

Notas Científicas

Volatilização de amônia proveniente de ureia com zeólita natural

Carlos Guarino Werneck⁽¹⁾, Farley Alexandre Breda⁽¹⁾, Everaldo Zonta⁽¹⁾, Eduardo Lima⁽¹⁾, José Carlos Polidoro⁽²⁾, Fabiano de Carvalho Balieiro⁽²⁾ e Alberto Carlos de Campos Bernardi⁽³⁾

⁽¹⁾Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, BR 465, Km 7, CEP 23890-000 Seropédica, RJ. E-mail: cgwerneck@yahoo.com.br, farleyufrj@hotmail.com, ezonta@ufrj.br, edulima@ufrj.br ⁽²⁾Embrapa Solos, Rua Jardim Botânico, nº 1.024, CEP 22460-000 Rio de Janeiro, RJ. E-mail: polidoro@cnps.embrapa.br, balieiro@cnps.embrapa.br ⁽³⁾Embrapa Pecuária Sudeste, Caixa Postal 339, CEP 13560-970 São Carlos, SP. E-mail: alberto@cppse.embrapa.br

Resumo – O objetivo deste trabalho foi avaliar os efeitos da adição de zeólita a grânulos de ureia e dos diâmetros de grânulos nas perdas de NH₃ por volatilização e na absorção de N pelo sorgo. Formulações de ureia com adição de zeólita e ligante orgânico, nos diâmetros menores que 2 mm, 2–4 mm e maiores que 4 mm e, sulfato de amônio e ureia-NBPT, foram aplicados à superfície do solo sobre bandejas, em casa de vegetação. A adição de zeólitas naturais à superfície dos grânulos de ureia ou à composição destes diminuiu as perdas por volatilização em 20% e aumentou a extração de N pelas plantas. A acumulação de N nas plantas de sorgo foi inversamente proporcional às perdas de N por volatilização.

Termos para indexação: *Sorghum bicolor*, adubação nitrogenada, clinoptilolita, tecnologia de fertilizantes.

Ammonia volatilization from urea with natural zeolite

Abstract – The objective of this work was to evaluate the effect of zeolite addition to granules of urea and of its particles sizes on the loss of NH₃ by volatilization and on the N uptake by sorghum plants. Formulations of urea with addition of zeolites and organic binder, with three-size particles (lower than 2 mm, 2–4 mm, and greater than 4 mm), and ammonium sulfate and urea-NBPT were applied to soil surface on trays in a greenhouse. Natural zeolites addition onto urea granule surface or to granule's composition decreased NH₃-N volatilization by 20% and increased the amount of N absorbed by plants. Nitrogen accumulation in the sorghum plants was inversely proportional to N losses by volatilization.

Index terms: *Sorghum bicolor*, nitrogen fertilization, clinoptilolite, fertilizer technology.

A adubação nitrogenada no Brasil é baseada no uso do fertilizante ureia, que representou 51% das 4,3 milhões de toneladas de fertilizante nitrogenado, comercializado no País em 2010 (Anuário estatístico do setor de fertilizantes 2009–2010, 2010). Entretanto, pelas suas características químicas e facilidade de ser hidrolisada no solo, as perdas por volatilização do N-NH₃ constitui um dos principais fatores responsáveis pela baixa eficiência da ureia em fornecer N às culturas (Cantarella, 2007). Novas tecnologias têm sido desenvolvidas, com o objetivo de minimizar as perdas de N-ureia por volatilização. Pesquisas recentes mostraram que o uso de minerais aluminossilicatos do grupo das zeólitas em associação à ureia, nas adubações, pode aumentar a eficiência agrônômica do N nas culturas da roseira (Werneck, 2008) e da aveia (Bernardi et al., 2010), pela diminuição das perdas de NH₃ por volatilização.

Zeólitas compõem um grupo com mais de 50 tipos de minerais de ocorrência natural, em que a clinoptilolita é a principal usada na agricultura. Esse mineral é caracterizado por uma estrutura rígida tridimensional, com canais de 10⁻⁹ m de diâmetro, com alta afinidade pelo NH₄⁺ e que protege esse íon da nitrificação por microrganismos e das perdas por volatilização (Reháková et al., 2004).

