

FERTILIZANTES NITROGENADOS: NOVAS TECNOLOGIAS

Hugo Abelardo González Villalba¹
José Marcos Leite¹

Rafael Otto²
Paulo Cesar Ocheuze Trivelin³

1. INTRODUÇÃO

O nitrogênio (N) é um nutriente importante para todos os organismos vivos da Terra, sendo, muitas vezes, o que mais limita a produtividade dos cultivos agrícolas. Está presente em inúmeras moléculas orgânicas complexas e exerce papel extremamente importante no metabolismo das plantas (MALAVOLTA e MORAIS, 2007). O N é absorvido pelas plantas nas formas nítrica (NO_3^-), amoniacal (NH_4^+), amídica [$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$] e gasosa (N_2). As plantas absorvem predominantemente as duas primeiras formas, sendo a última exclusiva das leguminosas.

Três dos cinco tópicos de pesquisa de máxima prioridade na ciência do solo para o século 21 incluem: (a) impacto da adição de fertilizantes aos solos nas funções do ecossistema, na saúde pública e bem estar humano, e no ciclo de nutrientes, (b) processos de transporte e (c) interações entre planta-solo-microrganismos, segundo proposta de Adewopo et al. (2014). O N derivado dos fertilizantes e que não é absorvido pelas plantas pode ser perdido por processos de lixiviação, volatilização e erosão, causando sérios problemas ambientais (GALLOWAY et al., 2008, AUSTIN et al., 2013).

Pelos motivos citados, torna-se imperioso o aumento na eficiência de uso dos fertilizantes nitrogenados (EUN) visando o incremento na produtividade das culturas, a redução de custos e a mitigação dos possíveis impactos ambientais negativos.

2. EFICIÊNCIA DOS FERTILIZANTES NITROGENADOS

A demanda por fertilizantes nitrogenados tem aumentado proporcionalmente ao incremento da população mundial nos últimos 50 anos. O aumento na demanda por fertilizantes nitrogenados, associado ao aumento do custo do fertilizante devido ao preço do gás natural, intensificarão a procura por maior eficiência de uso dos fertilizantes em culturas comerciais, que atualmente situa-se entre 30% e 40% (RAUN e JHONSON, 1999; DOBERMANN, 2007).

O N adicionado na forma de fertilizantes ao solo e que não é absorvido pelos vegetais, pode sofrer ação de processos microbiológicos (nitrificação, desnitrificação, imobilização), químicos (trocas, fixação, precipitação, hidrólise) e físicos (lixiviação, volatilização). Todos esses processos afetam a disponibilidade do nutriente para as plantas. O uso de altas doses de fertilizantes nitrogenados pode

resultar em aumento no potencial de perdas, como, por exemplo, lixiviação de NO_3^- ; perdas de N_2O , tanto na nitrificação como na desnitrificação; volatilização de NH_3 do solo; perdas gasosas de N do tecido das plantas; entre outras, o que explica a baixa EUN, sendo esta menor com o aumento das doses. Esses fatos podem resultar em baixo desempenho produtivo das culturas e risco de contaminação ambiental, tendo implicações na sustentabilidade dos agrossistemas.

A ureia é o fertilizante nitrogenado mais usado no Brasil. Quando aplicada ao solo, pode sofrer hidrólise por ação da enzima urease, convertendo o R- NH_2 em NH_4^+ . Por consumir H^+ do meio, essa reação promove elevação no pH do solo próximo aos grânulos de fertilizantes, favorecendo a transformação do NH_4^+ em NH_3 , uma forma gasosa passível de perda por volatilização. Rochette et al. (2013b) apresentaram um sumário de uma série de artigos científicos em que foram avaliadas as perdas de N na forma de NH_3^+ , que variaram de 8% a 68% do total aplicado, em diversas condições de manejo e experimentação, em diversos lugares do mundo.

Segundo Lara Cabezas et al. (2000), a aplicação de ureia em superfície, sem incorporação ao solo, pode proporcionar perdas de 31% a 78% do total de N aplicado. Entretanto, se a ureia for incorporada ao solo, as perdas por volatilização de NH_3 diminuem sensivelmente (TRIVELIN et al., 2002), pois a amônia, ao se difundir no interior do solo em direção à atmosfera, encontra regiões com valores de pH mais baixo em relação aos valores próximos aos grânulos de ureia, sendo novamente convertida em NH_4^+ (ERNANI et al., 2002).

Além das perdas de N na forma de amônia, podem também ocorrer remoções significativas de N do sistema solo-planta por lixiviação, principalmente na forma de NO_3^- . A lixiviação é um processo de arraste do N nos solos com o movimento descendente da água, para fora da zona de absorção das raízes, com potencial de chegar ao lençol freático e, em certas condições favoráveis, contaminar as águas subterrâneas (ERNANI et al., 2002). O íon nitrato não é retido em solos com predominância de cargas negativas, porém, nas condições brasileiras, como muitos dos solos apresentam horizontes subsuperficiais com cargas positivas, estas poderiam retardar consideravelmente a lixiviação do nitrato (ALCÂNTARA e CAMARGO, 2005).

De acordo com Raun e Johnson (1999), a lixiviação é um processo que ocorre na natureza e pode ser menos intensa do que comumente reportado, considerando que vários pesquisadores superestimam as perdas de N por não realizarem sua medição direta.

Abreviações: Ag = prata; BPUFs = Boas práticas para uso eficiente de fertilizantes; CDU = ureia crotonaldeído; Cu = cobre; Cd = cádmio; DAP = fosfato diamônico; DCD = dicianodiamida; DMPP = 3,4-dimetil pirazol fosfato; EUN = eficiência de uso do nitrogênio; FBN = fixação biológica do nitrogênio; FEA = fertilizantes de eficiência aumentada; FLC = fertilizantes de liberação controlada; FLL = fertilizantes de liberação lenta; ISBD = ureia isobutilaldeído; K = potássio; MAP = fosfato monoamônico; Mn = manganês; N = nitrogênio; NA = nitrato de amônio; NAC = nitrato de amônio e cálcio; NBPT = tiosfato de N-(n-butil) triamida; Ni = níquel; P = fósforo; S = enxofre; SA = sulfato de amônio; UF = ureia formaldeído; URP = ureia recoberta com polímeros; URS = ureia recoberta com enxofre; URSP = ureia recoberta com enxofre + polímeros; Zn = zinco.

¹ Doutorando do Programa de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas, Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", ESALQ/USP; email: hugoabelardo1988@usp.br, jmleite@cena.usp.br

² Professor Doutor do Departamento de Ciência do Solo, Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", ESALQ/USP; email: roto@usp.br

³ Professor Associado 3, Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, CENA/USP; email: pcootive@cena.usp.br

Já quando as perdas são mensuradas, grande parte das pesquisas encontradas na literatura sugere que, nas condições brasileiras, com as doses atualmente utilizadas e parceladas, o risco do NO_3^- alcançar o lençol freático é relativamente baixo, exceto em condições específicas, como na produção de culturas olerícolas em torno das grandes cidades (CANTARELLA, 2007). A Tabela 1 apresenta dados de uma série de trabalhos que avaliaram a lixiviação de N em diversas culturas, envolvendo o uso de fertilizantes marcados com ^{15}N . De forma geral, pode-se observar que tanto as perdas por lixiviação total como a proveniente do fertilizante marcado (^{15}N) são baixas, exceto em condições extremas, como, por exemplo, quando é utilizada a dose de 800 kg ha^{-1} de N. Os dados brasileiros foram obtidos em condições diferentes das que ocorrem em regiões de clima temperado, onde o nível do lençol freático é pouco profundo e, conseqüentemente, mais suscetível à contaminação.

2.1. Estratégias para aumentar a eficiência de uso dos fertilizantes nitrogenados

A pressão cada vez maior sobre a agricultura, no que se refere aos danos ambientais que podem ser causados pela má utilização dos fertilizantes nitrogenados, exige que produtores e pesquisadores busquem práticas para melhorar a EUN.

