

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

HENRIQUE ALMEIDA SANTOS DUCHEIKO

FONTES DE NITROGÊNIO E ADITIVOS PARA MITIGAR EMISSÕES DE ÓXIDO  
NITROSO E AMÔNIA, E AUMENTAR RENDIMENTO DE GRÃOS DE MILHO

CURITIBA

2025

HENRIQUE ALMEIDA SANTOS DUCHEIKO

**FONTES DE NITROGÊNIO E ADITIVOS PARA MITIGAR EMISSÕES DE ÓXIDO  
NITROSO E AMÔNIA, E AUMENTAR RENDIMENTO DE GRÃOS DE MILHO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Área de Concentração em Qualidade, Manejo e Conservação do Solo e da Água, Departamento de Solos e Engenharia Agrícola, Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Ciência do Solo.

Orientador: Prof. Jeferson Dieckow

Coorientadora: Dra. Josiléia Acordi Zanatta

CURITIBA

2025

**DADOS INTERNACIONAIS DE CATALOGAÇÃO NA PUBLICAÇÃO (CIP)**  
**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ**  
**SISTEMA DE BIBLIOTECAS – BIBLIOTECA DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS**

**Ducheiko, Henrique Almeida Santos**

Fontes de nitrogênio e aditivos para mitigar emissões de óxido nitroso e amônia, e aumentar rendimento de grãos de milho /  
Henrique Almeida Santos Ducheiko. – Curitiba, 2025.

1 recurso online: PDF.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Paraná,  
Setor de Ciências Agrárias, Programa de Pós-Graduação em  
Ciência do Solo.

Orientador: Prof. Dr. Jeferson Dieckow

Coorientadora: Dra. Josiléia Acordi Zanatta

1. Efeito estufa. 2. Gases do efeito estufa. 3. Nitrogênio.  
I. Dieckow, Jeferson. II. Zanatta, Josiléia Acordi. III. Universidade  
Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Ciência do  
Solo. IV. Título.

## TERMO DE APROVAÇÃO



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
SETOR DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO CIÊNCIA DO SOLO -  
40001016014P4

## TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação CIÊNCIA DO SOLO da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da Dissertação de Mestrado de **HENRIQUE ALMEIDA SANTOS DUCHEIKO**, intitulada: **FONTES DE NITROGÊNIO E ADITIVOS PARA MITIGAR EMISSÕES DE ÓXIDO NITROSO E AMÔNIA, E AUMENTAR RENDIMENTO DE GRÃOS DE MILHO**, sob orientação do Prof. Dr. JEFERSON DIECKOW, que após terem inquirido o aluno e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.  
A outorga do título de mestre está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 30 de Maio de 2025.

Assinatura Eletrônica  
30/05/2025 13:40:55.0  
JEFERSON DIECKOW  
Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica  
02/06/2025 11:44:04.0  
VOLNEI PAULETTI  
Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica  
30/05/2025 11:26:08.0  
RENAN COSTA BEBER VIEIRA  
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL FRONTEIRA SUL)

*“A sabedoria é filha da experiência”*

*Leonardo da Vinci*

## AGRADECIMENTOS

Quero expressar minha sincera gratidão ao meu orientador. Sua infinita paciência para ensinar e sua calma nos momentos que tive incertezas, fundamentais para o desenvolvimento deste projeto e da minha formação. Seus conselhos sábios guiaram meu caminho e foram uma fonte constante de inspiração. Sou imensamente grato por sua orientação e apoio ao longo desta jornada acadêmica. Gostaria de lembrar também da minha co-orientadora Dra. Josiléia Acordi Zanatta, por todo apoio no cronograma e auxílio nas análises laboratoriais.

Minha profunda gratidão ao grupo de pesquisa em Manejo e Conservação do Solo, com destaque para Laura, Jéssica, Kauanna, Marcelo, Giovani, Bruna, Suelen e Marina pela valiosa assistência nas atividades de campo e de laboratório, além da troca de experiências e discussões científicas.

Meus agradecimentos a Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), em especial ao professor Cimélio Bayer, pelo convite a participar do projeto Fertilizantes Nitrogenados de Eficiência Aumentada para uma Agricultura de Alta Produtividade e Baixa Emissão de Carbono no Subtrópico Brasileiro, à Yara Fertilizantes, ao CNPq e à Fundação Araucária pelo apoio institucional e financeiro.

Quero ainda, expressar minha sincera gratidão a minha família, cujo apoio foi fundamental em todos os aspectos. Em particular, gostaria de agradecer a minha companheira Isabella, pela incrível paciência e auxílio nas atividades, o que tornou tudo mais leve e gratificante. A todos, suas contribuições foram inestimáveis e sou imensamente grato por tê-los na minha vida.

Por fim, quero expressar meu agradecimento a todos que contribuíram para tornar meus dias melhores, desejando a todos prosperidades e muito sucesso em seus caminhos.

## RESUMO

A fonte mais comum e utilizada de N na agricultura é a ureia. Sua aplicação superficial e sem incorporação pode ocasionar perda de N na forma de amônia ( $\text{NH}_3$ ) e óxido nitroso ( $\text{N}_2\text{O}$ ), acarretando menor eficiência, prejuízos financeiros e danos ambientais. O objetivo deste estudo foi avaliar a capacidade dos aditivos NBPT e suprapartícula adicionados a ureia e da fonte nitrato de amônio em mitigar as emissões de  $\text{N}_2\text{O}$  e volatilização de  $\text{NH}_3$  em um Cambissolo em comparação a ureia, seu impacto na eficiência do uso do N e no rendimento durante duas safras de milho em Pinhais – PR. Os tratamentos foram as fontes nitrogenadas ureia-NBPT, ureia-suprapartícula, ureia, nitrato de amônio e controle (sem N) distribuídos em quatro repetições em delineamento de blocos ao acaso. Para determinar a emissão de  $\text{N}_2\text{O}$  foram realizadas amostragens de ar pelo método das câmaras estáticas até a cultura chegar à maturidade fisiológica. Concomitantemente foram coletadas amostras de solo para determinação de N mineral na camada de 0 a 10 cm. As avaliações de gases foram por cromatografia gasosa, e os teores de N mineral foram determinados por espectrofotometria em sistema de análise por injeção de fluxo (FIA). Para determinar a volatilização de  $\text{NH}_3$  foram utilizados coletores semiaberto estático com uma esponja embebida em solução ácida durante 20 dias após a aplicação do N e a determinação foi pelo método de arraste a vapor. Os aditivos e o nitrato de amônio tiveram emissões de  $\text{N}_2\text{O}$  iguais ou menores em comparação à ureia convencional; no entanto, a diferença observada não foi suficiente para estabelecer um padrão consistente de mitigação nas condições avaliadas. O aditivo NBPT reduziu a volatilização da  $\text{NH}_3$  em até 61% comparado a ureia enquanto a suprapartícula reduziu ~10%. Já o nitrato de amônio foi a fonte com menor volatilização. O NBPT e a suprapartícula não promoveram aumentos consistentes no rendimento de grãos nem na eficiência de uso do N, com ganhos limitados em relação a ureia. Nitrato de amônio e ureia tiveram eficiência semelhantes, e o rendimento foi maior com a aplicação de N, independente da fonte. Os fatores de emissão de  $\text{N}_2\text{O}$  foram maiores no segundo ano, enquanto os fatores de volatilização foram maiores no primeiro ano, mas permaneceram abaixo do valor que denota o IPCC.

**Palavras chaves:** Gases do efeito estufa; eficiência de uso do N; fator de emissão

## ABSTRACT

Urea is the most commonly used nitrogen (N) fertilizer in agriculture. However, its surface application without incorporation can lead to significant N losses through ammonia ( $\text{NH}_3$ ) volatilization and nitrous oxide ( $\text{N}_2\text{O}$ ) emissions, resulting in reduced efficiency, financial losses, and environmental impacts. This study aimed to evaluate the ability of the additives NBPT and supraparticle, when combined with urea, and of ammonium nitrate as an alternative N source, to mitigate  $\text{N}_2\text{O}$  emissions and  $\text{NH}_3$  volatilization in a Cambisol soil, in comparison to conventional urea. Their impact on nitrogen use efficiency (NUE) and grain yield was also assessed over two maize-growing seasons in Pinhais, Paraná, Brazil. The treatments consisted of five N sources: urea-NBPT, urea-supraparticle, conventional urea, ammonium nitrate, and a control (no N), arranged in a randomized block design with four replications.  $\text{N}_2\text{O}$  emissions were measured using the static chamber method until the crop reached physiological maturity. Simultaneously, soil samples (0–10 cm depth) were collected to determine mineral N content. Gas concentrations were analyzed by gas chromatography, and mineral N was quantified by spectrophotometry using a flow injection analysis (FIA) system. Ammonia volatilization was assessed using a semi-open static collector containing an acidified sponge during the first 20 days after N application, with quantification by the steam distillation method. The additives and ammonium nitrate resulted in  $\text{N}_2\text{O}$  emissions equal to or lower than conventional urea; however, the differences were not sufficient to establish a consistent mitigation pattern under the conditions evaluated. NBPT reduced  $\text{NH}_3$  volatilization by up to 61% compared to urea, while the supraparticle achieved a ~10% reduction. Ammonium nitrate was the source with the lowest  $\text{NH}_3$  losses. Neither NBPT nor the supraparticle led to consistent increases in grain yield or NUE, showing only limited gains compared to urea. Ammonium nitrate and urea showed similar efficiencies, and N fertilization increased grain yield regardless of the N source.  $\text{N}_2\text{O}$  emission factors were higher in the second year, while  $\text{NH}_3$  volatilization factors were higher in the first year, yet both remained below the IPCC default value.

**Keywords:** Greenhouse gases; nitrogen use efficiency; emission factor

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Fluxo de óxido nitroso ( $N_2O$ ) de um Cambissolo após a aplicação de nitrogênio em cobertura na cultura do milho afetado pelas fontes nitrogenadas ureia ou nitrato de amônio, ou pela ureia com o aditivo NBPT ou em suprapartícula. Adicionalmente, precipitação diária e temperatura média diária do ar. Dados do ano 1, safra 2022/23, em 113 dias; e do ano 2, safra 2023/24, em 89 dias. Pinhais PR.

Figura 2. Volatilização de amônia ( $NH_3$ ) de um Cambissolo durante 20 dias após a aplicação de nitrogênio em cobertura na cultura do milho afetado pelas fontes nitrogenadas ureia ou nitrato de amônio, ou pela ureia com o aditivo NBPT ou em suprapartícula. Dados do ano 1, safra 2022/23; e do ano 2, safra 2023/24. Pinhais PR.

Figura 3. Concentração de amônio na camada de 0-10 cm de um Cambissolo após a aplicação de nitrogênio em cobertura na cultura do milho afetado pelas fontes nitrogenadas ureia ou nitrato de amônio, ou pela ureia com o aditivo NBPT ou em suprapartícula. Dados (a) do ano 1, safra 2022/23, em 113 dias; e (b) do ano 2, safra 2023/24, em 89 dias. Pinhais PR.

Figura 4. Concentração de nitrato na camada de 0-10 cm de um Cambissolo após a aplicação de nitrogênio em cobertura na cultura do milho afetado pelas fontes nitrogenadas ureia ou nitrato de amônio, ou pela ureia com o aditivo NBPT ou em suprapartícula. Dados (a) do ano 1, safra 2022/23, em 113 dias; e (b) do ano 2, safra 2023/24, em 89 dias. Pinhais PR.

Figura 5. Porosidade preenchida por água (PPA) de um Cambissolo após a aplicação de nitrogênio em cobertura na cultura do milho afetado pelas fontes nitrogenadas ureia ou nitrato de amônio, ou pela ureia com o aditivo NBPT ou em suprapartícula. Dados (a) do ano 1, safra 2022/23, em 113 dias; e (b) do ano 2, safra 2023/24, em 89 dias. Pinhais PR.

## **LISTA DE QUADROS**

Quadro 1. Características químicas e físicas da camada de 0-20 cm do Cambissolo Háplico na implantação do experimento, em Abril de 2022. Pinhais PR.

Quadro 2. Emissão acumulada, fator de emissão e intensidade de emissão de óxido nitroso ( $N_2O$ ) de um Cambissolo após a aplicação de nitrogênio em cobertura na cultura do milho afetado pelas fontes nitrogenadas ureia ou nitrato de amônio, ou pela ureia com o aditivo NBPT ou em suprapartícula. Dados do ano 1, safra 2022/23, em 113 dias; e do ano 2, safra 2023/24, em 89 dias. Pinhais PR.

Quadro 3. Rendimento de grãos, concentração de N no grão e no tecido, massa seca, N total no tecido e no grão, N absorvido na parte aérea e eficiência de uso do N de um Cambissolo após a aplicação de nitrogênio em cobertura na cultura do milho afetado pelas fontes nitrogenadas ureia ou nitrato de amônio, ou pela ureia com o aditivo NBPT ou em suprapartícula. Dados do ano 1, safra 2022/23; e do ano 2, safra 2023/24. Pinhais PR.

Quadro 4. Média ponderada da porosidade preenchida por água (PPA), da concentração de amônio e da concentração de nitrato na camada de 0-10 cm de um Cambissolo após a aplicação de nitrogênio em cobertura na cultura do milho afetado pelas fontes nitrogenadas ureia ou nitrato de amônio, ou pela ureia com o aditivo NBPT ou em suprapartícula. Dados do ano 1, safra 2022/23, em 113 dias; e do ano 2, safra 2023/24, em 89 dias. Pinhais PR.

Quadro 5. Volatilização acumulada, fator de volatilização e intensidade de volatilização de amônia ( $NH_3$ ) de um Cambissolo durante 20 dias após a aplicação de nitrogênio em cobertura na cultura do milho afetado pelas fontes nitrogenadas ureia ou nitrato de amônio, ou pela ureia com o aditivo NBPT ou em suprapartícula. Dados do ano 1, safra 2022/23; e do ano 2, safra 2023/24. Pinhais PR.

## **LISTA DE ABREVIATURAS**

N<sub>2</sub>O - Óxido nitroso

N-N<sub>2</sub>O - Nitrogênio na forma de óxido nitroso

NO<sub>3</sub><sup>-</sup> - Nitrato

NH<sub>4</sub><sup>+</sup> - Amônio

N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> - Nitrogênio na forma de nitrato

N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> - Nitrogênio na forma de amônio

NH<sub>3</sub> - Amônia

PPA - Porosidade preenchida por água

IPCC - Painel intergovernamental de mudanças climáticas

FE - Fator de emissão

FV – Fator de volatilização

## **LISTA DE SÍMBOLOS**

$\mu\text{g}$  - micrograma

$\text{mg}$  - miligrama

$\mu\text{g m}^{-2} \text{ h}^{-1}$  - micrograma por metro quadrado por hora

$\text{g m}^{-2}$  - gramas por metro quadrado

$\text{g kg}^{-1}$  - gramas por kilograma de solo

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>16</b>
<b>2 MATERIAL E MÉTODOS .....</b>	<b>18</b>
2.1 EXPERIMENTO DE CAMPO .....	18
2.2 EMISSÃO DE ÓXIDO NITROSO .....	20
2.3 VOLATILIZAÇÃO DE AMÔNIA .....	23
2.4 PARÂMETROS DE SOLO E METEOROLÓGICOS.....	24
2.5 PARÂMETROS DE PLANTA .....	26
2.6 ANÁLISE ESTATÍSTICA .....	27
<b>3 RESULTADOS.....</b>	<b>28</b>
3.1 EMISSÃO DE N <sub>2</sub> O DO SOLO .....	28
3.2 VOLATILIZAÇÃO DE NH <sub>3</sub> DO SOLO.....	31
3.3 PARÂMETROS DE SOLO (NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> / NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> / PPA).....	34
3.4 RENDIMENTO DE GRÃOS E EFICIÊNCIA DO USO DO N .....	40
<b>4 DISCUSSÃO .....</b>	<b>43</b>
4.1 ADITIVOS NBPT OU SUPRAPARTICULA NA UREIA .....	43
4.2 EFEITO DAS FONTES NITROGENADAS COMUNS .....	45
4.3 FATOR DE EMISSÃO .....	47
<b>5 CONCLUSÕES .....</b>	<b>49</b>
<b>6 REFERÊNCIAS.....</b>	<b>50</b>
<b>7 MATERIAL SUPLEMENTAR.....</b>	<b>56</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Os fertilizantes nitrogenados desempenham um papel essencial na maximização da produtividade de cereais por meio do suprimento adequado de nitrogênio (N), um nutriente essencial, frequentemente limitante para o desenvolvimento das plantas (Grant et al., 2012). A aplicação correta e balanceada desses fertilizantes pode promover uma série de efeitos fisiológicos e metabólicos benéficos na cultura do milho (Shrestha et al., 2018; Fathi, 2022), no entanto, é fundamental ressaltar a importância do manejo correto do N, considerando fatores como fonte, dosagem, momento e forma de aplicação, visto que o manejo inadequado pode resultar em perdas significativas do nutriente (Grant et al., 2012; Cassim et al., 2022), contribuindo para queda na eficiência do uso de N (EUN) (Rusel e Schulz, 2015).

