UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS – UFPEL
FACULDADE DE AGRONOMIA ELISEU MACIEL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MANEJO E CONSERVAÇÃO DO SOLO E DA ÁGUA

Tese

Fertilizantes nitrogenados de eficiência aumentada em arroz irrigado: rendimento de grãos, eficiência no uso do nitrogênio e emissão de gases de efeito estufa

Thais Antolini Veçozzi

Pelotas, 2019.

Thais Antolini Veçozzi

Fertilizantes nitrogenados de eficiência aumentada em arroz irrigado: rendimento de grãos, eficiência no uso do nitrogênio e emissão de gases de efeito estufa

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Manejo e Conservação do Solo e da Água da Faculdade de Agronomia Eliseu Maciel da Universidade Federal de Pelotas, como requisito parcial à obtenção do título de Doutora em Ciências (área do conhecimento: Manejo e Conservação do Solo e da Água).

Orientador: Prof. Dr. Rogério Oliveira de Sousa

Co-orientadora: Pesqª. Drª. Walkyria Bueno Scivittaro

Pelotas, 2019

Universidade Federal de Pelotas / Sistema de Bibliotecas
Catalogação na Publicação

V394f Veçozzi, Thais Antolini

Fertilizantes nitrogenados de eficiência aumentada em arroz irrigado: rendimento de grãos, eficiência no uso do nitrogênio e emissão de gases de efeito estufa / Thais Antolini Veçozzi ; Rogério Oliveira de Sousa, orientador ; Walkyria Bueno Scivittaro, coorientadora. — Pelotas, 2019.

131 f.

Tese (Doutorado) — Programa de Pós-Graduação em Manejo e Conservação do Solo e da Água, Faculdade de Agronomia Eliseu Maciel, Universidade Federal de Pelotas, 2019.

1. Gases de efeito estufa. 2. Nitrogênio. 3. Inibidor de urease. 4. Inibidor de nitrificação. 5. Liberação controlada. I. Sousa, Rogério Oliveira de, orient. II. Scivittaro, Walkyria Bueno, coorient. III. Título.

CDD : 633.18

Elaborada por Gabriela Machado Lopes CRB: 10/1842

Thais Antolini Veçozzi

Fertilizantes nitrogenados de eficiência aumentada em arroz irrigado: rendimento de grãos, eficiência no uso do nitrogênio e emissão de gases de efeito estufa

Tese aprovada, como requisito parcial, para obtenção do grau de Doutora em Ciências, Programa de Pós-Graduação em Manejo e Conservação do Solo e da Água, Faculdade de Agronomia Eliseu Maciel, Universidade Federal de Pelotas.

Data da defesa: 29 de abril de 2019.

Banca examinadora:

Prof. Dr. Rogério Oliveira de Sousa (Orientador)
Doutor em Ciência do Solo pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Prof. Dr. Cimelio Bayer
Doutor em Ciência do Solo pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Dr. Roberto Carlos Doring Wolter
Doutor em Agronomia pela Universidade Federal de Pelotas

Prof. Dr. Filipe Carlos Selau
Doutor em Ciência do Solo pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Agradecimentos

A Deus, pela família maravilhosa que me deu, por viver ao lado de grandes pessoas e pelas oportunidades que tem colocado em meu caminho;

As pessoas mais importantes na vida, minha mãe, Sonja Mabel, meu pai, Mário Luiz e meus queridos irmãos, Érika e Marcus, por todo o amor, por serem meus maiores exemplos de vida e por estarem sempre comigo apoiando minhas escolhas, longe ou perto;

As pessoas que confiaram em mim e me guiaram ao longo destes seis anos, desde o mestrado, compartilhando dúvidas e transmitindo o conhecimento necessário para desenvolvimento deste trabalho com paciência e compreensão, professor Dr. Rogério Oliveira de Sousa e pesquisadora Dra. Walkyria Bueno Scivittaro;

Aos professores do PPG MACSA por repassarem gentilmente conhecimentos que contribuíram para minha formação profissional;

A colaboração da incansável equipe de alunos orientados pelo professor Rogério: Jaqueline, Anderson, Vitor, Eltieres, Cristiano.

Aos colegas do PPG MACSA pelo companheirismo, pela troca de experiências e por partilharem dos meus medos e das minhas alegrias ao longo de todo o curso;

A Universidade Federal de Pelotas, Departamento de Solos e Programa de Pós-Graduação em Manejo e Conservação do Solo e da Água pela infra-estrutura e oportunidade de realizar o curso de doutorado;

A EMBRAPA CPACT pela disponibilidade de alocar os experimentos de campo na Estação Experimental Terras Baixas e aos seus colaboradores, em especial a Marla, Camila, Thais, Paulinho e Denoir pela ajuda nas coletas de amostras;

Ao professor Dr. Trenton Roberts e a University of Arkansas por me receberem e disponibilizarem o necessário para a realização do meu doutorado sanduíche. Agradeço também as laboratoristas Stephanie e Carri pelo auxílio com a condução do experimento e com as análises.

A CAPES e a EMBRAPA pela concessão da bolsa de estudos.

Muito Obrigada!

No te rindas que la vida es eso,
Continuar el viaje,
Perseguir tus sueños,
Destrabar el tiempo,
Correr los escombros,
Y destapar el cielo.
- Mario Benedetti

Resumo

VEÇOZZI, Thais Antolini. **Fertilizantes nitrogenados de eficiência aumentada em arroz irrigado: rendimento de grãos, eficiência no uso do nitrogênio e emissão de gases de efeito estufa.** 2019. 131 f. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Manejo e Conservação do Solo da Água. Universidade Federal de Pelotas, Pelotas.

Os fertilizantes nitrogenados de eficiência aumentada são fontes de nitrogênio (N) capazes de inibir ou retardar processos enzimáticos e microbianos do solo ou de aumentar o tempo de liberação do nutriente ao solo. Com o objetivo de testar a hipótese de que esses fertilizantes reduzem as emissões de óxido nitroso (N_2O) e de metano (CH_4) no cultivo de arroz irrigado foram desenvolvidos dois estudos sob condições de campo em Planossolo háplico no Capão do Leão, RS, e um estudo sob condições controladas utilizando um solo “Dewitt silt loam” em Fayetteville, AR, USA. O estudo 1 comparou fertilizantes estabilizados à ureia durante as safras de 2015/2016 e 2016/2017: Testemunha, Ureia, Ureia+NBPT, Ureia+NBPT+DCD, Ureia+Cu B, Ureia+S, Ureia 10% zeolita. O estudo 2 avaliou uma ureia recoberta por polímero durante as safras 2013/2014, 2014/2015, 2015/2016 e 2016/2017, comparando-a com os tratamentos testemunha sem N e ureia. Em ambos os estudos, os fertilizantes de eficiência aumentada não mostram serem capazes de reduzir as emissões de N_2O e de CH_4 do solo, quando comparados à ureia comum aplicada de forma parcelada no cultivo de arroz irrigado por inundação contínua. No estudo 1, os valores máximos de emissão de CH_4 foram de 474 kg ha^{-1} na safra 2015/2016 e de 509 kg ha^{-1} na safra 2016/2017. Entre esses anos o valor médio de Potencial de Aquecimento Global parcial da testemunha foi próximo a 13.500 kg CO_2 eq. ha^{-1} e dos tratamentos com fertilizante nitrogenado de 14.200 kg CO_2 eq. ha^{-1}. No estudo 2, a emissão de N_2O da testemunha não foi inferior à dos tratamentos com aplicação de N, sendo semelhante à da ureia nas três primeiras safras e equivalente à da ureia recoberta por polímero na quarta safra avaliada. De acordo com os dois estudos, a eficiência no uso de N, assim como o rendimento de grãos de arroz, proporcionado pelo uso de fertilizantes de eficiência aumentada foram semelhantes ao da ureia no cultivo de arroz irrigado. Por outro lado, independente da fonte, o uso de fertilizante nitrogenado não aumenta o Potencial de Aquecimento Global parcial e o índice Potencial de Aquecimento Global parcial/Rendimento de Grãos, que traduz quanto cada kg de grãos produzido emite de gases de efeito estufa na forma de CO_2 equivalente. O estudo 3 teve como finalidade avaliar a liberação de amônio (NH_4^+), nitrato e nitrito (NO_3^-+NO_2^-) sob duas umidades de solo (70% espaço de poros preenchidos por água e 50-100% espaço de poros preenchidos por água) associadas a diferentes combinações de ureia e de dicianodiamida (DCD): Testemunha, Ureia, 0,5% DCD, 1,0% DCD, 2,5% DCD, 5,0%DCD e 10,0% DCD. Em ambas as umidades de solo, as doses de DCD de 2,5%, 5,0% e 10,0% mantiveram a concentração de NH_4^+ acima de 20% do N liberado dos fertilizantes durante 31 dias, assim como aumentaram a meia-vida de desaparecimento do NH_4^+ em 7 dias e a meia vida de NO_3^- + NO_2^- em 8, 9 e 12 dias, respectivamente. O uso de 10,0% de DCD é capaz de diminuir o tempo de nitrificação do N derivado da ureia em mais de duas semanas comparativamente à ureia sem DCD.

Palavras-chave: gases de efeito estufa, nitrogênio, inibidor de urease, inibidor de nitrificação, liberação controlada.

Abstract

VEÇOZZI, Thais Antolini. **Enhanced-efficiency nitrogen fertilizers in irrigated rice: grain yield, nitrogen use efficiency and greenhouse gas emission.** 2019. 131 p. Dissertation (PhD) - Graduate Program in Management and Conservation of Soil and Water. Federal University of Pelotas, Pelotas.