Para tratar desse assunto, é necessário analisar o complexo ciclo do N (Figura 1). O ciclo do N nada mais é que uma seqüência de reações de oxidação-redução, intermediada por microrganismos que adquirem energia advinda das mudanças dos estados de oxidação-redução (MARTINELLI, 2007). Após seu ciclo de vida, as plantas são decompostas por organismos do solo que buscam energia. Nesse processo, denominado mineralização, o N orgânico, presente nos tecidos vegetais, é transformado em forma inorgânica, mais especificamente em amônio (NH_4), o qual pode ser transformado em nitrato (NO_3), no processo de nitrificação. Essas duas formas inorgânicas podem voltar ao tecido vegetal por meio do processo de absorção das plantas. O nitrato, sendo mais móvel no ambiente, pode ainda ser lixiviado do solo para as camadas mais profundas e, finalmente, para cursos d'água. Em condições de ausência de oxigênio, o nitrato pode ser desnitrificado, ou seja, passar à forma gasosa, voltando, assim, para a atmosfera. Portanto, existe uma constante reciclagem de N entre as plantas e o solo. Se não houvesse perdas por lixiviação profunda e desnitrificação, essa ciclagem interna poderia ser mantida indefinidamente.

Buscando otimizar o uso dos fertilizantes nitrogenados, o agricultor se questiona a cada ano, a cada safra e a cada plantio: o que aplicar? (fonte), quanto de N aplicar? (dose), quando aplicar N? (época), e onde aplicá-lo? (local). Com certeza, as respostas a

Tabela 1. Estimativas da lixiviação¹ de nitrogênio total e proveniente do ^{15}N -fertilizante, em diferentes condições edafoclimáticas, de cultivo e pluviosidade no Brasil.

Solo	Cultura	Ciclo (dias)	Fonte (^{15}N)	Dose de N (kg ha^{-1})	N lixiviado		Pluviosidade (mm)	Referência
					Total	N-fertilizante		
Alfisol	Feijão	120	Ureia	120	6,7	Traços	661	1
Oxisol	Milho	130	Sulfato de amônio	80	9,2	0,4	717	2
Alfisol	Feijão	365	Sulfato de amônio	100	15	1,4	1.382	3
Alfisol	Milho	150	Ureia	100	32,4	11	620	4
Alfisol	Feijão	86	Sulfato de amônio	42	Traços	Traços	423	5
Oxisol	Cana-de-açúcar	102	Ureia	100	87,0	34	667	6
Oxisol	Cana-de-açúcar	102	Aquamônia	100	29	7	667	6
Oxisol	Milho	170	Ureia	60	84,6	2,3	1.100	7
Oxisol	Trigo	120	Ureia	90	38	1,7	524	8
Oxisol	Cana-de-açúcar	330	Ureia	90	4,5	Traços	1.255	9
Alfisol	Milho	55	Ureia	120	1,1	Traços	339	10
Alfisol	Milho	55	Ureia	250	1,2	Traços	339	10
Oxisol	Milho	120	Sulfato de amônio	120	18,5	0,5	615	11
Oxisol	Aveia Preta	80	Sulfato de amônio	120	0,7	Traços	146,15	11
Oxisol	Milho	120	Sulfato de amônio	120	5,8	Traços	656	11
Alfisol	Café	366	Sulfato de amônio	280	30	6,5	1.300	12
Oxisol	Milho	130	Ureia	150	Não mostrado	1,1	1.523	13
Oxisol	Milho	123	Sulfato de amônio	180	Traços	Traços	96,8	14
Oxisol	Braquiária	80	Sulfato de amônio	180	9	0,6	439	14
Oxisol	Milho	118	Sulfato de amônio	180	5,2	Traços	419	14
Oxisol	Cana-de-açúcar	180	Ureia	120	1,1	Traços	1.174	15
Oxisol	Café	365	Ureia	400	Não mostrado	14,7	2.232	16
Oxisol	Café	365	Ureia	800	Não mostrado	104,5	2.232	16

¹ Com base nas tabelas de Urquiaga e Zapata (2000), Gava (2003) e Cantarella (2007).

² 1 = Libardi e Reichardt (1978); 2 = Reichardt et al. (1979); 3 = Meirelles et al. (1980); 4 = Araujo Silva (1982); 5 = Urquiaga et al. (1986); 6 = Cargado (1989); 7 = Coelho et al. (1991); 8 = Spolidorio (1999); 9 = Oliveira et al. (2002); 10 = Gava (2003); 11 = Fernandes et al. (2006); 12 = Fenilli (2008); 13 = Almeida (2008); 14 = Fernandes e Libardi (2009); 15 = Ghiberto et al. (2011); 16 = Bortolotto et al. (2012).

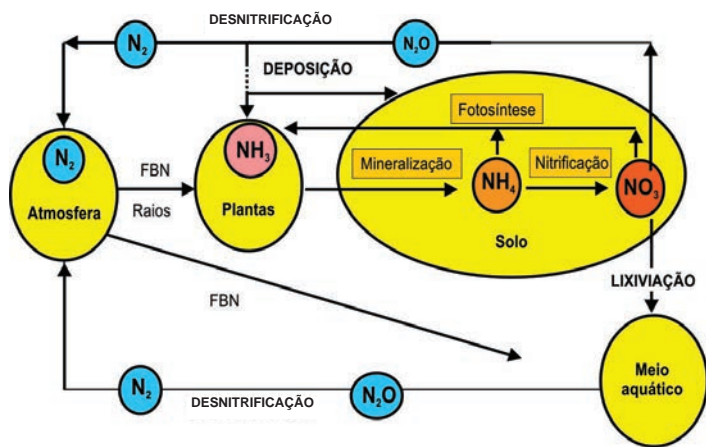


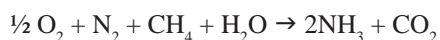
Figura 1. Ciclo esquemático do nitrogênio.
Fonte: Martinelli (2007).

estas quatro perguntas definirão o sucesso da fertilização, considerando que as mesmas devem ser fruto de muita reflexão com base em conhecimentos científicos, técnicos e práticos. Essas quatro questões formam o pilar do manejo de nutrientes 4C (Figura 2) – fundamento científico das boas práticas para uso eficiente de fertilizantes (BPUFs), segundo Bruulsema et al. (2009) e Casarin e Stipp (2013).

As práticas consideradas como estratégias para aumentar a EUN são: rotação de culturas com o uso de leguminosas, melhoramento genético, análise de solo e monitoramento das plantas para determinação da concentração de N, uso de plantas de cobertura e uso de preparo reduzido e/ou plantio direto. Entre os fatores diretamente relacionados ao uso de fertilizantes estão: escolha de fontes que reduzem as perdas de N, definição da dose de N a ser aplicada e adequação da época de aplicação e do local de aplicação por meio da otimização de técnicas de aplicação de N.

2.2. Fontes de N

Em média, a atmosfera é composta por 78% de N_2 , um gás indisponível quimicamente para absorção pelas plantas. Fritz Haber, químico alemão, descobriu como disponibilizar o N_2 a partir da reação do N_2 atmosférico com o H_2 , o qual é obtido dos combustíveis fósseis, principalmente do gás natural e do óleo. A quebra da molécula de N_2 é realizada sob altas temperatura e pressão. Estima-se que cerca de 1,2% a 1,8% do consumo global de energia fóssil seja para a produção de fertilizantes nitrogenados (CANTARELLA, 2007). Carl Bosch, químico alemão, conseguiu desenvolver este processo em escala industrial e recebeu o prêmio Nobel em 1931. O processo de síntese de NH_3 , conhecido como processo Haber-Bosch, foi desenvolvido no início do século 20, e pode ser resumido a partir da seguinte reação (CANTARELLA, 2007):



A amônia (NH_3) é um composto-chave na produção de quase todos os fertilizantes nitrogenados. Ela ainda pode ser usada diretamente como fertilizante, na forma concentrada de amônia anidra (82% N) ou em solução aquosa como aquamônia (20% N). A Figura 3 ilustra o papel central da amônia na fabricação dos fertilizantes nitrogenados mais usados no Brasil (CANTARELLA, 2007; MALAVOLTA e MORAES, 2009).