Em função da alta concentração de N em sua composição, menor custo de produção e facilidade no transporte, a ureia é a fonte de N mais comumente utilizada no Brasil (Tasca et al., 2011; ANDA, 2018). Apesar das vantagens, a aplicação superficial de ureia sem incorporação pode resultar em perdas de N por volatilização de NH<sub>3</sub> (Rochette et al., 2009). As perdas de N-NH<sub>3</sub> são dependentes de uma série de fatores como a umidade do solo, pH, capacidade de tamponamento, temperatura do ar (Rochette et al., 2013), presença de palhada (Dick, 1984) fonte e dose de N aplicada (Minato et al., 2020).

Após a aplicação superficial, a ureia ((CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>) fica exposta ao ambiente e passa por um processo de hidrólise catalisado pela enzima urease. Nesse processo, a ureia se decompõe em carbonato de amônio (CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> + 2H<sub>2</sub>O → (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), o que eleva temporariamente o pH ao redor dos grânulos de ureia, liberando amônio (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>), bicarbonato (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) e hidroxila (OH<sup>-</sup>) (Rochette et al., 2009b). Assim, parte do NH<sub>4</sub><sup>+</sup> é convertido a NH<sub>3</sub> e pode ser volatilizado para a atmosfera (Rochette et al. 2009a).

A EUN dos fertilizantes nitrogenados aplicados no Brasil pode ser considerada baixa, uma vez que as perdas do N aplicado, embora variáveis, podem chegar até 78% em solos tropicais (Lara Cabezas, Korndörfer, & Motta, 1997) e até 25% em solos subtropicais (Fontoura & Bayer, 2010), sendo as formas mais comuns de perdas de nitrogênio do solo para a atmosfera predominantemente atribuídas à volatilização de amônia (NH<sub>3</sub>) e a produção de óxido nitroso (N<sub>2</sub>O) resultante dos processos microbianos de nitrificação e desnitrificação (Cameron, Di, & Moir, 2013).

O óxido nitroso ( $N_2O$ ) é um gás de efeito estufa e tem destaque devido ao seu elevado potencial de aquecimento global (273 vezes maior que o  $CO_2$  – IPCC, 2019) bem como seu período de resistência na atmosfera de mais de 100 anos (Davidson, 2009). No setor agropecuário brasileiro, as principais fontes de emissão de  $N_2O$  são a deposição de dejetos em pastagens e a aplicação de fertilizantes nitrogenados sintéticos ao solo, sendo esta última responsável por cerca de 21% das emissões do setor (SEEG, 2023). Segundo o Painel Intergovernamental de Mudanças Climáticas – IPCC (2019) o fator de emissão de fertilizantes nitrogenados para regiões úmidas é de cerca de 1,6%, ou seja, a cada 100 kg de N adicionado ao solo, 1,6 kg retorna a atmosfera na forma de  $N_2O$ , causando impacto ambiental.

A baixa eficiência no uso do nitrogênio (EUN), aliada ao aporte excessivo desse nutriente, acarreta diversas consequências negativas ao ecossistema, como a acidificação do solo e a poluição ambiental, evidenciando a necessidade de estratégias que promovam maior eficiência no uso do N (Zhu et al., 2016). Nesse contexto, estudos indicam que o uso de fertilizantes de eficiência aumentada pode mitigar perdas de N por volatilização de  $NH_3$  e emissão de  $N_2O$ , uma vez que esses produtos atuam inibindo um ou mais processos de transformação do N responsáveis por tais perdas (Halvorson et al., 2014). Aliado a isso, o uso de fontes alternativas a ureia, como o nitrato de amônio, pode mitigar a volatilização de  $NH_3$  em função da composição do fertilizante (Harrison e Webb, 2001), porém, em condições de umidade elevada, há a possibilidade de aumento das emissões de  $N_2O$  devido a desnitrificação (Zanatta et al., 2010).

O NBPT [N-(n-butil) tiofosfórico triamida], é um composto incorporado a ureia, com potencial de atuar sobre a enzima urease presente nos solos agrícolas, responsável por catalisar a hidrólise da ureia. Dessa forma, esse aditivo pode reduzir a velocidade da reação no solo, disponibilizando o N de maneira gradual, mitigando as perdas do nutriente (Cantarella et al., 2018). Já os fertilizantes revestidos de liberação lenta são produtos que possuem algum tipo de molécula que reveste os grânulos da ureia e partir disso, modulam a liberação do fertilizante (Wesołowska et al., 2021). De acordo com Frazen (2011), fertilizantes de eficiência aumentada possuem potencial para retardar a conversão de  $NH_4^+$  e  $NO_3^-$  no solo em comparação à ureia convencional, sendo, portanto, recomendados para aumentar a EUN e minimizar perdas.

Com o objetivo de atender às demandas ambientais, a indústria de fertilizantes nitrogenados tem investido no desenvolvimento de moléculas estabilizadoras para inibir a atividade da enzima urease, além de propor combinações de tecnologias que melhorem a eficiência dos fertilizantes (Cassin et al., 2022). Resultados promissores vêm sendo reportados ao longo do tempo quanto à redução das perdas de N por volatilização de NH<sub>3</sub>, especialmente quando comparadas à ureia comum (Lara Cabezas et al., 1997; Cantarella et al., 2008; Minato et al., 2020). Por outro lado, é possível que o uso dessas tecnologias contribua para acumular N na forma de amônio no solo ocasionando aumento de emissão de N<sub>2</sub>O, pois o NH<sub>4</sub><sup>+</sup> acumulado pode ser posteriormente convertido em NO<sub>2</sub><sup>-</sup> e NO<sub>3</sub><sup>-</sup> durante a nitrificação, um processo microbiano aeróbio que, em suas etapas intermediárias ou em condições de oxigênio limitado, pode gerar N<sub>2</sub>O como subproduto (Wrage et al., 2001). Já Awale e Chatterjee (2017), demonstram que o uso de fertilizantes nitrogenados revestidos pode atuar em duas frentes, reduzindo tanto a volatilização de NH<sub>3</sub> quanto a emissão de N<sub>2</sub>O, por meio da liberação gradual do nutriente.

Neste contexto, a eficácia das diferentes fontes na mitigação das perdas por NH<sub>3</sub> e N<sub>2</sub>O tem se mostrado variável sob distintas condições de solo e clima, ressaltando a necessidade de mais estudos de base que ampliem o entendimento sobre o tema. Assim, este estudo busca compreender não apenas a mitigação das perdas de nitrogênio, mas também os reflexos dessas tecnologias no rendimento do milho e na eficiência de uso do nutriente em diferentes condições sazonais.

## 2 MATERIAL E MÉTODOS

### 2.1 Experimento de campo

O experimento foi conduzido na Fazenda Experimental Canguiri da Universidade Federal do Paraná (25°23'42" S; 49°07'45" W, altitude 900 m), em Pinhais PR, na área de preservação ambiental (APA) do Iraí. O clima da região é classificado como subtropical úmido mesotérmico (*Cfb*, Köppen), com ausência de estação seca, com verões amenos e invernos com geadas ocasionais (Alvares, 2013). O mês mais quente do ano é fevereiro, com temperatura média de 21,4 °C e o mais frio é julho, com temperatura média de 13,8 °C. A precipitação média anual é 1483 mm (INMET, 2021).

O solo do local foi classificado como Cambissolo Háplico, de acordo com o Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (Santos et al., 2018), de textura argilosa.

Algumas características químicas e físicas da camada de 0-20 cm do solo antes da implantação do experimento, em abril de 2022, são apresentadas no Quadro 1.

Quadro 1. Características químicas e físicas da camada de 0-20 cm do Cambissolo Háplico na implantação do experimento, em Abril de 2022. Pinhais PR.

<b>Característica de solo</b>	
pH CaCl <sub>2</sub>	4,65
P	5,4 mg dm <sup>-3</sup>
K	0,12 cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup>
Ca	4,41 cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup>
Mg	2,17 cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup>
Al	0,56 cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup>
V, saturação de bases	38 %
Matéria orgânica	550 g kg <sup>-1</sup>
Argila	539 g kg <sup>-1</sup>
Silte	197 g kg <sup>-1</sup>
Areia	264 g kg <sup>-1</sup>

P e K determinado via Mehlich-1

Ca, Mg e Al extraído com KCl 1 mol L<sup>-1</sup>

Por pelo menos 20 anos a área do experimento foi cultivada com milho para silagem no verão e aveia-preta para adubação verde no inverno, sob preparo convencional. Porém nos três anos antes da instalação do experimento a área ficou em pousio, com crescimento de várias espécies de plantas espontâneas. Em maio de 2022, calcário dolomítico foi aplicado na dose de 6 Mg ha<sup>-1</sup>, o solo foi preparado com escarificação e gradagem niveladora, e aveia-preta (*Avena strigosa*) foi semeada como planta de cobertura de inverno.

O experimento foi com a cultura do milho (*Zea mays L.*) e repetido em duas safras de verão, nos anos 2022/23, definido como ano 1; e 2023/24, definido como ano 2. A semeadura do milho ocorreu em 24 de outubro de 2022, no ano 1, e em 21 de setembro de 2023, no ano 2; sempre em plantio direto sobre a palhada de aveia-preta de inverno, que era manejada com rolo-faca no estádio de início de enchimento de grãos.

Os híbridos de milho foram AS 1730 PRO3 no ano 1 e AS 1757 PRO4 no ano 2, semeados com semeadora no espaçamento de 45 cm entrelinhas e com população

de 65 mil plantas por hectare. A adubação de base foi 32 kg ha<sup>-1</sup> de N, 80 kg ha<sup>-1</sup> de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e 80 kg ha<sup>-1</sup> de K<sub>2</sub>O, com formulado 8-20-20 em ambos os anos. O replantio manual de algumas plantas (na forma de mudas) foi feito em dezembro de 2022 e Outubro de 2023, para corrigir algumas falhas de stand. O controle de plantas espontâneas foi realizado mecanicamente através de roçadas e capina manual, e o controle de pragas foi efetuado com o uso de produtos biológicos, quando constatada a necessidade. Por ser área de APA, não era permitido o uso de pesticidas.

Os tratamentos experimentais constituíram de dois aditivos de eficiência aumentada adicionados à ureia, e de duas fontes nitrogenadas convencionais. Um aditivo foi o NBPT [N-(n-butil) tiofosfórico triamida], um inibidor da enzima urease. Outro aditivo foi uma suprapartícula formada pela combinação de nanosílica, celulose nanofibrilada, alginato de sódio e ureia (Lima et al., 2022); cuja atuação é retardar a liberação das moléculas de ureia. Este produto foi desenvolvido pela Embrapa sob a denominação Nanofert®. Quanto às fontes nitrogenadas, estas foram ureia e nitrato de amônio.

Os tratamentos foram aplicados manualmente como adubação de cobertura, quando o milho estava em estádio V5-V6, em 07 de dezembro de 2022 (ano 1, aos 44 dias após plantio) e 22 de novembro de 2023 (ano 2, aos 62 dias após plantio), na dose de 150 kg ha<sup>-1</sup> de N em ambos os anos. Os tratamentos foram estruturados conforme a relação abaixo.

- Controle, sem aplicação de N
- Ureia (40% de N, 5% de S)
- Ureia + NBPT (40% de N, 0,3% NBPT)
- Ureia em suprapartícula (25% de N, nanosílica, celulose nanofibrilada, alginato de sódio)
- Nitrato de amônio (27% de N, 4% de Ca, 2% de Mg)

O delineamento experimental foi blocos ao acaso, com quatro repetições e 20 parcelas de 6 x 8 m (48 m<sup>2</sup>). O croqui experimental está em material suplementar (Figura S1).

## 2.2 Emissão de óxido nitroso

O fluxo de óxido nitroso (N<sub>2</sub>O) do solo foi monitorado através do método da câmara estática fechada (Klein et al., 2013), a partir da aplicação de nitrogênio em

cobertura no milho. Uma base metálica circular de 32,5 cm de diâmetro interno (0,083 m<sup>2</sup>) foi instalada em cada parcela, 19 e 49 dias antes da aplicação de nitrogênio nos anos 1 e 2, respectivamente (instalada em 18/11/2022 e 04/10/2023). A base foi ancorada ao solo a 5 cm de profundidade, na porção central de uma entrelinha escolhida aleatoriamente. O fertilizante nitrogenado do tratamento foi aplicado manualmente sobre o solo do interior base, separadamente do restante da parcela, e precisamente na dose equivalente de 150 kg N ha<sup>-1</sup>.

As sessões de coleta de amostras de ar iniciaram um dia antes da aplicação do nitrogênio em cobertura, com a coleta zero, tanto no ano 1 (06/12/2022) como no ano 2 (21/11/2023). As demais coletas no ano 1 ocorreram 1, 3, 5, 7, 9, 11, 13, 15, 17, 20, 23, 27, 30, 34, 40, 49, 58, 63, 71, 79, 85, 91, 98, 105 e 113 dias após aplicação do nitrogênio (DAA). No ano 2, as demais coletas ocorreram 1, 2, 3, 5, 7, 9, 11, 13, 15, 17, 20, 23, 26, 29, 35, 42, 49, 56, 65, 70 e 89 DAA (ver material suplementar, quadro S1). Em cada sessão de coleta de ar uma câmara cilíndrica foi acoplada à base metálica e o sistema câmara-base foi vedado com água numa calha na borda superior da base. A câmara era de PVC, tinha 33,5 cm de diâmetro e 36,5 cm de altura e era revestida com uma manta de alumínio para isolamento térmico. Era também equipada com ventilador de 12V para homogeneização do ar interno, com termômetro digital para monitoramento da temperatura, e com uma válvula de três vias na parte superior para a retirada da amostra de ar.

Cada sessão de coleta iniciava às 9:00 h, com o acoplamento da câmara à base metálica. Amostras de ar eram retiradas do interior da câmara com uma seringa de polipropileno de 20 mL, conectada à válvula de três vias, aos 0, 15, 30 e 45 minutos após acoplamento-fechamento da câmara. Cada amostra de ar era transferida diretamente da seringa para um frasco de vidro previamente evacuado (Exetainer®, Labco, UK). Nos tempos 15, 30 e 45 minutos, o ventilador interno era acionado nos 30 segundos antes da retirada da amostra.

As amostras de ar foram analisadas por cromatografia gasosa para a determinação da concentração de N<sub>2</sub>O, em equipamento GC Trace 1310, pertencente à Embrapa Florestas. O aparelho era equipado com detector de captura de elétrons (ECD) para determinação do N<sub>2</sub>O.

O fluxo de N<sub>2</sub>O em cada sessão de coleta foi estimado pela equação

$$f_{N_2O} = \frac{\Delta C}{\Delta t} \times \frac{V}{A} \times \frac{m}{v} \times 10^6 \times \frac{28}{44} \quad [Eq\ 1],\ \text{onde}$$

$f_{N_2O}$  é o fluxo de  $N_2O$  ( $\mu\text{g N}_2O\text{-N m}^{-2}\text{ h}^{-1}$ );

$\Delta C/\Delta t$  é a variação temporal da concentração volumétrica de  $N_2O$  na câmara ( $\text{L L}^{-1}\text{ h}^{-1}$ ), dada pelo coeficiente angular da reta que descreve a variação na concentração de  $N_2O$  (v/v, medido por cromatografia) no interior da câmara durante os 45 min de fechamento;

$V$  é o volume da câmara (32,17 L);

$A$  é a área de solo ocupada pela câmara e delimitada pela base ( $0,083\text{ m}^2$ );

$m$  é o peso molecular do  $N_2O$  ( $44\text{ g mol}^{-1}$ ); e

$v$  é o volume molar do  $N_2O$  ( $\text{L mol}^{-1}$ ), corrigido pela temperatura interna medida na câmara e pela pressão interna da câmara (assumida como 1 atm).

A emissão acumulada de  $N_2O$  ( $\text{kg N}_2O\text{-N ha}^{-1}$ ) ao longo dos 113 ou 89 dias de avaliação foi estimada pela área abaixo da curva, obtida a partir da interpolação linear dos valores de fluxo de  $N_2O$  de cada sessão de coleta (Bayer et al., 2015; Simon et al., 2018).