Enhanced-efficiency nitrogen fertilizers are sources of nitrogen (N) able to inhibit or delay enzymatic and microbial processes in the soil, as well as to increase release time of N to the soil. In order to test the hypothesis that those fertilizers reduce nitrous oxide (N_2O) and methane (CH_4) emissions in irrigated rice two studies were conducted on field in Capão do Leão, RS, and another one in controlled condition in Fayetteville, AR. All studies were performed using a typic Albaqualf soil. The study 1 evaluated urease and nitrification inhibitors in 2015/2016 and 2016/2017 rice growing seasons: Control, Urea, Urea+NBPT, Urea+NBPT+DCD, Urea+Cu B, Urea+S, Urea 10% zeolite. The study 2 compared a controlled-release nitrogen fertilizer in the form of polymer-coated urea with the Control and Urea across four rice growing seasons in 2013/2014, 2014/2015, 2015/2016 and 2016/2017. In both studies, enhanced-efficiency fertilizers did not show to be able to reduce N_2O and CH_4 emissions compared to urea split-applied in irrigated rice field. In study 1, the maximum CH_4 emission values were 474 kg ha^{-1} in 2015/2016 and 509 kg ha^{-1} in 2016/2017. Among these two rice growing seasons the partial Global Warming Potential average values were 13,500 kg CO_2 eq. ha^{-1} to Control and 14,200 kg CO_2 eq. ha^{-1} to the nitrogen fertilizer treatments. In study 2, the Control had N_2O emission similar to Urea in the first three rice growing seasons and was equivalent to polymer-coated urea in the fourth one. According to those two studies, the N use efficiency as well as grain yield provided by enhanced-efficiency fertilizers is similar to that obtained by urea in irrigated rice. On the other hand, regardless of source, the use of nitrogen fertilizer does not affect the partial Global Warming Potential and the partial Global Warming Potential/Grain Yield, index in which translates how much greenhouse gases each kg of grains produced emits as CO_2 equivalent. The aim of the third study was to evaluate the ammonium (NH_4^+), nitrate and nitrite (NO_3^- + NO_2^-) release under two soil moisture (70% water-filled pore of soil and 50-100% water-filled pore of soil) with different combinations of urea and nitrification inhibitor in the form of dicyandiamide (DCD): Control, Urea, 0.5% DCD, 1.0% DCD, 2.5% DCD, 5.0% DCD and 10.0% DCD. Under both soil moisture evaluated, 2.5%, 5.0% and 10.0% DCD rates maintained NH_4 + concentration above to 20% of the N released from the fertilizers in up to 31 days. Likewise, those DCD rates increased half-life for NH_4^+ disappearance by 7 days and half-life for NO_3^- + NO_2^- appearance by 8, 9 and 12 days, respectively. 10.0% of DCD rate is able to decrease nitrification time by more than two weeks compared to urea without DCD.

Key-words: greenhouse gases, nitrogen, urease inhibitor, nitrification inhibitor, controlled release.

Lista de figuras

Figura 1 - Fluxos de N_2O (mg m^{-2} h^{-1}) no Ano agrícola 1 - 2015/2016 (a) e no Ano agrícola 2 - 2016/2017 (b) em solo cultivado com arroz irrigado com fertilizantes nitrogenados estabilizados. 1º N = primeira aplicação de N em cobertura; Irrigação = início da irrigação; 2º N= segunda aplicação de N em cobertura; Colheita=corte das plantas. 41

Figura 2 - Fluxos de CH_4 (mg m^{-2} h^{-1}) no Ano agrícola 1 - 2015/2016 (a) e no Ano agrícola 2 - 2016/2017 (b) em solo cultivado com arroz irrigado com fertilizantes nitrogenados estabilizados. Linhas verticais no gráfico representam a diferença mínima significativa (DMS) pelo teste Tukey ($p<0,05$) nos dias em que houveram diferença significativa entre os tratamentos. 42

Figura 3 - Emissão total de N_2O (kg ha^{-1}) e CH_4 (kg ha^{-1}) no Ano agrícola 1 (a e b) e Ano agrícola 2 (c e d) em solo cultivado com arroz irrigado com fertilizantes nitrogenados estabilizados. Ausência de letras nas colunas indica que não houve interação significativa entre tratamentos e anos avaliados. Médias seguidas da mesma letra na coluna não diferem entre si pelo teste de Tukey ($P>0,05$). O símbolo *ns indica que não houve diferença entre os tratamentos no ano ($P>0,05$). 44

Figura 4 - Potencial de Aquecimento Global parcial (kg eq. CO_2 ha^{-1} kg^{-1} grãos) no Ano agrícola 1 (a) e no Ano agrícola 2 (b), com a contribuição de N_2O e CH_4 para o PAGp em cada um dos anos em solo cultivado com arroz irrigado com fertilizantes nitrogenados estabilizados. Ausência de letras nas colunas indica que não houve interação significativa entre tratamentos e anos avaliados. Médias seguidas da mesma letra na coluna não diferem entre si pelo teste de Tukey ($P>0,05$). O símbolo *ns indica que não houve diferença entre os tratamentos no ano ($P>0,05$). 45

Figura 5 - Fluxos de N_2O no Ano agrícola 1 – 2013/2014 (a), Ano agrícola 2 – 2014/2015 (b), Ano agrícola 3 – 2015/2016 (c) e no Ano agrícola 4 – 2016/2017 (d) em solo cultivado com arroz irrigado com fertilizantes nitrogenados estabilizados. Testemunha: omissão de adubação nitrogenada; Ureia: ureia aplicada parcelada ao longo do cultivo; URP: ureia recoberta por polímero aplicada integralmente em pré-semeadura. 1º N = primeira aplicação de N em cobertura; Irrigação = início da irrigação; 2º N= segunda aplicação de N em cobertura; Colheita = corte das plantas. Linhas verticais no gráfico representam a diferença mínima significativa (DMS) pelo teste Tukey ($p<0,05$) nos dias em que houveram diferença significativa entre os tratamentos. 66

Figura 6 - Fluxos de CH_4 no Ano agrícola 1 – 2013/2014 (a), Ano agrícola 2 – 2014/2015 (b), Ano agrícola 3 –2015/2016 (c) e no Ano agrícola 4 – 2016/2017 (d) em solo cultivado com arroz irrigado com fertilizantes

nitrogenados estabilizados. Testemunha: omissão de adubação nitrogenada; Ureia: ureia aplicada parcelada ao longo do cultivo; URP: ureia recoberta por polímero aplicada integralmente em pré-semeadura. V3/V4 = estádio de 3 a 4 folhas; R0 = estádio iniciação da panícula, e; R4 = estádio antese (floração). 67

Figura 7 - Espaço de poros preenchidos por água (EPPA) na condição de umidade elevada estável (70%) e com alternâncias entre 50-100% ao longo dos dias de incubação de um Dewitt silt loam. 86

Figura 8 - Concentração de amônio no solo (mg kg^{-1}) derivada da ureia tratada com DCD em umidades de 70% EPPA (a) e 50% (não-sombreado) - 100% EPPA (sombreado) (b). 91

Figura 9 - Concentração de NOx (nitrato + nitrito) no solo (mg kg^{-1}) derivada da ureia tratada com DCD em umidades de 70% EPPA (a) e 50% (não-sombreado) - 100% EPPA (sombreado) (b). Linhas verticais no gráfico em (a) representam a diferença mínima significativa (DMS) para o efeito fertilizante, ou seja, são estendidas também para o gráfico (b), no teste Tukey ($p<0,05$). 93

Figura 10 - Média da concentração do nitrogênio liberado pelos fertilizantes na forma de amônio (NH_4^+) (a) e como NOx (nitrato + nitrito) (b) no solo (mg kg^{-1}) decorrente da aplicação de ureia tratada com , sob umidades de 70% EPPA e 50-100% EPPA. 95

Lista de tabelas

Tabela 1 - Descrição dos tratamentos avaliados nos anos agrícolas 2015/2016 e 2016/2017. 34

Tabela 2 - Descrição das características experimentais e dos tratos culturais realizados nos anos agrícolas 2015/2016 e 2016/2017. 34

Tabela 3 - Significância do efeito de fertilizantes nitrogenados avaliados (Trat), dos dias após a semeadura (Datas) e da interação Trat x Datas sobre os fluxos de CH_4 e N_2O do solo no Ano agrícola 1 e no Ano agrícola 2. 39

Tabela 4 - Resumo da análise estatística realizada através de modelos não-lineares de efeito misto com a significância da análise das variáveis emissão de óxido nitroso (N_2O), metano (CH_4), potencial de aquecimento global parcial (PAGp), rendimento de grãos (RG), eficiência no uso de N (EUN), relação entre PAGp e RG (PAGp/RG) comparando-se a interação entre os tratamentos e os anos (Trat x Anos), e quando significativos, e em cada um dos anos (Trat x Ano agrícola 1 e Trat x Ano agrícola 2). 43

Tabela 5 - Rendimento de grãos (RG), N acumulado (kg kg^{-1}), recuperação aparente de N (RAN %), eficiência no uso de N (EUN kg kg^{-1}) e relação entre Potencial de Aquecimento Global parcial e Rendimento de Grãos (PAGp/RG) em solo cultivado com arroz irrigado com fertilizantes nitrogenados estabilizados. Ausência de letras nas colunas indica que não houve interação significativa entre tratamentos e anos agrícolas avaliados. 46

Tabela 6 - Descrição dos tratamentos avaliados nos anos agrícolas 2013/2014, 2014/2015, 2015/2016 e 2016/2017.....60

Tabela 7 - Descrição das características experimentais e dos tratos culturais realizados nos anos agrícolas 2013/2014, 2014/2015, 2015/2016 e 2016/2017. 60

Tabela 8 - Significância dos efeitos fixos tratamentos de fertilizantes nitrogenados (Trat), datas de amostragens (Data), e integração entre tratamento de fertilizantes nitrogenados x datas de amostragens (Trat x Data), sobre as variáveis dependentes fluxos de CH_4, fluxos de N_2O.....65

Tabela 9 - Significância dos efeitos fixos tratamentos de fertilizantes nitrogenados (Trat), sobre as variáveis dependentes emissão total de CH_4, emissão total de N_2O Potencial de Aquecimento Global parcial (PAGp), relação entre PAGp e rendimento de grãos, rendimento de grãos (RG), N acumulado, recuperação aparente de N (RAN) e eficiência no uso de N (EUN) entre os anos avaliados.....69

