³)	1,09	0,52	Médio ^{1,2}
K ⁺ (cmol _c dm ⁻³)	0,17	0,09	Médio ¹ /Baixo ²
SB (cmol _c dm ⁻³)	4,57	2,29	–
CTC _{pH7} (cmol _c dm ⁻³)	11,06	4,19	Médio ¹ /Muito baixo ²
CTCe (cmol _c dm ⁻³)	4,72	2,29	Alto ¹ /Médio ²
V (%)	42	55	Médio ¹ /Alto ²
P (mg dm ⁻³)	16,15	56,61	Muito alto ^{1,2}
S (mg dm ⁻³)	2,96	0,95	Médio ¹ /Muito baixo ²
B (mg dm ⁻³)	0,40	0,12	Alto ¹ /Baixo ²
Zn (mg dm ⁻³)	5,70	12,96	Alto ¹ /Muito alto ²
Cu (mg dm ⁻³)	10,32	5,04	Muito alto ^{1,2}
Fe (mg dm ⁻³)	49,14	25,86	–
Mn (mg dm ⁻³)	142,26	47,28	Muito alto ¹ /Alto ²
CO (g dm ⁻³)	16,73	8,26	Alto ¹ /Médio ²
MO (%)	2,89	1,42	Alto ¹ /Baixo ²
Areia (%)	8	89	–
Silte (%)	14	1	–
Argila (%)	78	10	–

pH (CaCl₂) (0,01 mol L⁻¹) na relação solo/solução de 1: 2,5; H + Al determinado pelo método Shoemaker-McLean-Pratt (SMP); Ca²⁺, Mg²⁺ e Al³⁺ extraídos com KCl 1 mol L⁻¹; MO: matéria orgânica do solo obtido por carbono orgânico × 1,724 (Walkley-Black); P, K⁺, Zn, Cu, Fe e Mn: extração por Mehlich-1; SO₄²⁻ extraído por fosfato de cálcio em ácido acético; B extraído com água quente; soma de bases (SB): (Ca²⁺ + Mg²⁺ + K⁺); CTC: capacidade de troca catiônica em pH 7 (SB + H + Al); CTCe: capacidade efetiva de troca catiônica (SB + Al³⁺); V%: saturação por bases [(SB/CEC) × 100] e distribuição de tamanho de partícula (areia, silte e argila): método do densímetro.

¹Interpretação dos atributos do solo muito argiloso. ²Interpretação dos atributos do solo arenoso.

3.3.2 Delineamento experimental, tratamentos e manejo da cultura

O delineamento experimental foi em blocos casualizados, com cinco repetições e sete tratamentos. Os tratamentos foram constituídos por uma testemunha sem aplicação de N em cobertura, três fontes nitrogenadas convencionais: ureia (46% de N), sulfato de amônio (21% de N e 24% de S) e nitrato de amônio + sulfato de cálcio (27% de N; 3,7% de S e 5% de Ca) e três fertilizantes de eficiência aumentada sendo um estabilizado responsável por inibir a atividade da enzima urease: ureia tratada com NBPT + Duromide (46% de N), um de liberação lenta: ureia formaldeído (37% de N) e um constituído por uma mistura de grânulos com diferentes tecnologias: ureia recoberta por polímero poliuretano (URP) (42% de N) + ureia tratada com NBPT e inibidor de nitrificação (Ur-NBPT + IN) (46% de N) + 3,0% de S e 0,3% de B na forma de enxofre elementar pastilhado (99% de S) e ulexita (10% de B), respectivamente. As unidades experimentais foram compostas por 4 m de largura e 10 m de comprimento, totalizando 40 m² de área total.

O milho (*Zea mays* L.) foi semeado em 14 de outubro e 06 de novembro de 2020 sobre uma cobertura de massa seca de 3,15 e 4,76 Mg ha⁻¹ de *Brachiaria ruziziensis* e *B. brizantha* para Floresta e Guairaçá, respectivamente. Os híbridos de milho utilizados foram Brevant 2433 PWU e FS512 PWU para Floresta e Guairaçá, respectivamente, com distribuição de 2,7 sementes m⁻¹ com espaçamento de 0,45 m, totalizando 60.000 pl ha⁻¹. A adubação de semeadura foi realizada com aplicação de 535 e 400 kg ha⁻¹ do formulado 10-15-15 (N - P₂O₅ - K₂O) e quando o milho estava no estágio fenológico V4 (quatro folhas totalmente expandidas) foram aplicados em cobertura 60 e 40 kg ha⁻¹ de K₂O na forma de KCl em Floresta e Guairaçá, respectivamente. Os fertilizantes nitrogenados foram aplicados em cobertura no estágio fenológico V5 (cinco folhas totalmente expandidas) conforme a expectativa de produtividade das áreas de Floresta (solo muito argiloso) e Guairaçá (solo arenoso) na dose de 200 e 150 kg ha⁻¹, respectivamente, conforme recomendado pelo Manual de Adubação e Calagem do Estado do Paraná (SBCS/NEPAR 2019).

3.3.3 Captura e determinação da volatilização de amônia

Para a determinação da volatilização de amônia, os fertilizantes nitrogenados foram pesados separadamente com balança analítica e aplicados manualmente dentro de uma câmara estática semiaberta alocada dentro de cada unidade experimental. Para o tratamento constituído por mistura de grânulos de diferentes tecnologias, a ureia recoberta por polímero (URP) foi separada fisicamente da ureia tratada com NBPT e inibidor de nitrificação (Ur-NBPT + IN),

sendo instalado para esse tratamento três câmaras dentro de cada unidade experimental. A primeira câmara para o grânulo de URP, a segunda câmara para o grânulo de Ur-NBPT + IN e a terceira câmara para os grânulos misturados na proporção de 56% para URP e 44% para Ur-NBPT + IN.

Imediatamente após a aplicação dos fertilizantes nitrogenados, iniciou-se a quantificação das perdas de N via volatilização de amônia por meio de coletas de amostras realizadas em: 1, 2, 4, 6, 8, 11, 15, 19, 22, 26, 33, 40, 47, 54, 61, 68, 76 e 83 dias e 1, 2, 4, 6, 9, 15, 21, 28, 36, 44, 51, 58, 65, 71 e 78 dias após a aplicação dos fertilizantes, totalizando 18 e 15 coletas para Floresta (solo de textura muito argilosa) e Guairaçá (solo de textura arenosa), respectivamente. As câmaras foram construídas a partir de garrafa plástica (Politereftalato de etileno – PET) com área total de 0,007854 m². No interior da câmara, continham uma tira de papel filtro de 2,5 cm de largura e 25 cm de comprimento com base imersa em frasco de 50 cm³ com 20 mL de 0,05 mol L⁻¹ de H₂SO₄ e solução de glicerina a 2% (v/v) (JANTALIA et al., 2012; MIYAZAWA, 2007). Os frascos usados foram substituídos por novos até que a perda de amônia se estabilizasse.

Após cada coleta, as câmaras foram rotacionadas entre as três bases dentro de cada unidade experimental para minimizar os efeitos de fatores ambientais, como precipitação pluviométrica e temperatura. Posteriormente, as amostras foram encaminhadas para o Laboratório de Fertilidade do Solo da Universidade Estadual de Maringá, Paraná, Brasil e refrigeradas até análise. A amônia capturada na forma de sulfato de amônio foi determinada por espectrofotometria UV/VIS usando o método de verde de salicilato (MIYAZAWA, 2007). Durante o período experimental das amostragens de volatilização de amônia, nenhuma irrigação foi realizada.

3.3.4 Caracterização dos fertilizantes nitrogenados

Os fertilizantes nitrogenados foram moídos em gral finamente e caracterizados por meio da análise de difração de raios-X (XRD 6000 – Shimadzu). Os difatogramas de raios-X foram obtidos em intervalo de varredura de 3° a 70° 2θ, no passo de amostragem de 0,02° no tempo de 1,2 segundos, utilizando radiação CoKα com e filtro de níquel (40 kV, 30mA). Os valores obtidos foram exportados para o software X'Pert HighScore Plus para determinar a intensidade, posição do pico e plano hkl da cristalografia. Para identificação da camada e espessura de recobrimento do tratamento URP + Ur-NBPT + IN que possui a tecnologia de liberação controlada, os grânulos foram separados fisicamente em URP e Ur-NBPT + IN e cortados

longitudinalmente com auxílio de lâmina de bisturi. Posteriormente os grânulos foram fixados em suporte de microscópio tipo Stub com auxílio de fita de carbono e realizado então a metalização com ouro. As amostras foram então analisadas por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV) usando microscópio quanta FEG 250.

3.3.5 Avaliação do estado nutricional, morfológico e de rendimento do milho

No período do florescimento da cultura do milho, correspondente ao estágio fenológico R1, foram realizadas leituras indiretas do teor foliar de clorofila (índice SPAD), utilizando o equipamento SPAD 502 Plus® Konica Minolta. O estado nutricional do milho foi avaliado no estágio fenológico R1, por meio da coleta aleatória em 15 plantas do terço médio da primeira folha oposta e abaixo à espiga superior (SBCS/NEPAR, 2019). Após a coleta das folhas, as amostras foram encaminhadas para o Laboratório de Fertilidade do Solo da Universidade Estadual de Maringá, Paraná, Brasil, para serem lavadas com água destilada, secas em estufa com circulação de ar forçada a 65 °C por 72 h e moídas em moinho tipo Willey. Posteriormente as amostras foram pesadas e submetidas à digestão úmida sulfúrica e nítrico-perclórica para extração do nitrogênio (N), fósforo (P), potássio (K), cálcio (Ca), magnésio (Mg), enxofre (S), zinco (Zn), cobre (Cu), ferro (Fe) e manganês (Mn). Para os teores de boro (B) foliar, as amostras foram submetidas à digestão seca via calcinação na mufla (MALAVOLTA; VITTI; DE OLIVEIRA, 1997).

Os teores de Ca, Mg, Zn, Cu, Fe e Mn foram determinados por espectrofotometria de absorção atômica com mistura de ar:acetileno. O P foi determinado por espectrofotometria do amarelo de vanadato, o S por espectrofotometria pelo método da turbidimetria do sulfato de bário, o K por fotometria de emissão de chama, o N pelo método micro-Kjedahl e o B por espectrofotometria com azometina-H conforme descrito em Malavolta; Vitti e De Oliveira (1997). A determinação da altura de planta foi realizada no estágio fenológico R2 (grãos leitosos), medindo-se desde a superfície do solo até a inserção do pendão com a utilização de uma fita métrica. Após a maturação fisiológica do milho, estágio fenológico correspondente ao R6, foi realizado a colheita manual dos grãos em área útil de 10,8 m², sendo a umidade corrigida para 13% e a massa de grãos extrapolada para obter a produtividade em kg ha⁻¹.

3.3.6 Análise estatística

Os dados paramétricos obtidos de produtividade, altura e teores nutricionais do milho foram submetidos aos testes de homogeneidade de variância (Bartlett) e normalidade dos erros

(Lilliefors), atendendo assim aos pressupostos da análise de variância (BANZATTO; KRONKA, 2015). Posteriormente os dados foram submetidos a análise de variância conjunta desde que quociente entre o maior e menor quadrado médio residual das análises de variâncias individuais seja menor que 7 (PIMENTEL-GOMES; GARCIA, 2002). Tratamentos e ambientes foram considerados fatores fixos, sendo a interação dos mesmos desdobrados em tratamentos dentro de ambientes e ambientes dentro de tratamentos ($p < 0,05$), conforme demonstrado pelo modelo estatístico abaixo. Posteriormente as médias foram comparadas pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade utilizando o software estatístico GENES (CRUZ, 2013).

$$Y_{ijk} = \mu + G_i + B/A_{jk} + A_j + GA_{ij} + \varepsilon_{ijk}$$

Em que Y_{ijk} é a observação do tratamento i (fonte N) no ambiente j (solo muito argiloso e arenoso) no bloco k ; μ é a média; G_i é o efeito fixo dos tratamentos i ; B/A_{jk} é o bloco aninhado no ambiente j ; A_j é o efeito fixo do ambiente j ; GA_{ij} é a interação entre tratamento i e ambiente j e ε_{ijk} é o erro aleatório experimental que ocorre no tratamento i ambiente j e bloco k .

Para os dados não paramétricos de volatilização de N-NH₃ a seleção do modelo foi processada de acordo com o critério de informação de Akaike (AIC) (AKAIKE, 1974) e o modelo com menor AIC foi escolhido. Após a seleção do modelo, os dados foram submetidos à regressão não linear, por meio do software SigmaPlot utilizando o modelo logístico de três parâmetros α , β e γ representado pela Equação 1, conforme descrito por Seber e Wild (2003). O modelo é tradicionalmente usado para estimar o crescimento das plantas e a marcha de absorção de nutrientes (BARTH et al., 2018) e mais recentemente utilizado para estimar as perdas por volatilização de N-NH₃ (CASSIM et al., 2021; MINATO et al., 2020).

$$\hat{Y} = \frac{\alpha}{1 + \exp [-(\text{tempo}-\beta)/\gamma]} \quad (\text{Equação 1})$$

Em que \hat{Y} é a quantidade de N volatilizado na forma de N-NH₃ (kg ha⁻¹) no tempo t ; α é a volatilização acumulada máxima; β é o momento em que ocorrem 50% das perdas, correspondendo ao ponto de inflexão da curva (dia em que ocorre a perda máxima diária de N-NH₃); t é a hora (dias); e γ é um parâmetro do modelo utilizado para calcular a perda máxima diária (PMD) de N-NH₃, conforme apresentado na Equação 2.

$$\text{PMD} = \frac{\alpha}{4\gamma} \quad (\text{Equação 2})$$

3.4 RESULTADOS

3.4.1 Microscopias eletrônicas de varredura e difratogramas de raios-X

As micrografias eletrônicas revelaram a morfologia transversal dos grânulos que compõem a mistura de grânulos URP + Ur-NBPT + IN, indicando ou não a presença de revestimento (Figura 3.2). Sendo assim o grânulo de Ur-NBPT + IN não possui camada de revestimento (Figura 3.2a), por outro lado o grânulo de URP possui uma camada de revestimento de polímero com espessura média de 34,90 μm (Figura 3.2b).

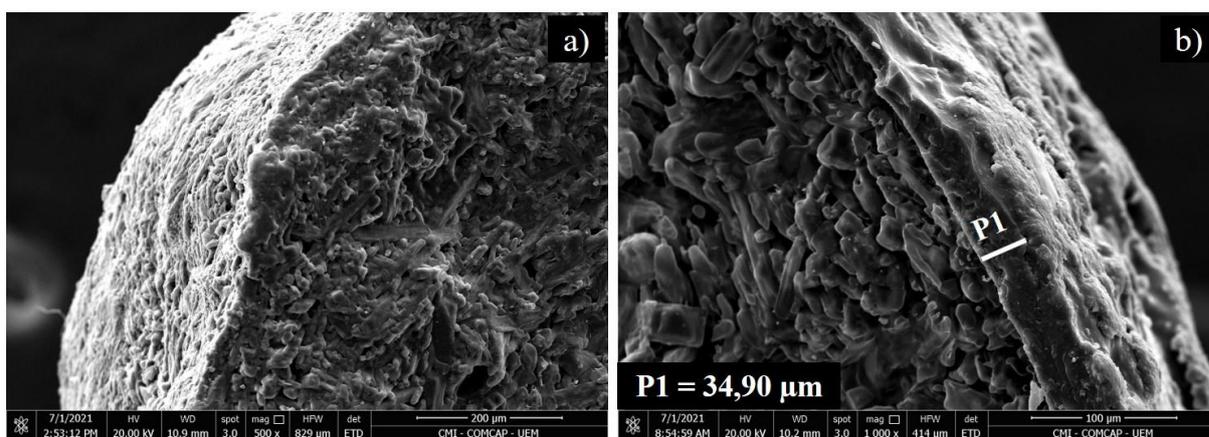


Figura 3.2. Micrografias eletrônicas dos grânulos separados Ur-NBPT + IN (a) e URP (b). P1 é a espessura da camada de revestimento do grânulo.

Os difratogramas de raios-X mostraram reflexos típicos das espécies químicas de cada fertilizante nitrogenado (Figura 3.3). Os fertilizantes a base de ureia (Ureia e Ur-NBPT + Duromide) apresentaram reflexos característicos de ureia (110) e biureto (Figuras 3.3a e 3.3d). A única fase encontrada no sulfato de amônio foram os reflexos predominantes desse fertilizante (Figura 3.3b). Já o fertilizante a base nitrato de amônio + sulfato de cálcio apresentou em sua composição dolomita, nitrato de amônio e sulfato de cálcio, com planos hkl mais intensos em 104, 111 e 020, respectivamente (Figura 3.4c). Por outro lado, na Ur-formaldeído identificou-se pelo menos duas fases, ureia e metilenodiureia (MDU), indicado pelos reflexos mais intensos 110 e -311 , respectivamente. Para o fertilizante misto, separou os grânulos em URP, Ur-NBPT + IN, S grânulo e B grânulo. Os DRX da URP e Ur-NBPT + IN indicaram reflexos característicos de ureia e biureto (Figura 3.3e e 3.3f). O grânulo de S foi identificado como enxofre elementar com plano mais intenso em 222 (Figura 3.3g). O grânulo de B apresentou várias fases, como ulexita, gipsita, halita glauberita e bassanite, com planos mais intensos em $-2-12$, 020, 311, 042 e 301, respectivamente (Figura 3.3h).