O fator de emissão de  $N_2O\text{-N}$  dos fertilizantes, que expressa a proporção do nitrogênio aplicado via fertilizante no tratamento que é emitido na forma de  $N_2O$ , foi estimado pela equação:

$$FE = \left( \frac{N_2O\text{-N}_{\text{tratamento}} - N_2O\text{-N}_{\text{controle}}}{N_{\text{aplicado}}} \right) \times 100 \quad [Eq\ 2],\ \text{onde}$$

$FE$  é o fator de emissão de N na forma de  $N_2O$ , em porcentagem (%), em relação a quantidade total de N aplicada via fertilizante no tratamento;

$N_2O\text{-N}_{\text{tratamento}}$  é a emissão acumulada de  $N_2O\text{-N}$  na parcela com aplicação de fertilizante ( $\text{kg N ha}^{-1}$ );

$N_2O\text{-N}_{\text{controle}}$  é a emissão acumulada de  $N_2O\text{-N}$  na parcela controle, sem aplicação de nitrogênio ( $\text{kg N ha}^{-1}$ ); e

$N_{\text{aplicado}}$  é a quantidade de N aplicada via fertilizante ( $\text{kg N ha}^{-1}$ ).

A intensidade de emissão de N<sub>2</sub>O do fertilizante, que expressa a emissão de N<sub>2</sub>O por unidade de rendimento de grãos, foi estimada pela equação

$$IE = \left( \frac{N_2O-N_{tratamento}}{Grãos_{tratamento}} \right) \times \frac{44}{28} \times 273 \quad [Eq\ 3],\ onde$$

IE é a intensidade de emissão de N<sub>2</sub>O (kg CO<sub>2</sub>eq Mg grão<sup>-1</sup>) do fertilizante;  
N<sub>2</sub>O-N<sub>tratamento</sub> é a emissão acumulada de N<sub>2</sub>O-N no tratamento com aplicação de fertilizante (kg N ha<sup>-1</sup>);  
Grãos<sub>tratamento</sub> é o rendimento de grãos no tratamento com aplicação de fertilizante (Mg grão ha<sup>-1</sup>);  
44/28 é o fator de conversão de N-N<sub>2</sub>O para N<sub>2</sub>O, e  
273 é o potencial de aquecimento do N<sub>2</sub>O em relação ao CO<sub>2</sub> (273 kg CO<sub>2</sub>eq kg<sup>-1</sup> N<sub>2</sub>O).

### 2.3 Volatilização de amônia

A volatilização de amônia (NH<sub>3</sub>) do solo também foi monitorada a partir da aplicação de nitrogênio em cobertura no milho. O método utilizado foi de câmara coletora do tipo semiaberto estático, descrito por Nönnik (1973) e adaptado por Cantarella et al. (2003). Dez bases circulares de PVC de 18,3 cm de diâmetro interno (0,0263 m<sup>2</sup>) foram ancoradas ao solo a 5 cm de profundidade em cada parcela, 5 e 49 dias antes da aplicação de nitrogênio nos anos 1 e 2, respectivamente (Quadro S1). As 10 bases foram dispostas em fila, distantes 10-30 cm uma da outra, ao longo da porção central de uma entrelinha escolhida aleatoriamente na parcela. Os fertilizantes nitrogenados foram aplicados cuidadosamente e separadamente em cada base, precisamente na dose equivalente de 150 kg N ha<sup>-1</sup>, por volta das 8:00 h. Logo após a aplicação de nitrogênio, uma câmara coletora constituída de um cilindro de PVC com 20 cm de diâmetro e 35 cm de comprimento foi acoplada verticalmente sobre a primeira base da fila. Cada câmara era equipada internamente com dois discos de espuma (esponja) de ~20 cm de diâmetro e ~3 cm de espessura, um ficando a uma altura de 15 cm do solo e outro a 2 cm abaixo da borda superior da câmara. Ambos os discos eram embebidos em 70 mL de solução de ácido ortofosfórico (50 mL L<sup>-1</sup>) mais glicerina (40 mL L<sup>-1</sup>), sendo o disco inferior para capturar a amônia volatilizada a partir do solo da base no período de acoplamento e o disco superior para evitar a

entrada na câmara de amônia da atmosfera externa. Um disco de PVC de 25 cm de diâmetro era disposto horizontalmente sobre o topo da câmara, para cobrir e evitar incidência direta da radiação solar e entrada de água da chuva no interior da câmara. Um vão livre de ~5 cm foi mantido entre a borda superior da câmara e este disco de cobertura.

Este primeiro período de acoplamento e de avaliação de volatilização de amônia durou 24 horas, se encerrando por volta das 8:00 h do dia 1 após a aplicação de nitrogênio. A câmara foi então levantada e o disco inferior retirado e acondicionado em pacote plástico, armazenado em caixa térmica e encaminhado ao laboratório. Logo após a retirada do disco inferior, este foi substituído por outro disco, para a captura de amônia no período de acoplamento e de avaliação subsequente, na base 2; e assim sucessivamente ao longo de 20 dias até chegar na base 10. Os períodos de acoplamento e avaliação se encerraram aos 1, 2, 3, 4, 5, 7, 9, 12, 15 e 20 DAA no ano 1 e aos 1, 2, 3, 4, 5, 7, 9, 13, 17 e 20 DAA no ano 2 (ver material suplementar). No ano 2, porém, foi instalada uma 11<sup>a</sup> base para avaliação da volatilização basal-inicial nas 24 horas antes da aplicação do fertilizante.

No laboratório, a amônia capturada no disco foi extraída por lavagem com solução KCl 1M. Para isso, o pacote plástico com o disco recebeu 410 mL da solução KCl e permaneceu em repouso por uma hora, sendo virado e pressionado aos 30 minutos. O extrato foi retirado da esponja por pressão manual, foi adicionado em proveta de 500 mL, e teve o volume completado com adição de solução KCl. Uma subamostra de 50 mL do extrato foi congelada, até ser analisada.

A concentração de amônia nos extratos foi determinada pelo método de destilação a vapor, com presença de MgO (Tedesco et al., 1995). Brevemente, numa alíquota de 20 mL do extrato descongelado foi adicionado 0,4 g de MgO calcinado, e após destilação a vapor em aparelho semi-micro-Kjeldahl a amônia carreada foi recolhida em solução de ácido bórico e determinada por titulação com solução padronizada de ácido sulfúrico (0,0025 mol L<sup>-1</sup>). Esta análise foi realizada ao final da safra de milho, na Embrapa Florestas, no mês de março de cada ano.

## 2.4 Parâmetros de solo e meteorológicos

A densidade do solo na camada de 0-5 cm foi avaliada 5 dias após a colheita do milho no ano 1, em 08/05/2023. Três amostras indeformadas foram coletadas

aleatoriamente em cada parcela, com anéis metálicos de 58,79 mm de diâmetro e 39,78 mm de altura. Após toalete, as amostras foram secas a 105 °C e pesadas.

Em cada sessão de coleta de amostras de ar (exceto aos 9 DAA no ano 1, e aos 1 e 27 DAA no ano 2), uma amostra composta de solo de 0-10 cm foi retirada de uma miniparcela de 3 m × 0,45 m (1,35 m<sup>2</sup>) demarcada para avaliação da concentração de amônio e nitrato, e da umidade do solo. Essa miniparcela foi demarcada na mesma entrelinha onde foi instalada a base metálica para avaliação de N<sub>2</sub>O, porém mais ao lado, separadamente da base; e recebeu especificamente a mesma dose equivalente de 150 kg N ha<sup>-1</sup>. A amostra de solo foi composta de duas subamostras coletadas com trado calador. Para a determinação de amônio e nitrato, uma alíquota de aproximadamente 5 g de solo úmido foi extraída com solução de KCl 1 mol L<sup>-1</sup>, em agitação por 30 minutos a 180 rpm. O extrato ficou em repouso por uma hora e o sobrenadante foi filtrado em papel filtro. As concentrações de amônio e nitrato foram determinadas por espectrofotometria em sistema de análise por injeção de fluxo (FIA) (Hambridge 2007 a, b). Os resultados foram corrigidos pela umidade do solo e expressos com base em solo seco.

Para a determinação da umidade gravimétrica, outra alíquota da amostra úmida foi seca a 105 °C (Embrapa, 1997); e com essa informação de umidade gravimétrica foi então calculada a porosidade preenchida por água para cada sessão de coleta de amostras de ar, conforme a equação

$$\text{PPA} = \frac{\text{Ug} \times \text{Ds}}{1 - \frac{\text{Ds}}{\text{Dp}}} \times 100 \quad [\text{Eq 4}], \text{ onde}$$

PPA é a porosidade preenchida por água, em porcentagem (%);

Ug é a umidade gravimétrica do solo (g g<sup>-1</sup>) em cada sessão de coleta de ar;

Ds é a densidade do solo (g cm<sup>-3</sup>), determinada após a colheita no ano 1;

Dp é a densidade de partículas (g cm<sup>-3</sup>), assumida como 2,65 g cm<sup>-3</sup> (Simon et al., 2018).

Informações meteorológicas de precipitação diária e de temperatura média diária do ar foram obtidas em estação meteorológica automática localizada aproximadamente 500 m do experimento (Simepar, Paraná).

## 2.5 Parâmetros de planta

A eficiência de uso de nitrogênio (EUN), que expressa a proporção do nitrogênio aplicado via fertilizante que foi absorvido pela parte aérea incluindo grãos, foi calculada conforme a equação

$$EUN = \left( \frac{NAb_{tratamento} - NAb_{controle}}{N_{aplicado}} \right) \times 100 \quad [Eq\ 5],\ \text{onde}$$

EUN é a eficiência de uso de nitrogênio, em porcentagem (%);

$NAb_{tratamento}$  é a quantidade de N absorvido pela parte aérea, incluindo grãos, do tratamento com aplicação de N ( $\text{kg N ha}^{-1}$ );

$NAb_{controle}$  é a quantidade de N absorvido pela parte aérea, incluindo grãos, do controle sem aplicação de N ( $\text{kg N ha}^{-1}$ ); e

$N$  aplicado é a dose de nitrogênio aplicada em cobertura ( $\text{kg N ha}^{-1}$ ).

Para determinar a quantidade de N absorvido pela parte aérea incluindo grãos, dez plantas de milho em estádio R6 foram escolhidas e marcadas por parcela, sendo uma planta escolhida aleatoriamente por cada uma das dez linhas da área útil. As espigas dessas plantas foram despalhadas e colhidas manualmente, ficando a palha ainda presa à planta. As espigas despalhadas foram então secas a  $45^{\circ}\text{C}$  por 72 h, e debulhadas. Os sabugos foram guardados e os grãos foram pesados e triturados para posterior análise. Três dias após a colheita das espigas, as dez plantas foram colhidas inteiras com corte junto a superfície do solo, e os respectivos sabugos guardados foram então adicionados à massa das plantas. Todo esse material de biomassa de parte aérea foi imediatamente pesado para determinação de peso fresco, e posteriormente triturado em moinho de facas e homogeneizado. Uma subamostra do material triturado foi então retirada para a determinação da umidade e massa seca após secagem a  $45^{\circ}\text{C}$  por 72 h, e posteriormente triturada e homogeneizada mais uma vez para posterior análise.

Das amostras trituradas tanto de biomassa de parte aérea como de grãos, foi retirada uma subamostra para moagem adicional em moinho de bolas até passar em peneira de malha de  $250\ \mu\text{m}$ . Para a determinação da concentração de nitrogênio, e de carbono, aproximadamente 20 mg de amostra foram analisados por combustão seca em analisador elementar Vario EL III pertencente à UFPR, no ano 1, e em

analisador ThermoFisher Flash2000 configuração NC Soils, pertencente à UFRGS, no ano 2.

A quantidade de N absorvida pela biomassa da parte aérea ou pelos grãos foi determinada pela multiplicação da massa seca pela respectiva concentração de N. No caso dos grãos, a massa seca considerada foi a do rendimento de grãos da colheita da área útil da parcela (explicado a seguir), e não das 10 espigas selecionadas.

O rendimento de grãos do milho foi avaliado logo após maturação fisiológica, com a colheita manual das espigas nas dez linhas da área útil de 7 m × 5 m da parcela. A colheita foi finalizada em 03/05/2023 no ano 1, e em 08/03/2024 no ano 2. A umidade dos grãos foi corrigida para 13%.

## **2.6 Análise estatística**

Os dados obtidos foram submetidos ao teste de normalidade (Shapiro-Wilk), homogeneidade das variâncias (Oneill-Mathews) e análise de variância (ANOVA). A comparação entre os tratamentos foi pelo teste de médias de Tukey a 5% de significância. Todas as análises foram realizadas pelo software Rstudio (versão 4.3.1), com uso dos pacotes Agricolae, MASS e ExpDes.pt. Também foi utilizado o software SigmaPlot para gerar os gráficos e cálculos de integração para a emissão acumulada de N<sub>2</sub>O.

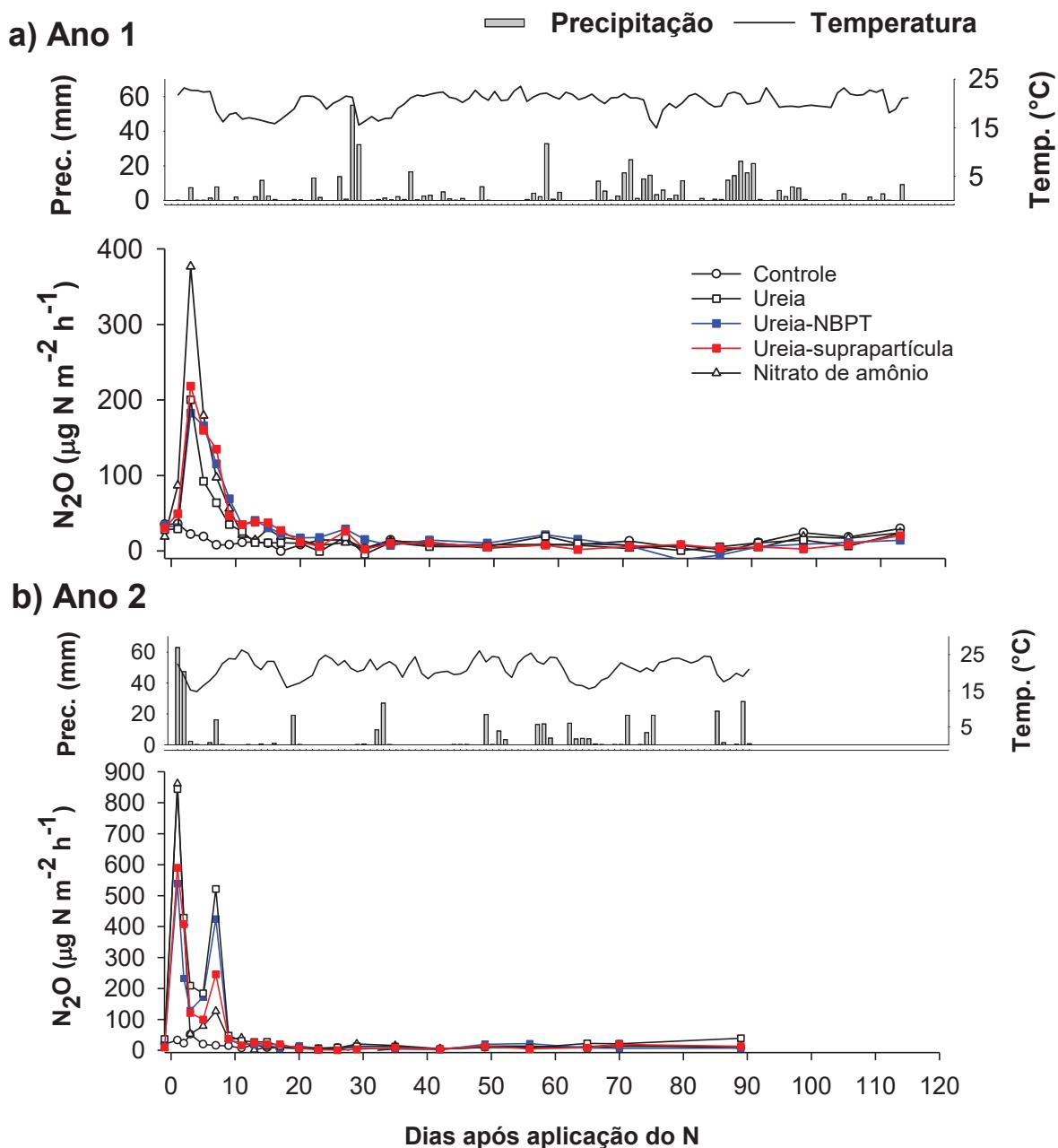
### 3 RESULTADOS

#### 3.1 Emissão de N<sub>2</sub>O do solo

Os fluxos de N-N<sub>2</sub>O aumentaram logo após a aplicação do nitrogênio em todas as fontes testadas, com exceção do tratamento controle, que se manteve com emissões baixas durante todo o período avaliado em ambas as safras. Na safra 2022-23, as fontes com aditivos de eficiência aumentada apresentaram picos moderados, com ureia-NBPT e ureia-suprapartícula atingindo fluxos de aproximadamente 200  $\mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$  aos 3 dias após a aplicação (3 DAA), retornando a níveis basais por volta de 10 DAA (Figura 1a). Em comparação, o nitrato de amônio apresentou o maior pico da safra, alcançando  $\sim 400 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$  aos 3 DAA, enquanto a ureia atingiu valores próximos a 200  $\mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$  e seguiu tendência semelhante às fontes com aditivos.