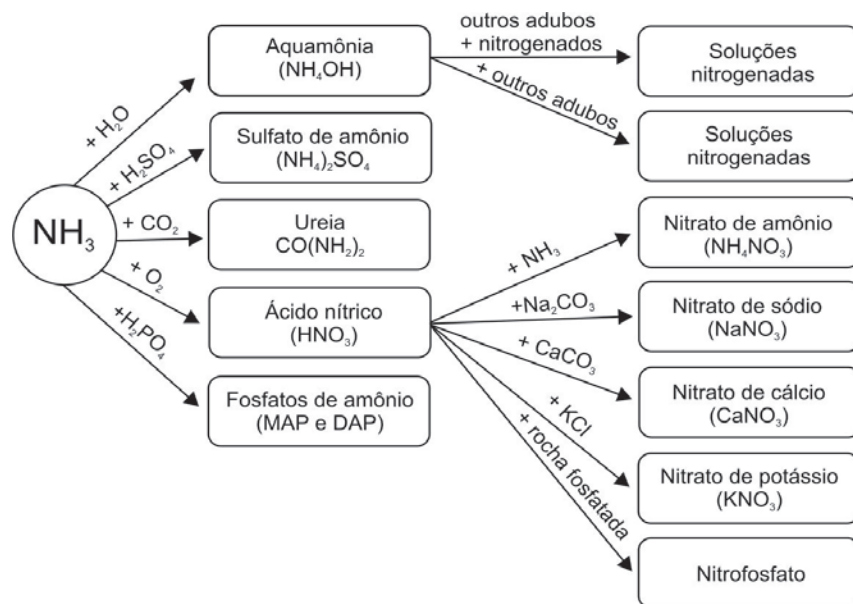


Figura 3. Rota de produção de fertilizantes nitrogenados – amônia como matéria-prima para a produção de adubos.
Fonte: Adaptada de Malavolta e Moraes (2009).

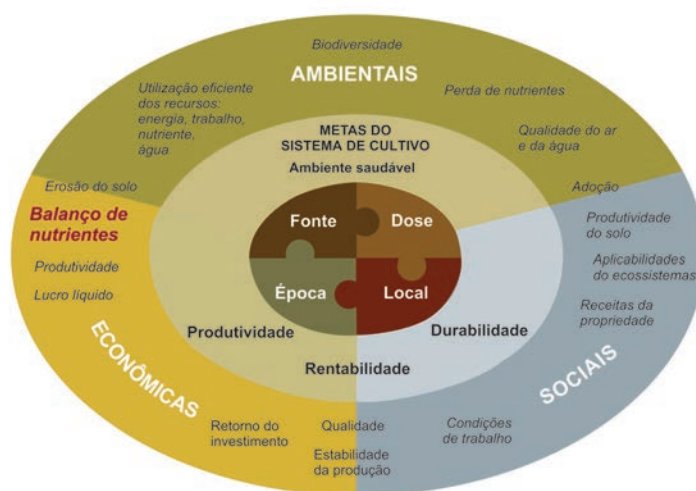


Figura 2. Diagrama do manejo de fertilizantes 4C: aplicação da fonte certa, na dose certa, na época certa e no local certo.
Fonte: Casarin e Stipp (2013).

Segundo Malavolta e Moraes (2009), a primeira fábrica de fertilizantes nitrogenados no Brasil começou a operar em 1963, em Cubatão, SP, propriedade da Ultrafertil, construída por iniciativa da Petrobras, conforme relatado por Franco e Saraiva Neto (2007).

O HNO_3 é produzido a partir da oxidação da amônia, e ambos são matérias-primas para a produção de vários fertilizantes. O principal fertilizante nitrogenado sólido no mundo é a ureia [$CO(NH_2)_2$], produzida a partir da reação de NH_3 com o principal subproduto de sua síntese, o CO_2 – daí a grande vantagem do menor custo de produção, além de não envolver reações com ácidos, que requerem a necessidade de equipamentos especiais (CANTARELLA, 2007). No Brasil, os fertilizantes nitrogenados mais usados são ureia, nitrato de amônio, sulfato de amônio e fosfato monoamônico (MAP). A ureia contém 44% a 46% de N na forma amídica e é hidrolisada rapidamente no solo a amônio pela ação da enzima urease. Além disso, a ureia tem baixa corrosividade, alta solubilidade e é prontamente absorvida pelas folhas, em taxa 10 a 20 vezes superior a dos elementos na forma iônica (CANTARELLA, 2007; MALAVOLTA e MORAES, 2009).

Os adubos nitrogenados convencionais mais consumidos no Brasil, em ordem decrescente de importância em relação ao preço de mercado e ao consumo, são: ureia (45% de N), fosfato monoamônico (9%), sulfato de amônio (20% de N), nitrato de amônio (32% de N), fosfato diamônico – DAP (16% de N) e outros complexos, como aquamônia e nitrocálcio, que podem ser empregados em formulações juntamente com o P e o potássio (K) (Tabela 2).

Além desses, existem fontes nitrogenadas alternativas, como por exemplo, o co-produto da fabricação do ácido glutâmico, muito utilizado em regiões canavieiras, no estado de São Paulo (COSTA et al., 2003). Esse fertilizante líquido contém quantidades apreciáveis de matéria orgânica e nutrientes. Os teores de N podem variar de 40 a 70 g kg⁻¹, os de K₂O de 7 a 15 g kg⁻¹ e os de S-SO₄ de 20-70 g kg⁻¹. Existem, ainda, fontes minerais, como o cloreto de amônio, subproduto de indústrias químicas, e o nitrato de amônio contendo cálcio (NAC), como alternativa à comercialização do nitrato de amônio puro. O cloreto de amônio (NH₄Cl), co-produto das indústrias químicas e de celulose e papel, é um composto químico que contém 25% de N, sendo utilizado em outros países como fonte nitrogenada na adubação das culturas de arroz, milho e trigo. No Brasil, trabalhos de pesquisa comprovaram a eficiência semelhante dessa fonte, em relação às comumente utilizadas na cultura da cana-de-açúcar, na dose de 100 kg ha⁻¹ de N (VIEIRA et al., 2010; VIEIRA et al., 2012). Porém, aplicações sucessivas deste produto podem causar redução na produtividade, possivelmente pelo efeito salino do Cl presente no produto (VIEIRA et al., 2012).

2.2.1. Fertilizantes orgânicos e organominerais

De acordo com o Decreto N° 4.954 de 14 de janeiro de 2004, os fertilizantes orgânicos podem ser divididos em: 1) fertilizante orgânico simples; 2) fertilizante orgânico misto; 3) fertilizante orgânico composto e 4) fertilizante organomineral. Neste tópico vamos descrever somente os fertilizantes orgânicos simples, os quais darão origem aos outros fertilizantes orgânicos. É importante destacar que esses fertilizantes terão sempre mais de um nutriente, porém, a legislação não especifica as garantias mínimas e não estabelece o processo de produção.

Os principais fertilizantes orgânicos, classificados em função de sua origem, são (Malavolta e Moraes, 2009):

- Vegetal: restos de culturas, Adubos verdes, tortas oleaginosas, torta de filtro, vinhaça.
- Animal: sangue dessecado, farinha de carne, couro moído, farinha de casca e chifre, farinha de peixe.
- Mista: Esterco, composto, lixo, lodo de esgoto.

Os adubos verdes também são classificados como fertilizantes orgânicos e geralmente são leguminosas, capazes de fixar o nitrogênio do ar – processo conhecido como fixação biológica do nitrogênio (FBN). As leguminosas são cultivadas de diversas formas: antes da cultura principal, em rotação de culturas, como cultura intercalar e na renovação de canaviais e incorporadas ao solo, contribuindo com matéria orgânica e nutrientes, particularmente com N (MALAVOLTA e MORAES, 2009). Estima-se que esses adubos possam contribuir com 300 kg ha⁻¹ ano⁻¹ de N.

Outras fontes orgânicas ou organominerais variam de acordo com a disponibilidade em cada região do Brasil, mas as que mais se destacam são: esterco de origem bovina, suína e aves, e cama de frango. No setor canavieiro, os principais produtos são a vinhaça e a torta de filtro. A vinhaça é um produto derivado da fabricação do etanol e do açúcar e pode ser classificada em três principais grupos, de acordo com sua origem: melaço, mistura e caldo. Além de ser excelente fonte de K (2 a 5 kg m⁻³ de K₂O para vinhaça *in natura* e de 20 a 35 kg m⁻³ de K₂O para vinhaça concentrada), a vinhaça também apresenta outros nutrientes como P e N (0,2 a 0,5 kg m⁻³ de N). A torta de filtro constitui um resíduo de fabricação do açúcar obtido pela clarificação do açúcar do caldo. Existem, ainda, outras fontes de N e outros nutrientes que apresentam importância, como composto, resíduos de lixo e lodo de esgoto. Mais detalhes e especificações podem ser lidos em Malavolta e Moraes (2009).

2.2.2. Fertilizantes de eficiência aumentada

Os fertilizantes de eficiência aumentada (FEA) são caracterizados como produtos que podem minimizar o potencial de perdas de nutrientes para o ambiente, quando comparados aos fertilizantes tradicionais ou convencionais. Trabalhos mais detalhados sobre este

Tabela 2. Especificação e consumo dos principais fertilizantes nitrogenados no Brasil.