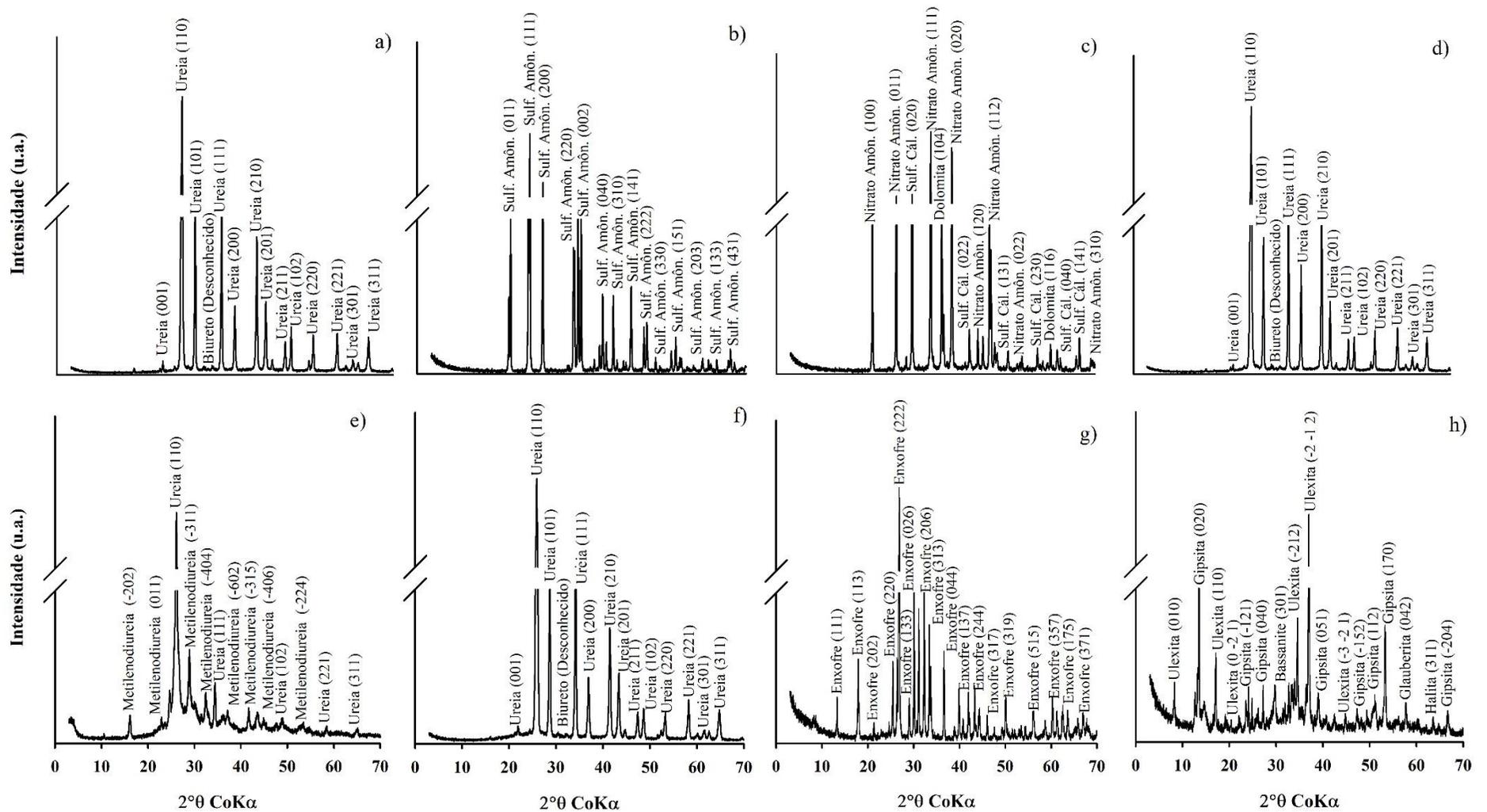


Figura 3.3. Difração de raio-X da ureia (a), sulfato de amônio (b), nitrato de amônio + sulfato de cálcio (c), Ur-NBPT + Duromide (d), Ur-formaldeído (e), URP + Ur-NBPT + IN (f), ulexita (g) e enxofre elementar (h) para caracterização dos fertilizantes nitrogenados convencionais e de eficiência aumentada.

3.4.2 Perdas de N por meio da volatilização de amônia

As condições climáticas antes da aplicação dos fertilizantes nitrogenados em cobertura estão apresentadas na Figura 3.1. Os fertilizantes foram aplicados 24 horas após precipitação pluviométrica de 4,6 e 12 mm para solo muito argiloso e arenoso, respectivamente. As temperaturas máxima e mínima durante as primeiras 76 horas após fertilização foram 31,1 e 19,9 °C para solo muito argiloso e 34,0 e 20,2 °C para solo arenoso, respectivamente. A volatilização de N-NH₃ seguiu um padrão sigmoidal, aumentando no início, atingindo a perda máxima diária e posteriormente estabilizando (Figura 3.4). As perdas acumuladas máximas (α) de N-NH₃ de acordo com o modelo ajustado diminuíram na seguinte ordem: ureia (41 e 69,2 kg ha⁻¹ de N-NH₃; 20,5 e 46,1% do N aplicado), URP + Ur-NBPT + IN (41,0 e 62,5 kg ha⁻¹ de N-NH₃; 20,0 e 41,7% do N aplicado); Ur-NBPT + Duromide (33,4 e 44,5 kg ha⁻¹ de N-NH₃; 16,7 e 29,7% do N aplicado), Ur-formaldeído (18,3 e 30,5 kg ha⁻¹ de N-NH₃; 9,1 e 20,3% do N aplicado), nitrato de amônio + sulfato de cálcio (10,7 e 13,6 kg ha⁻¹ de N-NH₃; 5,3 e 9,1% do N aplicado) e sulfato de amônio (8,5 e 11,0 kg ha⁻¹ de N-NH₃; 4,2 e 7,3% do N aplicado) para solo de textura muito argilosa e arenosa, respectivamente (Tabela 3.2).

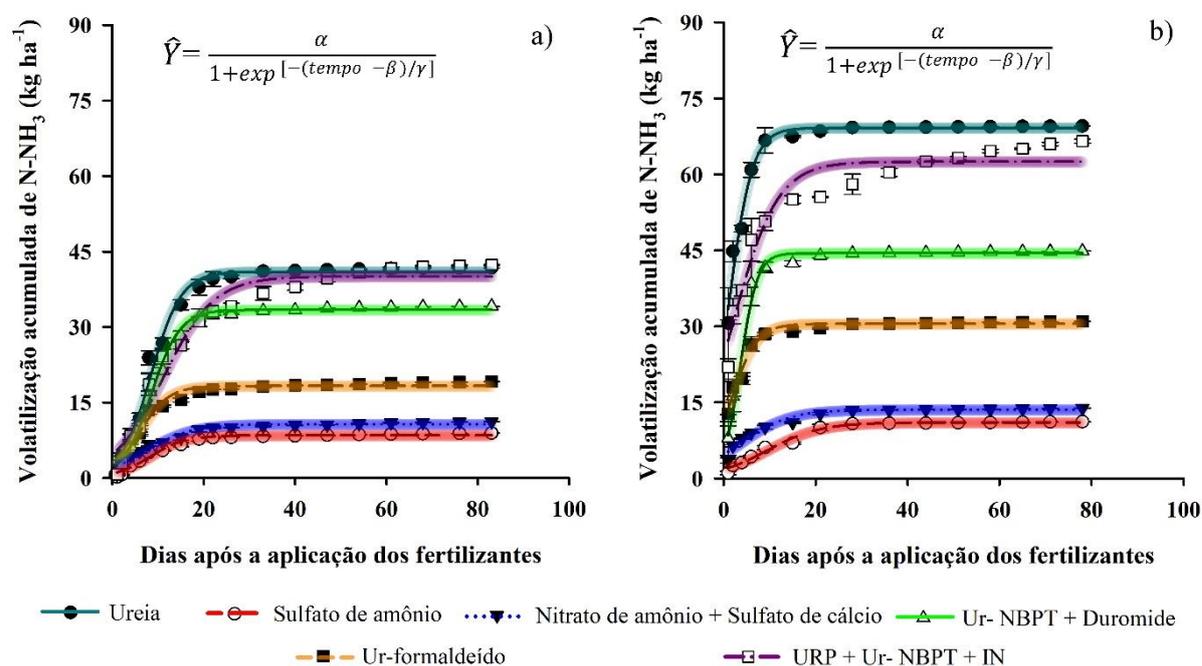


Figura 3.4. Volatilização acumulada de N-NH₃ após aplicação em cobertura de ureia, sulfato de amônio, nitrato de amônio + sulfato de cálcio, Ur-NBPT + Duromide, Ur-formaldeído e URP + Ur-NBPT + IN para solo muito argiloso na dose de 200 kg ha⁻¹ de N (a) e para solo arenoso na dose de 150 kg ha⁻¹ de N (b). Dados com barras verticais sobrepostas com 95% de intervalo de confiança.

Tabela 3.2. Parâmetros da regressão não linear (modelo logístico) para as perdas acumuladas de N-NH₃ de fertilizantes nitrogenados convencionais e de eficiência aumentada e redução da emissão de N-NH₃ em relação à ureia em solo muito argiloso e arenoso.

Tratamentos	Solo e dose em cobertura	Parâmetros			R ²	PMD kg ha ⁻¹ dia ⁻¹ N-NH ₃	Redução das perdas de N-NH ₃ em relação a ureia (%)
		α kg ha ⁻¹ N-NH ₃	γ	β dia			
Ureia		41,0	3,3	8,4	0,98	3,10	–
Sulfato de amônio		8,5	3,8	8,3	0,97	0,56	79,3
Nitr. de amôn + Sulf. de cál.	Muito argiloso	10,7	5,0	7,3	0,96	0,54	73,9
Ur- NBPT + Duromide	(200 kg ha ⁻¹)	33,4	3,1	8,5	0,98	2,69	18,5
Ur- formaldeído		18,3	3,2	6,0	0,96	1,43	55,4
URP + Ur-NBPT + IN		40,1	5,5	11,1	0,96	1,82	2,2
Ureia		69,2	2,5	1,2	0,97	6,92	–
Sulfato de amônio		11,0	5,8	7,1	0,98	0,47	84,1
Nitr. de amôn + Sulf. de cál.	Arenoso	13,6	5,3	3,5	0,95	0,64	80,3
Ur- NBPT + Duromide	(150 kg ha ⁻¹)	44,5	1,8	3,6	0,97	6,18	35,7
Ur- formaldeído		30,5	2,7	1,6	0,97	2,82	55,9
URP + Ur-NBPT + IN		62,5	4,7	2,2	0,93	3,32	9,7

α : volatilização acumulada máxima; β : momento em que ocorrem 50% das perdas, correspondendo ao ponto de inflexão da curva; γ : parâmetro do modelo utilizado para calcular o PMD (perda máxima diária de N-NH₃).

Sulfato de amônio, nitrato de amônio + sulfato de cálcio, Ur-formaldeído, Ur-NBPT + Duromide e URP + Ur-NBPT + IN reduziram as perdas de N-NH₃ em 79,3 e 84,1, 73,9 e 80,3, 55,4 e 55,9, 18,5 e 35,7 e 2,2 e 9,7% em comparação a ureia para solo muito argiloso e arenoso, respectivamente (Tabela 3.2). Sulfato de amônio e nitrato de amônio + sulfato de cálcio foram as fontes que mais reduziram as perdas por volatilização de N-NH₃ em ambos os ambientes em comparação com a ureia, com médias de redução de 81,7 e 77,1%, respectivamente. O pico (β) de volatilização de N-NH₃ da ureia, sulfato de amônio, nitrato de amônio + sulfato de cálcio, Ur-NBPT + Duromide, Ur-formaldeído e URP + Ur-NBPT + IN ocorreu 8,4 e 1,2; 8,3 e 7,1; 7,3 e 3,5; 8,5 e 3,6; 6,0 e 1,6 e 11,1 e 2,2 dias após a aplicação dos fertilizantes em cobertura para solo muito argiloso e arenoso, respectivamente (Tabela 3.2).

O ambiente com solo arenoso proporcionou valores de parâmetros (β) menores em relação ao ambiente com solo muito argiloso, proporcionando adiantamento dos picos de volatilização de N-NH₃ na ordem de 8,9; 7,2; 4,9; 4,4; 3,8 e 1,2 dias para URP + Ur-NBPT + IN, ureia, Ur-NBPT + Duromide, Ur-formaldeído, nitrato de amônio + sulfato de cálcio e sulfato de amônio, respectivamente. A perda máxima diária (PMD) de N-NH₃ diminuiu na seguinte ordem: ureia (3,10 e 6,92 kg ha⁻¹ de N-NH₃), Ur-NBPT + Duromide (2,69 e 6,18 kg ha⁻¹ de N-NH₃), URP + Ur-NBPT + IN (1,82 e 3,32 kg ha⁻¹ de N-NH₃), Ur-formaldeído (1,43

e 2,82 kg ha⁻¹ de N-NH₃), nitrato de amônio + sulfato de cálcio (0,54 e 0,64 kg ha⁻¹ de N-NH₃) e sulfato de amônio (0,56 e 0,47 kg ha⁻¹ de N-NH₃) para solo muito argiloso e arenoso, respectivamente (Tabela 3.2). As maiores reduções na PMD foram obtidas com uso de sulfato de amônio e nitrato de amônio + sulfato de cálcio em ambos os ambientes.

3.4.3 Volatilização de amônia em grânulos com e sem inibidor de nitrificação

As perdas acumuladas máximas de N-NH₃, de acordo com o modelo ajustado (Figura 3.5) para os grânulos separados diminuíram na seguinte ordem: Ur-NBPT + IN (44,6 e 85,3 kg ha⁻¹ de N-NH₃; 22,3 e 56,9% do N aplicado) em seguida de URP (40,3 e 44,9 kg ha⁻¹ de N-NH₃; 20,1 e 29,9% do N aplicado) para solo muito argiloso e arenoso, respectivamente (Tabela 3.3). O grânulo de Ur-NBPT + IN aumentou as perdas por volatilização de N-NH₃ em 8,8 e 23,3% em relação a ureia para solo muito argiloso e arenoso, respectivamente.

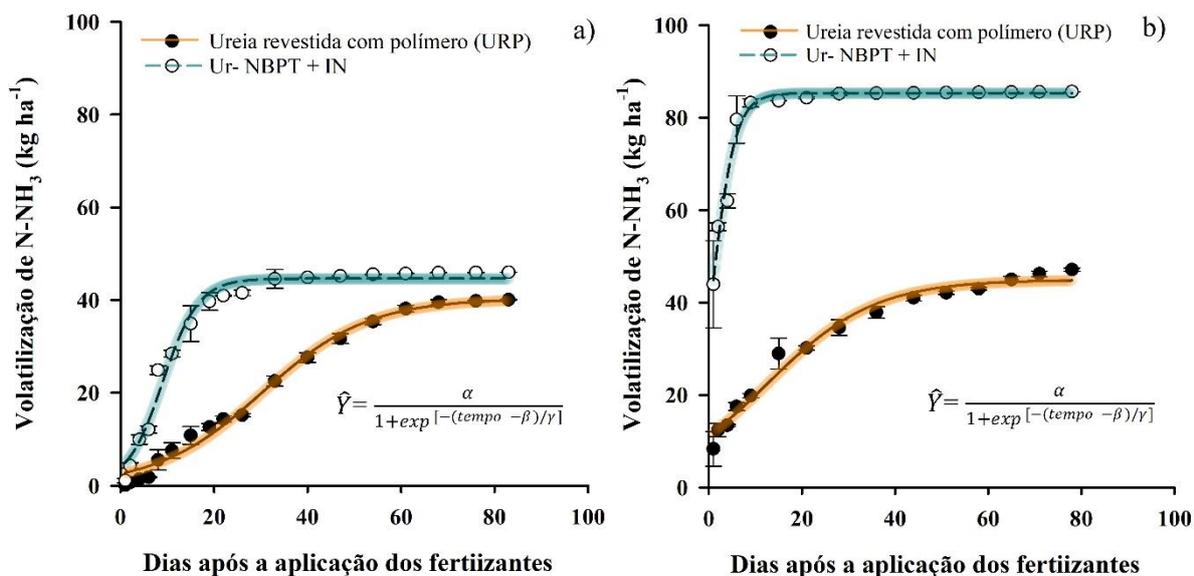


Figura 3.5. Volatilização acumulada de N-NH₃ após aplicação em cobertura dos grânulos separados URP e Ur-NBPT + IN para solo muito argiloso na dose de 200 kg ha⁻¹ de N (a) e para solo arenoso na dose de 150 kg ha⁻¹ de N (b). Dados com barras verticais sobrepostas com 95% de intervalo de confiança.

O pico de volatilização de N-NH₃ dos grânulos separados ocorreu na seguinte ordem de atraso URP (30,6 e 12,6 dias) seguido de Ur-NBPT + IN (9,0 e 0,7 dias), proporcionando atraso nos picos de volatilização de N-NH₃ em 21,6 e 11,9 dias com uso de URP em relação ao grânulo de Ur-NBPT + IN para solo muito argiloso e arenoso, respectivamente (Tabela 3.3). A PMD do grânulo Ur-NBPT + IN foi de 2,93 e 8,53 kg ha⁻¹ de N-NH₃ seguida do grânulo URP com

0,89 e 0,98 kg ha⁻¹ de N-NH₃ para solo muito argiloso e arenoso, respectivamente (Tabela 3.3). O fertilizante Ur-NBPT + IN proporcionou aumentos na PMD em relação ao grânulo de URP de 69,6 e 88,5% para solo muito argiloso e arenoso, respectivamente.

Tabela 3.3. Parâmetros da regressão não linear (modelo logístico) para as perdas acumuladas de N-NH₃ dos grânulos separados URP e Ur- NBPT + IN e aumento da emissão de N-NH₃ em relação à ureia em solo muito argiloso e arenoso.