Tabela 10 - Emissão total de N_2O e CH_4, Potencial de Aquecimento Global parcial (PAGp), Potencial de Aquecimento Global parcial/Rendimento de Grãos (PAGp/RG) em solo cultivado com arroz irrigado com ureia e ureia recoberta por polímeros. 70

Tabela 11 - Rendimento de Grãos (RG), N acumulado, recuperação aparente de N (RAN) e eficiência no uso de N (EUN) em solo cultivado com arroz irrigado com ureia e ureia recoberta por polímeros.....71

Tabela 12 - Caracterização química de um solo Dewiit silt loam. 86

Tabela 13 - Significância estatística (valor F e valor P) dos tratamentos fertilizantes (Fert), espaço de poros preenchidos por água (EPPA), dias de amostragens (Dias), interação entre Fert*EPPA, interação entre Fert*Dias e interação entre EPPA*Dias sobre as ariáveis concentração de amônio (NH_4^+) e de nitrato (NO_3^-) + nitrito (NO_2^-) descritos como NOx no solo.....89

Tabela 14 - Meia-vida para o desaparecimento de amônio (NH_4^+) e presença de NOx (nitrato + nitrito) em “Dewiit silt loam” decorrente da aplicação de ureia tratada com DCD.....96

Sumário

1. INTRODUÇÃO GERAL.....14
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 17
2.1. Emissão de gases de efeito estufa e as atividades agrícolas 17
2.2. Mecanismos de produção e emissão de GEE no cultivo de arroz irrigado ..18
2.2.1. Metano (CH_4).....18
2.2.2. Óxido nitroso (N_2O) 20
2.3. Influência dos fertilizantes nitrogenados minerais sobre as emissões de CH_4 e N_2O no arroz irrigado.....22
2.3.1. Fontes convencionais.....22
2.3.2. Fertilizantes nitrogenados de eficiência aumentada.....23
3. HIPÓTESES 29
4. OBJETIVOS.....30
5. ESTUDOS REALIZADOS.....31
5.1. ESTUDO 1: Emissão de óxido nitroso e metano no arroz irrigado sob influência do uso de fertilizantes nitrogenados estabilizados 31
5.1.1. Resumo.....31
5.1.2. Introdução 32
5.1.3. Material e métodos.....33
5.1.4. Resultados 39
5.1.5. Discussão.....47
5.1.6. Conclusões 56
5.2. ESTUDO 2: Emissão de óxido nitroso e metano no arroz irrigado com ureia recoberta por polímeros 57
5.2.1. Resumo.....57
5.2.2. Introdução 58
5.2.3. Material e Métodos.....59
5.2.4. Resultados 65
5.2.5. Discussão.....71
5.2.6. Conclusões 81
5.3. ESTUDO 3: Comportamento do nitrogênio mineral no solo sob a aplicação de ureia em um typic Albaqualf: efeito de inibidor de nitrificação e umidade do solo.....82

5.3.1. Resumo 82
5.3.2. Introdução 83
5.3.3. Material e métodos 85
5.3.4. Resultados e discussão 88
5.3.5. Conclusões 98
6. CONSIDERAÇÕES FINAIS 99
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 101

1. INTRODUÇÃO GERAL

A atual preocupação com as consequências das mudanças climáticas sobre a temperatura e os eventos de precipitação leva à busca pela redução na emissão de gases de efeitos estufa (GEE) oriundos das atividades antrópicas, como o dióxido de carbono (CO_2), metano (CH_4) e óxido nitroso (N_2O) (IPCC, 2014). Dentre essas atividades, a produção de alimentos pelo cultivo agrícola desempenha duplo papel no contexto das mudanças climáticas, pois ao mesmo tempo em que é uma das maiores responsáveis pela emissão de GEE, possui alto potencial de sequestrar carbono (C) da atmosfera no solo. No Brasil, mais de 70% da emissão de GEE advêm da agropecuária e das atividades ligadas à mudança no uso da terra (SEEG, 2019), o que indica que as principais oportunidades para mitigar as emissões desses gases também estão associadas a tais setores.

Na agricultura, a aplicação de fertilizantes nitrogenados ao solo, embora imprescindível à produtividade das culturas, eleva as perdas de nitrogênio (N) no sistema solo-planta-atmosfera (BUTTERBACH-BAHL et al., 2013). O N aplicado ao solo na forma de fertilizante pode ser absorvido pelas plantas ou microrganismos e, quando a oferta de nutriente excede a demanda microbiana e da planta, pode ser removido do solo por nitrificação e desnitrificação e ser emitido para a atmosfera na forma de N_2O, óxido nítrico (NO) ou nitrogênio gasoso (N_2), ser volatilizado na forma de amônia (NH_3) ou lixiviado como nitrato (NO_3^-) (SNYDER et al., 2009; ROBERTSON e GROFFMAN, 2015).

O cultivo de arroz irrigado por inundação é um ambiente que produz altos fluxos de CH_4 devido à decomposição anaeróbica da matéria orgânica. Além disso, diversos estudos apontam aumento no fluxo de GEE com a elevação da dose de fertilizante aplicado no arroz irrigado (XIONG et al., 2007; SNYDER et al., 2009; SHCHERBACK et al., 2014; BARUAH & BARUAH, 2015). No entanto, os efeitos da utilização de fertilizantes na produção de CH_4 são controversos, pois há estudos que observaram redução na produção de CH_4 após a aplicação de N mineral ao solo devido à competição entre as bactérias produtoras de CH_4 e as redutoras de NO_3^- e pela estimulação das bactérias oxidantes de CH_4 (YAO et al, 2012; ZHOU et al., 2015; OO et al., 2015) e pesquisas onde a adubação nitrogenada tendeu a estimular os fluxos de CH_4 em função de o N aumentar o crescimento das plantas, o que

provoca acréscimo no fornecimento de C às bactérias produtoras desse gás e facilitar o transporte do gás através da planta (SINGH et al., 1999; SCHIMEL, 2000; LINQUIST et al., 2012). Portanto, considerando a importância da produção de arroz irrigado como uma atividade em que o solo cultivado emite CH_4 e N_2O, a busca pela elevação da eficiência da adubação nesse sistema de produção assume grande relevância, pois concilia a necessidade de aumentar a produtividade e elevar a rentabilidade ao produtor à redução das emissões de GEE da atividade agrícola.

O ponto chave para aumentar a eficiência no uso do N é a disponibilização do nutriente nos períodos de maior demanda das plantas, em formas minerais absorvíveis, associada à aplicação dos fertilizantes ao solo com baixa umidade, otimizando o uso e minimizando-se as perdas do nutriente. No cultivo de arroz irrigado, recomenda-se o parcelamento da dose recomendada de N na semeadura e no início do perfilhamento e do período reprodutivo, a fim de se obter melhor uso dos fertilizantes nitrogenados (REUNIÃO, 2018). Além disso, procura-se reduzir as perdas de N com o auxílio do manejo da irrigação ao preconizar a entrada d'água na lavoura imediatamente após a aplicação do fertilizante, no início do perfilhamento.

Outra medida associada ao aumento da eficiência da adubação nitrogenada é o emprego de fertilizantes nitrogenados de eficiência aumentada, pois esses produtos possuem como característica a agregação de tecnologias, como aditivos e/ou recobrimentos do grânulo de fonte solúvel de N, com a finalidade de reduzir e retardar processos enzimáticos e microbianos do solo, como a amonificação e nitrificação, melhorando o aproveitamento do nutriente pelas culturas, com aumento da eficiência no uso do N e redução das perdas de N do solo (TIMILSENA et al., 2015).

O aumento da eficiência da adubação nitrogenada e da produtividade de grãos de arroz está diretamente associado à redução das emissões de GEE, pois o potencial de aquecimento global de um sistema de cultivo é calculado pela quantidade de GEE emitidos por kg de grãos produzidos. No entanto, atualmente ainda não há formulações de fertilizantes nitrogenados de eficiência aumentada validados para uso no cultivo de arroz irrigado por inundação do solo. Portanto, há necessidade de estudos sobre o comportamento destes produtos em condições de solo alagado (XIA et al., 2017). Além disso, se os fertilizantes nitrogenados de eficiência aumentada são mais eficientes do que as fontes solúveis convencionais é

preciso conhecer qual tecnologia de tratamento e aditivos é recomendada para esse sistema de cultivo.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O aumento da concentração de GEE na atmosfera é considerado a principal causa da mudança climática antropogênica. Os solos agrícolas emitem GEE naturalmente para a atmosfera. No entanto, os cultivos agrícolas, ao mesmo tempo em que se constituem em atividade potencialmente influenciável pela mudança do clima, elevam o fluxo desses gases.

As fontes agrícolas de GEE são o cultivo de arroz irrigado por inundação do solo, a pecuária, dejetos animais, o uso agrícola dos solos e a queima de resíduos agrícolas.

2.1. Emissão de gases de efeito estufa e as atividades agrícolas

A temperatura terrestre é mantida em torno de 14 ºC pelo efeito estufa, fenômeno climático que ocorre pela presença dos GEE na atmosfera, que impedem que toda radiação solar que chega a Terra retorne para o espaço (BAEDE et al., 2001). Uma parcela da energia solar de comprimento de onda curto que chega à Terra ultrapassa a atmosfera e, ao atingir a superfície terrestre, uma fração é refletida em direção a atmosfera com um comprimento de onda mais longo (infravermelho). Particularmente na troposfera, parte dessa radiação infravermelha é absorvida e reemitida em todas as direções pelos GEE, o que aquece a superfície da Terra e torna possível a manutenção da vida no planeta (CARVALHO et al., 2010).