O objetivo deste trabalho foi avaliar o efeito da adição de zeólita ao grânulo de ureia e da sua granulometria nas perdas de NH₃ por volatilização e na absorção de N pelas plantas de sorgo.

O experimento foi realizado em Seropédica, RJ, em casa de vegetação, de 11/12/2008 a 29/1/2009. A amostra da camada 0–20 cm de um Planossolo Háplico, utilizado no experimento, apresentou os seguintes atributos químicos (Claessen, 1997): pH em água, 5,5; C orgânico, 10,2 g kg⁻¹; P (Mehlich 1), 3 g dm⁻³; K, 30 g dm⁻³; Ca, 1,2 cmol_c dm⁻³;

Mg, 0,3 cmol_c dm⁻³; CTC, 4,1 cmol_c dm⁻³; saturação por bases de 39%; a granulometria de 920 g kg⁻¹ de areia, 10 g kg⁻¹ de silte e 70 g kg⁻¹ de argila. O pH do solo foi elevado a 6,5 pela calagem. As unidades experimentais foram de bandejas de plástico com 0,1 m² de área e 0,1 m de profundidade, preenchidas com o solo corrigido.

Os tratamentos constituíram-se de cinco formulações denominadas NZ, compostas por ureia e zeólita natural, adicionadas ou não com ligante orgânico, obtidas pelos processos de revestimento ou granulação (Tabela 1), e dos seguintes fertilizantes convencionais: ureia (45,6% de N); sulfato de amônio (21% de N); um produto com ureia + NBPT (N(n-butil) tiofosfórico amida (46% de N); além de testemunha sem aplicação de N. Isto resultou em nove tratamentos, com três repetições, em delineamento experimental inteiramente casualizado. Os produtos à base de ureia + zeólita foram produzidos no Centro de Pesquisa e Desenvolvimento da Magnesita Refratários S/A. Os produtos NZ1, NZ2 e NZ3 foram obtidos pelo revestimento de ureia perolada convencional com zeólita, com adição ou não de ligante orgânico em pó (Tabela 1). Os produtos NZ4 e NZ5 foram produzidos a partir da mistura de ureia em pó com zeólita natural e adição de ligante orgânico em pó. A ureia em pó foi resultante da moagem de ureia convencional em grânulos maiores que 300 mesh. Para a granulação das formulações NZ4 e NZ5, utilizou-se um pelletizador de prato inclinado.

Os produtos granulados foram secos em estufa com ventilação forçada a 80°C até atingirem peso constante. Após secagem, as amostras foram peneiradas, e o diâmetro médio dos grânulos de cada fração foi determinado. A concentração de N-ureia nos produtos NZ foi determinada conforme o Método Oficial de Análises de Fertilizantes do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, 2007).

A zeólita natural (Celta Brasil Ltda, Cotia, SP) usada para produção dos granulados provém de Cuba e apresenta a seguinte composição mineralógica: clinoptilolita (63%), mordenita (28%) e quartzo (9%). A relação SiO₂/Al₂O₃ é de 5,53, e sua capacidade de troca catiônica (CTC) foi determinada em 296 meq/100g de zeólita.

Adicionou-se uma lâmina de água equivalente a 18 mm, para que a umidade do solo contido nas bandejas alcançasse 70% da capacidade de campo. Posteriormente as fontes nitrogenadas foram aplicadas à superfície do solo, em doses equivalentes a 100 kg ha⁻¹ de N proporcionalmente à área das bandejas, o que resultou na aplicação de 1,0 g de N por bandeja. Foram colocadas duas câmaras coletoras de amônia volatilizada sobre o solo de cada unidade experimental, de acordo com Araújo et al. (2009). As amostras de N-NH₃ volatilizado foram coletadas a intervalos de 24 horas, durante 13 dias após a adubação. Nesse período, a umidade do solo foi mantida a 70% da capacidade de campo. A análise da amônia volatilizada foi realizada conforme Araújo et al. (2009).