Tratamentos	Solo e dose em cobertura	Parâmetros			R ²	PMD kg ha ⁻¹ dia ⁻¹ N-NH ₃	Aumento das perdas de N-NH ₃ em relação a ureia (%)
		α kg ha ⁻¹ N-NH ₃	γ	β dia			
URP	Muito argiloso	40,3	11,3	30,6	0,98	0,89	–
Ur- NBPT + IN	(200 kg ha ⁻¹)	44,6	3,8	9,0	0,98	2,93	8,8
URP	Arenoso	44,9	11,5	12,6	0,97	0,98	–
Ur- NBPT + IN	(150 kg ha ⁻¹)	85,3	2,5	0,7	0,97	8,53	23,3

α : volatilização acumulada máxima; β : momento em que ocorrem 50% das perdas, correspondendo ao ponto de inflexão da curva; γ : parâmetro do modelo utilizado para calcular o PMD (perda máxima diária de N-NH₃).

3.4.4 Teores foliares de macronutrientes no milho

Em relação aos teores foliares dos macronutrientes (Figura 3.6), a aplicação de fertilizantes nitrogenados em cobertura aumentou os teores de N foliar em 6,31 (23,6%) e 3,05 g kg⁻¹ (11,0%) em comparação a testemunha, para os solos de textura muito argilosa e arenosa, respectivamente. Entretanto não houve diferença entre as fontes nitrogenadas em ambos os ambientes. Os fertilizantes nitrogenados aplicados em cobertura em solo muito argiloso foram superiores em 2,12 g kg⁻¹ (6,9%) em relação as mesmas aplicações de N realizadas em solo de textura arenosa, com exceção da testemunha que não apresentou diferenças no teor de N foliar entre o solo muito argiloso e arenoso (Figura 3.6a). As fontes nitrogenadas aumentaram os teores de P e K foliar apenas em ambiente de solo muito argiloso, com aumento médio somente em relação a testemunha de 1,02 (37,9%) e 1,68 g kg⁻¹ (11,7%), respectivamente, não havendo diferenças entre as fontes. Todos os tratamentos com ou sem aplicação de N em cobertura conduzidos em solo de textura arenosa tiveram os teores de P e K foliar superiores aos conduzidos em solo de textura muito argilosa, com diferença média de 1,35 (37,9%) e 4,78 g kg⁻¹ (29,2%), respectivamente (Figura 3.6b e 3.6c).

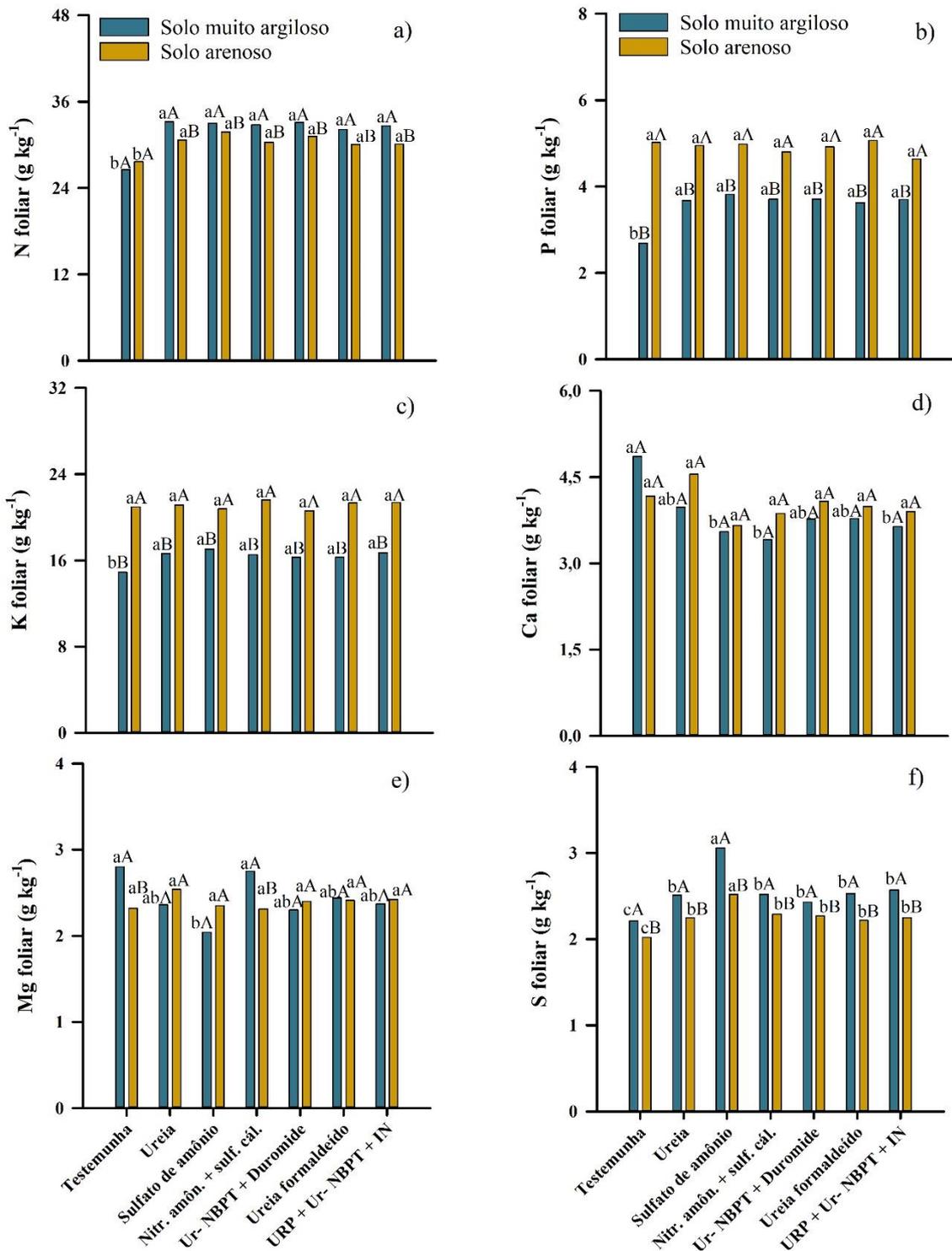


Figura 3.6. Concentração de nitrogênio (a), fósforo (b), potássio (c), cálcio (d), magnésio (e) e enxofre (f) na folha de milho após fertilização em cobertura com ureia, sulfato de amônio, nitrato de amônio + sulfato de cálcio, Ur-NBPT + Duromide, Ur-formaldeído e URP + Ur-NBPT + IN para solo muito argiloso e arenoso. Entre os tratamentos, as médias seguidas da mesma letra minúscula não diferem pelo teste de Tukey ($p < 0,05$). Entre os ambientes, as médias seguidas da mesma letra maiúscula não diferem pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).

No solo de textura muito argilosa, o milho sem fertilização de N em cobertura apresentou teor de Ca foliar maior em comparação as fontes de URP + Ur-NBPT + IN, sulfato de amônio e nitrato de amônio + sulfato de cálcio, com aumentos na ordem de 1,22 (33,5%), 1,31 (36,9%) e 1,45 g kg⁻¹ (42,5%), respectivamente. Não houve diferença estatística entre os tratamentos para os teores de Ca foliar no milho conduzido em solo de textura arenosa e sem diferenças estatísticas entre os ambientes (Figura 3.6d). Em relação aos teores de Mg foliar, nitrato de amônio + sulfato de cálcio e testemunha apresentaram teores superiores de 0,76 (34,8%) e 0,71 g kg⁻¹ (37,3%) em relação a fonte de sulfato de amônio em solo de textura muito argilosa, respectivamente. Não houve diferença estatística entre os tratamentos em relação aos teores de Mg foliar no milho conduzido em solo de textura arenosa. Na comparação dos ambientes, nitrato de amônio + sulfato de cálcio e testemunha em solo de textura muito argilosa foram superiores em 0,44 (19,0%) e 0,48 g kg⁻¹ (20,7%) em relação aos mesmos tratamentos conduzidos em solo de textura arenosa, respectivamente (Figura 3.6e).

A fonte de sulfato de amônio foi a que proporcionou os maiores teores de S foliar para a cultura do milho tanto em solo muito argiloso como arenoso, com aumento médio de 0,55 (21,9%) e 0,85 g kg⁻¹ (38,5%) para solo muito argiloso e 0,27 (12,0%) e 0,50 g kg⁻¹ (24,7%) para solo arenoso em comparação as demais fontes nitrogenadas e testemunha, respectivamente. Apesar do sulfato de amônio proporcionar os maiores incrementos de S foliar, as fontes ureia, nitrato de amônio, Ur-NBPT + Duromide, Ur-formaldeído e URP + Ur-NBPT + IN, também aumentaram os teores de S foliar, porém somente em relação a testemunha, na média de 0,30 (13,6%) e 0,23 g kg⁻¹ (24,7%) para solo de textura muito argilosa e arenosa, respectivamente. O milho com ou sem aplicação de N em cobertura conduzido em solo muito argiloso, teve na média 0,29 (12,8%) g kg⁻¹ a mais de S foliar em comparação ao milho conduzido em solo arenoso (Figura 3.6f).

3.4.5 Teores foliares de micronutrientes e índice SPAD

No que se refere aos teores dos micronutrientes (Figura 3.7), Fe e Mn foliar não foram influenciados pela fertilização com N em cobertura tanto para solo de textura muito argilosa como arenosa. Entretanto os teores de Fe e Mn foliar no milho conduzido em ambiente de solo muito argiloso foram superiores em 55,32 (47,6%) e 263,99 mg kg⁻¹ (313,9%) com relação aos teores foliares do milho conduzido em solo de ambiente arenoso, respectivamente (Figura 3.7a e 3.7b).

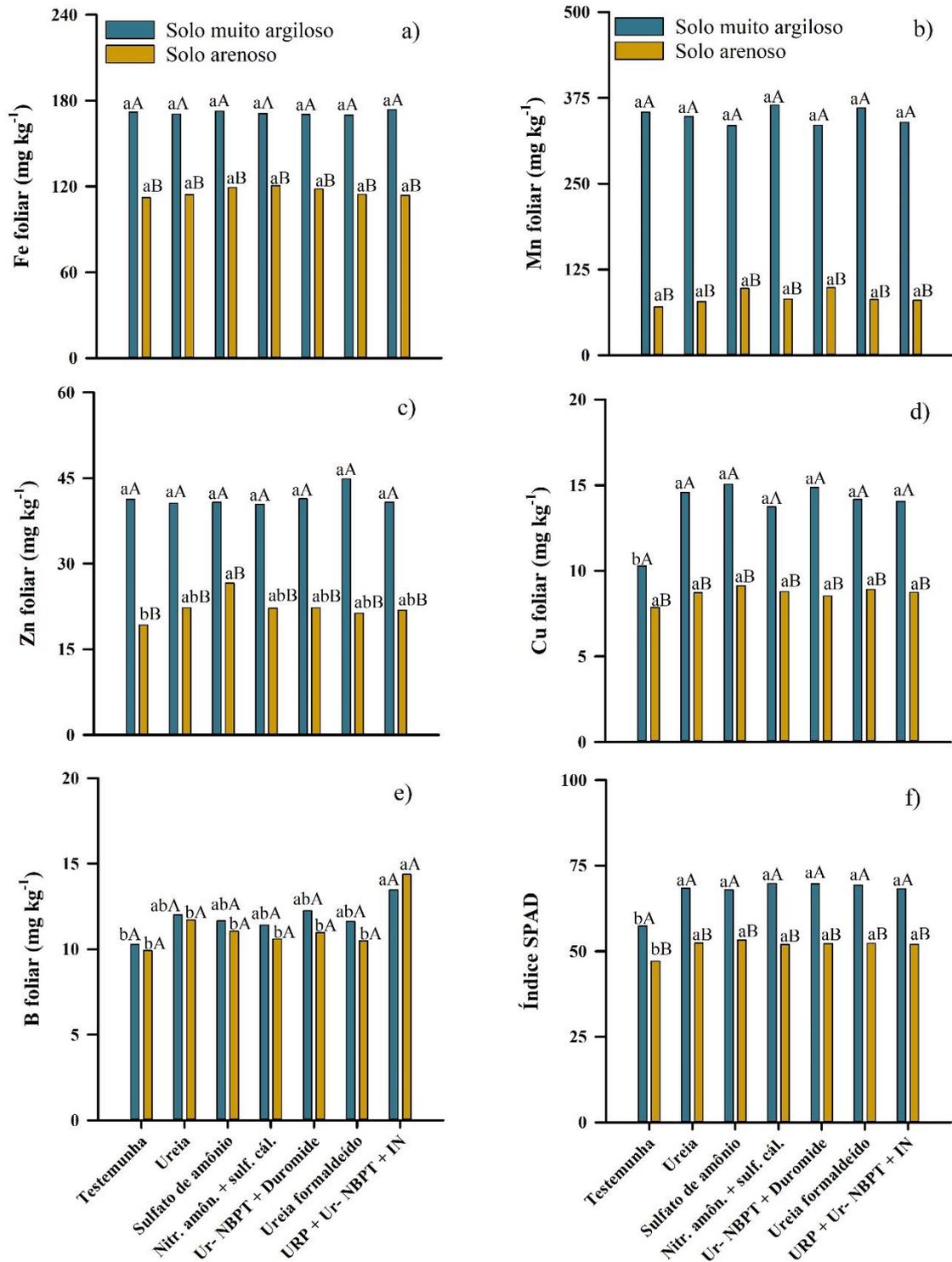


Figura 3.7. Concentração de ferro (a), cobre (b), zinco (c), manganês (d), boro (e) e SPAD (f) na folha de milho (f) após fertilização em cobertura com ureia, sulfato de amônio, nitrato de amônio + sulfato de cálcio, Ur -NBPT + Duromide, Ur-formaldeído e URP + Ur-NBPT + IN para solo muito argiloso e arenoso. Entre os tratamentos, as médias seguidas da mesma letra minúscula não diferem pelo teste de Tukey ($p < 0,05$). Entre os ambientes, as médias seguidas da mesma letra maiúscula não diferem pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).

Para Zn foliar não houve diferença entre os tratamentos em solo de textura muito argilosa, entretanto em solo de textura arenosa sulfato de amônio aumentou os teores de Zn foliar em relação a testemunha em 7,34 mg kg⁻¹ (38,1%). Todos os tratamentos com ou sem aplicação de N em cobertura conduzidos em solo muito argiloso foram superiores aos conduzidos em solo arenoso, com diferença média de 19,46 mg kg⁻¹ (88,5%) de Zn foliar (Figura 3.7c).

Os teores de Cu foliar foram aumentados com fertilização de N em cobertura apenas em relação a testemunha, com aumento médio de 4,13 mg kg⁻¹ (40,1%) para solo muito argiloso, porém em solo arenoso não houve diferença entre os tratamentos. Assim como Fe, Mn e Zn, os teores de Cu foliar em milho cultivado em ambiente de solo muito argiloso também foram superiores aos teores foliares do milho cultivado em ambiente de solo arenoso, com diferença média de 5,16 mg kg⁻¹ (59,5%) de Cu foliar (Figura 3.7d). A aplicação em cobertura de URP + Ur-NBPT + IN aumentou os teores de B foliar em ambos os ambientes muito argiloso e arenoso, porém em solo de textura muito argilosa o aumento de 3,18 mg kg⁻¹ (30,9%) de B foliar ocorreu somente em relação a testemunha, já em solo de textura arenosa, o aumento de 3,41 (32,9%) e 4,46 mg kg⁻¹ (45,0%) de B foliar ocorreu em relação as demais fontes nitrogenadas e testemunha, respectivamente. Não houve diferenças estatísticas para os teores de B foliar entre o solo muito argiloso e arenoso (Figura 3.7e).

Em relação ao teor indireto de clorofila (SPAD), a aplicação de fertilizantes nitrogenados em cobertura aumentou o índice SPAD em 11,58 (20,2%) e 5,27 (11,2%) em comparação a testemunha, para solo de textura muito argilosa e arenosa, respectivamente. Entretanto não houve diferença entre as fontes nitrogenadas em ambos os ambientes de produção. O índice SPAD de todos os tratamentos com ou sem aplicação de N em cobertura conduzidos em solo de textura muito argilosa foram superiores aos conduzidos em solo de textura arenosa, com diferença média de 15,67 (30,4%) (Figura 3.7f).

3.4.6 Produtividade e altura das plantas de milho

Os fertilizantes nitrogenados aumentaram a produtividade do milho somente em ambiente de solo muito argiloso. O aumento da produtividade foi proporcionado pelo uso de sulfato de amônio, URP + Ur-NBPT + IN e nitrato de amônio + sulfato de cálcio, o que resultou em aumentos de 1722 (20,6%), 1838 (21,9%) e 2088 kg ha⁻¹ (24,9%) de grãos de milho, respectivamente, em comparação com o a testemunha que não recebeu fertilização com N em cobertura. Todos os tratamentos com ou sem aplicação de N em cobertura conduzidos em solo

de textura muito argilosa foram superiores aos conduzidos em solo de textura arenosa, com diferença média na produtividade de 3654 kg ha⁻¹, equivalente a 37,4%. Porém, ao considerar apenas os tratamentos que receberam N em cobertura, a diferença na produtividade passa a ser de 3840 kg ha⁻¹, equivalente a 38,4% (Figura 3.8a). A fertilização de N em cobertura não influenciou a altura de planta em solo de textura muito argilosa e arenosa, entretanto o solo muito argiloso proporcionou na média 23 cm a mais na altura das plantas quando comparado ao solo de textura arenosa (Figura 3.8b).