Na safra 2023-24, as fontes com aditivos novamente apresentaram emissões intermediárias, com picos de emissão em torno de 600  $\mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$  logo após a aplicação do N. A ureia-NBPT manteve esse padrão inicial, mas apresentou um segundo pico aos 7 DAA, atingindo 420  $\mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ , valor semelhante ao da ureia (500  $\mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ ), enquanto a ureia-suprapartícula se manteve entre 200 e 300  $\mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ . Em contraste, as fontes convencionais atingiram os maiores fluxos da safra, com nitrato de amônio e ureia comum alcançando cerca de 850  $\mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$  logo após a aplicação. Após o segundo pico, todas as fontes apresentaram queda acentuada nas emissões, permanecendo abaixo de 100  $\mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$  até o final do ciclo, mesmo com a ocorrência de eventos de precipitação, o que indica provável consumo completo do nitrogênio aplicado.

Figura 1. Fluxo de óxido nitroso ( $N_2O$ ) de um Cambissolo após a aplicação de nitrogênio em cobertura na cultura do milho afetado pelas fontes nitrogenadas ureia ou nitrato de amônio, ou pela ureia com o aditivo NBPT ou em suprapartícula. Adicionalmente, precipitação diária e temperatura média diária do ar. Dados do ano 1, safra 2022/23, em 113 dias; e do ano 2, safra 2023/24, em 89 dias. Pinhais PR



As emissões acumuladas de  $N_2O$  não diferiram entre as fontes avaliadas no primeiro ano, embora os valores tenham variado entre os tratamentos, sugerindo uma tendência de redução com o uso de aditivos. As fontes com aditivos apresentaram

emissões intermediárias, com 0,56 kg N-N<sub>2</sub>O ha<sup>-1</sup> para a ureia com NBPT e 0,53 kg N-N<sub>2</sub>O ha<sup>-1</sup> para a ureia em suprapartícula (Quadro 2). O nitrato de amônio foi a fonte convencional que mais emitiu (0,63 kg N-N<sub>2</sub>O ha<sup>-1</sup>), seguido pela ureia comum (0,44 kg N-N<sub>2</sub>O ha<sup>-1</sup>), enquanto o controle apresentou emissão basal de 0,33 kg N-N<sub>2</sub>O ha<sup>-1</sup>. Este padrão se repete para intensidade de emissão, em que a contribuição das fontes com aditivos foi ligeiramente menor (29,17 e 29,41 kg CO<sub>2</sub>eq Mg<sup>-1</sup> de grãos) em comparação que o nitrato de amônio (29,80 kg CO<sub>2</sub>eq Mg<sup>-1</sup> de grãos), enquanto a ureia teve intensidade menor que o controle, com valores de 22,14 kg CO<sub>2</sub>eq Mg<sup>-1</sup> de grãos e 27,02 kg CO<sub>2</sub>eq Mg<sup>-1</sup> de grãos, respectivamente, provavelmente influenciada pelo rendimento alcançado neste tratamento e a baixa emissão acumulada (Quadro 2).

Quadro 2. Emissão acumulada, fator de emissão e intensidade de emissão de óxido nitroso (N<sub>2</sub>O) de um Cambissolo após a aplicação de nitrogênio em cobertura na cultura do milho afetado pelas fontes nitrogenadas ureia ou nitrato de amônio, ou pela ureia com o aditivo NBPT ou em suprapartícula. Dados do ano 1, safra 2022/23, em 113 dias; e do ano 2, safra 2023/24, em 89 dias. Pinhais PR.

	Emissão acumulada (kg N-N <sub>2</sub> O ha <sup>-1</sup> )	Fator de emissão (%)	Intensidade de emissão (kg CO <sub>2</sub> eq Mg <sup>-1</sup> grão)
<b>Ano 1</b>			
Controle	0,33 a	-	27,02 a
Ureia	0,44 a	0,08 a	22,14 a
Ureia-NBPT	0,56 a	0,15 a	29,17 a
Ureia-suprapartícula	0,53 a	0,13 a	29,41 a
Nitrato de amônio	0,63 a	0,21 a	29,9 a
<b>Ano 2</b>			
Controle	0,23 b	-	21,10 b
Ureia	0,98 a	0,50 a	60,31 a
Ureia-NBPT	0,67 a	0,30 a	39,73 ab
Ureia-suprapartícula	0,61 ab	0,25 a	34,83 ab
Nitrato de amônio	0,56 ab	0,23 a	35,37 ab

Médias seguidas pela mesma letra minúscula na coluna e no mesmo ano não diferem significativamente entre si (Teste de Tukey,  $p < 0,05$ ).

A intensidade de emissão de N<sub>2</sub>O foi calculada com base no rendimento de grãos apresentado no Quadro 3.

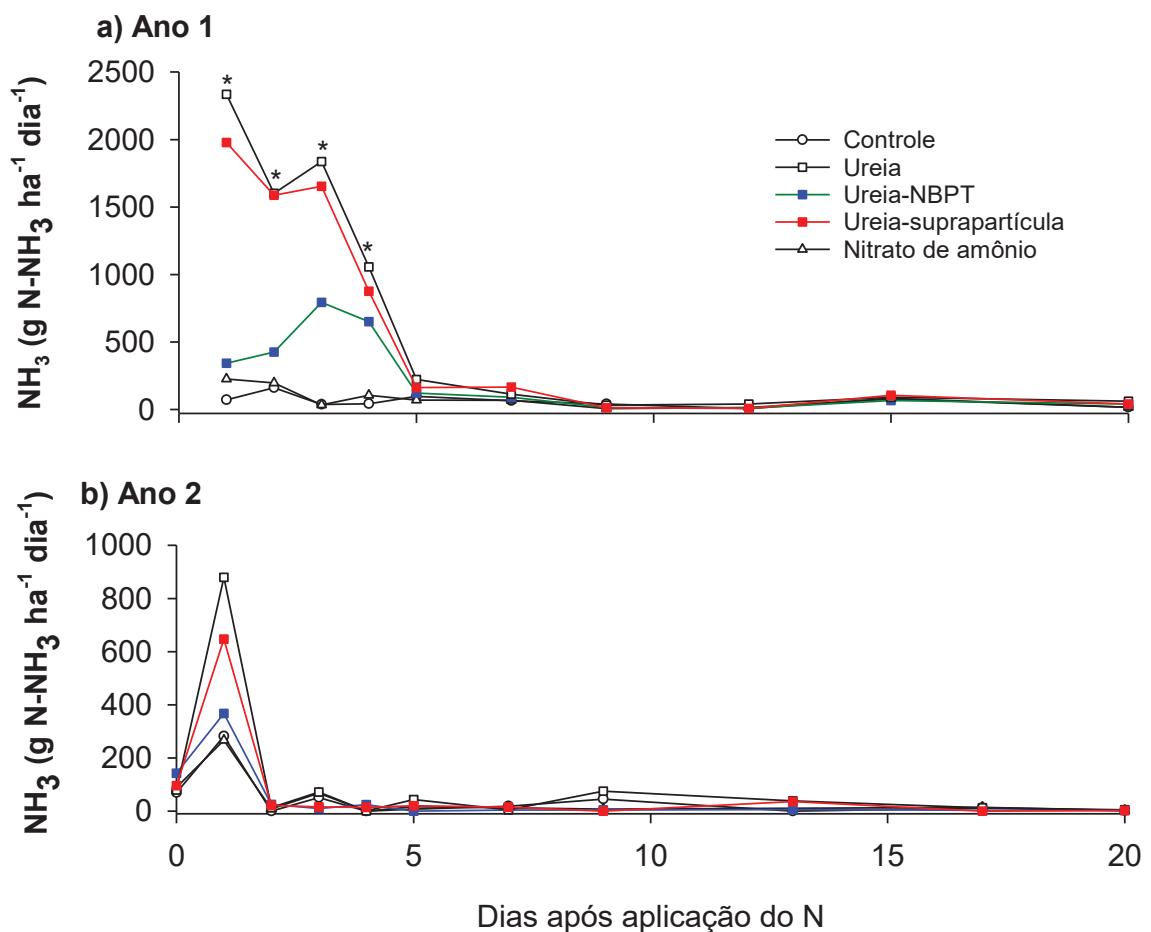
Na safra 2023-24, as maiores emissões de  $\text{N}_2\text{O}$  foram observadas nas fontes amídicas, com a ureia convencional apresentando perdas de  $\sim 1 \text{ kg N-N}_2\text{O ha}^{-1}$ . A ureia com NBPT e a ureia em suprapartícula emitiram 0,67 e 0,61  $\text{kg N-N}_2\text{O ha}^{-1}$ , respectivamente. O uso de nitrato de amônio resultou em emissão de 0,56  $\text{kg N-N}_2\text{O ha}^{-1}$ , enquanto o controle emitiu 0,23  $\text{kg N-N}_2\text{O ha}^{-1}$ . A intensidade de emissão de  $\text{N}_2\text{O}$  seguiu tendência semelhante na safra 2023-24, com a ureia convencional com intensidades maiores (60  $\text{kg CO}_2\text{eq Mg}^{-1}$ ), enquanto as fontes com aditivos e o nitrato de amônio variaram entre  $\sim 35$  e 39  $\text{kg CO}_2\text{eq Mg}^{-1}$ . A menor intensidade ocorreu no tratamento controle, com valor próximo de 21  $\text{kg CO}_2\text{eq Mg}^{-1}$ .

Em relação ao fator de emissão, não houve diferença significativa entre os tratamentos em nenhum dos anos avaliados (Quadro 2). Durante a safra 2022-23, o fator de emissão das fontes baseadas em ureia foi de  $\sim 0,15\%$ , enquanto o do nitrato de amônio foi de  $\sim 0,2\%$ . Na safra 2023-24, o fator de emissão das fontes com aditivos foi de 0,3 e 0,25% para NBPT e suprapartícula respectivamente. Já o fator da ureia foi de 0,5%, um aumento considerável no segundo ano embora ainda abaixo do índice de 1,6% estabelecido pelo IPCC para ambientes úmidos (IPCC, 2019). Em contraste, o fator de emissão do nitrato de amônio permaneceu estável ao longo das safras.

### 3.2 Volatilização de $\text{NH}_3$ do solo

O fluxo de volatilização da amônia aumentou imediatamente após a aplicação do N nas fontes baseadas em ureia enquanto o nitrato de amônio e o controle mantiveram emissões baixas durante todo o período analisado. Na safra 2022-23 o maior pico ocorreu na ureia comum atingindo  $\sim 2325 \text{ g N-NH}_3 \text{ ha dia}^{-1}$  seguido da ureia-suprapartícula com  $\sim 2000 \text{ g N-NH}_3 \text{ ha dia}^{-1}$  um dia após a aplicação do N (Figura 2). Neste momento, ureia-NBPT e o nitrato de amônio volatilizaram  $\sim 350$  e 250  $\text{g N-NH}_3 \text{ ha dia}^{-1}$ , respectivamente, seguido do controle com emissões basais. Nas fontes com maiores volatilizações houve flutuações nos primeiros dias, com redução seguida de novo pico, embora com menor intensidade. Em contraste a volatilização na ureia-NBPT aumentou durante os três primeiros dias de avaliação, mas com pico de  $\sim 800 \text{ g N-NH}_3 \text{ ha dia}^{-1}$ , demonstrando ação do inibidor. Aos 5 DAA a volatilização começa a reduzir chegando a níveis basais aos 7 DAA e permanecendo nesta condição até o fim das avaliações desta safra.

Figura 2. Volatilização de amônia ( $\text{NH}_3$ ) de um Cambissolo durante 20 dias após a aplicação de nitrogênio em cobertura na cultura do milho afetado pelas fontes nitrogenadas ureia ou nitrato de amônio, ou pela ureia com o aditivo NBPT ou em suprapartícula. Dados do ano 1, safra 2022/23; e do ano 2, safra 2023/24. Pinhais PR.



Legenda: asteriscos (\*) significam diferença estatística entre os tratamentos pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade. Nas amostragens sem asteriscos não houve diferença entre os tratamentos.

Os fluxos na safra 2023-24 tiveram comportamento semelhante a safra anterior, contudo, a magnitude das perdas de N foi consideravelmente menor. O maior pico nesta safra ocorreu imediatamente após a aplicação do N e atingiu  $\sim 880 \text{ g N-NH}_3 \text{ ha dia}^{-1}$  na ureia comum, seguido da ureia-suprapartícula com  $\sim 647 \text{ g N-NH}_3 \text{ ha dia}^{-1}$ . Já a ureia-NBPT teve um pico de  $\sim 400 \text{ g N-NH}_3 \text{ ha dia}^{-1}$ . A fonte nitrato de amônio atingiu um pico de  $\sim 250 \text{ g N-NH}_3 \text{ ha dia}^{-1}$ , ainda menor que o tratamento controle que volatilizou  $\sim 400 \text{ g N-NH}_3 \text{ ha dia}^{-1}$  no momento de pico. As volatilizações caem drasticamente após esse pico e se mantém basais até o fim do período avaliado.

A perda total de N por volatilização apresentou variações significativas entre os anos avaliados. Na safra 2022-23 a perda foi maior na ureia comum ( $12,6 \text{ kg N-NH}_3 \text{ ha}^{-1}$ ) e na ureia em suprapartícula ( $11,32 \text{ kg N-NH}_3 \text{ ha}^{-1}$ ) (Quadro 5). A ureia tratada com NBPT teve a menor perda quando comparada com as fontes baseadas em ureia, com perda total de  $4,89 \text{ kg N-NH}_3 \text{ ha}^{-1}$ , evidenciando o efeito do inibidor. Já o nitrato de amônio teve a menor perda entre as fontes testadas, com volatilização acumulada semelhante ao tratamento que não recebeu nitrogênio em cobertura. A safra 2023-24 teve as menores volatilizações entre as safras avaliadas, provavelmente em função dos eventos de precipitação imediatamente após a aplicação do N, que favoreceu a percolação e incorporação do nutriente. A maior perda nesta segunda safra foi na ureia comum ( $1,45 \text{ kg N-NH}_3 \text{ ha}^{-1}$ ), seguido da ureia-suprapartícula ( $0,91 \text{ kg N-NH}_3 \text{ ha}^{-1}$ ) enquanto a menor perda foi na ureia tratada com NBPT ( $0,54 \text{ kg N-NH}_3 \text{ ha}^{-1}$ ) e o nitrato de amônio teve perda similar à do tratamento controle ( $0,56 \text{ kg N-NH}_3 \text{ ha}^{-1}$ ).

O fator de volatilização da  $\text{NH}_3$  foi maior em todas as fontes no primeiro ano, variando entre 0,15% e 7,60%. A ureia-NBPT teve o menor fator entre as fontes amídicas (2,44%), porém, a ureia-suprapartícula foi semelhante a ureia, com 6,73% e 7,6%, respectivamente. Já o nitrato de amônio perde menos N que a ureia, com um fator semelhante a ureia-NBPT. No segundo ano não houve diferença entre as fontes, embora a tendência da ureia-NBPT e nitrato de amônio volatilizarem menos  $\text{NH}_3$  tenha se mantido.

Quanto à intensidade de volatilização de  $\text{NH}_3$ , na safra 2022-23 observou-se que a ureia tratada com NBPT apresentou o menor valor entre as fontes baseadas em ureia, enquanto a ureia suprapartícula teve intensidade intermediária, mas ainda inferior à da ureia comum, que apresentou a maior intensidade de emissão (Quadro 5). O nitrato de amônio teve baixa intensidade, semelhante ao controle, evidenciando sua maior eficiência frente a ureia.