Fertilizantes ¹	Garantia mínima	Característica	Obtenção	Observação
Ureia	45%	N na forma amídica	Reação do amônio com CO ₂ sob pressão	Teor de biureto < 1,5%
Nitrato de amônio (NA)	32%	50% amídica e 50% amoniacal	Neutralização do ácido nítrico pela amônia	
Sulfato de amônio (SA)	20% N 22% S	100% forma amoniacal	Neutralização do H ₂ SO ₄ com amoníaco Subprodutos das formas de coque e de capolactama	Teor de tiocianato < 1%
Fosfato monoamônico (MAP)	9% N 48% P ₂ O ₅	N na forma amoniacal	Reação do ácido fosfórico com amônia	
Fosfato diamônico (DAP)	17% N 45% P ₂ O ₅	N na forma amoniacal	Reação do ácido fosfórico com amônia	
Nitrocálcio	20% N	50% nítrica e 50% amoniacal	Reação do ácido nítrico com óxido ou carbonato	
Nitratos e aquamônia	13% a 26% N	Forma nítrica (nitratos) Forma amoniacal (NH ₃)	Reações da amônia com ácido nítrico e outros fertilizantes	

Fonte: Malavolta e Moraes (2009).

tipo de fertilizante podem ser encontrados em Chien et al. (2009) e Trenkel (2010). O princípio dos FEA é basicamente evitar e/ou diminuir as perdas de N, principalmente por volatilização de NH_3 e/ou lixiviação de NO_3^- , assim como fornecer N de forma constante e gradual às plantas.

2.2.2.1. Fertilizantes estabilizados: inibidores de urease e inibidores de nitrificação

Existem duas classes principais de fertilizantes estabilizados de importância no mercado: inibidores de nitrificação e inibidores de urease (CANTARELLA, 2007). Os inibidores de urease são aditivos que bloqueiam a atividade da enzima urease, responsável por realizar a hidrólise ou quebra da ureia, transformando-a em amônio ou amônia e CO_2 . Mais de 14.000 compostos ou misturas de compostos, com uma ampla gama de características, foram testados, e muitos patenteados como inibidores de urease (CANTARELLA, 2007). Têm sido relatados também alguns estudos com metais que são capazes de inibir a atividade da enzima urease, entre eles prata (Ag), mercúrio (Hg), cádmio (Cd), cobre (Cu), manganês (Mn), níquel (Ni) e zinco (Zn) (REDDY e SHARMA, 2000).

A enzima urease contém grupos sulfidrilas e a inibição pode ocorrer quando os metais são ligados, formando sulfetos insolúveis. Esses metais não apresentam efeitos significativos na redução das perdas de N-NH_3 ; além disso, a maior parte é considerada metal pesado e pode contaminar os solos (CANTARELLA, 2007). O efeito desses elementos foi relatado por Soares (2011), o qual mostrou que as adições dos micronutrientes B (ácido bórico) e Cu (sulfato de cobre) à ureia, em dose de até 10 g kg^{-1} , não são suficientes para reduzir significativamente a volatilização de NH_3 . Este autor também observou que não houve efeito de sinergismo pela combinação de ácido bórico, cobre e NBPT na redução da perda de N por volatilização de NH_3 .

Dentre os produtos que têm produzido os melhores resultados estão os análogos de ureia, especialmente o tiofosfato de N-(n-butil) triamida – NBPT. Este produto é comercializado desde 1996 nos Estados Unidos, e mais recentemente no Brasil. O NBPT é atualmente o único inibidor de urease que tem grande importância comercial e prática na agricultura, sendo comercializado em mais de 70 países (TRENKEL, 2010).

O NBPT é o composto que tem mostrado maior eficiência em retardar a atividade da enzima urease e, conseqüentemente, reduzir a taxa de volatilização (CANTARELLA, 2007; CANTARELLA et al., 2008; SOARES, 2011, SOARES et al., 2012). Cantarella et al. (2008), ao realizarem diversos experimentos com cana-de-açúcar

no estado de São Paulo, mostraram que a redução de perdas de amônia com a adição de NBPT à ureia foi de cerca de 52%, quando o fertilizante foi aplicado em clima úmido, e de 32% em clima seco (Tabela 4). Neste estudo, a eficiência de redução da volatilização da NH_3 por meio do NBPT variou de 18% a 78%. A menor eficiência de redução do inibidor foi obtida em clima seco ou muito seco e, segundo os autores, isso ocorreu devido ao fertilizante ter ficado na camada de palha na superfície e não ter sido incorporado ao solo, e por não ocorrer chuva para incorporar o fertilizante no período em que o inibidor é mais eficiente, ou seja, cerca de sete a dez dias (WATSON et al., 2008; CANTARELLA et al., 2008). Portanto, a chuva é essencial para a incorporação da ureia e, conseqüentemente, proporcionar reduções significativas de perdas.

O composto NBPT pode sofrer influência do pH do solo e também do teor de matéria orgânica. Soares (2011) observou que o inibidor de urease NBPT é menos eficiente em solos mais ácidos (pH 4,5) em relação aos solos com pH mais elevado. A elevação do pH aumenta a volatilização de NH_3 pela aplicação superficial de ureia, mas em alguns solos a perda de N em solos com pH ácido pode ser tão alta como em pH mais elevado. Outro estudo, também realizado em condições de laboratório, desenvolvido por Engel et al. (2013), mostrou que a taxa de hidrólise da ureia foi reduzida pelo NBPT em solos ácidos (pH 5,5) a 17% enquanto em solos alcalinos (pH 8,2) a redução foi da ordem de 86,2%. Este fato ocorre por que, provavelmente, tanto o NBPT quanto seu análogo NBPTO são hidrolisados mais rapidamente em solos com baixo pH, em relação aos solos com pH mais elevado (SOARES, 2011). De acordo com Saggari et al. (2013), a eficiência do NBPT no solo varia de acordo com o conteúdo de matéria orgânica, textura, pH, teor de N do solo e biomassa microbiana. Segundo estes autores, o NBPT não afeta os microrganismos do solo, mas inibe a atividade da urease durante o período de uma a duas semanas e, conseqüentemente, reduz a perda de N por volatilização de NH_3 . Assim, a temperatura do solo, a umidade e os níveis de C do solo são fatores-chave que afetam diretamente a eficiência do NBPT na redução da taxa e porcentagem de emissão de NH_3 .

Os inibidores de urease disponíveis até o momento podem reduzir a hidrólise da ureia em, no máximo, 5 a 15 dias. Nesse período, o fertilizante deve ser incorporado ao solo pela água (chuva ou irrigação) ou por métodos mecânicos.

Além dos inibidores de urease, de uso mais comum em condições tropicais, também existem os inibidores de nitrificação, que vem sendo estudados com mais frequência no Brasil. Há diversos compostos registrados como inibidores da nitrificação (SUBBARAO et al., 2006; ZERULLA et al., 2001; SOARES et

Tabela 4. Perdas de NH_3 por volatilização em sete áreas experimentais comparando nitrato de amônio (NA) ou sulfato de amônio (SA) com ureia (UR) ou ureia tratada com NBPT, aplicados em áreas de cana-de-açúcar com palhada.

Área experimental	Mês	Condições de campo	Perdas de NH_3 (%)			
			SA ou NA	UR	UR + NBPT	Redução pelo NBPT
Araras I	Novembro	Úmido	0,1	11,2	7,2	36
Iracemápolis	Setembro	Seco	0,2	25,4	15,2	40
Araraquara	Outubro	Seco	0,2	25,1	21,3	15
Pirassununga	Dezembro	Úmido	0,1	7,2	1,6	78
Araras II	Agosto	Seco	0,4	16,4	13,4	18
Jaboticabal	Novembro	Muito seco	0,1	1,1	0,8	-
Ribeirão Preto	Junho	Seco	0,3	15,2	11,2	26

Fonte: Cantarella et al. (2008).

al., 2012), entretanto, apenas alguns foram bastante estudados e testados em condições de campo. Os principais são: nitrapiridina [2-cloro-6-(triclorometil) piridina], dicianodiamida (DCD) e DMPP (3,4-dimetil pirazol fosfato) (DI e CAMERON, 2002; SUBBARAO et al., 2006). Diversos fatores do solo, como temperatura, pH, umidade e matéria orgânica, influenciam diretamente na eficiência dos inibidores de nitrificação, por estarem diretamente relacionados ao processo de nitrificação no solo (BARTH et al. 2001; IRIGOYEN et al. 2003; CANTARELLA, 2007; KELLIHER et al., 2008).