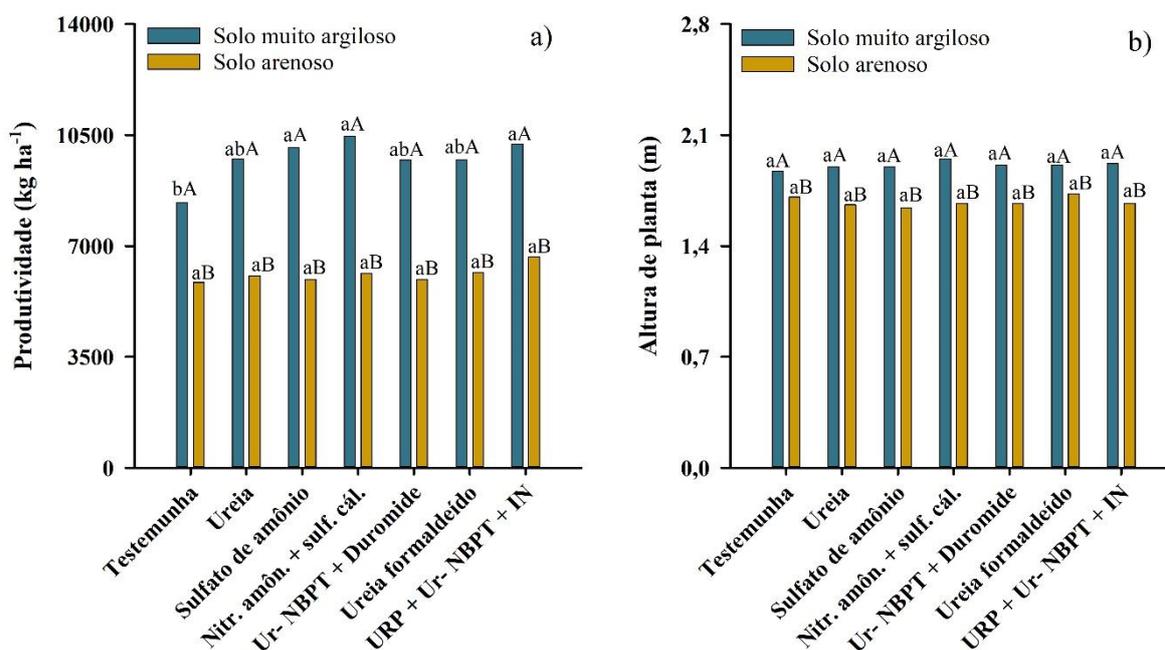


Figura 3.8. Produtividade de milho (a) e altura de planta (b) após fertilização em cobertura com ureia, sulfato de amônio, nitrato de amônio + sulfato de cálcio, Ur- NBPT + Duromide, Ur- formaldeído e URP + Ur- NBPT + IN para solo muito argiloso e arenoso. Entre os tratamentos, as médias seguidas da mesma letra minúscula não diferem pelo teste de Tukey ($p < 0,05$). Entre os ambientes, as médias seguidas da mesma letra maiúscula não diferem pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).

3.5 DISCUSSÃO

3.5.1 DRX e MEV ferramentas importantes na caracterização de fertilizantes N

O processo industrial da produção de fertilizantes nitrogenados na forma amídica (Figura 3.3a, 3.3d e 3.3f) produz biureto como subproduto decorrente do aumento da temperatura acima do ponto de fusão da ureia que é de 132 °C (REDEMANN; RIESENFELD; LA VIOLA, 1958). Apesar do biureto ser uma impureza comum, a legislação brasileira permite

até 2% no fertilizante nitrogenado sólido (MAPA, 2018), justamente por ser um composto químico tóxico que interfere na síntese proteica das plantas (MIKKELSEN, 1990). Atualmente a toxicidade por biureto tem sido insignificante nas lavouras, devido aos avanços na tecnologia usada para fabricação de fertilizantes de ureia (OCHIAI et al., 2020). Embora a Ur-formaldeído seja proveniente de uma fonte amídica, não foi encontrado biureto por meio da análise de DRX, provavelmente devido ao melhor controle no processo de produção.

A presença de dolomita nos difratogramas de raios-X do nitrato de amônio + sulfato de cálcio (Figura 3.3c), tem como objetivo inibir o processo exotérmico de decomposição indesejável do nitrato de amônio (NA), melhorando assim a segurança do fertilizante (POPLAWSKI; HOFFMANN; HOFFMANN, 2016). De acordo com as normas da NFPA 490 da National Fire Protection Association (2002), NA não é considerado inflamável ou combustível. No entanto, fatores como: altas temperaturas sob confinamento (260 a 300 °C) e contaminação por materiais orgânicos ou inorgânicos, como cloretos ou metais em pó, podem levar o NA à detonação explosiva por meio da produção de óxido nitroso que é decomposto em N e oxigênio (CHATURVEDI; DAVE, 2013; LABOUREUR et al., 2016).

A Ur-formaldeído foi o primeiro fertilizante nitrogenado sintético com baixa solubilidade a ser comercializada para liberação lenta do N. O processo de produção consiste na condensação dentro de um reator com condições controladas de pH, temperatura, proporção molar e tempo de reação entre ureia e formaldeído (TRENKEL, 2010). O produto final da reação consiste na mistura de polímeros do grupo das metilenureias (metilenureia, metilendiureia e polimetileno) com diferenças no grau de polimerização (insolubilidade) e peso molecular (comprimento da cadeia) (ALEXANDER; HELM, 1990; GUELFY, 2017). Dessa forma, a presença de metilendiurea na Ur-formaldeído (Figura 3.3e) vai proporcionar peso molecular e grau de polimerização intermediários, contribuindo para a liberação lenta do N. Isso aliado a partes de ureia não reagida, resulta em um fertilizante inteligente de uso agrícola dentro do tempo de cultivo das plantas. Por exemplo, Cassim et al. (2020) não obteve ganhos de rendimento nas culturas com aplicação de Ur-formaldeído com 70% de compostos de liberação lenta, entretanto para as proporções de 55 e 60% os ganhos de produtividade foram significativos.

A inexistência de enxofre na mistura de grânulos de URP + Ur-NBPT + IN (Figura 3.3f), indica que a camada de revestimento do grânulo de URP (Figura 3.2b) é recoberta somente por polímero e não por enxofre elementar (S^0). Isso proporciona melhor cinética de liberação dos nutrientes quando comparado ao revestimento com S^0 , pois independe da

atividade dos microrganismos responsáveis pela oxidação do S^0 (GUELFY, 2017). Contudo, o custo de produção da ureia recoberta por polímero será maior. A fonte de B presente na mistura de URP + Ur-NBPT + IN + B + S, foi identificada como ulexita, um evaporito formado sob condições áridas em lagos salinos sustentado por fontes hidrotermais, ligadas à atividade vulcânica (HELVACI, 1995). Por essa razão, a ulexita pode estar associada a outros evaporitos como: halita, gipsita, glauberita e bassanite, conforme descrito na Figura 3.3h.

3.5.2 Resposta da volatilização de amônia dos fertilizantes nitrogenados em solo muito argiloso e arenoso

As perdas por volatilização de $N-NH_3$ foram maiores em solo de textura arenosa para todas as fontes N testadas (Figura 3.4 e 3.5). Este comportamento ocorre devido a maior umidade do solo arenoso, proveniente do maior volume de precipitação pluviométrica 24 h antes da aplicação dos fertilizantes nitrogenados em cobertura (Figura 3.1). Em condições de solo seco, a taxa de hidrólise da urease é baixa, no entanto aumenta à medida que o conteúdo de água do solo aumenta (SAHRAWAT, 1984). Acima de 20% de umidade, a hidrólise praticamente não é mais afetada pelas mudanças na umidade do solo (CANTARELLA et al., 2018).

Isso explica o comportamento sigmoidal das perdas por volatilização de $N-NH_3$, que dependem do aumento na atividade da enzima urease (VALE; SOUSA; SCIVITTARO, 2014), que consome prótons H^+ resultante da hidrólise da ureia, conforme demonstrado pela reação $CO(NH_2)_2 + 2H^+ + 2H_2O \rightarrow 2NH_4^+ + H_2CO_3$ (CANTARELLA, 2007). A reação promove aumento do pH do solo em torno dos grânulos dos fertilizantes de N até aproximadamente 8,7, alterando o equilíbrio entre NH_4^+ e NH_3 (ROCHETTE et al., 2009). Após atingir a perda máxima (parâmetro α), as emissões de $N-NH_3$ diminuem ao longo do tempo devido à redução gradual do pH e estabilização do N na forma de $N-NH_4^+$ (OTTO et al., 2017).

Além das diferenças na umidade do solo, o teor de argila e conseqüentemente a capacidade de troca catiônica (CTC) (Tabela 3.1) são as principais diferenças entre as duas classes de solo estudadas que também vão influenciar a intensidade da volatilização de $N-NH_3$. Solos mais argilosos com maior CTC, apresentam maiores quantidades de sítios de troca para reter o NH_4^+ produzido na hidrólise da ureia devido ao fenômeno de adsorção. Aliado a isso, a maior capacidade tampão dos solos com maior CTC também proporcionam maior resistência à alteração do pH do solo em torno dos grânulos N, provocado pela enzima urease, diminuindo assim a intensidade na volatilização de $N-NH_3$ (CANTARELLA, 2007; VALE; SOUSA;

SCIVITTARO, 2014). Portanto, a maior resistência do solo muito argiloso em sofrer perdas por volatilização de N-NH₃, proporcionou maiores pontos de inflexão da curva (parâmetro β) e consequentemente menores perdas máximas diárias (parâmetro PMD), conforme descrito nas Tabelas 3.2 e 3.3.

Sulfato de amônio e nitrato de amônio + sulfato de cálcio, tiveram as menores perdas acumuladas de N-NH₃ em relação as demais fontes nitrogenadas em ambos os ambientes de produção (Figura 3.4), devido à ausência de N na forma amídica (N-NH₂). Corrêa et al. (2021); Minato et al. (2020) e Otto et al. (2017) também obtiveram perdas baixas por volatilização de N-NH₃ com uso de fontes N na forma amoniacal e nítrica, com perdas variando de 0,7 a 5,2% e 1,0 a 7,7% do N aplicado, a depender da dose aplicada em cobertura para sulfato de amônio e nitrato de amônio, respectivamente. Seguindo a ordem crescente das emissões de N-NH₃, a Ur-formaldeído foi a fonte de eficiência aumentada que mais reduziu a volatilização de N-NH₃, porém foi menos eficiente que as fontes amoniacais e nítricas. Apesar da Ur-formaldeído ter como princípio a redução da solubilidade das frações N por meio da síntese de grupos das metilenoureias, a mesma apresenta em sua composição partes de ureia que não foram reagidas com o formaldeído (Figura 3.3e), favorecendo perdas por volatilização de N-NH₃, mesmo que em pequenas proporções.

Na sequência tem-se Ur-NBPT + Duromide, um estabilizador que combinada duas moléculas NBPT + Duromide, ambos com a função de inibir a atividade da enzima urease, porém com a vantagem de ter estrutura química mais estável sob condições de baixo pH e altas temperaturas do solo (CASSIM et al., 2021). No entanto, o uso de Ur-NBPT + Duromide apresentou emissões mais altas de N-NH₃ (média de 23,5% do N aplicado) quando comparado a estudos de meta análises que obtiveram perdas por volatilização de N-NH₃ de 14,8% com uso de NBPT (SILVA et al., 2017). Em condições com grandes quantidades de resíduos vegetais sobre a superfície do solo como as descritas no presente trabalho (média de 3,95 Mg ha⁻¹ de palha de braquiária), as quantidades de enzima urease no solo serão maiores, aumentando em até 25,5% as perdas por volatilização de N-NH₃ (PAN et al., 2016). Em outras palavras, os estabilizadores são capazes de reduzir, mas não de eliminar a atividade da enzima urease, possivelmente devido as elevadas quantidades desta enzima em sistemas com altas quantidades de palha, mostrando-se não ser a tecnologia mais indicada em ambientes com grandes quantidades de resíduos na superfície do solo.

Em relação a URP + Ur-NBPT + IN, a mistura com diferentes tecnologias se mostrou ineficiente para diminuir as perdas por volatilização de N-NH₃, com perdas muito próximas da

ureia convencional (Figura 3.4 e Tabela 3.3). Por ser um fertilizante misto, composto por diferentes grânulos, os mesmos foram separados para compreender a eficiência de cada tecnologia na redução ou contribuição das emissões de N-NH₃ (Figura 3.5). Apesar do grânulo de URP ser projetado para liberar N em uma taxa controlada para sincronizar com a demanda da cultura e reduzir a poluição ambiental por N-NO₃⁻, N-NH₃ e N-N₂O (AZEEM et al., 2014), fatores como altas temperaturas, excesso de precipitação pluviométrica, número e espessura da camada de revestimento e qualidade do material de recobrimento, podem ter interferido na eficiência da URP, contribuindo para liberações de N na forma amídica e a perda na forma de N-NH₃.

Por outro lado, a adição de IN no grânulo de Ur-NBPT com objetivo de mitigar as emissões diretas de N-N₂O (RUSER; SCHULZ, 2015) e as perdas por lixiviação de N-NO₃⁻ (MENG et al., 2021), foi o fator que mais contribuiu para a ineficiência da mistura URP + Ur-NBPT + IN, visto que a adição de IN em conjunto com NBPT diminuiu significativamente a capacidade do NBPT em inibir a hidrólise da ureia em até 21% (LASISI; AKINREMI; KUMARAGAMAGE, 2020), além de contribuir para o aumento das perdas por volatilização de N-NH₃ (LAM et al., 2017; WU et al., 2021).

3.5.3 O inibidor de nitrificação aumenta as perdas por volatilização de amônia

Os resultados demonstram que a utilização de IN aumentou a volatilização de N-NH₃ em relação ao grânulo de URP, principalmente em solo de textura arenosa (Figura 3.5b). Segundo Wu et al. (2021), existem dois mecanismos principais atribuídos ao aumento da volatilização: i) INs são um grupo de compostos químicos que inibem a atividade das *Nitrosomonas* spp. bactérias responsáveis pela oxidação de NH₄⁺ a nitrito (NO₂⁻) e portanto aumentam as concentrações de NH₄⁺ no solo que é convertido para NH₃ e ii) efeito da calagem induzida por INs. Qiao et al. (2015), verificou que a aplicação de IN aumentou o pH do solo em 0,23 unidades, devido a taxa desacelerada de nitrificação e aumento da eficiência de uso do N pelas plantas, proporcionado pela menor lixiviação de NO₃⁻. Sendo assim, o NO₃⁻ não lixiviado é absorvido pelas raízes das plantas, que excretam OH⁻ para manter o equilíbrio eletroquímico do solo, elevando assim o pH do meio (HINSINGER et al., 2003; QIAO et al., 2015). Uma vez que o pH do solo é alterado, o equilíbrio entre NH₃ e NH₄⁺ é afetado e conforme o pH do solo aumenta, o equilíbrio é deslocado para transformação de N-NH₃ e sua subsequente perda para atmosfera na forma de gás (ROCHETTE et al., 2009).

A volatilização de N-NH₃ pode ser influenciada por vários fatores, como dose, fonte N, condições climáticas, sistema de manejo e atributos do solo, sendo este último o principal fator responsável por alterar a eficiência dos INs. Por exemplo, em uma meta-análise realizada por Kim; Saggarr e Roudier (2012) foi observado que os tratamentos com IN aumentaram as emissões de N-NH₃ em solos com pH mais altos (5,4 a 7,9) e faixas menores de CTC (5,7 a 16,8 cmol_c dm⁻³) em comparação com solos de pH mais baixos (4,7 a 6,2) e faixas maiores de CTC (10,0 a 24,0 cmol_c dm⁻³). Isso ocorre devido ao favorecimento da formação de N-NH₃ em pH básico, combinado com solos de baixa CTC, que fornecem menos locais de troca para o mecanismo de adsorção do NH₄⁺, facilitando a perda de N por volatilização (CAMERON; DI; MOIR, 2013).

Outro importante atributo do solo é o teor de matéria orgânica do solo (MOS). Solos com altos teores de MOS tem quantidades maiores de *Nitrossomonas* spp., o que acaba dificultando o bom desempenho dos INs (BARTH et al., 2019), exigindo concentrações maiores de IN em solos com alto teor de MOS. Além disso, as altas concentrações de MOS e conteúdo de argila também vão favorecer menores emissões de N-NH₃, devido à contribuição dos mesmos no aumento da CTC do solo (AL-KANANI; MACKENZIE; BARTHAKUR, 1991). Isso explica a maior volatilização da ureia tratada com IN em solo de textura arenosa, uma vez que o pH, MOS, CTC e teor de argila foram de 4,50 e 5,70; 2,89 e 1,42%; 11,06 e 4,19 cmol_c dm⁻³; 78 e 10% para o solo de textura muito argilosa e arenosa, respectivamente (Tabela 3.1). Portanto, o uso de INs principalmente em solos de textura arenosa em agricultura de sequeiro não é recomendado como estratégia para aumentar a EUN, sendo essa tecnologia mais eficiente em sistemas de agricultura inundada, uma vez que, as perdas por N-N₂O e N₂ via desnitrificação podem chegar a 34% do N aplicado (SHI et al., 2020).

3.5.4 Influência das fontes de N no estado nutricional do milho: Macronutrientes

Embora tenha-se observado diferenças nas perdas por volatilização de N-NH₃ entre as fontes nitrogenadas, o N aplicado via adubação de cobertura que não foi perdido pela volatilização, pode ter sido suficiente para suprir a demanda de N da cultura do milho, não proporcionando alterações no estado nutricional do N entre as fontes nitrogenadas, apenas em relação a testemunha que não recebeu N em cobertura (Figura 3.6a). Segundo Cantarella et al. (2018), em muitos casos, a maior parte do N absorvido pelas culturas vem do solo proveniente da MOS e o N do fertilizante, embora importante para aumentar a produtividade, é um complemento. De forma semelhante, Oliveira et al. (2018) trabalhando com isótopos de ¹⁵N

observou que apenas 33% do N absorvido pelas plantas de milho foi proveniente da adubação nitrogenada de cobertura.