Na safra 2023-24, a menor volatilização acumulada resultou em menores intensidades de emissão entre as fontes testadas. Novamente, a ureia - NBPT apresentou a menor intensidade entre as fontes com aditivo, seguida pela ureia suprapartícula, que mostrou uma tendência de menor intensidade que a ureia. A ureia manteve a maior intensidade de emissão, enquanto o nitrato de amônio apresentou o menor valor entre todos os tratamentos, incluindo também o tratamento controle.

Quadro 5. Volatilização acumulada, fator de volatilização e intensidade de volatilização de amônia ( $\text{NH}_3$ ) de um Cambissolo durante 20 dias após a aplicação de nitrogênio em cobertura na cultura do milho afetado pelas fontes nitrogenadas ureia ou nitrato de amônio, ou pela ureia com o aditivo NBPT ou em suprapartícula. Dados do ano 1, safra 2022/23; e do ano 2, safra 2023/24. Pinhais PR.

	Volatilização acumulada ( $\text{kg ha}^{-1}$ )	Fator de volatilização (%)	Intensidade de volatilização ( $\text{mg N-NH}_3 \text{ Mg}^{-1} \text{ grão}$ )
<b>Ano 1</b>			
Controle	1,23 c	-	141,79 b
Ureia	12,63 a	7,60 a	1132,07 a
Ureia-NBPT	4,89 b	2,44 b	448,41 b
Ureia-suprapartícula	11,32 a	6,73 a	1172,47 a
Nitrato de amônio	1,45 c	0,15 b	136,65 b
<b>Ano 2</b>			
Controle	0,56 b	-	128,81 ab
Ureia	1,43 a	0,58 a	206,37 a
Ureia-NBPT	0,54 b	-0,01 a	80,66 b
Ureia-suprapartícula	0,91 ab	0,23 a	119,97 ab
Nitrato de amônio	0,56 b	0,00 a	83,09 b

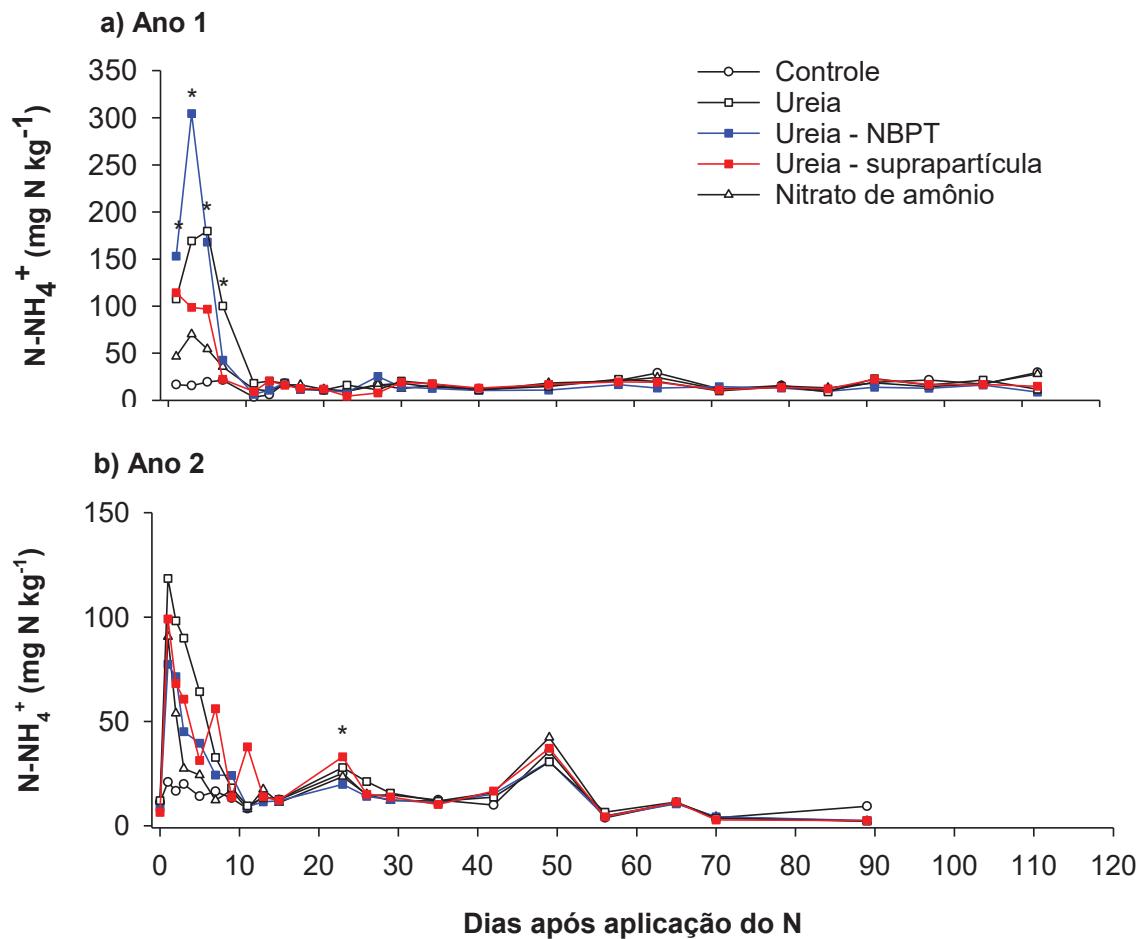
Médias seguidas pela mesma letra minúscula na coluna e no mesmo ano não diferem significativamente entre si (Teste de Tukey,  $p < 0,05$ ).

A intensidade de volatilização de  $\text{NH}_3$  foi calculada com base no rendimento de grãos apresentado no Quadro 3.

### 3.3 Parâmetros de solo ( $\text{NH}_4^+$ / $\text{NO}_3^-$ / PPA)

A concentração de amônio e nitrato variou em função da aplicação de nitrogênio em ambas as safras, havendo efeitos mais pronunciados nos primeiros dias no caso do amônio, e se estendendo até aproximadamente 20 dias no caso do nitrato na safra 2022-23. Na fonte com aditivo ureia-NBPT a concentração de  $\text{NH}_4^+$  no solo foi mais alta nos primeiros 5 DAA (entre 150 e 300  $\text{mg N kg}^{-1}$ ), aproximando para valores mais próximos das demais fontes após 7 DAA (50  $\text{mg kg}^{-1}$ ). Já a fonte ureia-suprapartícula manteve a concentração entre 100  $\text{mg N kg}^{-1}$  durante os 5 DAA, caindo para 50  $\text{mg N kg}^{-1}$  no sétimo dia. Ao compararmos as duas fontes comuns, ureia manteve-se acima dos 100  $\text{mg N kg}^{-1}$  durante os 7 DAA, caindo para concentração basal apenas em 11 DAA enquanto o nitrato de amônio se manteve abaixo dos 100  $\text{mg N kg}^{-1}$  durante todo período avaliado (Figura 3a).

Figura 3. Concentração de amônio na camada de 0-10 cm de um Cambissolo após a aplicação de nitrogênio em cobertura na cultura do milho afetado pelas fontes nitrogenadas ureia ou nitrato de amônio, ou pela ureia com o aditivo NBPT ou em suprapartícula. Dados (a) do ano 1, safra 2022/23, em 113 dias; e (b) do ano 2, safra 2023/24, em 89 dias. Pinhais PR.



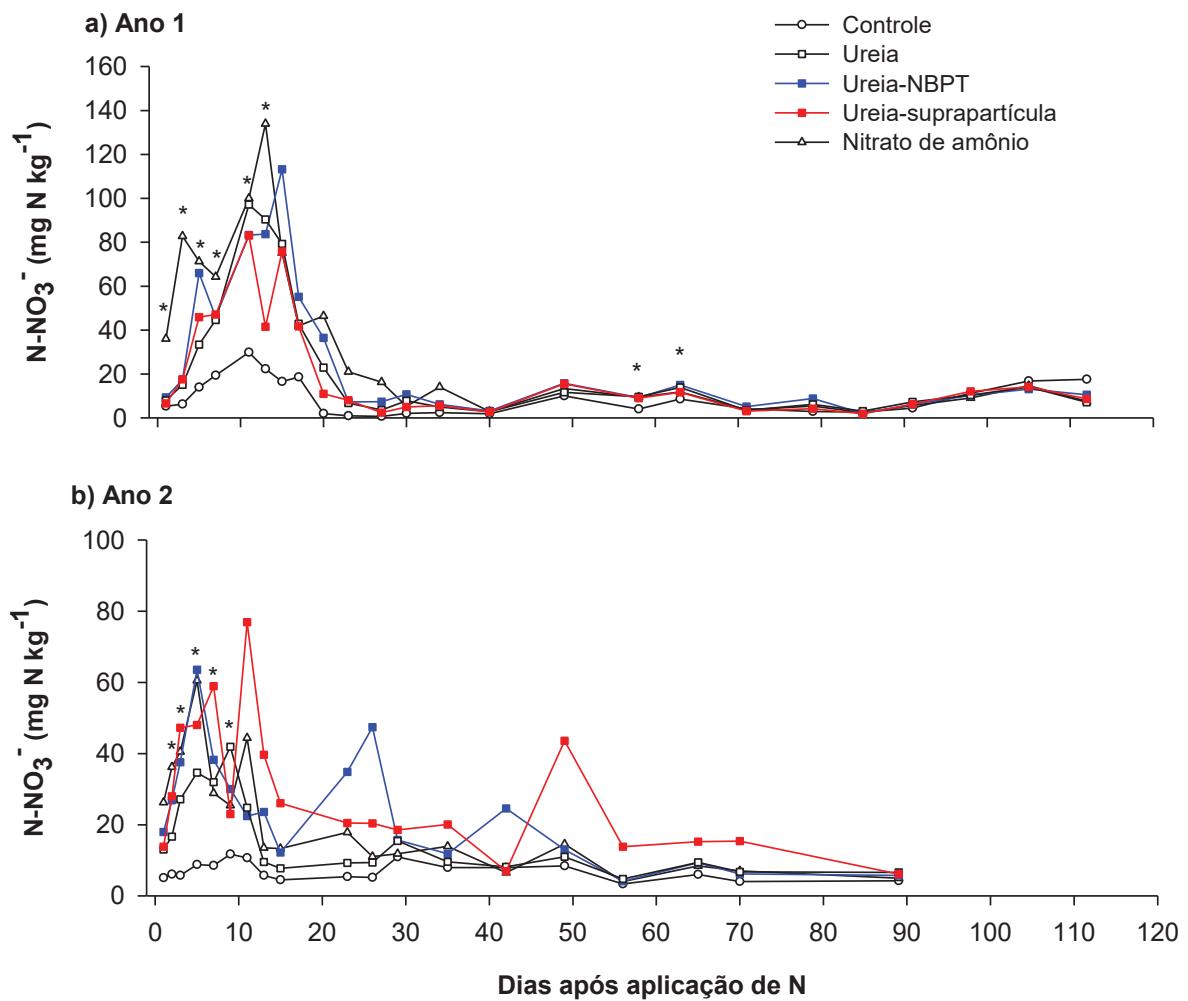
Legenda: asteriscos (\*) significam diferença estatística entre os tratamentos pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade. Nas amostragens sem asteriscos não houve diferença entre os tratamentos

Já na safra 2023-24, de maneira geral, a magnitude das concentrações de  $\text{NH}_4^+$  foram menores. As fontes com aditivos tiveram um pico logo após a aplicação ( $\sim 100 \text{ mg N kg}^{-1}$ ) e a partir deste momento decresceram até níveis basais no caso da ureia-NBPT enquanto a ureia em suprapartícula teve dois picos menores, um primeiro aos 7 DAA e um segundo aos 11 DAA. As fontes comuns tiveram o pico inicial também de  $\sim 100 \text{ mg N kg}^{-1}$  e decresceram durante todo o período avaliado (Figura 3b).

As concentrações de nitrato no solo seguiram um padrão diferente, com mudanças se deslocando por aproximadamente 30 DAA no primeiro ano e 58 DAA no segundo. Durante os primeiros 13 DAA da safra 2022-23, as fontes baseadas em ureia, incluindo as com aditivos, apresentaram concentrações de  $\text{NO}_3^-$  do solo semelhantes, com exceção da ureia-suprapartícula em 13 DAA, onde a concentração foi metade das outras fontes. O nitrato de amônio, por sua vez, teve as maiores concentrações nesse período, atingindo o primeiro pico aos 3 DAA, coincidindo com a maior emissão de  $\text{N}_2\text{O}$  (Figura 4a). O segundo pico ocorreu no 13º DAA (130 mg N  $\text{kg}^{-1}$ ), provavelmente influenciado por um evento de precipitação dois dias antes. Após 30 DAA, todas as concentrações atingiram níveis basais, mantendo-se assim até o final do período avaliado.

No segundo ano, as concentrações de nitrato no solo apresentaram picos menores em comparação ao primeiro ano para todas as fontes de nitrogênio testadas (Figura 4b). Foi observado um aumento nas concentrações até o 5º dia após a aplicação (DAA), culminando em um pico inicial, no qual a ureia – NBPT e o nitrato de amônio apresentaram as maiores concentrações. O segundo pico, registrado aos 11 DAA, foi o mais alto durante o segundo ano, com a ureia-suprapartícula atingindo aproximadamente 80 mg N  $\text{kg}^{-1}$ . De forma geral, a ureia comum apresentou concentrações de nitrato no solo menores em comparação com as demais fontes, exceto aos 9 DAA, quando apresentou um leve aumento sobre as outras fontes. Houveram ainda dois momentos subsequentes de elevação nas concentrações de nitrato: o primeiro, aos 37 DAA, associado à ureia-NBPT, e o segundo, aos 49 DAA, relacionado à ureia-suprapartícula.

Figura 4. Concentração de nitrato na camada de 0-10 cm de um Cambissolo após a aplicação de nitrogênio em cobertura na cultura do milho afetado pelas fontes nitrogenadas ureia ou nitrato de amônio, ou pela ureia com o aditivo NBPT ou em suprapartícula. Dados (a) do ano 1, safra 2022/23, em 113 dias; e (b) do ano 2, safra 2023/24, em 89 dias. Pinhais PR.



Legenda: asteriscos (\*) significam diferença estatística entre os tratamentos pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade. Nas amostragens sem asteriscos não houve diferença entre os tratamentos.

Em relação a média ponderada de NH<sub>4</sub><sup>+</sup> do solo, em 2022-23 a ureia - NBPT (22,87 mg N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> kg<sup>-1</sup>) e a suprapartícula (19,17 mg N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> kg<sup>-1</sup>) apresentaram concentrações intermediárias e semelhantes (Quadro 4). A ureia foi a fonte convencional que apresentou maior concentração de amônio (24,60 mg N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> kg<sup>-1</sup>), evidenciando a hidrólise da ureia no solo. Já o nitrato de amônio (18,34 mg N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> kg<sup>-1</sup>) manteve uma concentração média intermediária e o controle que teve a menor

concentração ( $16,33 \text{ mg N-NH}_4^+ \text{ kg}^{-1}$ ). Na safra 2023-24, as concentrações foram menores em geral e não houve diferença entre as fontes, embora tenha sido observada uma tendência de menor concentração na ureia – NBPT em relação as demais fontes amídicas. A ureia teve a maior concentração, porém o nitrato de amônio teve uma concentração bastante aproximada, enquanto o controle teve a menor concentração novamente.

Quadro 4. Média ponderada da porosidade preenchida por água (PPA), da concentração de amônio e da concentração de nitrato na camada de 0-10 cm de um Cambissolo após a aplicação de nitrogênio em cobertura na cultura do milho afetado pelas fontes nitrogenadas ureia ou nitrato de amônio, ou pela ureia com o aditivo NBPT ou em suprapartícula. Dados do ano 1, safra 2022/23, em 113 dias; e do ano 2, safra 2023/24, em 89 dias. Pinhais PR.