A absorção do N presente no solo foi avaliada no cultivo de 30 plantas de sorgo por bandeja, após o período de avaliação das perdas de N-NH₃ por volatilização. Após 35 dias de cultivo, as plantas foram colhidas e secas em estufa de circulação forçada a 65°C por 72 horas e moídas. Os teores totais de N no extrato vegetal foram quantificados conforme Silva (1999).

Os dados foram testados quanto à normalidade dos erros e homogeneidade de variância. Em seguida, foi realizada a análise de variância paramétrica univariada, e os tratamentos foram comparados pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade. As comparações entre os dois grupos de tratamentos foram realizadas pelo teste t-Student, a 5% de probabilidade. Análises de correlação linear de Pearson foram aplicadas às variáveis dependentes.

Tabela 1. Composição, características tecnológicas, teor médio de N, classe granulométrica e diâmetro médio dos produtos NZ, obtidos a partir de ureia comercial e zeólita natural.

Produto	Composição (relação % dos componentes)	Tecnologia de produção	Teor médio N (dag kg ⁻¹)	Classe granulométrica (mm)	Diâmetro médio (mm)
NZ1	Ureia perolada + zeólita (90:10)	Revestimento	40,5	>4	4,9
NZ2	Ureia perolada + zeólita + ligante orgânico (88:10:2)	Revestimento	39,5	>4	4,9
NZ3	Ureia perolada + zeólita + ligante orgânico (88:10:2)	Revestimento	39,5	2 >4	2,8
NZ4	Ureia em pó + zeólita + ligante orgânico (88:10:2)	Granulação	39,5	<2	1,1
NZ5	Ureia em pó + zeólita + ligante orgânico (88:10:2)	Granulação	39,5	2 >4	2,8

As perdas totais de N-NH₃ por volatilização, nos tratamentos com sulfato de amônio e ureia, foram, respectivamente, de 57,9 e 398,9 mg por bandeja, e representaram os extremos de perda entre os tratamentos avaliados (Figura 1). Tais valores correspondem a 5,8% e 39,9% do N aplicado. A perda total no tratamento ao qual se aplicou a ureia revestida com NBPT foi de 181,9 mg de N por bandeja, que corresponde a 18,2% do N aplicado, o que mostra redução de 55% em relação às perdas da ureia convencional. Tais resultados assemelham-se aos obtidos por Pereira et al. (2009) e Scivittaro et al. (2010).

A adição de zeólitas aos grânulos de ureia, por recobrimento ou granulação de mistura dos materiais em pó, diminuiu as perdas de amônia por volatilização quando os fertilizantes foram aplicados ao solo, com exceção do NZ3, o qual apresentou perdas de N-NH₃ equivalentes a ureia perolada comercial ($p < 0,01$). (Figura 1). Em média, esse efeito ocasionou diminuição de 18% das perdas totais de N-NH₃, ao final dos 13 dias de avaliação, porém, no tratamento NZ2, esse efeito atingiu 64% em relação à ureia convencional.

Os grânulos maiores, independentemente do processo de adição de zeólitas e da presença ou não de aditivo orgânico, proporcionaram diminuição significativa das perdas de N por volatilização, ao final do experimento. Nos tratamentos aos quais foram adicionados os grânulos de maior classe (>4 mm), as perdas de N por volatilização foram 37% menores do que as observadas nos tratamentos aos quais foram aplicados os grânulos menores

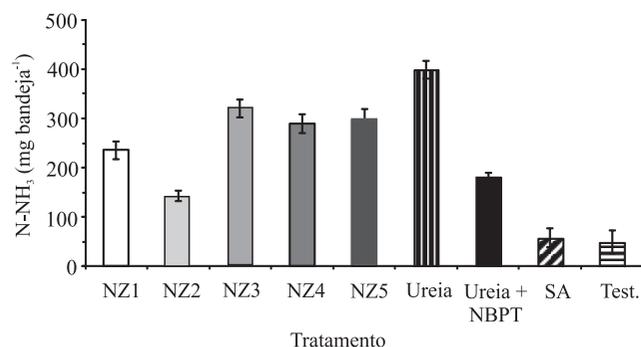


Figura 1. Perdas totais de N-NH₃ por volatilização proveniente das fontes nitrogenadas aplicadas em cobertura sobre Planossolo Háptico com pH 6,5. As formulações de zeólita natural (NZ) foram processadas conforme a Tabela 1. NBPT, inibidor da urease; SA, sulfato de amônia, Test., testemunha. CV, 15,28%.