A fertilização nitrogenada de cobertura foi importante para a manutenção dos teores de clorofila foliar, quantificados indiretamente pelo aumento no índice SPAD em relação a testemunha em ambos os ambientes de produção (Figura 3.7f). Segundo Taiz et al. (2017), as clorofilas são pigmentos fotossintetizantes verdes, que possuem uma estrutura de anel do tipo porfirina com um átomo de Mg coordenado no centro, ligado a outros 4 átomos de N, com uma longa cauda de hidrocarbonetos. Dessa forma, na ausência de N, a planta degrada a molécula de clorofila com objetivo de obter os quatro átomos de N que fazem parte de sua estrutura, desenvolvendo clorose generalizada na folha e comprometendo a absorção de luz.

A maior concentração de N foliar e teor de clorofila (SPAD) no milho cultivado em solo de textura muito argilosa, decorreu da maior expectativa de produtividade, proporcionado pela melhor fertilidade dos solos muito argilosos em relação aos solos arenosos, exigindo maior taxa fotossintética (KRAMER; EVANS, 2011) e maior absorção de N pelas plantas, uma vez que, para cada tonelada de grãos de milho produzida, são necessários 21,5 kg de N (SBCS/NEPAR, 2019). Esse efeito não foi observado no acúmulo de N foliar entre as testemunhas, provavelmente devido a não fertilização em cobertura, inibindo a expressão do potencial produtivo do ambiente com solo muito argiloso.

Depois do N, o K é o nutriente mais absorvido pelas plantas de milho seguido de P. Dessa forma, as maiores produtividades de milho obtidas no solo muito argiloso mediante a adubação nitrogenada, proporcionaram maiores absorções de K e P e conseqüentemente maiores acúmulos desses nutrientes na folha (Figura 3.6b e 3.6c). O P por ser um elemento fundamental para síntese de moléculas, como DNA, RNA, ATP e NADPH (BUCHER et al., 2018) e o K importante para ativação de sistemas enzimáticos e síntese de proteínas (MEURER; TIECHER; MATTIELLO, 2018), tem proporcionado interações sinérgicas conhecidas entre N x P e N x K (AULAKH; MALHI, 2005). Por exemplo, Rietra et al. (2017) em uma meta análise sobre interação entre nutrientes, observou sinergismo entre N x P e N x K e nenhum caso de antagonismo em um total de 77 estudos. A maior concentração de P na folha de milho cultivado em solo arenoso, decorre da menor adsorção com óxidos de ferro e alumínio, que tem correlação positiva com o teor de argila (ALLEONI et al., 2005). Maiores concentrações de K foliar também foram observadas no milho cultivado em solo de textura arenosa, devido à baixa CTC do solo, proporcionando menor adsorção do K⁺ e conseqüentemente maior disponibilidade na solução do solo.

Os elementos são absorvidos com velocidades diferentes, devido a afinidade que possuem com os carreadores de membrana, obedecendo a seguinte ordem catiônica decrescente $\text{NH}_4^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+}$ (MALAVOLTA; VITTI; DE OLIVEIRA, 1997). Sendo assim, Ca por ser absorvido pelas raízes na forma Ca^{2+} , pode ter sua absorção comprometida pelas altas concentrações de NH_4^+ na solução do solo, devido ao processo de competição (LIMA et al., 2018). Portanto, o maior acúmulo de Ca foliar na testemunha cultivado em solo de textura muito argilosa, em relação ao sulfato de amônio, nitrato de amônio + sulfato de cálcio e URP + Ur-NBPT + IN (Figura 3.6d) ocorreu devido a dois fatores, i) altas dosagens de fertilizantes que possuem NH_4^+ e ii) uso de fertilizantes com INs. O uso de INs vai inibir o processo de nitrificação, aumentando os teores de NH_4^+ no solo, suprimindo assim a absorção de Ca^{2+} e acarretando em menor acúmulo na folha. Esse efeito também foi observado na redução dos teores de Mg foliar em milho cultivado em solo de textura muito argilosa com uso de sulfato de amônio em relação a testemunha (Figura 3.6e). Desse modo, altas concentrações de NH_4^+ também podem reduzir a absorção de Mg^{2+} e K^+ pelas plantas (HOOPEN et al., 2010; RAYAR; HAI, 1977; WEIL et al., 2020).

Porém, diferente do que aconteceu com o Ca, o uso de nitrato de amônio + sulfato de cálcio, promoveu aumento de Mg foliar, devido à presença de dolomita em sua composição (Figura 3.3c), que tem como objetivo inibir o processo exotérmico de decomposição indesejável do nitrato de amônio (POPLAWSKI; HOFFMANN; HOFFMANN, 2016), além de ser uma importante fonte no fornecimento de Mg para as plantas (SORATTO; CRUSCIOL, 2008). Por outro lado, reduções no acúmulo de K foliar não foram observadas pelo uso de fontes amoniacais, devido a supressão ser maior em cátions bivalentes (Ca^{2+} e Mg^{2+}) em relação a cátions monovalentes (K^+) (SILBERBUSH; LIPS, 1991). Em relação as diferenças entre os ambientes de produção, a testemunha conduzida em solo arenoso obteve concentrações menores de Mg foliar pois os teores no solo estavam abaixo do nível crítico (Tabela 3.1) que é de $1,00 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$ (SBCS/NEPAR, 2019). Para nitrato de amônio + sulfato de cálcio, a maior concentração de Mg foliar no milho cultivado em solo muito argiloso, decorre da maior dose de aplicação nitrogenada em cobertura, fornecendo assim mais Mg na forma de dolomita.

Muitos compostos da planta como aminoácidos e proteínas, possuem tanto N quanto S, o que ajuda a explicar a existência de uma relação positiva N/S e os aumentos na concentração de S foliar em ambos os ambientes de produção de milho, com aplicação das fontes nitrogenadas em cobertura em relação a testemunha (Figura 3.6f). No entanto, a aplicação de sulfato de amônio foi a fonte N que proporcionou as maiores concentrações foliares de S, devido

à alta concentração de S por ponto (24%) na forma de sulfato (SO_4^{2-}), sendo a principal forma absorvida pelas plantas não necessitando da ação de oxidação por *Thiobacillus* que, por sua vez, são dependentes das condições de temperatura e umidade do solo (VITTI et al., 2018). Por outro lado, o solo arenoso favorece a lixiviação mais intensa do SO_4^{2-} , proveniente dos poucos sítios de adsorção aniônica, diminuindo o contato com o sistema radicular e, conseqüentemente sua absorção pela planta (LARA CABEZAS et al., 2008). Isso leva a explicação da maior concentração de S na folha do milho cultivado em solo de textura muito argilosa, conforme descrito na Figura 3.6f.

3.5.5 Influência das fontes de N no estado nutricional do milho: Micronutrientes

Os fertilizantes nitrogenados não alteraram as concentrações de Fe e Mn na folha, entretanto as concentrações foliares variaram entre os ambientes de produção. Sabe-se que os teores naturais de micronutrientes no solo dependem da composição química do material de origem, dos processos pedogenéticos e do grau de intemperismo do solo (BIONDI et al., 2011). Sendo assim, o solo de textura muito argilosa, localizado no norte do Paraná, tem como material de origem o basalto, rocha ígnea rica em micronutrientes como Fe e Mn, pois possuem os mesmos ambientes geoquímicos de formação (KABATA-PENDIAS; MUKHERJEE, 2007). Por outro lado, o solo de textura arenosa, localizado na parte noroeste do estado do Paraná, tem origem de arenitos da formação Caiuá, uma rocha sedimentar, que tem o quartzo como principal mineral constituinte (COSTA et al., 2020). Conseqüentemente, maiores teores de Fe e Mn estão disponíveis naturalmente no solo de textura argilosa, favorecendo maior absorção e concentração desses nutrientes na folha de milho (Figura 3.7a e 3.7b).

O uso de fertilizantes nitrogenados na agricultura promove a produção de prótons H^+ por meio da oxidação do amônio em nitrato, conforme demonstrado pela reação de nitrificação $\text{NH}_4^+ + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+$ (ZHOU et al., 2014). Com a redução do pH do solo, aumenta-se a disponibilidade dos micronutrientes catiônicos metálicos (MALAVOLTA; VITTI; DE OLIVEIRA, 1997), proporcionando maiores concentrações foliares de Zn no milho cultivado em solo de textura arenosa (Figura 3.7c) e de Cu no milho cultivado em solo de textura muito argilosa (Figura 3.7d). No entanto, as maiores concentrações de Zn foliar ocorreram apenas com aplicação de sulfato de amônio que, por sua vez, é uma fonte exclusivamente amoniacal, e têm o processo de acidificação do solo intensificado, pois mais NH_4^+ é fornecido como substrato para as bactérias nitrificantes (ZHAO; CAI; XU, 2007). O aumento de Zn foliar com uso de sulfato de amônio não foi observado em solo de textura muito argilosa, devido à maior

CTC e teor de MOS, que favorece a reação de tamponamento da acidez, por meio da troca de íons H^+ por cátions básicos (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ e Na^+) em argilominerais e matéria orgânica (RAZA et al., 2020), mecanismo de tamponamento predominante em faixas de pH entre 4,2 a 5,0 (ULRICH, 1986).

Em relação as diferenças nos teores de Zn entre os ambientes de produção, a maior produtividade de grãos obtida em solo de textura muito argilosa (Figura 3.8a) exigiu maior absorção de Zn pelas plantas, justamente por ser o micronutriente mais exportado da lavoura de milho com 24,8 g para cada tonelada de grãos produzida (SBCS/NEPAR, 2019). O Cu por sua vez, é o micronutriente que mais interage com os compostos orgânicos do solo, formando complexos estáveis, especialmente com os grupos carboxílicos e fenólicos da MOS, além de possuir forte afinidade pela argila (ABREU; LOPES; GABRIELLI, 2007). Portanto, solos arenosos, com baixos teores de MOS são, em sua maioria, deficientes em Cu em decorrência das perdas por lixiviação. Isso explica a maior concentração de Cu foliar em solo de textura muito argilosa, quando comparado a solos de textura arenosa (Figura 3.7d).

A presença de ulexita na mistura URP + Ur-NBPT + IN, identificado por meio da técnica de DRX (Figura 3.3h), proporcionou aumento nas concentrações de B na folha em ambos os ambientes de produção do milho (Figura 3.7e). Porém, fontes de B solúveis como bórax ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$) e ácido bórico (H_3BO_3) são mais comumente usadas para manter o crescimento das plantas, quando comparado a fontes de menor solubilidade como ulexita ($NaCaB_5O_9 \cdot 8H_2O$) e colemanita ($Ca_2B_6O_{11} \cdot 5H_2O$) (ABAT et al., 2015). No entanto, a ulexita presente na mistura de URP + Ur-NBPT + IN, é de origem ácida, obtida por meio do processo de granulação com a utilização de ácido sulfúrico, o qual proporciona aumento na solubilidade em água em torno de 90%. A maior solubilidade favorece a liberação mais rápida de B, tornando o nutriente disponível para absorção das plantas e elevando as concentrações de B na folha.

3.5.6 Solos muito argilosos são mais responsivos à fertilização nitrogenada

O solo de textura arenosa, por ter sido originado da formação do arenito Caiuá, é caracterizado por baixa CTC devido ao alto teor de areia, principalmente areia grossa (COSTA et al., 2020) e quando a CTC é baixa, esta afeta diretamente as perdas de cátions por lixiviação e conseqüentemente a expectativa de produtividade das culturas. A baixa fertilidade dos solos arenosos, é confirmada com o menor crescimento das plantas de milho cultivadas em solo de textura arenosa em relação aos solos de textura muito argilosa (Figura 3.8b). Com isso, em

ambiente de baixa resposta produtiva, a adubação nitrogenada de cobertura passa a contribuir menos para o aumento da produtividade do milho (Figura 3.8a). Em meta análise realizada por Tremblay et al. (2012), os autores concluíram que a produtividade do milho aumentou por um fator de 1,6 em solos de textura arenosa e 2,7 em solos de textura argilosa após adubação nitrogenada, mostrando justamente que o milho é mais responsivo à fertilização com N em solos argilosos.

Além da influência da CTC na resposta à adubação nitrogenada, a textura do solo também pode interferir. Por exemplo, a argila afeta a estabilização do N orgânico por meio da proteção da MOS por agregados, favorecendo a preservação da biomassa microbiana (HASSINK, 1997). Ros et al. (2011) estudando a variação do N mineralizável e sua relação com as propriedades físicas em 98 solos agrícolas da Holanda, observou menor velocidade de mineralização do N em solos argilosos em comparação com solos arenosos e Ping; Ferguson e Dobermann (2008) constataram que o milho precisou de menos fertilizante N em solos arenosos do que em solos argilosos. Isso pode sugerir que a textura do solo influencia no grau de estabilização da MOS, e conseqüentemente na resposta à adubação nitrogenada, aumentando as chances no incremento da produtividade via adubação com N ocorrer em solos de textura argilosa.

A textura do solo também proporciona diferentes graus de armazenamento de água no solo. Logo, solos arenosos por possuírem maior porosidade armazenam menos água, acarretando em maiores gastos metabólicos na planta para absorver água e promover a transpiração, o que pode afetar conseqüentemente a produtividade. Embora a resposta à adubação nitrogenada em solos de textura arenosa seja menor, os estudos da fertilização com fontes e doses de N nesses ambientes devem ser realizados, principalmente por serem solos altamente susceptíveis a perdas por volatilização de N-NH₃ e por serem os principais solos das novas fronteiras agrícolas no Brasil (ARAÚJO et al., 2019; DIONIZIO; COSTA, 2019).

As menores perdas por volatilização de N-NH₃ proporcionadas pelo uso de sulfato de amônio e nitrato de amônio + sulfato de cálcio, aumentaram a produtividade do milho no solo de textura muito argilosa. Com a redução das perdas de N-NH₃, o N passa a ser utilizado de forma mais eficiente pela planta, favorecendo a síntese de biomoléculas fundamentais para o crescimento e desenvolvimento do milho. Porém, outras características dessas fontes de N também podem ter influenciado a produtividade e devem ser mencionadas. Por exemplo, a maior concentração de S foliar proporcionada pela aplicação de sulfato de amônio, pode ter contribuindo no aumento da produtividade do milho, pois sabe-se que o S está intimamente

ligado ao metabolismo do N, convertendo o N não proteico em proteína (VITTI et al., 2018). Assim, todo o metabolismo da planta depende de compostos S, em razão das funções estruturais que desempenham, como manutenção da conformação ativa das proteínas, por meio das ligações dissulfetos entre metionina e cisteína (S-S) e das funções metabólicas, uma vez que, constituem aminoácidos, coenzimas e proteínas com Fe e S (MALAVOLTA; MORAES, 2007; TAIZ et al., 2017).

Para nitrato de amônio + sulfato de cálcio, além da baixa perda por volatilização de N-NH₃, benefícios sinérgicos para o crescimento das plantas já foram observados se NO₃⁻ e NH₄⁺ forem fornecidos juntos (TABATABAEI; FATEMI; FALLAHI, 2006; WEIL et al., 2020). O efeito benéfico do fornecimento simultâneo das duas formas inorgânicas de N, ocorre devido à menor supressão na absorção de nutrientes catiônicos, principalmente Ca²⁺ e Mg²⁺ pelo fornecimento exclusivo de NH₄⁺ (WEIL et al., 2020), menor acidificação ou alcalinização da rizosfera em consequência da absorção em excesso de NH₄⁺ ou NO₃⁻ (HINSINGER et al., 2003) e menor necessidade de energia para assimilação de NH₄⁺ em comparação com assimilação de NO₃⁻, dado que o NO₃⁻ não pode ser usado diretamente pelas plantas até que seja reduzido a NH₄⁺, redução catalisada sequencialmente pelas enzimas nitrato redutase e nitrito redutase (LI; WANG; STEWART, 2013; XU; FAN; MILLER, 2012).

A fonte de URP + Ur-NBPT + IN, também aumentou a produtividade do milho no solo de textura muito argilosa, entretanto não pela redução da volatilização de N-NH₃, mas pelo fornecimento de boro via ulexita e sincronização da liberação do N por meio do grânulo de URP. O B é responsável por funções na planta como: translocação de açúcares e regulação do metabolismo de carboidratos e fitormônios. Além disso, o B desempenha função muito importante no metabolismo do N. Isso se deve à necessidade de B para síntese da base nitrogenada uracila, componente essencial do RNA que, por sua vez, é indispensável para a formação de ribossomos e síntese de proteínas (MALAVOLTA; VITTI; DE OLIVEIRA, 1997). Portanto, o aumento da disponibilidade de B no solo favorece maiores rendimentos, principalmente por ser um nutriente encontrado em baixas concentrações em solos tropicais e subtropicais, devido as perdas por lixiviação na forma de H₃BO₃⁰.

Mesmo com a ineficiência do grânulo de URP em reduzir as perdas por volatilização de N-NH₃ (Figura 3.5a), na maioria dos casos a tecnologia de liberação controlada pode diminuir a disponibilidade de N no início do desenvolvimento do milho, quando a absorção ainda é baixa (ZHANG et al., 2019) e aumentar a disponibilidade de N nos estádios fenológicos VT (pendoamento) a R1 (Florescimento), quando a demanda por N pelo milho é alta (BENDER

et al., 2013). Esse comportamento na liberação do N de forma mais tardia, é observado por meio do dia em que ocorre a máxima perda diária de N-NH₃ no grânulo separado de URP (parâmetro β), que ocorreu 30,6 dias após a fertilização em cobertura no solo muito argiloso (Tabela 3.3), tempo suficiente para que o milho estivesse em VT, que normalmente coincide com a oitava semana após a emergência (FANCELLI, 2017).