Os GEE de maior interesse climático são o vapor d'água (H_2O), dióxido de carbono (CO_2), metano (CH_4), óxido nitroso (N_2O), ozônio (O_3), hexafluoretos e os halocarbonetos (BAEDE et al., 2001). Dentre esses, o CO_2, CH_4 e N_2O são considerados mais relevantes devido à capacidade de reter radiação e tempo de permanência na atmosfera (WMO, 2013; IPCC, 2014).

Do ano de 1950 até 2011, as concentrações de GEE aumentaram cerca de 40%, para o CO_2, 150%, para o CH_4 e 20%, para o N_2O, excedendo os registros dos últimos 800 mil anos (IPCC, 2013b). Segundo os últimos estudos, as concentrações de GEE chegaram ao patamar de 404 ppm de CO_2 (NOAA, 2017), 1803 ppb de CH_4 e 324 ppb de N_2O (IPCC, 2013b)

O aumento das concentrações de GEE impacta as propriedades da superfície da Terra e o balanço de radiação solar, o que tende a alterar o equilíbrio energético do sistema climático (KETTUNEN, 2007; IPCC, 2007). Em função dos GEE afetarem direta e indiretamente o balanço radioativo da Terra, o aumento nas suas concentrações na atmosfera tem levado a maioria dos cientistas a constatar que essa é a principal causa das mudanças do clima (SIGNOR & CERRI, 2013).

A alta concentração de GEE na atmosfera é uma consequência das emissões antrópicas totais, que atingiram 49 $GtCO_2$ eq/ano em 2010, com acréscimo de 2,2% de 2000 a 2010 (IPCC, 2014). A contribuição das atividades antrópicas na emissão de GEE para a atmosfera é de 25% para o setor de energia, 21% para a indústria, 24% para a agricultura, silvicultura e outros usos da terra, 14% para o setor de transporte, 6% para as edificações e 10% para as demais atividades (IPCC, 2014).

No Brasil, a parcela de contribuição da agropecuária é analisada separadamente, contribuindo com 24% das emissões de GEE do País no ano de 2017 (SEEG, 2019). Dentre as diversas atividades ligadas à agropecuária, o cultivo de arroz participa com 2,6% das emissões dentro desse setor.

Este cenário mostra claramente as atividades que mais emitem GEE e onde os esforços para mitigar as emissões trariam resultados mais significantes. Em função disso, tem-se buscado soluções e alternativas no cultivo de arroz irrigado para reduzir as emissões de GEE sem comprometer a produção de grãos.

2.2. Mecanismos de produção e emissão de GEE no cultivo de arroz irrigado

Em solos cultivados com arroz irrigado, o alagamento do solo provoca mudanças nas condições de oxirredução que favorecem a produção de metano (CH_4), um dos principais gases de efeito estufa (GEE). Além disso, a aplicação de fertilizantes nitrogenados ao solo também está associada aos fluxos de N_2O desse sistema de cultivo.

2.2.1. Metano (CH_4)

As principais fontes de CH_4 são biogênicas, sendo a fermentação entérica dos animais ruminantes a mais representativa, além das zonas úmidas naturais, o cultivo de arroz irrigado e da queima de biomassa (IPCC, 2007). Contabiliza-se que as

emissões antrópicas representam cerca de 50 a 65% das emissões totais desse GEE (IPCC, 2013b).

No solo cultivado com arroz, a inundação dificulta a difusão de oxigênio atmosférico para o solo, tornando a decomposição da matéria orgânica anaeróbia (CONRAD, 2009). Sob condições de solo alagado, o O_2 disponível torna-se escasso pela baixa difusão desse gás na água, o que resulta em condição propícia à proliferação de bactérias anaeróbias facultativas e obrigatórias. Em condições de anaerobiose, as bactérias utilizam outros compostos inorgânicos oxidados do solo como eletroaceptores em substituição ao O_2, resultando na redução do solo (PONNAMPERUMA, 1972). Com a diminuição da concentração de O_2, o NO_3^- é o primeiro composto a ser reduzido no solo pelos microrganismos anaeróbios facultativos, seguido do Mn^{4+}, Fe^{3+}, SO_4^{2-} e CO_2, sendo reduzidos a N_2, Mn^{2+}, Fe^{2+}, H_2S e CH_4 (NEUE, 1997; KÖGEL-KNABNER et al., 2010). A formação de CH_4 por essa via é apresentada na Reação 1.

$$CO_2 + 4H_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O \qquad \text{Reação 1}$$

Com a diminuição da disponibilidade dos aceptores inorgânicos, os microrganismos anaeróbios passam a utilizar aceptores de origem orgânica, caracterizando o processo conhecido como fermentação. Nesse processo de decomposição, a matéria orgânica é fermentada à etanol, acetato, H_2, N_2, CO_2 e CH_4 (TAKAI, 1970; MOSIER, 1998). O acetato, CO_2 e o H_2 são os principais substratos que as metanogênicas utilizam para a produção de CH_4 (PONNAMPERUMA, 1972; KÖGEL-KNABNER et al., 2010). Nessa via, o CH_4 é resultado da transmetilação do ácido acético (CH_3COOH) e do metanol (CH_3OH) (ZHANG et al., 2013).

O aerênquima das plantas de arroz, canais no interior dos colmos e raízes que permitem as trocas gasosas por difusão direta, transportam aproximadamente 90% do CH_4 emitido em solos sob condições anaeróbias (SCHUTZ et al., 1989; SMITH et al., 2003; CONRAD, 2009). Esse gás também chega a atmosfera através de difusão molecular e ebulição pela água de inundação (WASSMANN et al., 1993; LE MER e ROGER, 2001).

No entanto, nem todo CH_4 produzido tem como destino final a atmosfera, pois as metanotróficas oxidam o CH_4 em condições de solo oxidado. Embora o solo

cultivado com arroz irrigado seja reduzido em quase todo seu volume, duas zonas permanecem oxidadas onde a atividade microbiana realiza processos típicos desse ambiente: a camada superficial do solo, oxidada pelo oxigênio presente na água de irrigação, e a rizosfera, oxidada pelo O_2 difundido pelos aerênquimas da planta de arroz (SMITH et al., 2003; LEE et al., 2014). No cultivo de arroz irrigado, até 90% do CH_4 produzido pode ser oxidado nessas zonas oxidadas, chegando à atmosfera na forma de CO_2 (NEUE, 1997; YUN et al., 2013). Portanto, a emissão de CH_4 do solo para a atmosfera é resultado da diferença entre a produção pelas metanogênicas e o consumo, realizado pelas metanotróficas através da oxidação.

2.2.2. Óxido nitroso (N_2O)

Os principais processos responsáveis pela produção de N_2O no solo são a mineralização da matéria orgânica, nitrificação e a desnitrificação. A mineralização consiste na transformação do N da forma orgânica para inorgânica (NH_4^+, NO_3^-, NO_2^-), realizada por microrganismos heterotróficos do solo que utilizam os compostos da matéria orgânica do solo como fonte de energia (ROBERTSON e GROFFMAN, 2015). No processo de nitrificação, o NH_4^+ é oxidado à NO_3^-, também mediado por microrganismos (SNYDER et al., 2009). A nitrificação é dividida em duas etapas: a nitritação, onde o NH_4^+ é convertido à NO_2^- por bactérias do gênero Nitrosomonas; e a nitratação, etapa subsequente onde o NO_2^- é oxidado a NO_3^- por bactérias do gênero Nitrobacter (MAJUMDAR, 2005). A desnitrificação refere-se ao processo respiratório anaeróbio, onde há redução de NO_3^- a N_2, gerando, também, produtos intermediários como NO e N_2O, que são perdidos como gases para atmosfera (KNOWLES, 1982; MAJUMDAR, 2005; KETTUNEN, 2007). Portanto, a produção de N_2O no solo ocorre quando a conversão de NH_4^+ à N_2 não é completa, gerando o gás N_2O, que escapa para a atmosfera (SNYDER et al., 2009; ROBERTSON e GROFFMAN, 2015). Tais processos estão estritamente associados, visto que a desnitrificação requer o NO_3^- produzido pela nitrificação e esta necessita do NH_4^+ mineralizado (KETTUNEN, 2007). No entanto, a nitrificação é favorecida em condições aeróbias, pois sua reação requer O_2 como aceptor final de elétrons, e a desnitrificação ocorre sob condições anaeróbias do solo, devido ao fato de as bactérias que realizam o processo serem anaeróbias facultativas, capazes de utilizar

NO_3^- como um aceptor de elétrons na respiração em níveis baixos de O_2 ou na sua ausência (BATEMAN & BAGGS, 2005).

Ambos os processos, nitrificação e desnitrificação, ocorrem nos primeiros 50 cm do solo, sendo influenciados pela disponibilidade de algumas substâncias e propriedades do solo (XU-RI et al., 2012). A nitrificação é controlada, principalmente, pela disponibilidade de O_2 e NH_4^+ e pelo pH, umidade e temperatura do solo (KETTUNEN, 2007). Os requisitos gerais para o processo de desnitrificação são a disponibilidade de NO_3^- e de C orgânico no solo (XU-RI et al., 2012), faixa de pH próxima ao neutro-alcalino (KETTUNEN, 2007), presença de bactérias com capacidade metabólica para desnitrificação (*Pseudomonas* sp., *Alcaligens* sp.,) e deficiência de O_2 (MAJUMDAR, 2005).