que 4 mm. O produto que ocasionou as menores perdas foi aquele em que a zeólita foi aplicada em recobrimento à ureia convencional, com adição de ligante orgânico, equivalente ao produto comercial ureia recoberta com inibidor de urease, em que os valores médios de perdas totais, ao final do experimento, foram de 181,9 mg de N por bandeja (Figura 1). Werneck (2008) estudou as perdas de N-NH₃ por volatilização em razão do recobrimento de ureia perolada com zeólitas em pó, e observou que a adição desse mineral reduziu em 30% as perdas totais, em média e, no dia de maior taxa de perda, a adição de 20% de zeólitas ao fertilizante ocasionou redução de 84%. Essa redução das perdas, pela adição de zeólitas, resultou em aumento da eficiência agrônômica da ureia na cultura da roseira (*Rosa* spp.).

Outro efeito importante foi proporcionado pelo diâmetro do grânulo da ureia com adição de zeólitas, uma vez que grânulos maiores do que 4 mm apresentaram as menores perdas de N-NH₃ por volatilização (Figura 1). De acordo com Chien et al. (2009), a ureia com grânulos maiores que 4 mm, aplicada ao solo, aumenta a produtividade das culturas em geral.

As perdas de N-NH₃ por volatilização se deram principalmente nas primeiras 72 horas, após a aplicação dos fertilizantes, e variaram apenas em magnitude, em razão do produto aplicado (Figura 2). A ureia recoberta com inibidor de urease e o sulfato de amônio apresentaram comportamento semelhante ao descrito na literatura (Cantarella, 2007; Pereira et al., 2009; Scivittaro et al., 2010), no que tange às taxas diárias de perdas de N por volatilização; isto remete à eficiência do produto NBPT em inibir a atividade da enzima urease.

Os produtos com adição de zeólitas se comportaram de forma significativa ($p < 0,05$), influenciados pelos efeitos dos processos de produção aplicados a eles. Até 72 horas de avaliação, a ureia perolada convencional apresentou as maiores taxas diárias de perdas e, após esse período, as maiores taxas ocorreram no tratamento com ureia revestida com inibidor de urease. Entretanto, essas perdas não superaram 30 mg de N por bandeja, após as 72 horas, e influenciaram minimamente as perdas totais ocorridas nesse tratamento, o que está em conformidade com os resultados obtidos por Cantarella (2007).

Os efeitos da adição de zeólitas e de ligante orgânico somente se manifestaram entre 24 e 48 horas de avaliação, de forma semelhante à ureia perolada convencional e, entre aqueles, o produto NZ2 apresentou as menores taxas de perdas de N-NH₃, seguido dos produtos NZ1, NZ4 e NZ5.

As significativas reduções nas perdas de nitrogênio por volatilização podem ser explicadas pela alta eficiência de adsorção da zeólita clinoptilolita, em razão da sua grande superfície interna, de cerca de 300 m² g⁻¹ (Luz, 1995) e da sua alta habilidade de adsorção e capacidade de troca catiônica (Aguiar & Novaes, 2002). Assim, o princípio de ação desses minerais, na regulação dos compostos nitrogenados, deve-se a dois fatores: presença da molécula de ureia em sua estrutura, que confere proteção física, e a consequente redução na velocidade de hidrólise dessa molécula; e a retenção do NH₄⁺ em sua estrutura, que reduz sua concentração na solução do solo e, por consequência, a formação e perda de NH₃ para a atmosfera (Englert & Rubio, 2005).