3.6 CONCLUSÃO

As perdas de N por volatilização de N-NH₃ foram de até 46% do N aplicado com uso de ureia. No entanto, a adição de IN na ureia aumentou as perdas por volatilização de N-NH₃ em 8,8 e 23,3% em relação a ureia isolada, para solo muito argiloso e arenoso, respectivamente. Isso leva a implicações importantes para a utilização de IN como ferramenta de mitigação das mudanças climáticas na agricultura de sequeiro.

As tecnologias de fertilizantes nitrogenados aplicados em cobertura no solo de textura muito argilosa e arenosa apresentaram a seguinte ordem decrescente de perdas por volatilização de N-NH₃ ureia > URP + Ur-NBPT + IN > Ur-NBPT + Duromide > Ur- formaldeído > nitrato de amônio + sulfato de cálcio > sulfato de amônio.

O solo com textura muito argilosa foi 38,4% mais responsivo a fertilização nitrogenada quando comparados ao solo de textura arenosa. O aumento da produtividade dos grãos de milho no solo muito argiloso não ocorreu apenas devido à redução das perdas por volatilização de N-NH₃, outros fatores como fornecimento de S, B e liberação do N em uma taxa controlada para sincronizar com a demanda da cultura, também influenciaram no aumento do rendimento do milho. No entanto, recomenda-se sempre a escolha por fontes N que aumentem a produtividade das culturas, com as menores perdas possíveis por volatilização de N-NH₃. Neste estudo, essas fontes foram sulfato de amônio e nitrato de amônio + sulfato de cálcio, que contribuíram para reduções das emissões de N-NH₃ em até 84 e 80% em relação a ureia, respectivamente, favorecendo assim uma agricultura mais rentável e sustentável.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABALOS, D. et al. Meta-analysis of the effect of urease and nitrification inhibitors on crop productivity and nitrogen use efficiency. **Agriculture, Ecosystems and Environment**, v. 189, p. 136–144, 2014.
- ABAT, M. et al. Boron phosphates (BPO₄) as a seedling-safe boron fertilizer source. **Plant and Soil**, v. 391, n. 1–2, p. 153–160, 2015.
- ABREU, C. A.; LOPES, A. S.; GABRIELLI, G. C. Micronutrientes. In: NOVAIS, R. F. et al. (Eds.). **Fertilidade do Solo**. 1. ed. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2007. p. 645–736.
- AKAIKE, H. A New look at the statistical model identification. **IEEE Transactions on Automatic Control**, v. 19, n. 6, p. 716–723, 1974.
- AL-KANANI, T.; MACKENZIE, A. F.; BARTHAKUR, N. N. Soil water and ammonia volatilization relationships with surface-applied nitrogen fertilizer solutions. **Soil Science Society of America Journal**, v. 55, n. 6, p. 1761–1766, 1991.
- ALEXANDER, A.; HELM, H. Ureaform as a slow release fertilizer: A review. **Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde**, v. 153, n. 4, p. 249–255, 1990.
- ALLEONI, L. R. F. et al. Atributos do solo relacionados à adsorção de cádmio e cobre em solos tropicais. **Acta Scientiarum. Agronomy**, v. 27, n. 4, p. 729–737, 2005.
- ARAÚJO, M. L. S. DE et al. Spatiotemporal dynamics of soybean crop in the Matopiba region, Brazil (1990–2015). **Land Use Policy**, v. 80, n. April 2018, p. 57–67, 2019.
- AULAKH, M. S.; MALHI, S. S. Interactions of nitrogen with other nutrients and water: Effect on crop yield and quality, nutrient use efficiency, carbon sequestration, and environmental pollution. **Advances in Agronomy**, v. 86, p. 341–409, 2005.
- AWALE, R.; CHATTERJEE, A. Enhanced efficiency nitrogen products influence ammonia volatilization and nitrous oxide emission from two contrasting soils. **Agronomy Journal**, v. 109, n. 1, p. 47–57, 2017.
- AZEEM, B. et al. Review on materials & methods to produce controlled release coated urea fertilizer. **Journal of Controlled Release**, v. 181, n. 1, p. 11–21, 2014.
- BANZATTO, D. A.; KRONKA, S. N. **Experimentação Agrícola**. 4. ed. Jaboticabal: Funep, 2015.
- BARTH, G. et al. Nutrient uptake illustrated for modern, high-yielding soybean. **Better Crop with Plant Food**, v. 102, n. 1, p. 11–14, 2018.
- BARTH, G. et al. Performance of nitrification inhibitors with different nitrogen fertilizers and soil textures. **Journal of Plant Nutrition and Soil Science**, v. 182, n. 5, p. 694–700, 2019.

BECK, H. E. et al. Present and future köppen-geiger climate classification maps at 1-km resolution. **Scientific Data**, v. 5, p. 1–12, 2018.

BENDER, R. R. et al. Nutrient uptake, partitioning, and remobilization in modern, transgenic insect-protected maize hybrids. **Agronomy Journal**, v. 105, n. 1, p. 161–170, 2013.

BIONDI, C. M. et al. Teores de Fe, Mn, Zn, Cu, Ni E Co em solos de referência de Pernambuco. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 35, n. 3, p. 1057–1066, 2011.

BUCHER, C. A. et al. Fósforo. In: FERNANDES, M. S.; SOUZA, S. R.; SANTOS, L. A. (Eds.). **Nutrição Mineral de Plantas**. 2. ed. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2018. p. 401–427.

CAMERON, K. C.; DI, H. J.; MOIR, J. L. Nitrogen losses from the soil/plant system: A review. **Annals of Applied Biology**, v. 162, n. 2, p. 145–173, 2013.

CANTARELLA, H. Nitrogênio. In: NOVAIS, R. F. et al. (Eds.). **Fertilidade do Solo**. 1. ed. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2007. p. 375–470.

CANTARELLA, H. et al. Agronomic efficiency of NBPT as a urease inhibitor: A review. **Journal of Advanced Research**, v. 13, p. 19–27, 2018.

CASSIM, B. M. A. R. et al. Effects of foliar application of urea and urea-formaldehyde/triazone on soybean and corn crops. **Agronomy**, v. 10, n. 10, p. 1–12, 2020.

CASSIM, B. M. A. R. et al. Duromide increase NBPT efficiency in reducing ammonia volatilization loss from urea. **Revista Brasileira de Ciencia do Solo**, v. 45, p. e0210017, 2021.

CHATURVEDI, S.; DAVE, P. N. Review on thermal decomposition of ammonium nitrate. **Journal of Energetic Materials**, v. 31, n. 1, p. 1–26, 2013.

CORRÊA, D. C. DA C. et al. Ammonia volatilization, forage accumulation, and nutritive value of marandu palisade grass pastures in different n sources and doses. **Atmosphere**, v. 12, n. 9, p. 1–14, 2021.

COSTA, A. C. S. et al. Contribution of the chemical and mineralogical properties of sandy-loam tropical soils to the cation exchange capacity. **Revista Brasileira de Ciencia do Solo**, v. 44, p. 1–18, 2020.

CRUZ, C. D. GENES - a software package for analysis in experimental statistics and quantitative genetics. **Acta Scientiarum - Agronomy**, v. 35, n. 3, p. 271–276, 2013.

DIONIZIO, E. A.; COSTA, M. H. Influence of land use and land cover on hydraulic and physical soil properties at the cerrado agricultural frontier. **Agriculture (Switzerland)**, v. 9, n. 1, p. 1–14, 2019.

FANCELLI, A. L. Ecofisiologia, fenologia e implicações básicas de manejo. In: GALVÃO, J. C. C.; BORÉM, A.; PIMENTEL, M. A. (Eds.). **Milho do Plantio à Colheita**. UFV ed. Viçosa: UFV, 2017. p. 49–75.

FAO - Food and Agriculture Organization of the United Nations. **Agricultura Irrigada Sustentável no Brasil : Identificação de Áreas Prioritárias**. Brasília: FAO, 2017.

GOOD, A. G.; BEATTY, P. H. Fertilizing nature: A tragedy of excess in the commons. **PLoS Biology**, v. 9, n. 8, p. 1–10, 2011.

GORH, D.; BARUAH, K. K. Estimation of methane and nitrous oxide emission from wetland rice paddies with reference to global warming potential. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 26, n. 16, p. 16331–16344, 2019.

GUELFÍ, D. Fertilizantes nitrogenados estabilizados, de liberação lenta ou controlada. **Informações agronômicas IPNI**, n. 157, p. 1–32, 2017.

HASSINK, J. The capacity of soils to preserve organic C and N by their association with clay and silt particles. **Plant and Soil**, v. 191, p. 77–87, 1997.

HELVACI, C. Stratigraphy, mineralogy, and genesis of the Bigadic borate deposits, western Turkey. **Economic Geology**, v. 90, n. 5, p. 1237–1260, 1995.

HILL, J. et al. Air-quality-related health damages of maize. **Nature Sustainability**, v. 2, n. 5, p. 397–403, 2019.

HINSINGER, P. et al. Origins of root-mediated pH changes in the rhizosphere and their responses to environmental constraints: A review. **Plant and Soil**, v. 248, n. 1–2, p. 43–59, 2003.

HOOPEN, F. TEN et al. Competition between uptake of ammonium and potassium in barley and arabidopsis roots: Molecular mechanisms and physiological consequences. **Journal of Experimental Botany**, v. 61, n. 9, p. 2303–2315, 2010.

HUBERT, B. et al. The future of food: Scenarios for 2050. **Crop Science**, v. 50, p. 33–50, 2010.

IFA - International Fertilizer Association. Executive Summary Fertilizer Outlook 2019-2023. **IFA Annual Conference**, p. 1–11, 2019.

JANTALIA, C. P. et al. Nitrogen source effects on ammonia volatilization as measured with semi-static chambers. **Agronomy Journal**, v. 104, n. 6, p. 1595–1603, 2012.

KABATA-PENDIAS, A.; MUKHERJEE, A. B. **Trace elements from soil to human**. 6. ed. Berlin: Springer, 2007.

KIM, D. G.; SAGGAR, S.; ROUDIER, P. The effect of nitrification inhibitors on soil ammonia emissions in nitrogen managed soils: A meta-analysis. **Nutrient Cycling in Agroecosystems**, v. 93, n. 1, p. 51–64, 2012.

KRAMER, D. M.; EVANS, J. R. The importance of energy balance in improving photosynthetic productivity. **Plant Physiology**, v. 155, n. 1, p. 70–78, 2011.

LABOUREUR, D. M. et al. Case study and lessons learned from the ammonium nitrate explosion at the West Fertilizer facility. **Journal of Hazardous Materials**, v. 308, p. 164–172, 2016.

LAM, S. K. et al. Using nitrification inhibitors to mitigate agricultural N₂O emission: a double-edged sword? **Global Change Biology**, v. 23, n. 2, p. 485–489, 2017.

LARA CABEZAS, W. A. R. et al. Utilização de uréia em misturas com sulfato de amônio ou com gesso na cultura de milho. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 32, n. 6, p. 2343–2353, 2008.

LASISI, A. A.; AKINREMI, O. .; KUMARAGAMAGE, D. Nitrification inhibitor reduces the inhibitory effect of N-(n-butyl) thiophosphoric triamide (NBPT) on the hydrolysis of urea. **Soil Science Society of America Journal**, v. 84, n. 5, p. 1782–1794, 2020.

LI, S. X.; WANG, Z. H.; STEWART, B. A. Responses of crop plants to ammonium and nitrate N. **Advances in Agronomy**, v. 118, p. 205–397, 2013.

LIMA, E. et al. Cálcio e magnésio. In: FERNANDES, M. S.; SOUZA, S. R.; SANTOS, L. A. (Eds.). **Nutrição Mineral de Plantas**. 2. ed. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2018. p. 465–490.

LIU, X. et al. Enhanced nitrogen deposition over China. **Nature**, v. 494, n. 7438, p. 459–462, 2013.

MALAVOLTA, E.; MORAES, M. F. Fundamentos do nitrogênio e do enxofre na nutrição mineral das plantas cultivadas. In: YAMADA, T.; ABDALLA, S. R. S.; VITTI, G. C. (Eds.). **Nitrogênio e enxofre na agricultura brasileira**. 1. ed. Piracicaba: International plant nutrition institute, 2007. p. 189–238.

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

MAPA - Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Instrução normativa N° 39, de 8 de agosto de 2018**. Disponível em: <https://www.in.gov.br/materia/-/asset_publisher/Kujrw0TZC2Mb/content/id/36278414/do1-2018-08-10-instrucao-normativa-n-39-de-8-de-agosto-de-2018-36278366>. Acesso em: 10 dez. 2021.

MENG, Y. et al. Nitrification inhibitors reduce nitrogen losses and improve soil health in a subtropical pastureland. **Geoderma**, v. 388, p. 1–11, 2021.

MEURER, E. J.; TIECHER, T.; MATTIELLO, L. Potássio. In: FERNANDES, M. S.; SOUZA, S. R.; SANTOS, L. A. (Eds.). **Nutrição Mineral de Plantas**. 2. ed. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2018. p. 670.

MIKKELSEN, R. L. Biuret in urea fertilizer. **Fertilizer Research**, v. 26, n. 1–3, p. 311–318, 1990.

MINATO, E. A. et al. Controlled-release nitrogen fertilizers : characterization , ammonia volatilization , and effects on second-season corn. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 44, p. e0190108, 2020.

MIYAZAWA, M. Método de Captação da Amônia Volatilizada do Solo. **Instituto Agrônomo do Paraná**, p. 1-3, 2007.

NFPA - National Fire Protection Association. **Code for the storage of ammonium nitrate**, p. 1-11, 2002.

OCHIAI, K. et al. Overexpression of exogenous biuret hydrolase in rice plants confers tolerance to biuret toxicity. **Plant Direct**, v. 4, n. 11, p. 1–12, 2020.

OLIVEIRA, S. M. et al. Understanding N timing in corn yield and fertilizer N recovery: An insight from an isotopic labeled-N determination. **PLoS ONE**, v. 13, n. 2, p. 1–14, 2018.

OTTO, R. et al. Ammonia volatilization from nitrogen fertilizers applied to sugarcane straw. **Revista Ciência Agrônômica**, v. 48, n. 3, p. 413–418, 2017.

PAN, B. et al. Ammonia volatilization from synthetic fertilizers and its mitigation strategies: A global synthesis. **Agriculture, Ecosystems and Environment**, v. 232, p. 283–289, 2016.

PIMENTEL-GOMES, F.; GARCIA, C. H. **Estatística aplicada a experimentos agrônômicos e florestais**. 11. ed. Piracicaba: Fealq, 2002.

PING, J. L.; FERGUSON, R. B.; DOBERMANN, A. Site-specific nitrogen and plant density management in irrigated maize. **Agronomy Journal**, v. 100, n. 4, p. 1193–1204, 2008.

POPLAWSKI, D.; HOFFMANN, J.; HOFFMANN, K. Effect of carbonate minerals on the thermal stability of fertilisers containing ammonium nitrate. **Journal of thermal analysis and calorimetry**, v. 124, p. 1561–1574, 2016.

QIAO, C. et al. How inhibiting nitrification affects nitrogen cycle and reduces environmental impacts of anthropogenic nitrogen input. **Global Change Biology**, v. 21, n. 3, p. 1249–1257, 2015.

RAYAR, A. J. .; HAI, T. VAN. Effect of ammonium on uptake of phosphorus, potassium, calcium and magnesium by intact soybean plants. **Plant and Soil**, v. 48, p. 81–87, 1977.

RAZA, S. et al. Dramatic loss of inorganic carbon by nitrogen-induced soil acidification in Chinese croplands. **Global Change Biology**, v. 26, n. 6, p. 3738–3751, 2020.

REDEMANN, C. E.; RIESENFELD, F. C.; LA VIOLA, F. S. Formation of biuret from urea. **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 50, n. 4, p. 633–636, 1958.

RIETRA, R. P. J. J. et al. Effects of nutrient antagonism and synergism on yield and fertilizer use efficiency. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 48, n. 16, p. 1895–1920, 2017.

- ROCHETTE, P. et al. Banding of urea increased ammonia volatilization in a dry acidic soil. **Journal of Environment Quality**, v. 38, n. 4, p. 1383–1390, 2009.
- ROCHETTE, P. et al. Ammonia volatilization and nitrogen retention: How deep to incorporate urea? **Journal of Environmental Quality**, v. 42, n. 6, p. 1635–1642, 2013.
- ROS, G. H. et al. Predicting soil N mineralization: Relevance of organic matter fractions and soil properties. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 43, n. 8, p. 1714–1722, 2011.
- RUSER, R.; SCHULZ, R. The effect of nitrification inhibitors on the nitrous oxide (N₂O) release from agricultural soils-a review. **Journal of Plant Nutrition and Soil Science**, v. 178, n. 2, p. 171–188, 2015.
- SAHRAWAT, K. L. Effects of temperature and moisture on urease activity in semi-arid tropical soils. **Plant and Soil**, v. 8, n. 288, p. 401–408, 1984.
- SANTOS, H. . et al. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. 5th. ed. Brasília: Embrapa Solos, 2018.
- SBCS/NEPAR. **Manual de adubação e calagem para o Estado do Paraná**. SBCS/NEPAR. 2 ed. Curitiba: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2019.
- SEBER, G. A. F.; WILD, C. J. **Nonlinear Regression**. New Jersey: Wiley-interscience, 2003.
- SHI, X. et al. Exploring optimal nitrogen management strategies to mitigate nitrogen losses from paddy soil in the middle reaches of the Yangtze River. **Agricultural Water Management**, v. 228, p. 1–12, 2020.
- SILBERBUSH, M.; LIPS, S. H. Potassium, nitrogen, ammonium/nitrate ratio, and sodium chloride effects on wheat growth. **Journal of Plant Nutrition**, v. 14, n. 7, p. 765–773, 1991.
- SILVA, A. G. B. et al. Urease inhibitor NBPT on ammonia volatilization and crop productivity: A meta-analysis. **Agronomy Journal**, v. 109, n. 1, p. 1–13, 2017.
- SOIL SURVEY STAFF. **Keys to Soil Taxonomy**. 12. ed. Washington: United States Department of Agriculture Natural Resources Conservation Service, 2014.
- SORATTO, R. P.; CRUSCIOL, C. A. C. Dolomite and phosphogypsum surface application effects on annual crops nutrition and yield. **Agronomy Journal**, v. 100, n. 2, p. 261–270, 2008.
- TABATABAEI, S. J.; FATEMI, L. S.; FALLAHI, E. Effect of ammonium: Nitrate ratio on yield, calcium concentration, and photosynthesis rate in strawberry. **Journal of Plant Nutrition**, v. 29, n. 7, p. 1273–1285, 2006.
- TAIZ, L. et al. **Fisiologia e desenvolvimento vegetal**. 6. ed. Porto Alegre: Artmed, 2017.
- TREMBLAY, N. et al. Corn response to nitrogen is influenced by soil texture and weather. **Agronomy Journal**, v. 104, n. 6, p. 1658–1671, 2012.