	PPA (%)	Amônio (mg N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> kg solo)	Nitrato (mg N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> kg solo)
<b>Ano 1</b>			
Controle	65,67 a	16,33 b	8,23 c
Ureia	64,12 a	24,60 a	16,15 ab
Ureia-NBPT	62,67 a	22,87 ab	18,06 ab
Ureia-suprapartícula	63,69 a	19,17 ab	14,25 bc
Nitrato de amônio	62,10 a	18,34 ab	20,50 a
<b>Ano 2</b>			
Controle	52,24 a	12,83 a	6,20 a
Ureia	52,51 a	16,90 a	16,66 a
Ureia-NBPT	52,54 a	13,95 a	11,06 a
Ureia-suprapartícula	52,37 a	16,64 a	21,72 a
Nitrato de amônio	49,63 a	16,64 a	13,15 a

Já em relação a média ponderada de  $\text{NO}_3^-$  do solo, na primeira safra a ureia - NBPT apresentou a maior concentração de  $\text{NO}_3^-$  ( $18,06 \text{ mg N-NO}_3^- \text{ kg}^{-1}$ ), sendo semelhante à ureia comum ( $16,15 \text{ mg N-NO}_3^- \text{ kg}^{-1}$ ) e ao nitrato de amônio ( $20,50 \text{ mg N-NO}_3^- \text{ kg}^{-1}$ ). A ureia-suprapartícula teve concentração ligeiramente inferior ( $14,25 \text{ mg N-NO}_3^- \text{ kg}^{-1}$ ), enquanto o controle apresentou a menor concentração ( $8,23 \text{ mg N-NO}_3^- \text{ kg}^{-1}$ ). Em 2023-24 não houve diferença entre as fontes, porém a ureia - NBPT ( $11,63 \text{ mg N-NO}_3^- \text{ kg}^{-1}$ ) teve valores inferiores ao primeiro ano enquanto a ureia comum ( $16,66 \text{ mg N-NO}_3^- \text{ kg}^{-1}$ ) manteve níveis semelhantes ao ano anterior. No entanto, destacaram-se as maiores concentrações observadas na ureia-

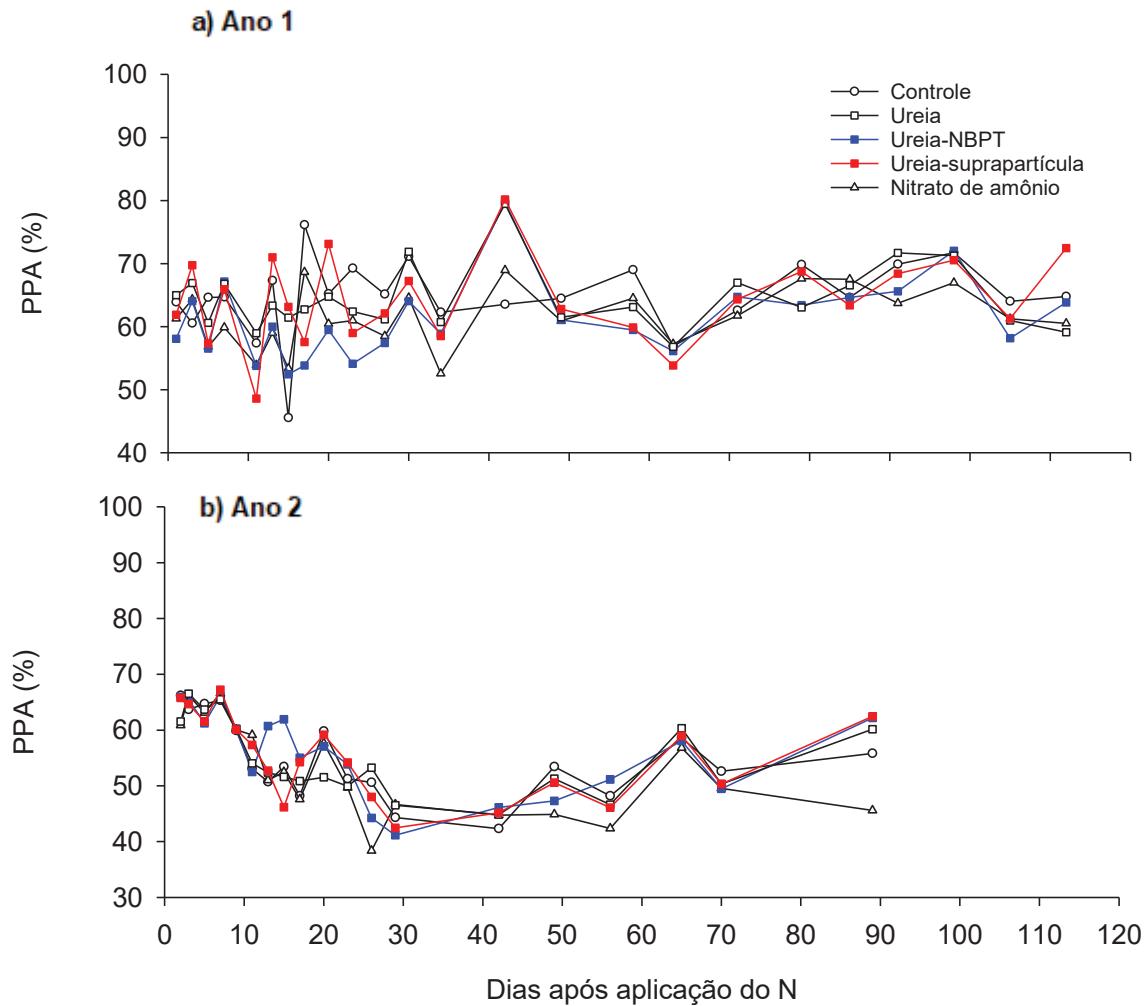
suprapartícula ( $21,72 \text{ mg N-NO}_3^- \text{ kg}^{-1}$ ) enquanto o nitrato de amônio indicou uma tendência de redução na concentração no solo ( $13,15 \text{ mg N-NO}_3^- \text{ kg}^{-1}$ ). O controle manteve os menores valores em ambas as safras.

A porosidade preenchida por água (PPA) variou entre 45% e 76% nos primeiros 30 dias, com esses valores sendo alcançados após precipitações variando de 2 a 11 mm na safra 2022-23 (Figura 5a). O valor máximo de PPA foi atingido no 42º dia após a aplicação (DAA), alcançando 80% após um evento de precipitação de 55 mm ocorrido no 27º DAA, seguido por eventos de precipitação nos dias 28 e 36 DAA com volumes consideráveis de 35 mm e 16 mm, respectivamente. Precipitações menores, atingindo 3 mm, ocorreram nos dias seguintes até o 42º DAA, mantendo o solo em condição saturada. Após esse momento a PPA varia pouco até o fim do período analisado, com pequeno aumento em função de um período chuvoso seguido de um decréscimo quando a precipitação diminuiu.

Na safra seguinte (2023-24) os eventos de precipitação foram mais intensos e mais espaçados, refletindo em uma PPA menor que no primeiro ano (Figura 5b). Inicialmente a PPA estava mais elevada devido as chuvas volumosas no início do período de avaliações, mas foram decaendo até ficar entre 40 e 50% aos 30 DAA. Um período chuvoso próximo aos 50 DAA eleva a PPA aos poucos até cerca de 60% aos 65 DAA, caindo brevemente na amostragem seguinte e subindo novamente na amostragem final aos 90 DAA.

Na safra 2022-23, os valores médios ponderados de PPA foram semelhantes entre os tratamentos, variando de 62,10 a 65,67% (Quadro 4). Entre as fontes com aditivos, a ureia - NBPT apresentou PPA de 62,67% e a suprapartícula 63,69%. Já a ureia comum teve uma PPA ponderada ligeiramente maior que as demais fontes amídicas (64,12%), e o nitrato de amônio teve a menor PPA ponderada durante a primeira safra (62,10%). Na safra 2023-24, houve uma redução expressiva da PPA ponderada em todos os tratamentos, com médias variando entre 49,63 e 52,54%, possivelmente associada a um período mais seco. Os tratamentos com aditivos mantiveram valores próximos de 52,5%, semelhantes à ureia (52,51%) e ao controle (52,24%). O nitrato de amônio teve o menor valor (49,63%), embora estatisticamente similar aos demais.

Figura 5. Porosidade preenchida por água (PPA) de um Cambissolo após a aplicação de nitrogênio em cobertura na cultura do milho afetado pelas fontes nitrogenadas ureia ou nitrato de amônio, ou pela ureia com o aditivo NBPT ou em suprapartícula. Dados (a) do ano 1, safra 2022/23, em 113 dias; e (b) do ano 2, safra 023/24, em 89 dias. Pinhais PR.



### 3.4 Rendimento de grãos e eficiência do uso do N

Houve incremento no rendimento de grãos em todos os tratamentos avaliados, com produtividades em média 35% maiores que no tratamento sem N. Embora o rendimento tenha sido incrementado, não houve diferença entre as fontes utilizadas, nem mesmo nas fontes com aditivos de eficiência aumentada. Na primeira safra, a maior produtividade atingida foi  $\sim 9 \text{ Mg ha}^{-1}$  com nitrato de amônio enquanto as fontes baseadas em ureia (mesmo as com aditivos), tiveram rendimentos próximos de  $8 \text{ Mg ha}^{-1}$  (Quadro 3). Já no segundo ano, as produtividades diminuíram em torno de 15%

em relação à média da primeira safra, resultado atrelado as condições climáticas e de manejo, principalmente das plantas daninhas. Nesta segunda safra, a maior produtividade foi na ureia - suprapartícula, embora as demais fontes tenham produtividades bem próximas (Quadro 3). De maneira semelhante ao rendimento, o acúmulo de N na parte aérea incluindo os grãos foi maior em todas as fontes que receberam N em relação ao controle em ambos anos avaliados, indicando que a planta responde a maior disponibilidade do nutriente.

A eficiência de uso do N foi semelhante entre as fontes nitrogenadas utilizadas. A ureia - NBPT apresentou uma eficiência de ~64% na primeira safra, com uma redução de cerca de 8% no segundo ano. Já a ureia-suprapartícula apresentou uma leve elevação na eficiência de uso entre as safras, alcançando ~57% no segundo ano. Entre as fontes convencionais, o nitrato de amônio teve eficiência de ~63% na primeira safra e ~52% na segunda, enquanto a ureia comum manteve eficiência aproximada à do nitrato de amônio no primeiro ano (~62%), mas apresentou uma redução mais expressiva de aproximadamente 15% na safra seguinte (Quadro 3).

Quadro 3. Rendimento de grãos, concentração de N no grão e no tecido, massa seca, N total no tecido e no grão, N absorvido na parte aérea e eficiência de uso do N de um Cambisolo após a aplicação de nitrogênio em cobertura na cultura do milho afetado pelas fontes nitrogenadas ureia ou nitrito de amônio, ou pela ureia com o aditivo NBPT ou em suprapartícula. Dados do ano 1, safra 2022/23; e do ano 2, safra 2023/24. Pinhais PR.

	Rendimento de grãos (Mg ha <sup>-1</sup> )	[N] grão (g kg <sup>-1</sup> )	N absorvido grão (kg ha <sup>-1</sup> )	Biomassa áerea, menos grão (Mg ha <sup>-1</sup> )	[N] na biomassa áerea, menos grão (g kg <sup>-1</sup> )	N absorvido biomassa aérea, menos grão (kg ha <sup>-1</sup> )	Absorção de N biomassa + grãos (kg ha <sup>-1</sup> )	Eficiência de Uso do N (%)
<b>Ano 1</b>								
Controle	5,2 b	13,50 b	70,84 b	8,29 a	7,60 b	63,00 a	133,84 b	-
Ur + NBPT	8,36 a	15,70 a	131,27 a	10,92 a	9,00 ab	98,79 a	230,05 a	64,10 a
Ur em Suprapartícula	8,01 a	14,70 ab	118,00 a	10,44 a	8,70 ab	91,43 a	209,43 a	56,10 a
Ureia	8,37 a	14,90 ab	124,17 a	10,80 a	9,40 a	102,13 a	222,29 a	61,60 a
Nitrito de amônio	9,02 a	15,40 a	139,15 a	10,40 a	8,80 ab	90,19 a	229,34 a	63,60 a
<b>Ano 2</b>								
Controle	4,84 b	8,60 b	41,62 b	4,13 b	5,60 b	23,64 b	65,26 b	-
Ur + NBPT	7,07 a	10,70 a	75,65 a	7,64 a	7,40 a	56,23 a	131,88 a	47,29 a
Ur em Suprapartícula	7,55 a	11,10 a	83,81 a	7,47 a	7,50 a	55,90 a	139,71 a	52,97 a
Ureia	7,00 a	10,80 a	75,60 a	6,69 a	7,70 a	51,25 a	126,85 a	43,85 a
Nitrito de amônio	6,82 a	10,70 a	72,97 a	7,08 a	7,40 a	52,27 a	125,24 a	42,82 a

## 4 DISCUSSÃO

### 4.1 Aditivos NBPT ou supraparticula na ureia

Os aditivos NBPT e suprapartícula apresentaram fluxos de N<sub>2</sub>O semelhantes a ureia convencional na safra 2022-23. Embora as emissões tenham sido próximas nos três DAA, em alguns momentos posteriores (5, 7 e 9 DAA), as fontes com aditivos apresentaram valores ligeiramente superiores (Figura 1). Na safra 2023-24, foi observado um segundo pico de emissões evidente em todas as fontes a base de ureia, mesmo com aditivos (Figura 6b), indicando que apesar da modulação inicial, a base amídica ainda sustenta uma dinâmica de emissão semelhante ao longo do tempo. Esse padrão é consistente com o que encontraram Bensen et al. (2021), que relataram maior intensidade dos picos de N<sub>2</sub>O em fertilizantes convencionais, quando comparados às fontes com aditivos. Assim, a menor disponibilidade imediata de N nas fontes com aditivos, associada à liberação gradual do nutriente, contribui para atenuar os picos iniciais em relação à ureia comum, mas sem alterar significativamente o comportamento típico das fontes amídicas (Akiyama et al., 2010).

O uso do aditivo NBPT incorporado à ureia demonstrou efeito limitado em mitigar as emissões acumuladas de N<sub>2</sub>O, emitindo quantidades semelhantes às de outras fontes amídicas. Isso não comprova a hipótese de que o uso do NBPT reduz as emissões de N<sub>2</sub>O em relação à ureia em função do atraso da hidrólise e, consequentemente, do melhor aproveitamento do N pela planta. Além disso, embora atrasse a hidrólise, o aditivo não impede que após essa etapa, o NH<sub>4</sub><sup>+</sup> formado seja nitrificado (Akiyama et al., 2010). Martins et al. (2017) demonstram que o atraso na hidrólise da ureia no solo pode prolongar a nitrificação e favorecer a produção de N<sub>2</sub>O, o que pode justificar as emissões semelhantes observadas entre ureia - NBPT e ureia convencional.

Por outro lado, o uso do aditivo NBPT foi altamente eficiente na redução das perdas por volatilização de NH<sub>3</sub>, especialmente em comparação com a ureia (Quadro 5). Esse efeito é amplamente documentado na literatura e atribuído ao efeito inibitório sobre a enzima urease no solo. Condições do solo como temperatura, pH, atividade microbiana e umidade podem influenciar a ação do aditivo (Cantarella, 2018), e, aliadas a uma PPA moderada durante a maior parte do período avaliado, favorecem a maximização das condições para uma boa eficiência do NBPT (Volpi et al., 2017). Vale ressaltar que no primeiro ano a principal via de perda de N foi a volatilização da

$\text{NH}_3$ , enquanto as emissões de  $\text{N}_2\text{O}$  se mantiveram em níveis reduzidos. No entanto, a perda por  $\text{NH}_3$  foi baixa no segundo ano, provavelmente em função do volume de chuvas logo após a aplicação do N, elevando a PPA momentaneamente e favorecendo à perda de N na forma de  $\text{N}_2\text{O}$  (Xu et al., 2012).

Apesar da redução pontual nas perdas de N por volatilização, os aditivos apresentaram efeito limitado sobre a eficiência de uso do N e o rendimento de grãos. A literatura indica que o uso de NBPT pode aumentar a EUN entre 5 e 12% (Cantarella, 2018), mas há estudos que apontam o contrário. Dang (2021) destaca que sua eficácia é restrita a condições menos favoráveis, e que, em solos com pH, temperatura e umidade ideais, o efeito é reduzido. Nos nossos experimentos, foram observados ganhos de eficiência entre 3 e 5%, sem diferença entre as fontes, o que reflete uma melhora modesta na sincronização entre a oferta e a demanda de N. Essa resposta limitada também foi observada no rendimento de grãos.

Situação semelhante ao uso do aditivo NBPT ocorre com a ureia - suprapartícula, um fertilizante de liberação lenta baseado em uma estrutura supramolecular composta por ureia, alginato de sódio, celulose nanofibrilada e sílica fumê (Lima et al., 2022). Apesar de ser eficaz em diminuir a liberação de N e, consequentemente a hidrólise da ureia, uma vez formado o amônio fica disponível para absorção pelas plantas ou para ser oxidado a nitrato. Sob condições favoráveis, como ciclos de secagem e reumidificação do solo, o amônio pode passar por nitrificação ou desnitrificação (Dai et al., 2021), ocasionando a emissão de  $\text{N}_2\text{O}$ . Embora nossos resultados apontem uma tendência de redução da ordem de até 37% nas emissões pela ureia - suprapartícula em relação à ureia convencional (ano 2), não identificamos diferença estatística entre as fontes. Resultados semelhantes foram relatados por Du et al. (2024), que observaram redução de até 35% das emissões acumuladas quando a ureia estava revestida com polímero, enquanto Wang et al., (2024) encontraram valores até 47% inferiores. Lima et al. (2022) sugerem que o carbono presente na celulose pode ter servido como fonte de energia para microrganismos, estimulando a comunidade microbiana e indiretamente refletindo nas emissões de  $\text{N}_2\text{O}$ .