Embora o processo de desnitrificação seja responsável por grandes perdas de N, a nitrificação nas zonas oxidadas do solo também é significativa nas perdas desse nutriente, visto que durante a oxidação de NH_4^+ à NO_2^- pode haver produção de N_2O por dismutação química do nitroxil (NOH) ou por ação da redutase de nitrito (Reação 2) (SIGNOR & CERRI, 2013; ROBERTSON e GROFFMAN, 2015). Portanto, a emissão de N_2O é representada por uma pequena fração produzida por nitrificação somada a uma fração maior originária da desnitrificação (BATEMAN & BAGGS, 2005; XU-RI et al. , 2012).

$$NH_4^+ \rightarrow NH_2OH \rightarrow [NOH] \rightarrow NO_2^- \qquad \text{Reação 2}$$
$$\searrow \quad \swarrow$$
$$N_2O$$

Nos solos cultivados com arroz irrigado sujeitos à inundação contínua, as condições redutoras provocam a perda de NO_3^- por desnitrificação, ao contrário do NH_4^+, que apresenta maior estabilidade e menores perdas. Por outro lado, a drenagem da água de irrigação e a alternância entre secagem e umedecimento do solo logo após o início da irrigação podem estimular a emissão de N_2O, em comparação a condições aeróbias e anaeróbias contínuas (NISHIMURA et al., 2004; XIONG et al., 2007). Logo após a irrigação, devido ao fato de a água conter uma quantidade substancial de oxigênio dissolvido, a nitrificação pode produzir uma quantidade significativa de N_2O (MAJUMDAR, 2005). No entanto, em condições anaeróbias com valores baixos de Eh, onde proliferam os organismos responsáveis pela desnitrificação, acredita-se que a maior parte do N_2O produzido é reduzida imediatamente a N_2 (NISHIMURA et al., 2004; BUTTERBACH-BAHL et al., 2013).

Portanto, no cultivo de arroz irrigado os fluxos de N_2O são estimulados principalmente pela aplicação de fertilizantes orgânicos e minerais e pela inundação do solo (LAL, 2007, NISHIMURA et al., 2008). A aplicação de fertilizantes nitrogenados eleva a concentração de N em formas suscetíveis a perdas e o alagamento do solo provoca aumento temporário nos fluxos de N_2O do solo, por elevar a umidade e, consequentemente, favorecer a anaerobiose do solo (DULEY e MAILAPALLI, 2018).

O N_2O pode ser produzido também indiretamente pela deposição secundária da NH_3 volatilizada do solo pela aplicação de fertilizantes nitrogenados minerais (IPCC, 2008; SNYDER et al., 2009; SUN et al.,2015). O IPCC (2008) determinou que a contribuição da NH_3 volatilizada para as emissões de N_2O é de 2% do N aplicado na forma de fertilizante nitrogenado mineral.

2.3. Influência dos fertilizantes nitrogenados minerais sobre as emissões de CH_4 e N_2O no arroz irrigado

A aplicação de fertilizantes nitrogenados é considerada uma das principais fontes de N_2O dos solos agrícolas para atmosfera. A parcela de contribuição dessa prática varia com o tipo e atributos físicos e químicos do solo, cultura agrícola, dose aplicada e a fonte utilizada (XIONG et al., 2007; SNYDER et al., 2009; SHCHERBACK et al., 2014).

2.3.1. Fontes convencionais

A ureia, como fonte de N, é o fertilizante nitrogenado mais importante dentre os utilizados mundialmente, devido à elevada concentração do nutriente e o menor preço por unidade de N (TRENKEL, 2010; REUNIÃO, 2018; BASU, 2015). No entanto, essa fonte apresenta características indesejáveis, como a elevada higroscopicidade e a suscetibilidade a processos de perdas de N no solo (KHAN et al., 2015).

É com base nos estudos com fertilizantes nitrogenados convencionais que se acredita que o aumento no uso de fertilizantes nitrogenados em solos cultivados com arroz os torna fontes importantes de N_2O. XIONG et al. (2007) reportam que assim como o tipo de solo e o manejo da irrigação, as fontes nitrogenadas minerais convencionais utilizadas para suplementação do N ao arroz elevam as emissões do

N_2O. Há estudos que mostram aumento nas emissões de N_2O com o uso de ureia como fonte convencional de N em comparação a fontes alternativas, como os resíduos orgânicos, fontes líquidas e com aditivos inibidores enzimáticos (HALVORSON e DEL GROSSO, 2012; BARUAH e BARUAH, 2015).

Quanto ao CH_4, os resultados são contraditórios sobre os efeitos de fontes nitrogenadas na produção e emissão deste GEE. Segundo os resultados de Zhou et al. (2015), em sistema de rotação arroz-colza, e os de Oo et al. (2015), no cultivo de arroz irrigado, a aplicação de N ao solo reduz as emissões de CH_4 devido à competição entre as bactérias produtoras de CH_4 e redutoras de NO_3^-. Além disso, os fertilizantes amoniacais estimulam a população de bactérias que oxidam o CH_4 à CO_2, impedindo que esse chegue a atmosfera (SHRESTHA et al., 2010). Por outro lado, a aplicação de fertilizantes nitrogenados no cultivo de arroz irrigado pode aumentar os fluxos de CH_4 em função da maior produção de substratos orgânicos e facilitando a emissão através dos aerênquimas, como resposta à estimulação do crescimento das plantas (SINGH et al., 1999; SCHIMEL, 2000; LINQUIST et al., 2012). No entanto, as poucas observações que existem sobre a influência de fertilizantes nitrogenados minerais sobre as emissões de CH_4 ainda não são conclusivas.

2.3.2. Fertilizantes nitrogenados de eficiência aumentada

No ano de 1924, na Europa e nos Estados Unidos, iniciaram-se estudos com fertilizantes nitrogenados quimicamente modificados com aditivos (YAMAMOTO et al., 2016). Os fertilizantes de liberação controlada surgiram na década de 1960 e com os avanços das pesquisas foram desenvolvidos os fertilizantes estabilizados em 1990. Como forma de uniformizar a denominação desses fertilizantes, a Associação Americana de Agentes para o Controle de Nutrientes de Plantas (AAPFCO, em inglês) adotou o termo “enhanced-efficiency fertilizers” - fertilizantes de eficiência aumentada, para fertilizantes tendo produtos químicos e físicos adicionados aos grânulos (HALL, 2005; TIMILSENA et al., 2015).

Os fertilizantes de eficiência aumentada têm como característica a agregação de tecnologias com finalidade de melhorar a eficiência no uso do N pelas plantas, reduzir as perdas de N, reduzir as operações de aplicação de fertilizante, melhorar a disponibilização do nutriente às plantas e, consequentemente, aumentar a

produtividade das culturas (TRENKEL, 2010; FAN & MYLAVARAPU, 2010; TIMILSENA et al., 2015). Isso pode auxiliar a conciliar a necessidade de aumentar a produção de alimentos, fundamentada na elevação da produtividade das culturas, proporcionar maior rentabilidade ao produtor e, também, reduzir o potencial poluente da atividade agrícola.

Os fertilizantes de eficiência aumentada podem ser classificados como fertilizantes estabilizados, fertilizantes de liberação lenta e fertilizantes de liberação controlada (TIMILSENA et al., 2015; GUELFI, 2017). Devido às vantagens associadas a ureia, esse fertilizante nitrogenado tornou-se a fonte de N mais utilizada na formulação de fertilizantes nitrogenadas de eficiência aumentada (GUELFI, 2017).

2.3.2.1. Fertilizantes nitrogenados estabilizados

Os fertilizantes estabilizados são geralmente solúveis em água e recobertos com aditivos que têm a capacidade de alterar ou inibir os processos enzimáticos e microbianos do solo, como os fertilizantes estabilizados com inibidor de urease e de nitrificação (TRENKEL, 2010).

Os inibidores de urease são compostos ou recobrimentos adicionados ao fertilizante convencional com a finalidade de diminuir a atividade da enzima urease, retardando a hidrólise da ureia. Estes aditivos são aplicados sobre a molécula de ureia, constituindo uma proteção química para impedir que a ureia se ligue ao sítio ativo da enzima urease, retardando a volatilização até que a molécula de N seja incorporada ao solo pela chuva ou irrigação (TRENKEL, 2010). A inibição pode se dar através da inibição competitiva, quando o produto é capaz de imitar a forma da ureia e substituí-la no sítio de ligação com a urease, e por inibição não competitiva, onde há a reestruturação da urease quando ligada a determinados cátions que dificultam a ligação da ureia a essa enzima.

O inibidor de urease NBPT (N-(n-butil) triamida tiofosfórica) é um dos produtos mais eficazes para retardar a ação da urease no solo. O funcionamento do NBPT ocorre através de inibição competitiva e não competitiva. Porém, para que ocorra inibição, o NBPT necessita ser convertido a NBPTO (fosfato de N-(n-butil) triamida).

Além do NBPT, os aditivos químicos hidroquinona, cobre, boro e enxofre estão entre as principais moléculas utilizadas com a função de estabilizar o N por meio da inibição da atividade da urease no solo (GUELFI, 2017). O cobre provoca inibição da urease ao formar sulfitos pouco solúveis ao se ligar com grupos sulfidrila presentes na urease, partes ativas dessa enzima (SHAW, 1954). A inibição exercida pelo boro dá-se na forma de ácido bórico, visto que ao se ligar à molécula da enzina fica localizado simetricamente entre dois átomos de níquel presentes no sítio ativo da urease, além de ser um substituto análogo à ureia (BENINI et al., 2004). O uso de enxofre na formulação do fertilizante tem como função diminuir a taxa de hidrólise da ureia, reduzindo o pH ao redor do grânulo, pela liberação de íons H^+ no solo, quando da reação de oxidação a ácido sulfúrico.

Os inibidores de nitrificação são aditivos químicos utilizados na formulação de fertilizantes nitrogenados com capacidade de retardar a conversão de NH_4^+ a NO_2^-, através da inibição temporária da atividade de bactérias nitrosomonas envolvidas no processo de nitritação, etapa intermediária da nitrificação (TRENKEL, 2010). Os principais compostos químicos utilizados como inibidores de nitrificação adicionados aos fertilizantes são DMPP (fosfato de 3,4-dimetilpirazol), DCD (dicianodiamida), tiossulfato de amônio e nitrapirin (2-cloro-6 piridina) (GUELFI, 2017).