TRENKEL, M. **Slow and Controlled-Release and stabilized Fertilizers: An Option For Enhancing Nutrient Use Efficiency in Agriculture**. 2. ed. Paris: IFA, 2010.

ULRICH, B. Natural and anthropogenic components of soil acidification. **Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde**, v. 149, n. 6, p. 702–717, 1986.

USDA - United States Department of Agriculture. World agricultural production. **Circular series**, v. November 2, p. 1–41, 2021.

VALE, M. L. C.; SOUSA, R. O.; SCIVITTARO, W. B. Evaluation of ammonia volatilization losses by adjusted parameters of a logistic function. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 38, n. 1, p. 223–231, 2014.

VIERO, F. et al. Urease inhibitor and irrigation management to mitigate ammonia volatilization from urea in no-till corn. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 41, p. 1–11, 2017.

VITTI, G. C. et al. Enxofre. In: FERNANDES, M. S.; SOUZA, S. R.; SANTOS, L. A. (Eds.). **Nutrição Mineral de Plantas**. 2. ed. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2018. p. 337–400.

WEIL, S. et al. Plant growth and calcium and potassium accumulation in lettuce under different nitrogen regimes of ammonium and nitrate nutrition. **Journal of Plant Nutrition**, v. 44, n. 2, p. 270–281, 2020.

WOODLEY, A. L. et al. Ammonia volatilization, nitrous oxide emissions, and corn yields as influenced by nitrogen placement and enhanced efficiency fertilizers. **Soil Science Society of America Journal**, v. 84, n. 4, p. 1327–1341, 2020.

WU, D. et al. The importance of ammonia volatilization in estimating the efficacy of nitrification inhibitors to reduce N₂O emissions: A global meta-analysis. **Environmental Pollution**, v. 271, p. 1–6, 2021.

XU, G.; FAN, X.; MILLER, A. J. Plant nitrogen assimilation and use efficiency. **Annual Review of Plant Biology**, v. 63, p. 153–182, 2012.

ZHANG, W. et al. The effects of controlled release urea on maize productivity and reactive nitrogen losses: A meta-analysis. **Environmental Pollution**, v. 246, p. 559–565, 2019.

ZHAO, W.; CAI, Z. C.; XU, Z. H. Does ammonium-based N addition influence nitrification and acidification in humid subtropical soils of China? **Plant and Soil**, v. 297, n. 1–2, p. 213–221, 2007.

ZHOU, J. et al. Effects of nitrogen fertilizer on the acidification of two typical acid soils in South China. **Journal of Soils and Sediments**, v. 14, n. 2, p. 415–422, 2014.

CAPÍTULO IV

CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS FUTURAS

A crescente demanda por alimentos e biocombustíveis motivada pela expansão populacional, aumentará ainda mais a entrada de N nos ecossistemas acarretando em mais poluição global por N. Conseqüentemente, não vai demorar muito para que os principais países agrícolas do mundo como Brasil, Estados Unidos, China, Índia e Rússia sejam obrigados a diminuir as perdas agrícolas por volatilização de amônia por meio da criação de leis que proporcionem o uso de forma mais sustentável dos fertilizantes nitrogenados. Na Alemanha por exemplo, desde 1 de fevereiro de 2020 está em vigor a lei que exige que todos os fertilizantes de ureia usados naquele país sejam incorporados ao solo ou tratados com inibidores de urease.

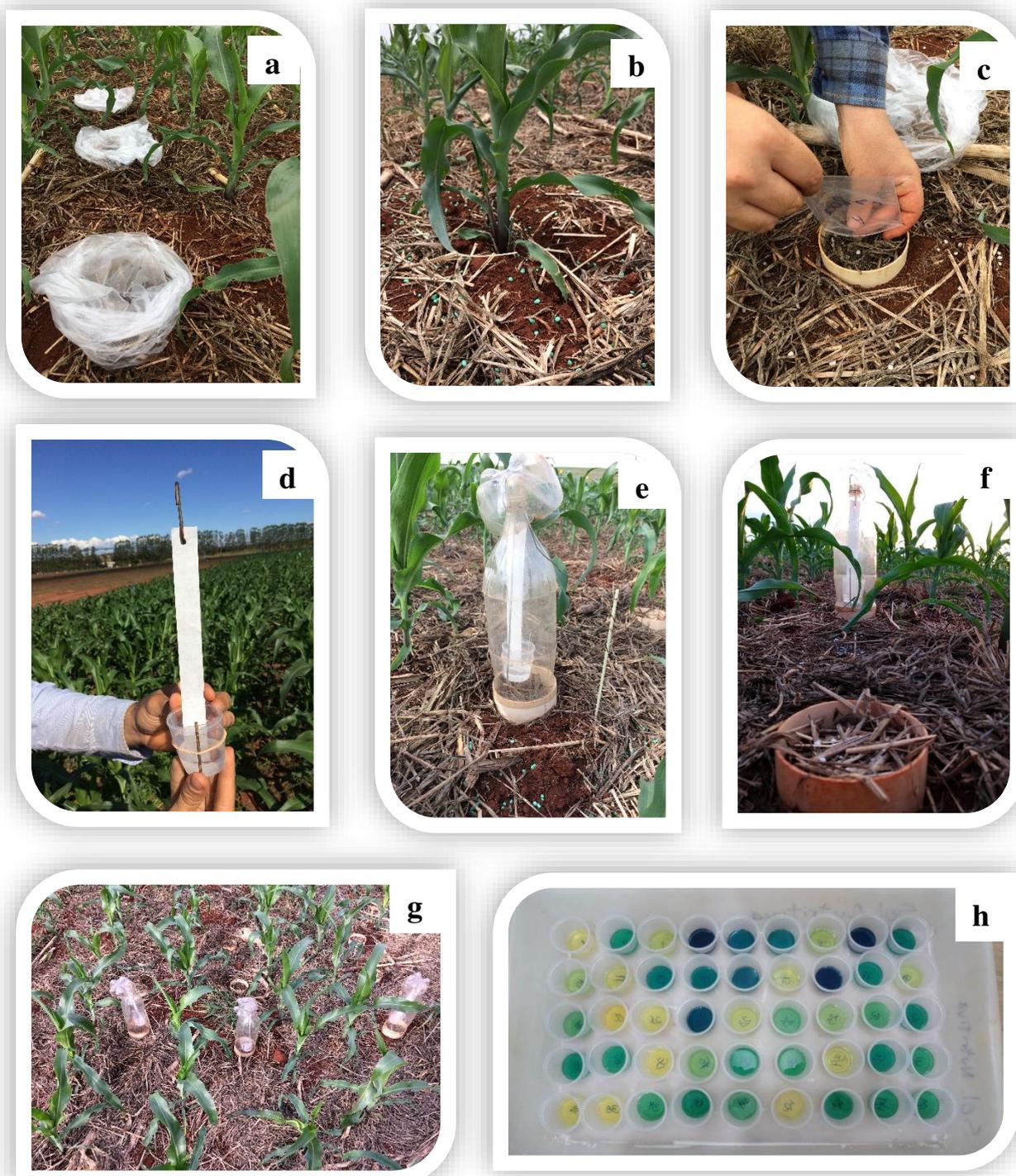
A incorporação da ureia ao solo por depender de práticas mecânicas que interrompem o sistema plantio direto, ou por depender de irrigação, faz da aplicação superficial a prática predominante nos sistemas agrícolas de produção. Logo, os desafios para as indústrias e pesquisadores do setor de fertilizantes nitrogenados a base de ureia será desenvolver novas moléculas ou misturas de moléculas estabilizadoras, revestimentos biodegradáveis mais baratos e de melhor controle da liberação do N com objetivo de diminuir a contaminação de microplástico no ambiente e alteração da formulação farelada da ureia formaldeído para uma versão granulada.

Para as empresas que optarem pela comercialização de sulfato de amônio e nitrato de amônio, o grande desafio será convencer os agricultores a utilizarem fontes menos concentradas em N, aumentar a oferta atual de nitrato e sulfato de amônio por meio da implantação de novas fábricas e buscar políticas públicas que facilitem a compra, armazenamento e transporte do nitrato de amônio, por se tratar de um material utilizado para confecções de explosivos e apresentar riscos à detonação quando armazenado.

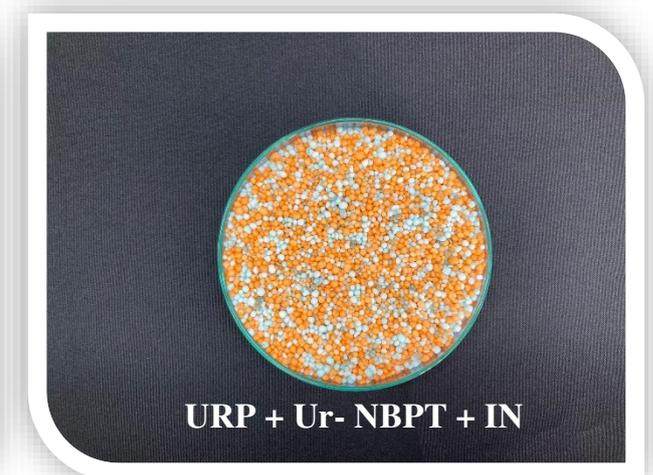
ANEXOS



Anexo 1. Cobertura com *Brachiaria ruziziensis* em solo de textura muito argilosa (a), cobertura com *Brachiaria brizantha* em solo de textura arenosa (b), semeadura do milho em solo muito argiloso (c), semeadura do milho em solo arenoso (d), aplicação de KCl na linha de semeadura no estágio fenológico V4 da cultura do milho (e) e estabelecimento do milho no campo (f).



Anexo 2. Recobrimento com saco plástico das bases da câmara de volatilização de $N-NH_3$ antes da fertilização em cobertura para não haver contaminação (a), aplicação dos fertilizantes em cobertura nas unidades experimentais no estágio fenológico V5 do milho (b), aplicação dos fertilizantes de forma separada dentro de cada base para captura da $N-NH_3$ (c), estrutura interna da câmara de volatilização formada por alça metálica, papel filtro e solução com H_2SO_4 + glicerina (d), câmara construída a partir de garrafa PET para captura da volatilização de $N-NH_3$ (e), após cada coleta as câmaras são rotacionadas entre bases para minimizar os fatores ambientais (f), para o tratamento URP + Ur-NBPT + IN três câmaras foram instaladas para captura da $N-NH_3$ dos grânulos separados e misturados (g) e amostras de coloração mais claras indicam menor quantidade de $N-NH_3$ volatilizada e amostras mais escuras indicam maior quantidade de $N-NH_3$ volatilizada (h).



Anexo 3. Fertilizantes nitrogenados convencionais e de eficiência aumentada utilizados na cultura do milho, para os experimentos de campo em solo muito argiloso e arenoso. No fertilizante URP + Ur-NBPT + IN, os grânulos laranjas referem-se a ureia recoberta por polímero (URP), os grânulos azuis a ureia tratada com NBPT e inibidor de nitrificação (IN), os grânulos verdes enxofre elementar e os cinzas referem-se a aulexita como fonte de boro.

Anexo 4. Pressuposto da ordem de grandeza dos quadrados médios residuais QMR 1 (solo muito argiloso) e QMR 2 (solo arenoso) das análises de variância individuais.

Variável resposta	QMR 1	QMR 2	Relação maior (QMR) / menor QMR
Nitrogênio foliar (N)	0,82948	0,90003	1,08505
Fósforo foliar (P)	0,01601	0,10165	6,34817
Potássio foliar (K)	0,22298	0,43342	1,94381
Cálcio foliar (Ca)	0,15990	0,49758	3,11190
Magnésio foliar (Mg)	0,05800	0,09955	1,71631
Enxofre foliar (S)	0,01232	0,00410	3,00203
Ferro foliar (Fe)	191,43974	47,30405	4,04700
Manganês foliar (Mn)	432,64420	214,67152	2,01538
Zinco foliar (Zn)	11,64113	5,08158	2,29085
Cobre foliar (Cu)	1,24646	0,45488	2,74017
Boro foliar (B)	1,54517	1,32284	1,16807
índice SPAD	2,36488	4,90249	2,07304
Produtividade de milho	618539,83705	418595,61695	1,47765
Altura de planta	0,00108	0,00363	3,36110

Se a relação QMR for < 7 , conclui-se que os grupos de experimentos são similares e pode prosseguir com a análise conjunta. Se a relação QMR for ≥ 7 , conclui-se que os grupos de experimentos não são similares, impedindo de prosseguir com a análise conjunta.

Anexo 5. Análise de variância conjunta para nitrogênio foliar em delineamento de blocos ao acaso, sendo o ambiente 1 o solo muito argiloso e o ambiente 2 o solo arenoso.

FV	GL	SQ	QM	Fc	P-valor
Bloco/Ambiente	8	13,16549	1,64569		
Tratamento (Trat)	6	197,63971	32,93995	38,09	0,0000*
Ambiente (Amb)	1	48,223	48,223	29,30	0,0000*
Trat x Amb	6	25,441	4,24017	4,90	0,0006*
Resíduo	48	41,5081	0,8648		
Total	69	325,9773			
Trat/Amb	12	223,08071	18,59006		
Trat/Amb 1	6	172,03555	28,67259	33,16	0,0000*
Trat/Amb 2	6	51,04515	8,50753	9,84	0,0000*
Amb/Tart	7	73,664	10,52343		
Amb/Tart 1	1	3,01401	3,01401	3,49	0,0680 ^{ns}
Amb/Tart 2	1	16,07824	16,07824	18,59	0,0001*
Amb/Tart 3	1	3,63609	3,63609	4,20	0,0458*
Amb/Tart 4	1	14,59264	14,59264	16,87	0,0002*
Amb/Tart 5	1	9,58441	9,58441	11,08	0,0017*
Amb/Tart 6	1	10,62961	10,62961	12,29	0,0010*
Amb/Tart 7	1	16,129	16,129	18,65	0,0001*

*Significativo ($p \leq 0,05$) e ns – não significativo ($p > 0,05$), pelo teste F.

Anexo 6. Análise de variância conjunta para fósforo foliar em delineamento de blocos ao acaso, sendo o ambiente 1 o solo muito argiloso e o ambiente 2 o solo arenoso.

FV	GL	SQ	QM	Fc	P-valor
Bloco/Ambiente	8	1,40646	0,17581		
Tratamento (Trat)	6	2,03785	0,33964	5,77	0,0001*
Ambiente (Amb)	1	31,8128	31,8128	180,95	0,0000*
Trat x Amb	6	3,14593	0,52432	8,91	0,0000*
Resíduo	48	2,8239	0,0588		
Total	69	41,2269			
Trat/Amb	12	5,18378	0,43198		
Trat/Amb 1	6	4,53587	0,75598	12,85	0,0000*
Trat/Amb 2	6	0,64791	0,10799	1,84	0,1120 ^{ns}
Amb/Tart	7	34,95873	4,9941		
Amb/Tart 1	1	13,52569	13,52569	229,91	0,0000*
Amb/Tart 2	1	3,98161	3,98161	67,68	0,0000*
Amb/Tart 3	1	3,39889	3,39889	57,77	0,0000*
Amb/Tart 4	1	2,94849	2,94849	50,12	0,0000*
Amb/Tart 5	1	3,69664	3,69664	62,84	0,0000*
Amb/Tart 6	1	5,19841	5,19841	88,36	0,0000*
Amb/Tart 7	1	2,209	2,209	37,55	0,0000*

*Significativo ($p \leq 0,05$) e ns – não significativo ($p > 0,05$), pelo teste F.

Anexo 7. Análise de variância conjunta para potássio foliar em delineamento de blocos ao acaso, sendo o ambiente 1 o solo muito argiloso e o ambiente 2 o solo arenoso.

FV	GL	SQ	QM	Fc	P-valor
Bloco/Ambiente	8	5,05701	0,63213		
Tratamento (Trat)	6	10,01789	1,66965	5,09	0,0004*
Ambiente (Amb)	1	399,08257	399,08257	631,33	0,0000*
Trat x Amb	6	7,85525	1,30921	3,99	0,0026*
Resíduo	48	15,7534	0,3282		
Total	69	437,7661			
Trat/Amb	12	17,87314	1,48943		
Trat/Amb 1	6	14,03935	2,33989	7,13	0,0000*
Trat/Amb 2	6	3,83379	0,63897	1,95	0,0922 ^{ns}
Amb/Tart	7	406,93782	58,13397		
Amb/Tart 1	1	91,99089	91,99089	280,29	0,0000*
Amb/Tart 2	1	50,49009	50,49009	153,84	0,0000*
Amb/Tart 3	1	35,41924	35,41924	107,92	0,0000*
Amb/Tart 4	1	64,61764	64,61764	196,88	0,0000*
Amb/Tart 5	1	46,74244	46,74244	142,42	0,0000*
Amb/Tart 6	1	63,20196	63,20196	192,57	0,0000*
Amb/Tart 7	1	54,47556	54,47556	165,98	0,0000*

*Significativo ($p \leq 0,05$) e ns – não significativo ($p > 0,05$), pelo teste F.