Quanto à volatilização de  $\text{NH}_3$ , no primeiro ano a ureia - suprapartícula apresentou comportamento semelhante ao da ureia convencional. Na safra seguinte, esse aditivo demonstrou tendência de reduzir as perdas de N por volatilização em até 36%. O desempenho eficiente do aditivo está condicionado a temperaturas e umidade

do solo moderadas (Lima et al., 2022), mas a variação da umidade imediatamente após a aplicação do N observada entre os anos não foi suficiente para promover diferenças significativas na volatilização acumulada entre a ureia com aditivo e a ureia convencional.

A EUN da ureia – suprapartícula foi 5% menor que a ureia no primeiro ano. Dang et al., (2021) aponta que fertilizantes revestidos podem liberar mais N nas camadas superficiais, o que compromete a absorção em condições de variações climáticas. No entanto, no segundo ano a eficiência foi 9% superior à da ureia, sugerindo que apesar da ausência de um padrão claro na redução das perdas, a maior retenção de N no solo favoreceu o aproveitamento do nutriente (Linquist et al., 2013). Esse efeito também se refletiu em um rendimento de grãos ligeiramente superior.

#### **4.2 Efeito das fontes nitrogenadas comuns**

As fontes nitrogenadas comumente utilizadas, representadas pelo nitrato de amônio e a ureia, apresentaram comportamentos distintos nas duas safras avaliadas, com emissões mais pronunciadas logo após a aplicação do fertilizante (Figura 1). O nitrato de amônio, em ambas as safras, gerou os maiores picos de fluxo de  $N_2O$ , especialmente nos primeiros 3 dias após a aplicação. Esses picos podem ser atribuídos à rápida disponibilidade de nitrogênio na forma de nitrato, que favorece os processos de transformação do N, o que já foi amplamente documentado na literatura (Iwona et al., 2021). No entanto, as concentrações de nitrato no solo apresentaram picos mais tardios em comparação às emissões de  $N_2O$ , com o maior valor registrado aos 11 DAA em ambas as safras (Figura 4). Em contrapartida, as concentrações de amônio do solo atingiram seus picos logo após a aplicação, especialmente na ureia, e coincidiram com os picos de emissão de  $N_2O$ . Esse padrão sugere que a nitrificação pode ser o principal processo responsável pelas emissões iniciais de  $N_2O$  (Campos et al., 2008).

A ureia, por ser uma fonte amídica, apresentou picos menores ( $\sim 200 \mu g m^{-2} h^{-1}$  na safra 2022-23), mas suas emissões aumentaram na safra 2023-24, atingindo  $\sim 850 \mu g m^{-2} h^{-1}$  logo após a aplicação. No solo, a ureia passa por um processo de hidrólise catalisado pela enzima urease, resultando na formação de carbonato de amônio, que em presença de água, é rapidamente decomposto em íon amônio, bicarbonato e hidroxila (Tasca et al., 2011). Esse amônio formado fica sujeito aos processos biogeoquímicos do solo como a nitrificação e desnitrificação. No entanto, devido à

forma em que o nitrogênio da ureia é liberado no solo, essas transformações ocorrem de forma mais lenta em comparação ao nitrato de amônio, cuja disponibilidade de nitrogênio na forma de nitrato permite que os processos responsáveis pela emissão de  $\text{N}_2\text{O}$  sejam imediatos.

Além disso, foi observado um segundo pico de emissões aos 7 DAA, especialmente para a ureia ( $\sim 500 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ ), sugerindo que fatores externos, como eventos de precipitação, podem ter estimulado a atividade microbiana e, consequentemente, intensificado as transformações do N no solo, culminando em maiores emissões de  $\text{N}_2\text{O}$  (Redding et al., 2016). Durante este período na safra 2023-24, a porosidade preenchida por água (PPA) atingiu seu valor mais elevado, refletindo as precipitações volumosas ocorridas na primeira semana após a aplicação de N. Esse aumento na PPA pode ter contribuído para a intensificação das emissões de  $\text{N}_2\text{O}$ , uma vez que a saturação do solo afeta diretamente a disponibilidade de oxigênio, favorecendo as transformações do N (Beheydt et al., 2008). Comparativamente, na safra 2022-23, o pico de emissões também coincidiu com uma PPA entre 60% e 70%, reforçando que, para as condições observadas, essa faixa de saturação do solo é suficiente para aumentar significativamente as emissões de  $\text{N}_2\text{O}$ , independentemente da fonte nitrogenada utilizada.

As emissões acumuladas de  $\text{N}_2\text{O}$  indicam que as fontes convencionais de nitrogênio não diferiram significativamente na safra 2022-23, ou foram maiores no caso da ureia na safra 2023-24, em comparação ao tratamento controle (Quadro 5). A diferença observada no comportamento da ureia entre as duas safras pode ser atribuída à volatilização de amônia ( $\text{NH}_3$ ), que foi aproximadamente 8 vezes maior no primeiro ano. Isso levou a uma maior perda de nitrogênio na forma de  $\text{NH}_3$ , o que resultou em uma menor disponibilidade de N no solo para ser convertido em formas que favorecem a emissão de  $\text{N}_2\text{O}$  (Posse et al., 2022).

A alta volatilização na ureia no primeiro ano é explicada pela ausência de chuvas significativas logo após a aplicação do fertilizante, uma condição climática adversa que, aliada à natureza altamente volátil da ureia, intensificou a perda de  $\text{NH}_3$  (Lara Cabezas et al., 1997). Esse cenário não se repetiu na segunda safra, quando um padrão de precipitação mais intenso ocorreu após a aplicação, favorecendo a incorporação da ureia no solo pela chuva e, consequentemente, reduzindo a volatilização (Viero et al., 2017). Já a volatilização no nitrato de amônio permaneceu semelhante em ambos os anos avaliados, com perdas próximas do tratamento

controle. Esses resultados indicam que a composição do N neste fertilizante é menos suscetível a perda por volatilização de NH<sub>3</sub>, conforme verificado por Fontoura e Bayer (2010) que avaliaram a volatilização da NH<sub>3</sub> na região sul brasileira em função de diferentes fontes nitrogenadas.

Não houve diferença na EUN das fontes convencionais nos dois anos avaliados, e no segundo ano a eficiência foi menor nas duas fontes. A intensidade de emissão de N<sub>2</sub>O foi igual (safra 2022-23) ou maior na ureia comum (safra 2023-24) (Quadro 5). Esse aumento pode estar relacionado à maior disponibilidade de N no solo, favorecida pelas condições de incorporação, e ao menor rendimento de grãos, o que elevou a emissão por tonelada produzida. Segundo Venterea et al. (2011), maiores concentrações de N no solo aumentam o risco de emissão de N<sub>2</sub>O. Além disso, Campanha et al. (2021) apontam que menores produtividades elevam a intensidade de emissão, reduzindo a eficiência da fonte.

#### **4.3 Fator de emissão**

No primeiro ano, os FEs de N<sub>2</sub>O variaram de 0,08% (ureia) a 0,21% (nitrato de amônio), sem diferenças significativas. Isso indica que sob as condições ambientais do primeiro ano, as perdas por emissão de N<sub>2</sub>O foram semelhantes entre as fontes, mesmo com uso de aditivos. Já no segundo ano, os FEs aumentaram expressivamente, com destaque para a ureia (0,50%) e NBPT (0,30%), enquanto a ureia - suprapartícula e nitrato de amônio apresentaram valores intermediários (0,25% e 0,23%, respectivamente). Esses resultados refletem as condições discutidas anteriormente e reforçam as maiores emissões acumuladas de N<sub>2</sub>O no segundo ano. No entanto, os fatores ficaram muito abaixo do que denota o IPCC, que sugere um fator de 1,6% para emissões de N<sub>2</sub>O proveniente de fertilizantes nitrogenados para regiões de clima úmido (IPCC, 2019). Alguns estudos demonstram que diferenças regionais ambientais como tipo de solo, pH, umidade, e uso do solo podem influenciar diretamente no fator de emissão além do tipo de fertilizante e tecnologia aplicada (Mathivanan et al., 2021), sugerindo uma necessidade de refinamento do fator que o IPCC denota.

Por outro lado, os fatores de volatilização (FV) da NH<sub>3</sub> apresentaram contrastes mais marcantes entre as fontes, principalmente no primeiro ano. A ureia teve o maior fator (7,6%) enquanto o nitrato teve o menor (0,15%). Já a ureia – suprapartícula teve um fator bem próximo da ureia (6,73%) enquanto o uso do NBPT incorporado a ureia

reduziu o FV para 2,44%, demonstrando o efeito do inibidor sobre a urease. No segundo ano, não houve diferença entre os FV, embora a ureia tenha apresentado a maior volatilização. O IPCC indica FV de 14,2% para ureia e 1,6% para nitrato de amônio, valores superiores aos observados neste estudo. Assim como para o N<sub>2</sub>O, fatores regionais influenciam diretamente o FV. Hurtado et al. (2022) relataram redução de 25% no FV com uso do NBPT em clima mediterrâneo, enquanto observamos redução de aproximadamente 68%. Por outro lado, estudos apontam que os fatores do IPCC podem subestimar a volatilização em regiões propensas à perda de NH<sub>3</sub> (Xu et al., 2018), reforçando a necessidade de parâmetros ajustados localmente.

## 5 CONCLUSÕES

Não houve evidência que os aditivos NBPT ou suprapartícula sejam capazes de mitigar as emissões de  $N_2O$  em comparação a ureia. Em relação à volatilização de amônia o NBPT foi eficiente, reduzindo as perdas em até 61% comparado à ureia, enquanto a ureia em suprapartícula não apresentou redução, mantendo valores semelhantes aos da ureia sem aditivos. Não foram observados efeitos consistentes na eficiência de uso do N com a aplicação de aditivos à ureia com ganhos limitados de rendimento.

Entre as fontes nitrogenadas ureia e nitrato de amônio, não foram observadas diferenças nas emissões de  $N_2O$ , embora a ureia tenha demonstrado maior variabilidade entre as safras. A volatilização de amônia foi mais pronunciada na ureia, e menor no nitrato de amônio em função da composição do fertilizante. Ambas as fontes proporcionaram aumentos no rendimento de grãos em comparação ao controle. Já a eficiência de uso do N não difere entre as fontes utilizadas.

Os fatores de emissão de  $N_2O$  foram maiores no segundo ano, variando entre 0,23 e 0,50%, mas ainda abaixo do valor de 1,6% sugerido pelo IPCC para regiões úmidas, indicando a necessidade de ajustes regionais. Não foi observada evidência de que o uso dos aditivos NBPT e suprapartícula na ureia reduz os fatores de emissão de  $N_2O$  de forma consistente. Em relação à volatilização de  $NH_3$ , o NBPT reduziu os fatores em até 68% em comparação à ureia, enquanto a ureia em suprapartícula não apresentou efeito significativo. O nitrato de amônio demonstrou os menores fatores, indicando que menor susceptibilidade a perda de N por volatilização de  $NH_3$ .

## REFERÊNCIAS

- ALVARES, Clayton Alcarde et al. Köppen's climate classification map for Brazil. Meteorologische Zeitschrift, v. 22, n. 6, p. 711-728, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1127/0941-2948/2013/0507>. Acesso em: 01 abr. 2025.
- ANDA, ASSOCIAÇÃO NACIONAL PARA DIFUSÃO DE ADUBOS. 2018. Consumo aparente de fertilizantes e matérias-primas em 2017. Disponível em: anda.org.br/. Acesso em: 06/05/24.
- AWALE, R.; CHATTERJEE, A. Enhanced Efficiency Nitrogen Products Influence Ammonia Volatilization and Nitrous Oxide Emission from Two Contrasting Soils. *Agronomy Journal*, v. 109, issue 1, p. 47-57, 2017.
- BEHEYDT, D.; BOECKX, P.; AHMED, H. P.; VAN CLEEMPUPT, O.  $\text{N}_2\text{O}$  emission from conventional and minimum-tilled soils. *Soil Science Society of America Journal*, v. 63, n. 4, p. 1350-1358, 2008. <https://doi.org/10.2136/sssaj2007.0340>.
- BESEN, M. R.; BAYER, C.; PIVA, J. T. Nitrous oxide emissions from enhanced-efficiency nitrogen fertilizers applied to annual crops in a subtropical ecosystem. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, v. 121, n. 1, p. 85-98, 2021. <https://doi.org/10.1007/s10705-021-10118-9>.
- CABEZAS, W. A. R. L.; KORNDORFER, G. H.; MOTTA, S. A. Volatilização de N-NH<sub>3</sub> 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, 1997b.
- CAMPOS, J. L.; ARROJO, B.; VAZQUEZ-PADIN, J. R.; MOSQUERA-CORRAL, A.; LEMA, J. M.  $\text{N}_2\text{O}$  production by nitrifying biomass under anoxic and aerobic conditions. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, v. 152, n. 1, p. 189-198, 2008. <https://doi.org/10.1007/s12010-008-8215-2>.

CASSIM, B. M. A. R. et al. Nitrogen fertilizers technologies for corn in two yield environments in South Brazil. *Plants*, v. 11, n. 14, p. 1890, 2022. DOI: <https://doi.org/10.3390/plants11141890>.

CANTARELLA, Heitor; OTTO, Rafael; SOARES, Johnny Rodrigues; SILVA, Aijânio Gomes de Brito. Agronomic efficiency of NBPT as a urease inhibitor: A review. *Journal of Advanced Research*, [S.I.], v. 13, p. 19–27, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jare.2018.05.008>.

DAH, H.; HAN, T.; SUN, T. et al. Nitrous oxide emission during denitrifying phosphorus removal process: a review on the mechanisms and influencing factors. *Journal of Environmental Management*, v. 278, p. 111561, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.111561>.

DANG, Y. P., MARTINEZ, C., SMITH, D., BELL, M., ROWLINGS, D., GRACE, P., & BELL, M. (2021). Maize production and nitrous oxide emissions: Effects of enhanced efficiency nitrogen fertilisers in irrigated subtropical Vertisol. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 121 (1), 191–208. <https://doi.org/10.1007/s10705-021-10171-4>.

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.

DONNAGEM, G.; CAMPOS, D.; CALDERANO, S.; TEIXEIRA, W.; VIANA, J. Manual de Métodos de Análise de Solo. 2. ed. 2011.

FATHI, A. Role of nitrogen (N) in plant growth, photosynthesis pigments, and N use efficiency: A review. *Agrisost*, v. 28, p. 1-8, 2022.

FAN, N.; SMITH, W. N.; DRURY, C. F.; JIANG, R.; GRANT, B. B.; SHI, Y.; SONG, D.; CHEN, Y.; WANG, X.; HE, P.; ZOU. Global evaluation of inhibitor impacts on ammonia and nitrous oxide emissions from agricultural soils: A meta-analysis. *Global Change Biology*, v. 28, n. 15, p. 5121–5141, 2022. DOI: 10.1111/gcb.16294.

FONTOURA, S. M. V.; BAYER, C. Volatilização de amônia em plantio direto na região centro-sul do Paraná. *R. Bras. Ci. Solo*, v. 34, p. 1677-1684, 2010.

HALVORSON, A.D., C.S. SNYDER, A.D. BLAYLOCK, AND S.J. DEL GROSSO. 2014. Enhanced efficiency nitrogen fertilizers: Potential role in nitrous oxide emission mitigation. *Agron. J.* 106:715–722. doi:10.2134/agronj2013.0081.

HAMBRIDGE, J. QuikChem method 12-107-04-1-J: determination of nitrate in 2M KCl soil extracts by flow injection analysis. Loveland: Lachat Instruments, 2007.

HAMBRIDGE, J. QuikChem method 12-107-06-2-F: determination of ammonia (salicylate) in 2 M KCl soil extracts by flow injection analysis (high throughput). Loveland: Lachat Instruments, 2007.

HARRISON, Roland; WEBB, J. A review of the effect of N fertilizer type on gaseous emissions. In: *Advances in Agronomy*, v. 73, p. 65-108, 2001. Amsterdam: Academic Press.