De modo geral, quanto menores as perdas de N por volatilização, em razão da aplicação dos produtos NZ, maiores foram as produções de massa de matéria

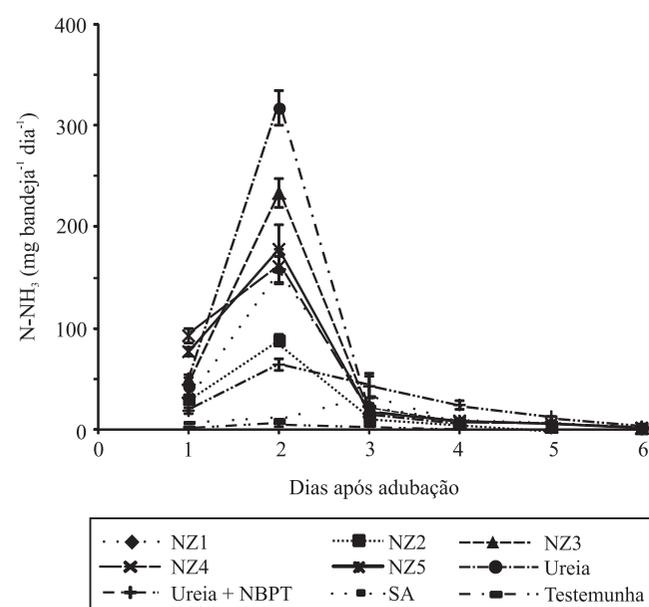


Figura 2. Taxa diária de perdas de N-NH₃ por volatilização proveniente de fontes nitrogenadas aplicadas em cobertura sobre Planossolo Háptico com pH 6,5. As formulações de zeólita natural (NZ) foram processadas conforme a Tabela 1. NBPT, inibidor da uréase; SA, sulfato de amônia.

seca, bem como a acumulação de N nas plantas de sorgo ($r = -0,75^{**}$) (Tabela 2). A exceção foi o tratamento NZ2 (ureia perolada + zeólita + aditivo orgânico, diâmetro >4 mm), em que, apesar de as plantas apresentarem acúmulo de massa de matéria seca maior que o proporcionado pela maioria dos outros produtos com adição de zeólitas, elas tiveram menor acúmulo de N, semelhantemente ao observado na ureia convencional. Werneck (2008) observou que o uso de zeólitas em pó, para recobrir a ureia perolada convencional, incrementou a produtividade de ramos comerciais em roseiras e elevou a eficiência agrônômica do N, em comparação à ureia perolada convencional. Resultados semelhantes foram obtidos por Bernardi et al. (2010), na cultura da aveia, em que utilizaram o mesmo tipo de zeólita em recobrimento à ureia convencional.

A adição de zeólitas naturais à ureia, seja pela técnica de recobrimento ou em todo o grânulo, diminui as perdas de N-NH₃ por volatilização e aumenta a extração de N pelas plantas de sorgo cultivadas em solo arenoso.

A adição de zeólitas naturais à ureia com grânulos de diâmetros maiores que o limite comercial (>4 mm), apresenta maior potencial de redução das perdas de N-NH₃ por volatilização, em comparação à adição de zeólitas naturais à ureia com grânulos de diâmetros menores que 4 mm, independentemente do processo de produção e da presença de aditivos orgânicos.

Tabela 2. Produção de massa de matéria seca (MStotal) e acúmulo de N (N extraído) na planta de sorgo (*Sorghum bicolor*) coletado após 35 dias de cultivo, em amostra de Planossolo Háptico (0–20 cm) de textura arenosa, em casa de vegetação⁽¹⁾.

Tratamento ⁽²⁾	MStotal (g por bandeja)	N extraído (mg por bandeja)
NZ1	23,1ab	319,2bc
NZ2	26,3a	294,6c
NZ3	22,8ab	310,3bc
NZ4	24,0ab	321,0bc
NZ5	22,6ab	316,3bc
Ureia	21,7b	313,3bc
Ureia+NBPT	25,8a	388,7b
Sulfato de amônia	21,2b	503,5a
Testemunha	13,8c	187,4d
CV (%)	5,63	8,74

⁽¹⁾Médias seguidas de letras iguais, nas colunas, não diferem pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade. ⁽²⁾Ver Tabela 1.