Anexo 8. Análise de variância conjunta para cálcio foliar em delineamento de blocos ao acaso, sendo o ambiente 1 o solo muito argiloso e o ambiente 2 o solo arenoso.

FV	GL	SQ	QM	Fc	P-valor
Bloco/Ambiente	8	6,07955	0,75994		
Tratamento (Trat)	6	6,716	1,11933	3,40	0,0070*
Ambiente (Amb)	1	0,54208	0,54208	0,71	0,2053 ^{ns}
Trat x Amb	6	2,50018	0,4167	1,27	0,2900 ^{ns}
Resíduo	48	15,7794	0,3287		
Total	69	31,6172			
Trat/Amb	12	9,21618	0,76801		
Trat/Amb 1	6	6,83311	1,13885	3,46	0,0063*
Trat/Amb 2	6	2,38307	0,39718	1,21	0,3185 ^{ns}
Amb/Tart	7	3,04226	0,43461		
Amb/Tart 1	1	1,16281	1,16281	3,54	0,0661 ^{ns}
Amb/Tart 2	1	0,82369	0,82369	2,51	0,1200 ^{ns}
Amb/Tart 3	1	0,03249	0,03249	0,10	0,7546 ^{ns}
Amb/Tart 4	1	0,51529	0,51529	1,57	0,2166 ^{ns}
Amb/Tart 5	1	0,225	0,225	0,68	0,4122 ^{ns}
Amb/Tart 6	1	0,10609	0,10609	0,32	0,5726 ^{ns}
Amb/Tart 7	1	0,17689	0,17689	0,54	0,4668 ^{ns}

*Significativo ($p \leq 0,05$) e ns – não significativo ($p > 0,05$), pelo teste F.

Anexo 9. Análise de variância conjunta para magnésio foliar em delineamento de blocos ao acaso, sendo o ambiente 1 o solo muito argiloso e o ambiente 2 o solo arenoso.

FV	GL	SQ	QM	Fc	P-valor
Bloco/Ambiente	8	0,9619	0,1202		
Tratamento (Trat)	6	0,8907	0,1485	1,88	0,1028 ^{ns}
Ambiente (Amb)	1	0,0389	0,0389	0,32	0,4857 ^{ns}
Trat x Amb	6	1,3395	0,2233	2,83	0,0192*
Resíduo	48	3,7809	0,0788		
Total	69	7,0119			
Trat/Amb	12	2,2302	0,1859		
Trat/Amb 1	6	2,0531	0,3422	4,34	0,0014*
Trat/Amb 2	6	0,1771	0,0295	0,37	0,8915 ^{ns}
Amb/Tart	7	1,3784	0,1969		
Amb/Tart 1	1	0,5664	0,5664	7,19	0,0100*
Amb/Tart 2	1	0,0740	0,0740	0,94	0,3374 ^{ns}
Amb/Tart 3	1	0,2220	0,2220	2,82	0,0997*
Amb/Tart 4	1	0,4840	0,4840	6,14	0,0167*
Amb/Tart 5	1	0,0240	0,0240	0,30	0,5834 ^{ns}
Amb/Tart 6	1	0,0023	0,0023	0,03	0,8665 ^{ns}
Amb/Tart 7	1	0,0058	0,0058	0,07	0,7880 ^{ns}

*Significativo ($p \leq 0,05$) e ns – não significativo ($p > 0,05$), pelo teste F.

Anexo 10. Análise de variância conjunta para enxofre foliar em delineamento de blocos ao acaso, sendo o ambiente 1 o solo muito argiloso e o ambiente 2 o solo arenoso.

FV	GL	SQ	QM	Fc	P-valor
Bloco/Ambiente	8	0,1748	0,0219		
Tratamento (Trat)	6	2,3567	0,3928	47,84	0,0000*
Ambiente (Amb)	1	1,4314	1,4314	65,51	0,0000*
Trat x Amb	6	0,2387	0,0398	4,85	0,0006*
Resíduo	48	0,3942	0,0082		
Total	69	4,5958			
Trat/Amb	12	2,5954	0,2163		
Trat/Amb 1	6	1,9683	0,3281	39,96	0,0000*
Trat/Amb 2	6	0,6272	0,1045	12,73	0,0000*
Amb/Tart	7	1,6702	0,2386		
Amb/Tart 1	1	0,0810	0,0810	9,87	0,0029*
Amb/Tart 2	1	0,1690	0,1690	20,58	0,0000*
Amb/Tart 3	1	0,7236	0,7236	88,14	0,0000*
Amb/Tart 4	1	0,1300	0,1300	15,83	0,0002*
Amb/Tart 5	1	0,0672	0,0672	8,19	0,0062*
Amb/Tart 6	1	0,2434	0,2434	29,64	0,0000*
Amb/Tart 7	1	0,2560	0,2560	31,18	0,0000*

*Significativo ($p \leq 0,05$) e ns – não significativo ($p > 0,05$), pelo teste F.

Anexo 11. Análise de variância conjunta para ferro foliar em delineamento de blocos ao acaso, sendo o ambiente 1 o solo muito argiloso e o ambiente 2 o solo arenoso.

FV	GL	SQ	QM	Fc	P-valor
Bloco/Ambiente	8	1057,7061	132,2133		
Tratamento (Trat)	6	158,5297	26,4216	0,22	0,9680 ^{ns}
Ambiente (Amb)	1	53550,3133	53550,3133	405,03	0,0000*
Trat x Amb	6	198,3439	33,0573	0,28	0,9451 ^{ns}
Resíduo	48	5729,8510	119,3719		
Total	69	60694,7440			
Trat/Amb	12	356,8736	29,7395		
Trat/Amb 1	6	57,7681	9,6280	0,08	0,9978 ^{ns}
Trat/Amb 2	6	299,1055	49,8509	0,42	0,8637 ^{ns}
Amb/Tart	7	53748,6573	7678,3796		
Amb/Tart 1	1	8940,6980	8940,6980	74,90	0,0000*
Amb/Tart 2	1	7908,4688	7908,4688	66,25	0,0000*
Amb/Tart 3	1	7164,7229	7164,7229	60,02	0,0000*
Amb/Tart 4	1	6352,9203	6352,9203	53,22	0,0000*
Amb/Tart 5	1	6756,3605	6756,3605	56,60	0,0000*
Amb/Tart 6	1	7688,9744	7688,9744	64,41	0,0000*
Amb/Tart 7	1	8936,5124	8936,5124	74,86	0,0000*

*Significativo ($p \leq 0,05$) e ns – não significativo ($p > 0,05$), pelo teste F.

Anexo 12. Análise de variância conjunta para manganês foliar em delineamento de blocos ao acaso, sendo o ambiente 1 o solo muito argiloso e o ambiente 2 o solo arenoso.

FV	GL	SQ	QM	Fc	P-valor
Bloco/Ambiente	8	2401,5829	300,1979		
Tratamento (Trat)	6	1345,5838	224,2640	0,69	0,6564 ^{ns}
Ambiente (Amb)	1	1219664,1601	1219664,1601	4062,87	0,0000*
Trat x Amb	6	6145,4518	1024,2420	3,16	0,0107*
Resíduo	48	15535,5774	323,6579		
Total	69	1245092,3559			
Trat/Amb	12	7491,0356	624,2530		
Trat/Amb 1	6	4317,7935	719,6323	2,22	0,0567 ^{ns}
Trat/Amb 2	6	3173,2421	528,8737	1,63	0,1583 ^{ns}
Amb/Tart	7	1225809,6118	175115,6588		
Amb/Tart 1	1	200973,1523	200973,1523	620,94	0,0000*
Amb/Tart 2	1	181737,3610	181737,3610	561,51	0,0000*
Amb/Tart 3	1	140699,9269	140699,9269	434,72	0,0000*
Amb/Tart 4	1	199385,6962	199385,6962	616,04	0,0000*
Amb/Tart 5	1	140240,0693	140240,0693	433,30	0,0000*
Amb/Tart 6	1	194811,8063	194811,8063	601,91	0,0000*
Amb/Tart 7	1	167961,6000	167961,6000	518,95	0,0000*

*Significativo ($p \leq 0,05$) e ns – não significativo ($p > 0,05$), pelo teste F.

Anexo 13. Análise de variância conjunta para zinco foliar em delineamento de blocos ao acaso, sendo o ambiente 1 o solo muito argiloso e o ambiente 2 o solo arenoso.

FV	GL	SQ	QM	Fc	P-valor
Bloco/Ambiente	8	102,4200	12,8025		
Tratamento (Trat)	6	81,3686	13,5614	1,62	0,1616 ^{ns}
Ambiente (Amb)	1	6433,9316	6433,9316	502,55	0,0000*
Trat x Amb	6	135,2914	22,5486	2,70	0,0245*
Resíduo	48	401,3449	8,3614		
Total	69	7154,3565			
Trat/Amb	12	216,6601	18,0550		
Trat/Amb 1	6	72,3798	12,0633	1,44	0,2182 ^{ns}
Trat/Amb 2	6	144,2803	24,0467	2,88	0,0178*
Amb/Tart	7	6569,2230	938,4604		
Amb/Tart 1	1	1212,8617	1212,8617	145,06	0,0000*
Amb/Tart 2	1	839,2392	839,2392	100,37	0,0000*
Amb/Tart 3	1	500,1318	500,1318	59,81	0,0000*
Amb/Tart 4	1	827,5541	827,5541	98,97	0,0000*
Amb/Tart 5	1	911,4521	911,4521	109,01	0,0000*
Amb/Tart 6	1	1383,4464	1383,4464	165,46	0,0000*
Amb/Tart 7	1	894,5376	894,5376	106,98	0,0000*

*Significativo ($p \leq 0,05$) e ns – não significativo ($p > 0,05$), pelo teste F.

Anexo 14. Análise de variância conjunta para cobre foliar em delineamento de blocos ao acaso, sendo o ambiente 1 o solo muito argiloso e o ambiente 2 o solo arenoso.

FV	GL	SQ	QM	Fc	P-valor
Bloco/Ambiente	8	9,1819	1,1477		
Tratamento (Trat)	6	58,9395	9,8233	11,55	0,0000*
Ambiente (Amb)	1	465,0197	465,0197	405,16	0,0000*
Trat x Amb	6	25,1380	4,1897	4,93	0,0005*
Resíduo	48	40,8322	0,8507		
Total	69	599,1112			
Trat/Amb	12	84,0775	7,0065		
Trat/Amb 1	6	79,3602	13,2267	15,55	0,0000*
Trat/Amb 2	6	4,7173	0,7862	0,92	0,4861 ^{ns}
Amb/Tart	7	490,1576	70,0225		
Amb/Tart 1	1	14,6410	14,6410	17,21	0,0001*
Amb/Tart 2	1	85,7318	85,7318	100,78	0,0000*
Amb/Tart 3	1	88,2684	88,2684	103,76	0,0000*
Amb/Tart 4	1	61,5040	61,5040	72,30	0,0000*
Amb/Tart 5	1	100,2989	100,2989	117,91	0,0000*
Amb/Tart 6	1	69,0638	69,0638	81,19	0,0000*
Amb/Tart 7	1	70,6496	70,6496	83,05	0,0000*

*Significativo ($p \leq 0,05$) e ns – não significativo ($p > 0,05$), pelo teste F.

Anexo 15. Análise de variância conjunta para boro foliar em delineamento de blocos ao acaso, sendo o ambiente 1 o solo muito argiloso e o ambiente 2 o solo arenoso.

FV	GL	SQ	QM	Fc	P-valor
Bloco/Ambiente	8	24,1296	3,0162		
Tratamento (Trat)	6	83,8809	13,9802	9,75	0,0000*
Ambiente (Amb)	1	4,6029	4,6029	1,53	0,0795 ^{ns}
Trat x Amb	6	7,9784	1,3297	0,93	0,4840 ^{ns}
Resíduo	48	68,8322	1,4340		
Total	69	189,4239			
Trat/Amb	12	91,8593	7,6549		
Trat/Amb 1	6	27,4983	4,5831	3,20	0,0101*
Trat/Amb 2	6	64,3610	10,7268	7,48	0,0000*
Amb/Tart	7	12,5813	1,7973		
Amb/Tart 1	1	0,3276	0,3276	0,23	0,6348 ^{ns}
Amb/Tart 2	1	0,2220	0,2220	0,15	0,6957 ^{ns}
Amb/Tart 3	1	0,9000	0,9000	0,63	0,4321 ^{ns}
Amb/Tart 4	1	1,7472	1,7472	1,22	0,2752 ^{ns}
Amb/Tart 5	1	4,0832	4,0832	2,85	0,0980 ^{ns}
Amb/Tart 6	1	3,2036	3,2036	2,23	0,1415 ^{ns}
Amb/Tart 7	1	2,0976	2,0976	1,46	0,2324 ^{ns}

*Significativo ($p \leq 0,05$) e ns – não significativo ($p > 0,05$), pelo teste F.

Anexo 16. Análise de variância conjunta para SPAD em delineamento de blocos ao acaso, sendo a ambiente 1 o solo muito argiloso e o ambiente 2 o solo arenoso.

FV	GL	SQ	QM	Fc	P-valor
Bloco/Ambiente	8	33,7453	4,2182		
Tratamento (Trat)	6	613,2138	102,2023	28,13	0,0000*
Ambiente (Amb)	1	4299,6133	4299,6133	1019,31	0,0000*
Trat x Amb	6	101,5783	16,9297	4,66	0,0008 ^{ns}
Resíduo	48	174,4166	3,6337		
Total	69	5222,5673			
Trat/Amb	12	714,7921	59,5660		
Trat/Amb 1	6	590,0395	98,3399	27,06	0,0000*
Trat/Amb 2	6	124,7526	20,7921	5,72	0,0002*
Amb/Tart	7	4401,1916	628,7417		
Amb/Tart 1	1	263,6823	263,6823	72,57	0,0000*
Amb/Tart 2	1	643,6853	643,6853	177,14	0,0000*
Amb/Tart 3	1	541,1074	541,1074	148,91	0,0000*
Amb/Tart 4	1	797,9849	797,9849	219,61	0,0000*
Amb/Tart 5	1	763,5264	763,5264	210,12	0,0000*
Amb/Tart 6	1	728,1209	728,1209	200,38	0,0000*
Amb/Tart 7	1	663,0845	663,0845	182,48	0,0000*

*Significativo ($p \leq 0,05$) e ns – não significativo ($p > 0,05$), pelo teste F.

Anexo 17. Análise de variância conjunta para produtividade em delineamento de blocos ao acaso, sendo o ambiente 1 o solo muito argiloso e o ambiente 2 o solo arenoso.

FV	GL	SQ	QM	Fc	P-valor
Bloco/Ambiente	8	2600306,818	325038,352		
Tratamento (Trat)	6	10808783,150	1801463,858	3,47	0,0062*
Ambiente (Amb)	1	233631243,065	233631243,065	718,78	0,0000*
Trat x Amb	6	4972420,982	828736,830	1,60	0,1618 ^{ns}
Resíduo	48	24891250,896	518567,727		
Total	69	276904004,912			
Trat/Amb	12	15781204,132	1315100,344		
Trat/Amb 1	6	13679896,879	2279982,813	4,39	0,0013*
Trat/Amb 2	6	2101307,253	350217,875	0,67	0,6700 ^{ns}
Amb/Tart	7	238603664,047	34086237,721		
Amb/Tart 1	1	16031814,042	16031814,042	30,91	0,0000*
Amb/Tart 2	1	33847610,120	33847610,120	65,27	0,0000*
Amb/Tart 3	1	43098465,843	43098465,843	83,11	0,0000*
Amb/Tart 4	1	46835149,244	46835149,244	90,31	0,0000*
Amb/Tart 5	1	35315993,550	35315993,550	68,10	0,0000*
Amb/Tart 6	1	31735997,316	31735997,316	61,19	0,0000*
Amb/Tart 7	1	31738633,932	31738633,932	61,20	0,0000*

*Significativo ($p \leq 0,05$) e ns – não significativo ($p > 0,05$), pelo teste F.

Anexo 18. Análise de variância conjunta para altura de planta em delineamento de blocos ao acaso, sendo o ambiente 1 o solo muito argiloso e o ambiente 2 arenoso.

FV	GL	SQ	QM	Fc	P-valor
Bloco/Ambiente	8	0,0636	0,0080		
Tratamento (Trat)	6	0,0141	0,0023	1,00	0,4390 ^{ns}
Ambiente (Amb)	1	0,9166	0,9166	115,29	0,0000*
Trat x Amb	6	0,0272	0,0045	1,93	0,0953 ^{ns}
Resíduo	48	0,1129	0,0024		
Total	69	1,1344			
Trat/Amb	12	0,0413	0,0034		
Trat/Amb 1	6	0,0172	0,0029	1,22	0,3134 ^{ns}
Trat/Amb 2	6	0,0241	0,0045	1,93	0,1401 ^{ns}
Amb/Tart	7	0,9438	0,1348		
Amb/Tart 1	1	0,0640	0,0640	27,23	0,0000*
Amb/Tart 2	1	0,1513	0,1513	64,38	0,0000*
Amb/Tart 3	1	0,1664	0,1664	70,81	0,0000*
Amb/Tart 4	1	0,1904	0,1904	81,04	0,0000*
Amb/Tart 5	1	0,1369	0,1369	58,25	0,0000*
Amb/Tart 6	1	0,0810	0,0810	34,47	0,0000*
Amb/Tart 7	1	0,1538	0,1538	65,43	0,0000*

*Significativo ($p \leq 0,05$) e ns – não significativo ($p > 0,05$), pelo teste F.