Recentemente, outro fertilizante nitrogenado com capacidade inibidora de nitrificação foi desenvolvido a partir da combinação do mineral zeolita e ureia, podendo ser formulado com zeolitas naturais na sua composição ou através do recobrimento da superfície dos grânulos de ureia (WERNECK et al., 2012). A zeolita é um aluminossilicato que apresenta elevadas área superficial (acima de 100 $m^2\ g^{-1}$) e capacidade de troca de cátions, podendo reter cátions trocáveis, como o NH_4^+ (YAMAMOTO, 2014). Assim, entende-se que a adição de zeolita na ureia diminui a concentração do NH_4^+ na solução do solo e evita que seja convertido à NO_3^-, permanecendo em uma forma mais estável no solo.

O arroz é uma das culturas agrícolas com maior potencial de utilização dos fertilizantes de eficiência aumentada considerando as perdas potenciais de N desse cultivo, que ocorrem em função do complexo sistema que se configura em ambiente alagado. Os inibidores da urease e de nitrificação também podem ser considerados uma alternativa para elevar a eficiência de uso do N e reduzir a emissão de gases em solos cultivados com arroz irrigado.

Estudos prévios relatam que as emissões de N_2O no cultivo de arroz irrigado podem ser reduzidas pelo uso de fertilizantes nitrogenados com inibidores de nitrificação (MAJUMDAR et al., 2000). Além disso, resultados encontrados por Pathak et al. (2003) expressam que o uso de inibidores de nitrificação são capazes de reduzir as emissões de CH_4 no arroz irrigado em sistema de rotação trigo-arroz.

No entanto, nem todos os resultados são favoráveis ao uso desses produtos como insumos para o arroz irrigado. No estudo desenvolvido por Golden et al., (2008), o fertilizante nitrogenado com adição de inibidor de nitrificação como DCD não foi eficaz na redução do processo de nitrificação do NH_4^+ em cultivo de arroz irrigado. Estudo recente não verificou superioridade quanto a redução das emissões de N_2O com uso de zeolita no arroz de terras altas (CORRÊA, et al., 2016). Segundo os resultados encontrados por Banerjee et al. (2002), os fertilizantes nitrogenados tratados com inibidores de nitrificação aumentaram as perdas de N por volatilização de NH_3 desse cultivo sob rotação de arroz-trigo.

2.3.2.2. Fertilizantes nitrogenados de liberação controlada

Os fertilizantes nitrogenados de liberação controlada (FNLC) são fertilizantes convencionais que são recobertos ou encapsulados por polímeros orgânicos termoplásticos ou resinas, ou com materiais inorgânicos, como o enxofre elementar (SHAVIV, 2005). Segundo essa denominação, o grupo ainda pode ser dividido em fertilizantes revestidos por enxofre elementar, fertilizantes revestidos por polímeros e fertilizantes revestidos por enxofre elementar e polímeros. Em função de serem materiais com recobrimento físico, os FNLC são formulados para serem menos susceptíveis às variações em atributos do solo, como pH, temperatura, salinidade, Eh e atividade microbiana (TRENKEL, 2010). No entanto, a taxa de liberação do N do interior dos grânulos depende do material, espessura e da qualidade do revestimento e da umidade do solo, pois a liberação do N é realizada através da penetração de água no interior do grânulo, com aumento da pressão osmótica e posterior difusão do N para solo através dos poros do recobrimento (TIMILSENA et al., 2015; GUELFI, 2017; DULEY e MAILAPALLI, 2018).

A princípio, os adubos nitrogenados de liberação controlada devem permitir a liberação do nutriente no solo em sincronia com as necessidades das culturas, evitando altas concentrações de N e reduzindo as possibilidades de formação de

N_2O (TIMILSENA et al., 2015). Assim, os benefícios advindos do uso de fertilizantes de liberação controlada estão vinculados a perspectivas ambientais e agronômicas, incluindo as relatadas por Shaviv (2000) como: a redução da lixiviação de NO_3^-, de perdas gasosas de NH_3, NO e N_2O para a atmosfera, melhoria da qualidade dos alimentos, controle dos fatores que afetam a degradação do solo, economia de trabalho, redução de estresse e toxicidade e o aprimoramento dos efeitos sinérgicos entre os nutrientes.

No cultivo de arroz irrigado, Carreres et al. (2003) observaram resultados favoráveis à ureia revestida por polímeros (40% N) em comparação à outras fontes de N, quanto à produção de grãos e eficiência da fonte de N, mas somente quando a inundação do solo foi adiada por 15 dias após a aplicação do fertilizante. Tang et al. (2007) também observaram incremento na produção de arroz com o uso de adubos de libertação controlada em comparação com fertilizantes convencionais na cultura do arroz irrigado.

Em experimento desenvolvido por Sun et al. (2015), a aplicação de fertilizante nitrogenado de liberação controlada, assim como resíduos orgânicos, reduziu a volatilização de NH_3 em comparação a fontes minerais convencionais no cultivo de arroz irrigado. Redução na emissão de N_2O no arroz irrigado também são relatadas através do uso de fertilizantes nitrogenados de liberação controlada por Shoji & Kanno (1994).

Assim como ocorre com os fertilizantes nitrogenados estabilizados, há estudos em que não foram obtidas vantagens da substituição da ureia por fertilizante nitrogenado de liberação controlada no cultivo de arroz irrigado. A pesquisa desenvolvida por Barati et al, (2006) mostrou que a substituição de ureia por ureia recoberta com enxofre não elevou a produtividade de grãos de arroz.

Portanto, aprimoramentos são necessários para a aplicação dessas fontes no cultivo de arroz irrigado, como, por exemplo, a produção de grânulos que não flutuem na lâmina d'água, mas que afundem imediatamente após o início da irrigação (TRENKEL, 2010). Para alguns desses fertilizantes, a liberação do nutriente em condições de campo não corresponde aos resultados encontrados em testes de laboratório realizados pelos fornecedores (SHAVIV, 2005), pois ainda não existem métodos padronizados para determinar, de forma confiável, o padrão de liberação de nutrientes a partir desses adubos (TRENKEL, 2010). Quando os

adubos de liberação controlada revestidos por polímeros apresentam grande proporção de grânulos danificados e com rupturas, esses podem liberar N mais rapidamente do que o esperado (SHAVIV et al, 2003; SHAVIV, 2005). Por outro lado, a liberação pode ser demasiadamente lenta para que seja disponibilizada para a planta, caso a cobertura dos grânulos seja muito densa (SHAVIV, 2005). Neste caso, pode haver acúmulo de resíduos indesejáveis de material sintético no solo (TRENKEL, 2010). Assim, a eficiência no uso do N pode ser reduzida de forma significativa em função das perdas ao ambiente quando a liberação do nutriente não corresponder à demanda da planta (AKIYAMA et al., 2010).

3. HIPÓTESES

Os fertilizantes nitrogenados de eficiência aumentada possuem potencial de reduzir as emissões de N_2O e de CH_4 e assim, o potencial de aquecimento global e a relação entre potencial de aquecimento global e rendimento de grãos do cultivo de arroz irrigado, quando comparados à ureia convencional.

Os fertilizantes nitrogenados de eficiência aumentada aumentam o rendimento de grãos e a eficiência no uso de N em comparação à ureia convencional no cultivo de arroz irrigado.

O processo de nitrificação é atrasado de acordo com o aumento das doses de inibidor de nitrificação na forma de DCD aplicadas ao solo.

O uso de ureia com inibidor de nitrificação na forma de DCD ao solo é menos eficiente em atrasar a nitrificação em condições de alternância de umedecimento e secagem do que em solo com umidade elevada estável.

4. OBJETIVOS

Avaliar as emissões de CH_4 e N_2O do solo e calcular o potencial de aquecimento global e a relação entre potencial de aquecimento global e rendimento de grãos do cultivo de arroz irrigado em função do uso de fertilizantes nitrogenados de eficiência aumentada comparativamente à ureia no cultivo de arroz irrigado.

Avaliar o rendimento de grãos de arroz e a eficiência no uso de N de fertilizantes nitrogenados de eficiência aumentada em comparação à ureia.

Comparar a eficiência de diferentes doses de inibidor de nitrificação na forma de DCD em retardar a nitrificação no solo em condições de alternância de umedecimento e secagem e em solo com umidade elevada estável.

5. ESTUDOS REALIZADOS

5.1. ESTUDO 1: Emissão de óxido nitroso e metano no arroz irrigado sob influência do uso de fertilizantes nitrogenados estabilizados

5.1.1. Resumo

A aplicação de fertilizantes nitrogenados no cultivo de arroz irrigado pode elevar a produção e liberação gases de efeito estufa, como o óxido nitroso (N_2O) e o metano (CH_4). Os fertilizantes nitrogenados estabilizados são uma alternativa para reduzir perdas de N, devido à capacidade de inibir ou retardar processos enzimáticos e microbianos do solo. Neste trabalho buscou-se testar a hipótese de que fertilizantes nitrogenados estabilizados reduzem as emissões de CH_4 e N_2O e os índices Potencial de Aquecimento Global parcial e a relação Potencial de Aquecimento Global parcial/Rendimento de Grãos no cultivo de arroz irrigado. O experimento foi realizado em Capão do Leão-RS, Brasil, em Planossolo Háplico durante dois anos agrícolas. Em ambos os anos o experimento foi delineado em blocos ao acaso com três repetições e sete tratamentos: Testemunha sem N, Ureia, Ureia+NBPT, Ureia+NBPT+DCD, Ureia+Cu e B, Ureia+S, Ureia 10% zeolita. Os fluxos de gases foram medidos utilizando-se o método da câmara estática fechada e determinados por cromatografia gasosa. O Potencial de Aquecimento Global parcial foi calculado pela soma dos gases CH_4 e N_2O multiplicados por seus respectivos potencias de aquecimento globais. A emissão de N_2O no Ano 1 foi semelhante entre os tratamentos, com valor médio de 0,9 kg ha^{-1}. No Ano 2, a testemunha apresentou menor emissão de N_2O (kg ha^{-1}) e os fertilizantes estabilizados apresentaram desempenho semelhante à ureia. Não houve diferença na emissão de CH_4 entre os tratamentos, com valor máximo de 474 kg ha^{-1} no Ano 1 e de 509 kg ha^{-1} no Ano 2. O valor médio de Potencial de Aquecimento Global parcial da testemunha sem N foi próximo a 13.500 kg CO_2 eq. ha^{-1} e o dos tratamentos com uso de fertilizante nitrogenado foi de 14.200 kg CO_2 eq. ha^{-1}. Os fertilizantes nitrogenados estabilizados avaliados não se mostraram capazes de reduzir a contribuição do cultivo de arroz irrigado para a emissão de gases de efeito estufa e a quantidade de equivalente CO_2 emitido por kg de grãos produzidos, em comparação à ureia convencional como consequência de seus efeitos sobre os índices Potencial de Aquecimento Global parcial e Potencial de Aquecimento Global parcial/Rendimento de grãos.