Estudos demonstram que os inibidores de nitrificação podem ser eficientes na redução do processo de oxidação da amônia por alguns dias ou semanas (SINGH e BEAUCHAMP, 1987). Um importante efeito ambiental dos inibidores de nitrificação está relacionado ao potencial em reduzir perdas por desnitrificação. Soares et al. (2014) reportaram diminuição da emissão de N_2O na produção de cana-de-açúcar com a utilização de fertilizantes nitrogenados tratados com dois tipos de inibidores de nitrificação.

Por outro lado, alguns estudos têm relatado aumento das perdas por volatilização de NH_3 com a utilização de inibidores de nitrificação, pelo fato de o produto aumentar o tempo de permanência do $N-NH_4^+$ no solo. Zaman et al. (2008), em estudo com pastagem, avaliaram o efeito do DCD na ureia aplicada sobre a superfície do solo e observaram que houve redução da perda de NO_3^- por lixiviação na emissão de N_2O . Mas observaram também que o DCD, em combinação com o NBPT, apresentou maior volatilização de NH_3 em relação apenas à ureia com NBPT. Soares et al. (2012) observaram também que a adição de DCD à ureia causou aumento da volatilização de NH_3 da ureia, com ou sem uso de NBPT, e isso ocorreu por causa do elevado pH e alto teor de NH_4^+ no solo devido à inibição da nitrificação. Pelo fato dos resultados obtidos serem inconclusivos, esses produtos ainda não são amplamente adotados como ferramenta tecnológica, pois ainda há dúvidas em relação ao seu custo e benefício. Essas dúvidas ainda existem porque há falta de consistência dos resultados nos diversos ambientes agroclimáticos e diferentes tipos de solo (SUBBARAO et al., 2006).

2.2.2.2. Fertilizantes de liberação lenta ou controlada

Até poucos anos atrás, não existia distinção entre os termos liberação lenta e liberação controlada, pois eram considerados sinônimos. Atualmente, existe a tendência de se adotar a definição proposta por Shaviv (2005), que considera os fertilizantes de liberação controlada (FLC) como sendo aqueles nos quais são conhecidos os fatores que determinam a quantidade, o padrão e a duração da liberação do nutriente para as plantas. Já os fertilizantes de liberação lenta (FLL) são aqueles que liberam os nutrientes de forma mais lenta que os fertilizantes normais, porém sem caracterização precisa da quantidade, padrão e duração da liberação dos nutrientes.

Conforme Cantarella (2007), Trenkel (2010) e Chien et al. (2009), os fertilizantes nitrogenados de liberação lenta ou controlada que possuem baixa solubilidade, comparados às fontes convencionais de N, podem ser: a) compostos de condensação de ureia e ureia formaldeídos – ureia formaldeído (UF, 38% N), ureia isobutilaldeído (ISBD 32% N) e ureia crotonaldeído (CDU); b) produtos recobertos ou encapsulados – ureia recoberta com enxofre (S) (URS), ureia recoberta com polímeros (URP) e ureia recoberta com S + polímeros (URSP).

Até pouco tempo, esses fertilizantes tinham um nicho de mercado muito específico. Era recomendado somente para culturas perenes, culturas ornamentais, gramados e similares, principalmente devido ao seu preço mais elevado. Recentemente, o desenvolvi-

mento de ureia recoberta com polímero (URP) de baixo custo tem tornado esse tipo de insumo acessível para sistemas de produção de grãos e oleaginosas (CHIEN et al., 2009; GAGNON et al., 2012). Atualmente, a indústria conseguiu diminuir o diferencial de preços (que chegava a ser de 2,4 a 10 vezes o valor dos fertilizantes convencionais), mudando o posicionamento desses produtos no mercado, com foco nas culturas extensivas de interesse comercial (milho, arroz, cevada, trigo, café, eucalipto, citros, batata, tomate).

O padrão de liberação de nutrientes dos FLC é geralmente sigmoidal, com a primeira fase de liberação lenta, passando à segunda fase de liberação mais rápida (fase linear) e, por fim, à terceira fase de liberação lenta, com disponibilização total do nutriente. Esse padrão de liberação sigmoidal é o que melhor se ajusta ao padrão de absorção de nutrientes pelas plantas. Os mecanismos primários de liberação de N envolvem dois passos: (a) dissolução do fertilizante dentro dos grânulos e (b) difusão do N de dentro dos grânulos para a solução do solo.

Os FLC, de forma geral, oferecem maior controle sobre a duração, o padrão, e a taxa de liberação de nutrientes, o que permite maior eficiência e minimiza os impactos ambientais (SHAVIV, 2005). Além disso, os FLC são menos sensíveis a fatores ambientais e de solo, quando comparados com outros fertilizantes. Du et al. (2008) consideram os fertilizantes recobertos com polímeros os mais populares e promissores dentre os FLC, devido às vantagens que apresentam perante os demais tipos.

A URP apresenta taxa de liberação de N no solo relativamente reduzida após sua aplicação e vai aumentando com o tempo, dependendo dos fatores ambientais, principalmente temperatura e umidade. Um inconveniente apresentado por esses insumos é a liberação de N reduzida nos primeiros estádios de desenvolvimento das plantas de milho, podendo ocasionar estresses fisiológicos à cultura, em estádios importantes na definição da produtividade final.

Existe a alternativa de aplicar a dose total de N requerida na semeadura da cultura de milho, como misturas de URSP com ureia adubo convencional (Figura 4), em proporções que garantam a disponibilidade de N, tanto nos estádios iniciais como em estádios mais avançados das plantas de milho. Estudo desenvolvido recentemente no Brasil por González Villalba et al. (2014) indicou que misturas variando de 100% a 50% de URSP com ureia convencional proporcionaram disponibilidade de N ao longo de todo o ciclo da cultura de milho. Além do ganho operacional, essa estratégia pode resultar em aumento na produtividade de grãos, quando comparada



Figura 4. Mistura de URSP + ureia com NBPT.

à utilização de ureia convencional, aplicada toda na semeadura, ou parceladamente, como é a recomendação atual (20%-30% na semeadura e 80%-70% em cobertura, entre os estádios V4-V6 do milho).

Na literatura podem ser encontradas várias evidências de efeitos positivos da utilização de FLC em diversas culturas. Assim, diversos autores reportaram que os FLC melhoram a eficiência de uso do N e a qualidade e o rendimento de: arroz (YANG et al., 2013), batata (ZIADI et al., 2011), cevada (BLACKSHAW et al., 2011), milho (HALVORSON e BARTOLO, 2013; GONZÁLEZ VILLALBA, 2014) e trigo (NASH et al., 2012).

2.2.3. Novas alternativas

Uma das alternativas para aumentar a eficiência de uso do N, que vem sendo objeto de pesquisas, é o uso de argilominerais como aditivo em fertilizantes nitrogenados, que pode controlar a retenção e a liberação do NH_4^+ (BERNARDI et al., 2014). O uso de minerais na agricultura está sendo amplamente difundido e, nesse sentido, os concentrados de zeólita têm um papel especial. As zeólitas são minerais aluminossilicatos hidratados cristalinos de metais alcalinos ou alcalino-terrosos, estruturados em uma rede tridimensional cristalina rígida, formadas por tetraedros de Si e Al que se unem para formar um sistema de canais, cavidades e poros em nanoescala. Bernardi et al. (2014) explicam que a ação das zeólitas para diminuição da volatilização de amônia ocorre pelo controle da retenção do íon amônio formado na hidrólise da ureia no solo, devido à alta capacidade de troca de cátions da zeólita e a consequente retenção de amônio da solução do solo. Os mesmos autores citam uma variedade de trabalhos desenvolvidos em campo e em condições controladas, que demonstram que existe um aumento da EUN com o uso desse tipo de argilomineral como aditivo em fertilizantes nitrogenados. Porém, apesar de resultados favoráveis, mais trabalhos são necessários para viabilizar esse tipo de produto para a agricultura brasileira.

Zhen-Yi et al. (2014) listam uma série de tecnologias alternativas para produção de fertilizantes de eficiência aumentada. Por exemplo, o uso de fertilizantes nitrogenados peptídicos (42% N), que favorecem a atividade biológica do solo. Também comentam sobre o uso de ureia recoberta com quitosana (45% N), um polímero natural obtido do exoesqueleto de artrópodes, insetos, aracnídeos, moluscos, fungos e algas. Reportam ainda o uso de ureia recoberta com biochar como agente para diminuir a volatilização de NH_3 , e outras tecnologias que os autores consideram promissoras para certas regiões agrícolas.