HURTADO, JULIANA; VELAZQUEZ, EDUARDO; LASSALETA, LUIS; GUARDIA, GUILLERMO; AGUILERA, EDUARDO; SANZ-COBENA, ALBERTO. Factors controlling ammonia emissions from Mediterranean agriculture: Insights from field studies and machine learning analysis. *Environmental Pollution*, v. 341, p. 122814, 2024. DOI: 10.1016/j.envpol.2023.122814.

IPCC. Refinamento às orientações do IPCC de 2006 para inventários nacionais de gases de efeito estufa: emissões de N<sub>2</sub>O de solos manejados e emissões de CO<sub>2</sub> de aplicação de calcário e ureia. 2019. Volume 11. Disponível em: <https://www.ipcc-nccc.iges.or.jp/public/2019rf/vol4.html>. Acesso em: 10 mai. 2025.

INSTITUTO NACIONAL DE METEOROLOGIA (INMET). Normais climatológicas do Brasil: 1991-2020. Brasília, DF: INMET, 2021. Disponível em: <https://portal.inmet.gov.br/normais#>. Acesso em: 3 abr. 2025.

IWONA, BEATA; PAŚMIONKA, KAROL; BULSKI, E.; BOLIGŁOWA. The Participation of Microbiota in the Transformation of Nitrogen Compounds in the Soil—A Review. *Agronomy*, 2021. doi: 10.3390/AGRONOMY11050977.

KIM, D. G.; GILTRAP, D. Determining optimum nitrogen input rate and optimum yield-scaled nitrous oxide emissions: theory, field observations, usage, and limitations. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, v. 247, p. 371-378, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.agee.2017.07.003>.

KLEIN, C. A. M.; HARVEY, M. J. (Eds.). Nitrous oxide chamber methodology guidelines. New Zealand Government, 2013. Disponível em: <http://www.globalresearchalliance.org>.

LI, T.; WANG, Z.; WANG, C.; HUANG, J.; FENG, Y.; SHEN, W.; ZHOU, M.; YANG, L. Ammonia volatilization mitigation in crop farming: A review of fertilizer amendment technologies and mechanisms. *Chemosphere*, v. 303, p. 134944, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.134944>.

LIMA, G. G. de; MATOS, M.; de SÁ, F. P.; MASHIBA, L. N.; MAGALHÃES, W. L. E.; RACHWAL, M. F. G.; ZANATTA, J. A. Supraparticles as slow-release fertiliser in seedling potential growth of *Eucalyptus urograndis* and greenhouse gas flux impacts. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 30, p. 23047-23059, 2022. <https://doi.org/10.1007/s11356-022-23845-5>.

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

NITSCHE, P. R.; CARAMORI, P. H.; RICCE, W. da S.; PINTO, L. F. D. *Atlas Climático do Estado do Paraná*. Londrina, PR: IAPAR, 2019.

NÖNMIK, H. (1973). The effect of pellet size on the ammonia loss from urea applied to forest soils. *Plant Soil*, 39, 309-318.

OBSERVATÓRIO DO CLIMA. SEEG – Sistema de Estimativas de Emissões e Remoções de Gases de Efeito Estufa. 2023. Disponível em: <https://seeg.eco.br/>. Acesso em: 11 maio 2025.

ROCETTE, P.; MACDONALD, J. D.; ANGERS, D.; CHANTINI, M. H.; GASSER, M.; BERTRAND, N. Banding urea increased ammonia volatilization in a dry acidic soil. *Journal of Environmental Quality*, v. 38, p. 1383-1390, 2009b.

VENTEREA, R. T.; DE JONG, R. A. M.; VETSCH, J. A.; RANDALL, G. W.; LAMB, J. A. Tillage and nitrogen source effects on nitrous oxide emissions from irrigated cropping systems. *Journal of Environmental Quality*, v. 40, p. 1524-1535, 2011. <https://doi.org/10.2134/jeq2010.0041>.

VOLPI, I. et al. Improving the management of mineral fertilizers for nitrous oxide mitigation: The effect of nitrogen fertilizer type, urease and nitrification inhibitors in two different textured soils. *Geoderma*, v. 307, p. 181-188, 2017.

REN, B.; HUANG, Z.; LIU, P.; ZHAO, B.; ZHANG, J. Urea ammonium nitrate solution combined with urease and nitrification inhibitors jointly mitigate NH<sub>3</sub> and N<sub>2</sub>O emissions and improves nitrogen efficiency of summer maize under fertigation. *Field Crops Research*, v. 296, p. 108909, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.fcr.2023.108909>.

ROCHETTE, P.; MACDONALD, J. D.; ANGERS, D. A.; CHANTIGNY, M. H.; GASSER, M.-O.; BERTRAND, N. Banding of urea increased ammonia volatilization in a dry acidic soil. *Journal of Environmental Quality*, v. 38, p. 1383–1390, 2009. DOI: 10.2134/jeq2008.0295.

ROCHETTE, P.; ANGERS, D.A.; CHANTIGNY, M.H.; GASSER, M.-O.; MACDONALD, J.D.; PELSTER, D.E.; BERTRAND, N. Ammonia Volatilization and Nitrogen Retention: How Deep to Incorporate Urea?. *Journal of Environmental Quality*, v. 42, n. 5, p. 1635-1642, 2013.

RUSER, R.; SCHULZ, R. The effect of nitrification inhibitors on the nitrous oxide (N 2 O) release from agricultural soils—a review. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, v. 178, n. 2, p. 171–188, 2015a.

SHRESTHA, J.; CHAUDHARY, A.; POKHREL, D. Application of nitrogen fertilizer in maize in Southern Asia: a review. *Peruvian Journal of Agronomy*, v. 2, n. 2, p. 22-26, 2018.

TASCA, F. A.; ERNANI, P. R.; ROGERI, D. A.; GATIBONI, L. C.; CASSOL, P. C. Volatilização de amônia do solo após a aplicação de ureia convencional ou com inibidor de urease. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v. 35, n. 2, p. 493 502, 2011  
XU, J.-Z.; PENG, S.-Z.; HOU, H.-J.; YANG, S.-H.; LUO, Y.-F.; WANG, W.-G. Gaseous losses of nitrogen by ammonia volatilization and nitrous oxide emissions from rice paddies with different irrigation management. *Irrigation Science*, v. 31, n. 1, p. 1-12, 2012.

Wrage, N.; Zhang, T.; Saarn, T.; Ruser, R.; Flessa, H.; Güntner, A.; Diaz, L. M.; Fürsch, F.; Tiedje, J. M. (2001). Microbial nitrogen transformations and nitrous oxide emissions in soil. *Soil Biology & Biochemistry*, 33(12), 1723-1732. DOI: 10.1016/S0038-0717(01)00088-4

XU, RONGTING; TIAN, HANQIN; PAN, SHUFEN; PRIOR, STEPHEN A.; FENG, YUCHENG; DUNN, WILLIAM D. Global ammonia emissions from synthetic nitrogen fertilizer applications in agricultural systems: Empirical and process-based estimates and uncertainty. *Global Change Biology*, v.25, n.1, p.314–326, 2019.  
<https://doi.org/10.1111/gcb.14499>.

ZANATTA, J. A., BAYER, C., VIEIRA, F. C. B., GOMES, J., & TOMAZI, M. (2010). Nitrous oxide and methane fluxes in South Brazilian Gleysol as affected by nitrogen fertilizers. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 34, 1653-1665.

## 6 MATERIAL SUPLEMENTAR

Quadro S1. Cronograma das atividades desenvolvidas no experimento

Data	Atividade	
<b>Ano 1, safra 2022/23</b>		
23/05/2022	Aplicação de calcário, 6 Mg ha <sup>-1</sup>	
24/05/2022	Preparo do solo: Escarificação e gradagem niveladora	
26/05/2022	Semeadura da aveia-preta para cobertura de inverno	
10/10/2022	Rolagem da aveia-preta	
24/10/2022	Plantio do milho, ano 1	
18/11/2022	Instalação das bases para N <sub>2</sub> O, ano 1	
20-27/12/2022	Replantio das falhas e raleio das plantas duplas	
02/12/2022	Instalação das bases para NH <sub>3</sub> , ano 1	
06/12/2022	Coleta zero de N <sub>2</sub> O	
07/12/2022	Aplicação dos tratamentos de N, adubação de cobertura, ano 1	
08/12/2022	Coleta 1 de N <sub>2</sub> O	Coleta 1 de NH <sub>3</sub>
09/12/2022	–	Coleta 2 de NH <sub>3</sub>
10/12/2022	Coleta 2 de N <sub>2</sub> O,	Coleta 3 de NH <sub>3</sub>
11/12/2022	–	Coleta 4 de NH <sub>3</sub>
12/12/2022	Coleta 3 de N <sub>2</sub> O	Coleta 5 de NH <sub>3</sub>
14/12/2022	Coleta 4 de N <sub>2</sub> O	Coleta 6 de NH <sub>3</sub>
16/12/2022	Coleta 5 de N <sub>2</sub> O	Coleta 7 de NH <sub>3</sub>
18/12/2022	Coleta 6 de N <sub>2</sub> O	
19/12/2022	–	Coleta 8 de NH <sub>3</sub>
20/12/2022	Coleta 7 de N <sub>2</sub> O	
22/12/2022	Coleta 8 de N <sub>2</sub> O	Coleta 9 de NH <sub>3</sub>
24/12/2022	Coleta 9 de N <sub>2</sub> O	
27/12/2022	Coleta 10 de N <sub>2</sub> O	Coleta 10 de NH <sub>3</sub>
30/12/2022	Coleta 11 de N <sub>2</sub> O	
03/01/2023	Coleta 12 de N <sub>2</sub> O	
06/01/2023	Coleta 13 de N <sub>2</sub> O	
10/01/2023	Coleta 14 de N <sub>2</sub> O	
16/01/2023	Coleta 15 de N <sub>2</sub> O	
25/01/2023	Coleta 16 de N <sub>2</sub> O	
03/02/2023	Coleta 17 de N <sub>2</sub> O	
08/02/2023	Coleta 18 de N <sub>2</sub> O	
16/02/2023	Coleta 19 de N <sub>2</sub> O	
24/02/2023	Coleta 20 de N <sub>2</sub> O	
02/03/2023	Coleta 21 de N <sub>2</sub> O	
08/03/2023	Coleta 22 de N <sub>2</sub> O	
15/03/2023	Coleta 23 de N <sub>2</sub> O	
22/03/2023	Coleta 24 de N <sub>2</sub> O	

30/03/2023	Coleta 25 de N <sub>2</sub> O
03/05/2023	Colheita da área útil das parcelas

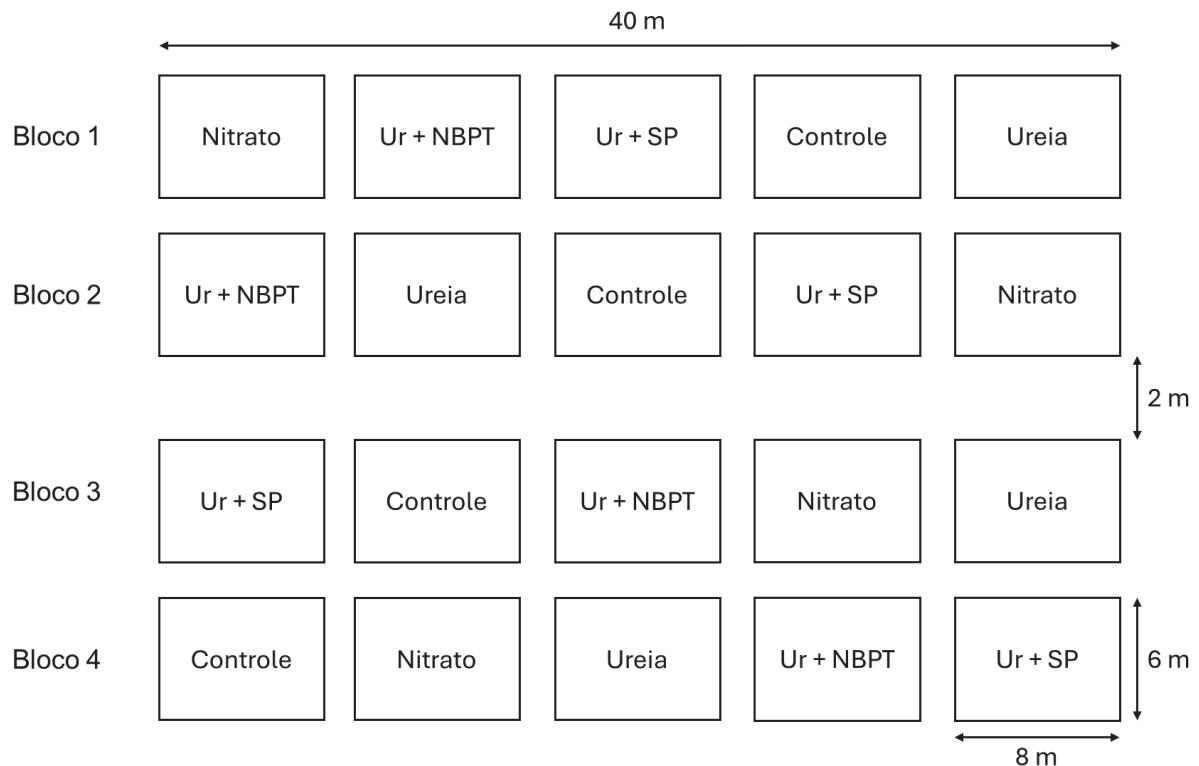
**Ano 2, safra 2023/24**

08/05/2023	Coleta de solo para fertilidade e de anéis para densidade do solo	
25/05/2023	Semeadura da aveia-preta para cobertura de inverno	
26/07/2023	Adubação de cobertura da aveia-preta	
17/08/2023	Análise de fertilidade do solo 0-10 e 10-20	
20/09/2023	Rolagem da aveia-preta	
21/09/2023	Plantio do milho, ano 2	
04/10/2023	Instalação das bases para N <sub>2</sub> O, e das bases para NH <sub>3</sub> , ano 2	
16-18/10/2023	Replantio das falhas e raleio das plantas duplas	
21/11/2023	Coleta zero de N <sub>2</sub> O	
22/11/2023	Aplicação dos tratamentos de N, adubação de cobertura, ano 2	
23/11/2023	Coleta 1 de N <sub>2</sub> O	Coleta 1 de NH <sub>3</sub>
24/11/2023	Coleta 2 de N <sub>2</sub> O	Coleta 2 de NH <sub>3</sub>
25/11/2023	Coleta 3 de N <sub>2</sub> O	Coleta 3 de NH <sub>3</sub>
26/11/2023	–	Coleta 4 de NH <sub>3</sub>
27/11/2023	Coleta 4 de N <sub>2</sub> O	Coleta 5 de NH <sub>3</sub>
29/11/2023	Coleta 5 de N <sub>2</sub> O	Coleta 6 de NH <sub>3</sub>
01/12/2023	Coleta 6 de N <sub>2</sub> O	Coleta 7 de NH <sub>3</sub>
03/12/2023	Coleta 7 de N <sub>2</sub> O	
05/12/2023	Coleta 8 de N <sub>2</sub> O	Coleta 8 de NH <sub>3</sub>
07/12/2023	Coleta 9 de N <sub>2</sub> O	
09/12/2023	Coleta 10 de N <sub>2</sub> O	Coleta 9 de NH <sub>3</sub>
12/12/2023	Coleta 11 de N <sub>2</sub> O	Coleta 10 de NH <sub>3</sub>
15/12/2023	Coleta 12 de N <sub>2</sub> O	
18/12/2023	Coleta 13 de N <sub>2</sub> O	
21/12/2023	Coleta 14 de N <sub>2</sub> O	
27/12/2023	Coleta 15 de N <sub>2</sub> O	
03/01/2024	Coleta 16 de N <sub>2</sub> O	
10/01/2024	Coleta 17 de N <sub>2</sub> O	
17/01/2024	Coleta 18 de N <sub>2</sub> O	
26/01/2024	Coleta 19 de N <sub>2</sub> O	
31/01/2024	Coleta 20 de N <sub>2</sub> O	
19/02/2024	Coleta 21 de N <sub>2</sub> O	
08/03/2024	Colheita da área útil das parcelas	

Quadro S2. Densidade do solo na camada 0-5 cm.

<b>Densidade do solo</b> ( $\text{g cm}^{-3}$ )	
<b>2023</b>	
Controle	0,97
Ureia + NBPT	1,13
Ureia em Suprapartícula	1,06
Ureia	0,85
Nitrato de amônio	0,98

Figura S1. Croqui do experimento de campo.



Legenda: Controle, Ur + NBPT (ureia – NBPT), Ur + SP (ureia – suprapartícula), Ureia, Nitrato (nitrato de amônio).

Fonte: o autor, 2025.