5.1.2. Introdução

O solo cultivado com arroz irrigado é uma importante fonte de gases de efeito estufa (GEE) para a atmosfera, como o N_2O e o CH_4 em função do complexo sistema que o ambiente de produção configura-se (SMITH et al., 2007; WANG et al., 2017). O N_2O nesse sistema solo-planta-atmosfera é produzido principalmente como produto intermediário no processo aeróbio de nitrificação e anaeróbio de desnitrificação (BREMNER, 1997; MAJUMDAR, 2005; ROBERTSON e GROFFMAN, 2015). O CH_4 é produzido pela redução do CO_2 e pela fermentação de produtos da decomposição da matéria orgânica (LE MER e ROGER, 2001; REDDY e DELAUNE, 2008).

A irrigação por inundação do solo altera o ambiente da condição aeróbia para anaeróbia, levando à redução do solo e à decomposição anaeróbia da matéria orgânica e, consequentemente, à produção de elevados fluxos de CH_4. A alteração da condição de solo em condições de sequeiro para alagado pela entrada d'água também influencia os fluxos de N_2O, pois favorece a atividade dos microrganismos responsáveis pelos processos de nitrificação e desnitrificação (TOWPRAYOON et al., 2005; LI et al., 2009).

A aplicação de fertilizantes nitrogenados também é apontada como uma prática que eleva a emissão de N_2O no cultivo de arroz irrigado (GAIHRE et al., 2015; ZHOU et al., 2015). De acordo com a recomendação de manejo da adubação nitrogenada para o arroz irrigado no Sul do Brasil, a entrada d'água na lavoura deve ocorrer menos de 5 dias após a realização da primeira cobertura com N, no estádio de três a quatro folhas (V3/V4) (REUNIÃO, 2016; HARDKE, 2013). Esse manejo da adubação nitrogenada associado ao da irrigação é indicado para reduzir o potencial de perdas de N por volatilização de NH_3, proveniente da ureia, principal fonte de N para a cultura. No entanto, a associação de elevada quantidade de N mineral com aumento da umidade do solo pode provocar fluxos de N_2O nesse sistema de cultivo (LIU et al., 2010; ZSCHORNACK et al., 2016).

O uso alternativo de fertilizantes nitrogenados estabilizados é visto como uma medida para reduzir as perdas de N, aumentar a eficiência no uso de fertilizante e, potencialmente, elevar o rendimento das culturas (TRENKEL et al., 2010; TIMILSENA et al., 2015). Esses produtos são compostos de fontes nitrogenadas com adição de inibidores da enzima urease ou da atividade de microrganismos que

realizam o processo de nitrificação, sendo capazes de retardar a liberação do N em formas susceptíveis à perdas ao solo (GUELFI et al., 2017).

Estudos prévios mostram efeito positivo do uso de ureia tratada com inibidores de nitrificação sobre a redução das emissões de N_2O em cultivo de arroz irrigado (MAJUMDAR et al., 2000; LI et al., 2015) e através da combinação de inibidores de nitrificação e de urease (XU et al., 2002).

Ainda não há, entretanto, um consenso sobre o efeito de fertilizantes nitrogenados sobre as emissões de CH_4, pois muitas vezes os resultados dos estudos são contraditórios ou inconclusivos. A adição de fertilizantes nitrogenados pode reduzir as emissões de CH_4 por estimular a competição entre microrganismos produtores de CH_4 e os redutores de NO_3^- (OO et al., 2015; ZHOU et al., 2015) ou elevar as emissões, em função do acréscimo no fornecimento de material orgânico para os metanogênicos e, também, por facilitar os fluxos para a atmosfera pelo aumento do perfilhamento das plantas (SCHIMEL, 2000; LINQUIST et al., 2012b).

Recentemente alguns estudos reportaram que fertilizantes nitrogenados estabilizados possuem capacidade de reduzir as emissões tanto de N_2O, quanto de CH_4, assim como de elevar o rendimento de grãos de arroz (LINQUIST et al. 2012). No entanto, nem todos os trabalhos apresentam vantagem do uso de ureia com inibidores microbianos, como o estudo de Corrêa et al., (2016), onde o uso de ureia tratada com inibidor de nitrificação não reduziu as emissões de N_2O, comparativamente ao fertilizante convencional no arroz de terras altas.

Assim, este estudo teve como objetivo avaliar o efeito do uso de fertilizante nitrogenados estabilizados sobre as emissões de N_2O e CH_4, rendimento de grãos (RG) índice Potencial de Aquecimento Global parcial (PAGp) e a relação entre PAGp/RG em cultivo de arroz irrigado por inundação do solo.

5.1.3. Material e métodos

Foi realizado um experimento sob condições de campo nos anos agrícolas 2015/2016 (1) e 2016/2017 (2), na Estação Experimental Terras Baixas da Embrapa Clima Temperado, no município de Capão do Leão, RS, em um Planossolo Háplico (STRECK et al., 2008). A região apresenta verões quentes (temperatura média de 25°C), invernos frios (temperatura média de 15ºC) e precipitação média anual de

1.350 mm distribuída ao longo do ano. Os tratamentos avaliados e as características do experimento são apresentados nas tabelas 1 e 2.

Tabela 1 - Descrição dos tratamentos avaliados nos anos agrícolas 2015/2016 e 2016/2017.

Tratamentos	Ano agrícola 1 (2015/2016)	Ano agrícola 2 (2016/2017)
Testemunha	omissão de N em cobertura	omissão de N
Ureia	ureia parcelada em duas aplicações em cobertura (metade no estádio de quatro folhas - V4, e o restante na iniciação da panícula - R0)	
Ureia+NBPT	ureia tratada com (N-(n-butil) triamida tiofosfórica), parcelada em duas aplicações em cobertura (V4 e R0)	
Ureia+NBPT+DCD	ureia tratada com NBPT e dicianodiamida, parcelada em duas aplicações em cobertura (V4 e R0)	
Ureia+Cu B	ureia recoberta com cobre e boro, parcelada em duas aplicações em cobertura (V4 e R0)	
Ureia+S	ureia recoberta com enxofre, parcelada em duas aplicações em cobertura (V4 e R0)	
Ureia 10% zeolita	ureia contendo 10% do mineral zeolita, parcelada em duas aplicações em cobertura (V4 e R0)	

Tabela 2 - Descrição das características experimentais e dos tratos culturais realizados nos anos agrícolas 2015/2016 e 2016/2017.

Características experimentais	Ano agrícola 1 (2015/2016)	Ano agrícola 2 (2016/2017)
Delineamento experimental	Blocos ao acaso, quatro repetições	
Unidades experimentais	2m x 6m	
Cultivar	Puitá Inta CL	
Semeadura	100 kg ha^{-1}, 17,5 cm, 25/11/2015	110 kg ha^{-1}, 17,5 cm, 07/11/2016
Adubação de base NPK (%)	300 kg ha^{-1} 5-25-25	300 kg ha^{-1} 0-25-25 (testemunha) 5-25-25 (demais tratamentos)
Irrigação	22/12/2015	08/12/2016
1º N cobertura	19/12/2015 53 kg ha^{-1}	05/12/2016 53 kg ha^{-1}
2º N cobertura	25/01/206 53 kg ha^{-1}	09/01/2017 53 kg ha^{-1}
Colheita	14/04/2016	14/03/2017

A dose recomendada de nitrogênio (DRN) para o arroz irrigado foi de 120 kg ha^{-1} de N, estabelecida em função dos resultados da análise do solo e considerando-se uma expectativa de resposta alta à adubação. Este e os demais tratos culturais para o arroz foram estabelecidos de acordo com as indicações técnicas para os estados do Rio Grande do Sul e de Santa Catarina (REUNIÃO, 2014; 2016).

As amostragens de ar para determinação das emissões de CH_4 e N_2O foram realizadas em intervalos regulares de aproximadamente sete dias, desde a semeadura do arroz até uma semana após a colheita da cultura. Nas épocas em que houve a aplicação de adubos nitrogenados em cobertura, intensificaram-se as amostragens para à cada dois dias, durante uma semana.

Nas amostragens, utilizou-se o método da câmara estática fechada (MOSIER, 1989), adaptado e padronizado pelo Comitê de Cultivo de Arroz e Fluxo de Gases, como parte do Projeto “International Global Atmospheric Chemistry”. Para tanto, em três das quatro repetições de cada tratamento, foi disposto um sistema coletor de gases de efeito estufa (base + extensor(es) + câmara).

As bases foram confeccionadas em alumínio, apresentando formato quadrado (64 cm x 64 cm) e 30 cm de altura. Essas foram inseridas no solo a uma profundidade de 5 cm. Acima da superfície do solo, em dois lados opostos, as bases apresentam dois orifícios com diâmetro de 2,5 cm, que permitem, quando presente, a circulação de água da área experimental para o interior do sistema coletor. Esses orifícios foram fechados durante os períodos de coletas, utilizando-se rolhas de borracha. Apenas as bases dos sistemas coletores permaneceram nas parcelas experimentais durante todo o período de avaliação.