Leite et al. (2013) apresentam o uso de substâncias húmicas e/ou fúlvicas como possíveis formas de aumentar a EUN. Nardi et al. (2014) classificam as substâncias húmicas como bioestimulantes, capazes de aumentar os teores de macro (entre eles N) e micronutrientes nas plantas devido à ativação metabólica das mesmas.

2.3. Dose de N

Conforme explicado em Casarin e Stipp (2013), escolher a dose certa (neste caso específico, de N), consiste em ajustar a quantidade de fertilizante a ser aplicada com a necessidade da cultura. Uma aplicação de doses menores às exigidas pela cultura provocará rendimentos e qualidade inferiores às esperadas, assim como aplicações de doses superiores às necessárias podem resultar em prejuízos ao ambiente.

Diversos autores indicam que a fonte, a época e o local de aplicação de N são importantes, mas sugerem que a dose de N aplicada é o que mais afeta a EUN. Em Cantarella (2007) e Meisinger et al. (2008) pode-se encontrar mais informações sobre este item.

2.4. Época de aplicação

Para determinar a época de aplicação de N deve-se avaliar a dinâmica de absorção de N pelas plantas, o fornecimento de N pelo solo, assim como a logística de aplicação do fertilizante na propriedade. Também deve-se pensar nas possíveis perdas e, sempre que possível, escolher as épocas que oferecem menor risco de perdas. O N deve ser disponibilizado nos períodos de maior necessidade da cultura, sincronizando sua disponibilidade no solo à necessidade das plantas.

A prática que oferece maior incremento na EUN é a aplicação de N em forma parcelada, principalmente nas culturas mais exigentes, como milho e outros cereais. No entanto, como foi visto anteriormente, hoje existem tecnologias que podem ajudar a suprimir essa atividade em certas condições.

2.5. Local de aplicação

Para aplicar o N de forma correta é preciso conhecer a dinâmica do N no sistema solo-raiz-atmosfera. O fertilizante nitrogenado deverá ser aplicado, sempre que possível, na região com maior concentração de raízes.

Deve-se administrar a variação do espaço no campo para identificar as necessidades locais específicas da lavoura e limitar as perdas potenciais no tempo. Aqui pode ser citada a utilização de ferramentas da agricultura de precisão, com aplicação de doses diferenciadas em zonas específicas da lavoura.

A aplicação de N em superfície (Figura 5), principalmente na forma de ureia convencional, promove perdas consideráveis de N na forma de NH_3 , devendo ser evitada. Neste caso, a incorporação ou utilização de fertilizantes com inibidores de urease devem ser consideradas. Rochette et al. (2013a) discutiram esse assunto em profundidade.



Figura 5. Detalhe da aplicação de ureia na superfície do solo, prática que deve ser evitada.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

A indústria de fertilizantes avançou no desenvolvimento de novas tecnologias na última década, oferecendo mais opções aos agricultores.

O objetivo final é promover maior EUN, menores problemas ambientais, menor custo e incrementos em produtividade. É gratificante observar que a indústria, a pesquisa e a agricultura brasileira estão caminhando firmemente nesta direção.

REFERÊNCIAS

ADEWOPO, J. B.; VANZOMEREN, C.; BHOMEIA, R. K.; ALMARAZ, M.; BACON, A. R.; EGGLESTON, E.; JUDY, J. D.; LEWIS, R. W.; LUSK, M.; MILLER, B.; MOORBER, C.; SNYDER, E. H.; TIEDEMAN, M. Top ranked priority research questions for Soil Science in the 21st century. *Soil Science Society of American Journal*, v. 78, p. 337-347, 2014.