Agradecimentos

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico pela concessão de bolsa, à Celta Brasil pela concessão das amostras de zeólitas e à Magnesita Refratários S.A. pela estrutura concedida para produção dos fertilizantes.

Referências

- AGUIAR, M.R.M.P. de; NOVAES, A.C. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. **Química Nova**, v.25, p.1145-1154, 2002.
- ANUÁRIO estatístico do setor de fertilizantes 2009-2010. São Paulo: Associação Nacional para Difusão de Adubos, 2010.
- ARAÚJO, E. da S.; MARSOLA, T.; MIYAZAWA, M.; SOARES, L.H. de B.; URQUIAGA, S.; BODDEY, R.M.; ALVES, B.J.R. Calibração de câmara semiaberta estática para quantificação de amônia volatilizada do solo. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v.44, p.769-776, 2009.
- BERNARDI, A.C.C.; MONTE, M.B.M.; PAIVA, P.R.P. Produção de matéria seca, extração e utilização de nitrogênio em aveia adubada com ureia misturada com zeólita. **Revista Agricultura**, v.8, p.1-10, 2010.
- CANTARELLA, H. Nitrogênio. In: NOVAIS, R.F.; ALVAREZ V., V.H.; CANTARUTTI, R.B.; NEVES, J.C.L. (Ed.). **Fertilidade do solo**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2007. p.375-470.
- CHIEN, S.H.; PROCHNOW, L.I.; CANTARELLA, H. Recent developments of fertilizer production and use to improve nutrient efficiency and minimize environmental impacts. **Advances in Agronomy**, v.102, p.267-322, 2009.
- CLAESSEN, M.E.C. (Org.). **Manual de métodos de análise de solo**. 2.ed. rev. atual. Rio de Janeiro: Embrapa-CNPS, 1997. 212p. (Embrapa-CNPS. Documentos, 1).
- ENGLERT, A.H.; RUBIO, J. Characterization and environmental application of a Chilean natural zeolite. **International Journal of Mineral Processing**, v.75, p.21-29, 2005.
- LUZ, A.B. da. **Zeólitas: propriedades e usos industriais**. Rio de Janeiro: CETEM, 1995. 37p. (CNPq. Série estudos e documentos, 68).
- MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO. Instrução Normativa nº 28, de 27 de julho de 2007. Aprova os métodos analíticos oficiais para fertilizantes minerais, orgânicos, organo-minerais e corretivos, disponíveis na Coordenação-Geral de Apoio Laboratorial - CGAL/SDA/MAPA, na Biblioteca Nacional de Agricultura - BINAGRI e no sítio do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, 31 jul. 2007. Seção 1, p.11.
- PEREIRA, H.S.; LEO, A.F.; VERGINASSI, A.; CARNEIRO, M.A.C. Ammonia volatilization of urea in the out-of-season corn. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.33, p.1685-1694, 2009.
- REHÁKOVÁ, M.; CUVANOVÁ, S.; DZIVÁK, M.; RIMÁR, J.; GAVAL'OVÁ, Z. Agricultural and agrochemical uses of natural zeolite of the clinoptilolite type. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v.8, p.397-404, 2004.
- SCIVITTARO, W.B.; GONÇALVES, D.R.N.; VALE, M.L.C. do; RICORDI, V.G. Perdas de nitrogênio por volatilização de amônia e resposta do arroz irrigado à aplicação de ureia tratada com o inibidor NBPT. **Ciência Rural**, v.40, p.1283-1289, 2010.
- SILVA, F.C. da. Análises químicas para avaliação da fertilidade do solo. In: SILVA, F.C. da (Org.). **Manual de análise química de solos, plantas e fertilizantes**. Brasília: Embrapa Comunicação para Transferência de Tecnologia, 1999. p.75-166.
- WERNECK, C.G. **Perdas por volatilização e eficiência agronômica da mistura de uréia com zeólita natural aplicada na cultura da roseira (*Rosa* spp.)**. 2008. 90p. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ.

Recebido em 17 de março de 2011 e aprovado em 07 de dezembro de 2011