- ALCÂNTARA, M. A. K.; CAMARGO, O. A. Adsorção de nitrato em solos com cargas variáveis. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 40, n. 4, p. 369-376, 2005.
- ALMEIDA, R. E. M. **Balço de ^{15}N em sistemas de produo de milho para adoo do plantio direto no Oeste baiano**. 2008. 85 p. Dissertao (Mestrado) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, USP, Piracicaba, 2008.
- ARAUJO SILVA, J. C. **Movimento e perdas por lixiviao de nitrgnio $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ em um Alfisol cultivado com milho (*Zea mays*, L.)**. 1982. 68 p. Dissertao (Mestrado) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, USP, Piracicaba, 1982.
- AUSTIN, A. T.; BUSTAMANTE, M. C.; NARDOTO, G. B.; MITRE, S. K.; PÉREZ, T.; OMETTO, J. P. H. B.; ASCARRUNZ, N. L.; FORTI, M. C.; LONGO, K.; GAVITO, M. E.; ENRICH-PRAST, A.; MARTINELLI, L. A. Latin America’s nitrogen challenge. **Science**, v. 340, p. 149, 2013.
- BARTH, G.; von TUCHER, S.; SCHMIDHALTER, U. Influence of soil parameters on the effect of 3,4-dimethylpyrazole-phosphate as a nitrification inhibitor. **Biology and Fertility of Soils**, v. 34, p. 98-102, 2001.
- BERNARDI, A. C. C.; POLIDORO, J. C.; MONTE, M. B. M.; PEREIRA, E. I.; OLIVEIRA, C. R. The use of clay minerals to improve nitrogen fertilizer use efficiency. In: WORLD FERTILIZER CONGRESS OF CIEC, 16., 2014, Rio de Janeiro. Technological innovation for a sustainable tropical agriculture. **Proceedings...** Rio de Janeiro: CIEC, 2014. p. 24-26.
- BLACKSHAW, R. E.; HAO, X.; HARKER, K. N.; O’DONOVAN, J. T.; JOHNSON, E. N.; VERA, C. L. Barley productivity response to polymer-coated urea in a no-till production system. **Agronomy Journal**, Madison, v. 103, p. 1100-1105, 2011.
- BORTOLOTO, R. P.; BRUNO, I. P.; REICHARDT, K.; TIMM, L. C.; AMADO, T. A. C.; FERREIRA, A. O. Nitrogen fertilizer (^{15}N) leaching in a central pivot fertigated coffee crop. **Revista Ceres**, v. 59, n. 4, p. 466-475, 2012.
- BRUULSEMA, T.; LEMUNYON, J.; HERZ, B. Fundamentos para utilizao correta do seu fertilizante. **Informaes Agronmicas**, n. 126, p. 15-18, 2009.
- CAMARGO, P. B. **Dinmica do nitrgnio dos fertilizantes: uréia (^{15}N) e aquamnia (^{15}N) incorporados ao solo na cultura da cana-de-açúcar**. 1989. 104 p. Dissertao (Mestrado) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, USP, Piracicaba, 1989.
- CANTARELLA, H. Nitrgnio. In: NOVAIS, R. F.; ALVAREZ V. H.; BARROS, N. F. de; FONTES, R. L. F.; CANTARUTTI, R. B.; NEVES, J. C. L. (Ed.). **Fertilidade do solo**. SBCS, 2007. p. 375-470.
- CANTARELLA, H.; TRIVELIN, P. C. O.; CONTIM, T. L. M.; DIAS, F. L. F.; ROSSETTO, R.; MARCELINO, R.; COIMBRA, R. B.; QUAGGIO, J. A. Ammonia volatilisation from urease inhibitor-treated urea applied to sugarcane trash blankets. **Scientia Agricola**, v. 65, p. 397-401, 2008.
- CASARIN, V.; STIPP, S. R. Quatro medidas corretas que levam ao uso eficiente dos fertilizantes. **Informaes Agronmicas**, n. 142, p. 14-20, 2013.
- CHIEN, S. H.; PROCHNOW, L. I.; CANTARELLA, H. Recent developments of fertilizer production and use to improve nutrient efficiency and minimize environmental impacts. **Advances in Agronomy**, v. 102, p. 267-322, 2009.
- COELHO, A. M.; FRANÇA, G. E.; BAHIA FILHO, A. F. C.; GUEDES, G. A. A. Balço de nitrgnio (^{15}N) em um latossolo vermelho-escuro, sob vegetao de cerrado, cultivado com milho. **Revista Brasileira de Cincia do Solo**, v. 15, p. 187-193, 1991.
- COSTA, M. C. G.; VITTI, G. C.; CANTARELLA, H. Volatilizao de N-NH_3 de fontes nitrogenadas em cana-de-açúcar colhida sem despalha a fogo. **Revista Brasileira de Cincia do Solo**, v. 27, p. 631-637, 2003.
- DI, H. J.; CAMERON, K. C. The use of a nitrification inhibitor, dicyandiamide (DCD), to decrease nitrate leaching and nitrous oxide emissions in a simulated grazed and irrigated grassland. **Soil Use and Management**, v. 18, p. 395-403, 2002.
- DOBERMANN, A. Nutrient use efficiency measurement and management. In: International Fertilizer Industry Association (Ed.). **Fertilizer best management practices: general principles, strategy for their adoption and voluntary initiatives vs regulations**. Paris, 2007. chap. 1, p. 1-28.
- DU, C.; TANG, D.; ZHOU, J.; WANG, H.; SHAVIV, A. Prediction of nitrate release from polymer-coated fertilizers using an artificial neural network model. **Biosystems Engineering**, v. 99, p. 478-486, 2008.
- ENGEL, R. E.; WILLIAMS, E.; WALLANDER, R.; HILMER, J. Apparent persistence of N-(n-butyl) thiophosphoric triamide is greater in alkaline soils. **Soil Science Society of America Journal**, v. 77, p. 1424-1429, 2013.
- ERNANI, P. R.; SANGOI, L.; RAMPAZZO, C. Lixiviao e imobilizao de nitrgnio num nitossolo com variáveis da forma de aplicao de ureia e da palha de aveia. **Revista Brasileira de Cincia do Solo**, v. 26, p. 993-1000, 2002.
- FENILLI, T. A. B.; REICHARDT, K.; FAVARIN, J. L.; BACCHI, O. O. S.; SILVA, A. L.; TIMM, L. C. Fertilizer ^{15}N balance in a coffee cropping system: a case study in Brazil. **Revista Brasileira de Cincia do Solo**, v. 32, p. 1459-1469, 2008.
- FERNANDES, F. C. S.; LIBARDI, P. L. Drenagem interna e lixiviao de nitrato em um latossolo sob sucesso milho-braquiária-milho, com diferentes doses de nitrgnio. **Revista Brasileira de Cincia do Solo**, v. 33, p. 1163-1173, 2009.
- FERNANDES, F. C. S.; LIBARDI, P. L.; CARVALHO, L. A. Internal drainage and nitrate leaching in a corn-black oat-corn succession with two split nitrogen applications. **Scientia Agricola**, v. 63, n. 5, p. 483-492, 2006.
- FRANCO, J. A.; SARAIVA NETO, A. Produo de fertilizantes nitrogenados e suprimento de matéria-prima. In: YAMADA, T.; ABDALLA, S. R. S.; VITTI, G. C. (Ed.). **Nitrgnio e enxofre na agricultura brasileira**. IPNI: Piracicaba, 2007. p. 73-108.
- GAGNON, B.; ZIADI, N.; GRANT, C. Urea fertilizer forms affect grain corn yield and nitrogen use efficiency. **Canadian Journal of Soil Science**, v. 92, p. 341-351, 2012.
- GALLOWAY, J. N.; TOWNSEND, A. R.; ERISMAN, J. W.; BEKUNDA, M.; CAI, Z.; FRENEY, J. N.; MARTINELLI, L. A.; SEITZINGER, S. P.; SUTTON, M. A. Transformation of the nitrogen cycle: recent trends, questions, and potential solutions. **Science**, v. 320, p. 889-892, 2008.
- GAVA, G. J. C. **Compartmentalizao do nitrgnio no sistema solo-planta na implantao da semeadura direta no ciclo da cultura do milho**. 2003. 125 p. Tese (Doutorado) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, CENA/USP, Piracicaba, 2003.
- GHIBERTO, P. J.; LIBARDI, P. L.; BRITO, A. S.; TRIVELIN, P. C. O. Nitrogen fertilizer leaching in an Oxisol cultivated with sugarcane. **Scientia Agricola**, v. 68, p. 86-93, 2011.
- GONZÁLEZ VILLALBA, H. A. **Misturas de ureia revestida com polímeros e ureia convencional na adubao da cultura de milho**. 2014. 91 p. Dissertao (Mestrado) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, USP, Piracicaba, 2014.
- GONZÁLEZ VILLALBA, H. A.; MIACHON, L. P.; SCHONINGER, E. L.; PRADA-NETO, I.; TRIVELIN, P. C. O. Polymer-sulphur coated urea: an alternative to improve nitrogen fertilization management and corn grain yield in Brazil. In: WORLD FERTILIZER CONGRESS OF CIEC, 16., 2014, Rio de Janeiro. Technological innovation for a sustainable tropical agriculture. **Proceedings...** Rio de Janeiro: CIEC, 2014. p. 299-301.
- GRANT, C. A.; WU, R.; SELLES, F.; HARKER, K. N.; CLAYTON, G. W.; BITTMAN, S.; ZEBARTH, B. J.; LUPWAYI, N. Z. Crop yield and nitrogen concentration with controlled release urea and split applications of nitrogen as compared to non-coated urea applied at seeding. **Field Crops Research**, v. 127, p. 170-180, 2012.
- HALVORSON, A. D.; BARTOLO, M. E. Nitrogen source and rate effects on irrigated corn yields and nitrogen-use efficiency. **Agronomy Journal**, v. 105, p. 1-13, 2013.
- IRIGOYEN, I.; MURO, J.; AZPILIKUETA, M.; APARICIO-TEJO, P.; LAMSFUS, C. Ammonium oxidation kinetics in the presence of nitrification inhibitors DCD and DMPP at various temperatures. **Australian Journal of Soil Research**, v. 41, p. 1177-1183, 2003.
- KELLIHER, F. M.; CLOUGH, T. J.; CLARK, H.; RYS, G.; SEDCOLE, J. R. The temperature dependence of dicyandiamide (DCD) degradation in soils: A data synthesis. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 40, p. 1878-1882, 2008.
- LARA-CABEZAS, W. A. R.; TRIVELIN, P. C. O.; KONDÖRFER, G. H.; PEREIRA, S. Balço da adubao nitrogenada sólida e fluida de cobertura na cultura do milho, em sistema plantio direto no triângulo mineiro (MG). **Revista Brasileira de Cincia do Solo**, v. 24, p. 363-376, 2000.

- LEITE, J. M.; LAZZARINI, P.; BATAGELLO, H.; SOUZA, A. de.; MATIAS, G.; FARONI, C. E.; TRIVELIN, P. C. O. Volatilização de NH_3 do solo como resultado da aplicação de ureia associada a ácidos húmicos e/ou vinhaça concentrada. In: ENCONTRO BRASILEIRO DE SUBSTÂNCIAS HÚMICAS, 10., 2013, Santo Antônio de Goiás. Matéria orgânica e qualidade ambiental. **Anais...** Brasília, DF: Embrapa, 2013. p. 369-372.
- LIBARDI, P. L.; REICHARDT, K. Destino da ureia aplicada a um solo tropical. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 2, p. 40-44, 1978.
- MALAVOLTA, E.; MORAES, M. Fundamentos do nitrogênio e do enxofre na nutrição mineral das plantas cultivadas. In: YAMADA, T.; ABDALLA, S. R. S.; VITTI, G. C. (Ed.). **Nitrogênio e enxofre na agricultura brasileira**. Piracicaba: IPNI, 2007. p. 189-249.
- MALAVOLTA, E.; MORAES, M. Nitrogênio na agricultura brasileira. In: LAPIDO-LOUREIRO, F. E.; MELAMED, R.; FIGUEIREDO NETO, J. (Ed.). **Fertilizantes, agroindústria e sustentabilidade**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2009. p. 211-255.
- MARTINELLI, L. A. Os caminhos do nitrogênio – do fertilizante ao poluente. **Informações Agronômicas**, n. 118, p. 6-10, 2007.
- MEGDA, M. X. V.; TRIVELIN, P. C. O.; FRANCO, H. C. J.; OTTO, R.; FARONI, C. E. Ammonium chloride as nitrogen source in sugarcane harvested without burning. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 34, p. 1165-1174, 2010.
- MEGDA, M. X. V.; TRIVELIN, P. C. O.; FRANCO, H. C. J.; OTTO, R.; VITTI, A. C. Eficiência agrônômica de adubos nitrogenados em soqueira de cana-de-açúcar colhida sem queima. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 47, p. 1681-1690, 2012.
- MEIRELES, N. M. F.; LIBARDI, P. L.; REICHARDT, K. Absorção de lixiviação de nitrogênio em cultura de feijão (*Phaseolus vulgaris*, L.). **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 4, p. 83-88, 1980.
- MEISINGER, J. J.; SCHEPERS, J. S.; RAUN, W. R. Crop nitrogen requirement and fertilization. In: **Nitrogen in agricultural systems**. Madison: American Society of Agronomy; Crop Science Society of America; Soil Science Society of America, 2008. 984 p. (Agronomy Monograph 49)
- NARDI, S.; ERTANI, A.; PIZZEGHELLO, D. Plant physiological response of humic substances and protein hydrolyzed-based products. In: WORLD FERTILIZER CONGRESS OF CIEC, 16., 2014, Rio de Janeiro. Technological innovation for a sustainable tropical agriculture. **Proceedings...** Rio de Janeiro: CIEC, 2014. p. 48.
- NASH, P. R.; NELSON, K. A.; MOTAVALLI, P. P.; MEINHARDT, C. G. Effects of polymer-coated urea application ratios and dates on wheat and subsequent double-crop soybean. **Agronomy Journal**, v. 104, p. 1074-1084, 2012.
- OLIVEIRA, M. W.; TRIVELIN, P. C. O.; BOARETTO, A. E.; MURAOKA, T.; MORTATTI, J. Leaching of nitrogen, potassium, calcium and magnesium in sandy soil cultivated with sugarcane. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 37, n. 6, p. 861-868, 2002.
- RAUN, W. R.; JOHNSON, G. V. Improving nitrogen use efficiency for cereal production. **Agronomy Journal**, v. 91, n. 3, p. 357-363, 1999.
- REDDY, D. D.; SHARMA, K. L. Effect of amending urea fertilizer with chemical additives on ammonia volatilization loss and nitrogen-use efficiency. **Biology and Fertility of Soils**, v. 32, p. 4-27, 2000.
- REICHARDT, K.; LIBARDI, P. L.; VICTÓRIA, R. L.; VIÉGAS, G. P. Dinâmica do nitrogênio num solo cultivado com milho. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 3, p. 17-20, 1979.
- ROCHETTE, P.; ANGERS, D. A.; CHANTIGNY, M. H.; GASSER, M. O.; MacDONALD, J. D.; PELSTER, D. E.; BERTRAND, N. Ammonia retention and nitrogen retention: how deep to incorporate urea? **Journal of Environmental Quality**, v. 42, p. 1635-1642, 2013a.
- ROCHETTE, P.; ANGERS, D. A.; CHANTIGNY, M. H.; GASSER, M. O.; MacDONALD, J. D.; PELSTER, D. E.; BERTRAND, N. NH_3 volatilization, soil NH_4^+ concentration and soil pH following subsurface banding of urea at increasing rates. **Canadian Journal of Soil Science**, v. 83, p. 261-268, 2013b.
- SAGGAR, S.; SINGH, J.; GILTRAP, D. L.; ZAMAN, M.; LUO, J.; ROLLO, M.; KIM, D. G.; RYS, G.; VAN DER WEERDEN, T. J.; Quantification of reductions in ammonia emissions from fertiliser urea and animal urine in grazed pastures with urease inhibitors for agriculture inventory: New Zealand as a case study. **Science of the Total Environment**, v. 46, p. 465-486, 2013.
- SCHEPERS, J. S.; RAUN, W. R. **Nitrogen in agricultural systems**. Madison: American Society of Agronomy; Crop Science Society of America; Soil Science Society of America, 2008. 984 p. (Agronomy Monograph 49)
- SHAVIV, A. Controlled release fertilizers. In: INTERNATIONAL WORKSHOP ON ENHANCED EFFICIENCY FERTILIZERS, 2005, Frankfurt. **Proceedings...** Frankfurt: International Fertilizer Industry Association, 2005. p. 1-13.
- SINGH, Y.; BEAUCHAMP, E. G. Response of winter wheat to fall applied large urea granules with dicyandiamide. **Canadian Journal of Soil Science**, v. 68, p. 133-142, 1988.
- SOARES, J. R. **Efeito de inibidores de ureases e de nitrificação na volatilização de NH_3 pela aplicação superficial da ureia no solo**. 2011. 79 p. Dissertação (Mestrado) – Instituto Agronômico de Campinas, Campinas, 2011.
- SOARES, J. R.; CANTARELLA, H.; MENEGALE, M. L. C. Ammonia volatilization losses from surface-applied urea with urease and nitrification inhibitors. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 52, p. 82-89, 2012.
- SOARES, J. R.; CANTARELLA, H.; VARGAS, V. P.; CARMO, J. B.; MARTINS, A. A.; SOUSA, R. M.; ANDRADE, C. A. Enhanced-efficiency fertilizers in nitrous oxide emissions from urea applied to sugarcane. **Journal of Environmental Quality**, doi:10.2134/jeq2014.02.0096, 2014.
- SPOLIDORIO, E. S. **Balço do nitrogênio (^{15}N) na cultura do trigo irrigado**. 1999. 127 p. Tese (Doutorado) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, CENA/USP, Piracicaba, 1999.
- SUBBARAO, G. V.; ITO, O.; SAHRAWAT, K. L.; BERRY, W. L.; NAKAHARA, K.; ISHIKAWA, T.; WATANABE, T.; SUENAGA, K.; RONDON, M.; RAO, I. M. Scope and strategies for regulation of nitrification in agricultural systems-challenges and opportunities. **Critical Reviews Plant Sciences**, v. 25, p. 303-335, 2006.
- TRENKEL, M. E. **Slow and controlled release and stabilized fertilizers: an option for enhancing nutrient use efficiency in agriculture**. 2nd ed. Paris: International Fertilizer Industry Association, 2010. 160 p.
- TRIVELIN, P. C. O.; OLIVEIRA, M. W.; VITTI, A. C.; GAVA, G. J. C.; BENDASSOLLI, J. A. Perdas do nitrogênio da ureia no sistema solo-planta em dois ciclos de cana-de-açúcar. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 37, p. 193-201, 2002.
- URQUIAGA, S.; ZAPATA, F. **Manejo eficiente de la fertilización nitrogenada de cultivos anuales em América Latina y el Caribe**. Porto Alegre: Genesis, 2000. 110 p.
- URQUIAGA, S.; LIBARDI, P. L.; REICHARDT, K.; MORAES, S. O.; VICTORIA, R. L. Lixiviação do nitrogênio proveniente do fertilizante ($^{15}\text{NH}_4$) $_2\text{SO}_4$ durante o ciclo da cultura de feijão. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 21, p. 25-31, 1986.
- WATSON, C. J.; AKHONZADA, N. A.; HAMILTON, J. T. G.; MATTHEWS, D. I. Rate and mode of application of the urease inhibitor N-(n-butyl) thiophosphoric triamide on ammonia volatilization from surface-applied urea. **Soil Use and Management**, v. 24, p. 246-253, 2008.
- YANG, Y.; ZHANG, M.; LI, Y. C.; FAN, X.; GENG, Y. Controlled release urea improved nitrogen use efficiency, activities of leaf enzymes, and rice yield. **Soil Science Society of America Journal**, v. 76, p. 2307-2317, 2013.
- ZAMAN, M.; BLENNERHASSET, J. D.; QUIN, B. F. Reducing NH_3 , N_2O and NO_x losses from a pasture soil with urease or nitrification inhibitors and elemental S-amended nitrogenous fertilizers. **Biology and Fertility of Soils**, v. 44, n. 5, p. 693-705, 2008.
- ZERULLA, W.; BARTH, T.; DRESSEL, J.; ERHARDT, K.; LOCQUEN-GHIEN, K. H. von; PASDA, G.; RÄDLE, M. 3,4-dimethylpyrazole phosphate (DMPP) – a new nitrification inhibitor for agriculture and horticulture. An introduction. **Biology and Fertility Soils**, v. 34, p. 79-84, 2001.
- ZHEN-YI, H.; WANG, Y.; HANEKLAUS, S.; SCHNUG, E. Agronomic assessment of premium fertilizers. In: WORLD FERTILIZER CONGRESS OF CIEC, 16., 2014, Rio de Janeiro. Technological innovation for a sustainable tropical agriculture. **Proceedings...** Rio de Janeiro: CIEC, 2014. p. 79-80.
- ZIADI, N.; GRANT, C.; SAMSON, N.; NYIRANEZA, J.; BELANGER, G.; PARENT, L. E. Efficiency of controlled-release urea for a potato production system in Quebec, Canada. **Agronomy Journal**, v. 103, p. 60-66, 2011.