Durante as coletas, câmaras de alumínio foram dispostas sobre as bases. Quando as plantas de arroz atingiram alturas superiores a do conjunto base-câmara, extensores foram colocados entre as bases e as câmaras. Os conjuntos base-extensores-câmaras foram fechados hermeticamente durante as coletas, pela colocação de água em canaletas existentes na parte superior das bases e dos extensores (BAYER et al., 2014).

As amostragens de ar foram realizadas sempre no período da manhã, entre 9 e 11 horas, horário em que os fluxos de emissão de gases de efeito estufa são representativos das emissões médias diárias na região Sul do Brasil (COSTA et al.,

2008). As amostras de ar foram coletadas com seringas de polipropileno de 20 mL, através de válvulas de três vias acopladas na parte superior da câmara. As válvulas das seringas foram fechadas imediatamente após cada coleta do ar, realizadas em tempos pré-determinados (0, 5, 10 e 20 minutos) após o fechamento das câmaras. O ar no interior das câmaras foi homogeneizado durante 30 segundos antes de cada amostragem, por meio de ventiladores presentes na parte superior das câmaras e a temperatura interna, monitorada com auxílio de termômetro digital de haste com visor externo. Durante os períodos de amostragens, as seringas foram acondicionadas em caixas térmicas e mantidas sob baixa temperatura, sendo o ar armazenado transferido, imediatamente após, para frascos específicos dotados de vácuo.

As amostras de ar foram encaminhadas para análise no Laboratório de Biogeoquímica Ambiental da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, no município de Porto Alegre, RS, onde as concentrações de N_2O e CH_4 foram determinadas através de cromatografia gasosa em equipamento Shimadzu GC-2014.

Os fluxos de CH_4 e de N_2O do solo foram calculados pela relação linear entre a variação na concentração desses gases e o tempo de coleta, segundo a Equação 1.

$$f = \frac{\Delta Q}{\Delta t} + \frac{PV}{RT} + \frac{M}{A} \qquad \text{Eq. 1}$$

onde: f é o fluxo de CH_4 e N_2O (μg m^{-2} h^{-1}); Q é a quantidade do gás (μmol mol^{-1}) na câmara no momento da coleta; t é o tempo da amostragem (min); P é a pressão atmosférica (atm) no interior da câmara - assumida como 1 atm; V é o volume da câmara (L); R é a constante dos gases ideais (0,08205 atm L mol^{-1} K^{-1}); T é a temperatura dentro da câmara no momento da amostragem (K); M é a massa molar do gás (μg mol^{-1}) e A é a área da base da câmara (m^2) (BAYER et al., 2014).

A emissão total ao longo da safra para cada tratamento foi calculada pela integração da área sob a curva obtida pela interpolação dos valores diários de emissão de CH_4 e N_2O do solo, estimados a partir dos fluxos calculados pela Equação 1 (BAYER et al., 2014).

Quando as plantas de arroz atingiram o estádio de maturação de colheita (R9), realizou-se a colheita para determinação do rendimento de grãos. Para tanto,

considerou-se uma parcela útil constituída pelas 7 linhas centrais de plantas com 4 m de comprimento. O material colhido foi trilhado e levado para secador. A produtividade foi determinada a partir dos pesos das amostras, corrigindo-se a umidade dos grãos para 130 g kg^{-1} de umidade.

A eficiência no uso de N (EUN) foi obtida conforme Equação 2.

$$EUN\ (kg\ kg^{-1}) = \frac{RG\ (tratamento) - RG\ (testemunha)}{N\ aplicado} \qquad \text{Eq. 2}$$

onde: EUN é a eficiência no uso de nitrogênio (kg kg^{-1}), RG (tratamento) é o rendimento de grãos dos tratamentos com fertilizante nitrogenado em cobertura (kg ha^{-1}), RG (testemunha) é o rendimento de grãos do tratamento testemunha (kg ha^{-1}) sem a aplicação de fertilizante nitrogenado em cobertura e N aplicado é a dose de nitrogênio aplicada nos tratamentos com aplicação de fertilizante em cobertura (kg ha^{-1}).

Também no estádio de maturação de colheita, coletou-se, de cada parcela experimental, a parte aérea das plantas de arroz dispostas em duas linhas de plantas de 0,5 m de comprimento. O material vegetal colhido foi dividido em duas frações (colmos e folhas e grãos). Estas foram secas em estufa à temperatura de 65 ºC, até massa constante. Após, determinou-se massa seca de ambas as frações. Esse material foi homogeneizado, amostrado e moído; na sequência, foi submetido a análise química para determinação do teor de N (TEDESCO et al., 1995). De posse dos valores de produção de matéria seca da parte aérea e de teor de N no tecido vegetal, calcularam-se as quantidades do nutriente acumuladas na parte aérea das plantas de arroz.

O índice recuperação aparente de nitrogênio (RAN) foi calculado pela Equação 3.

$$RAN\ (\%) = \frac{N\ acumulado\ (tratamento) - N\ acumulado\ (testemunha)}{N\ aplicado} \qquad \text{Eq. 3}$$

onde RAN é o recuperação aparente de nitrogênio (%), N acumulado (tratamento) é o N acumulado dos tratamentos com fertilizante nitrogenado em cobertura (kg ha^{-1}), N acumulado (testemunha) é o N acumulado do tratamento testemunha sem fertilizante nitrogenado em cobertura (kg ha^{-1}) e N aplicado é a

dose de nitrogênio aplicada nos tratamentos com fertilizante nitrogenado em cobertura (kg ha^{-1}).

Com base nas concentrações de CH_4 e N_2O obtidas pela análise das amostras de ar, foi calculado o Potencial de Aquecimento Global parcial (PAGp) de cada tratamento, de modo a realizar a análise conjunta das emissões, considerando o PAG desses gases em relação ao CO_2, sendo 34 para o CH_4 e 298 para o N_2O, para um horizonte de 100 anos (IPCC, 2013), de acordo com a Equação 4.

$$PAGp=(CH_4 \times 34)+(N_2O \times 298) \quad \text{Eq. 4}$$

onde: PAGp é o Potencial de Aquecimento Global (kg eq. CO_2 ha^{-1}), CH_4 e N_2O são as emissões totais por safra (kg ha^{-1}).

O PAGp/RG foi calculado pela Equação 5.

$$PAGp/RG=\frac{PAGp}{RG} \quad \text{Eq. 5}$$

onde: PAGp/RG é o PAGp associado ao RG (kg eq. CO_2 kg^{-1} grãos arroz), PAGp é o Potencial de Aquecimento Global (kg eq. CO_2 ha^{-1}) e RG é o rendimento de grãos (kg ha^{-1}).

Os resultados dos fluxos de N_2O e de CH_4 foram analisados separadamente em cada um dos anos em função do tratamento (Trat), das datas de avaliação (Datas) e da interação entre Trat x Data através de modelos não-lineares de efeito misto utilizando o pacote “nlme” do *software* R, versão 3.4.1 (R CORE TEAM, 2017; PINHEIRO et al., 2013). Os tratamentos, as datas de avaliação e suas interações foram considerados efeitos fixos, enquanto que os blocos foram considerados efeitos aleatórios. Quando os tratamentos apresentaram significância maior que 5% ($P<0,05$), foi realizada a análise de variância e as médias dos fluxos de cada tratamento em cada um dos dias avaliados foram comparadas pelo teste Tukey à 5% de significância ($P<0,05$), utilizando-se o pacote “agricolae”, versão 1.2-6 (MENDIBURU, 2017) do *software* R, versão 3.4.1 (R CORE TEAM, 2017).

Os resultados de emissão total de N_2O e de CH_4, rendimento de grãos, N acumulado, RAN, EUN, PAGp e PAGp/RG também foram analisados através de modelos não-lineares de efeito misto, utilizando o pacote “nlme” do *software* R. Os tratamentos foram considerados como efeito fixo, enquanto os anos e os blocos

foram considerados efeitos aleatórios. Quando os tratamentos apresentaram efeito significativo entre os anos, foram analisados seus efeitos em cada um dos anos com os tratamentos como efeito fixo e os blocos como efeito aleatório. Quando os tratamentos dessa avaliação foram significativos, os resultados foram submetidos à análise de variância, comparando-se as médias dos tratamentos pelo teste Tukey (P<0,05), utilizando-se o pacote “agricolae” do *software* R.

5.1.4. Resultados

Os fertilizantes nitrogenados avaliados não influenciaram os fluxos de N_2O no Ano 1 (Tabela 3). Embora esse efeito tenha sido significativo no Ano 2, apenas o tratamento ureia 10% zeolita apresentou fluxos de N_2O superiores à testemunha sem aplicação de N em cobertura ao longo de todo período avaliado, visto que não houve interação entre tratamento e datas de amostragem. A testemunha sem N apresentou os menores valores de fluxos de N_2O. Os demais fertilizantes com adição de inibidores de urease ou de nitrificação não reduziram os fluxos de N_2O em comparação à ureia convencional.

Tabela 3 - Significância do efeito de fertilizantes nitrogenados avaliados (Trat), dos dias após a semeadura (Datas) e da interação Trat x Datas sobre os fluxos de CH_4 e N_2O do solo no Ano agrícola 1 e no Ano agrícola 2.

		Trat	Datas	Trat x Datas
Fluxos de N_2O				
Ano agrícola 1	valor F/significância	$1,257^{ns}$	350,321***	$0,456^{ns}$
Ano agrícola 2	valor F/significância	7,488**	$65,116^{ns}$	$3,469^{ns}$
Fluxos de CH_4				
Ano agrícola 1	valor F/significância	$0,431^{ns}$	217,400***	$0,739^{ns}$
Ano agrícola 2	valor F/significância	19,320***	1.233,710***	20,710***

Os símbolos * e ** indicam diferença significativa nos níveis de P<0,05 e P<0,01, respectivamente, enquanto que ns significa que não houve diferença significativa (P>0,05).

Os fluxos de N_2O variaram de -0,080 a 0,369 mg N_2O ha^{-1} h^{-1}, durante o Ano 1, e de -0,144 a 2,932 mg N_2O ha^{-1} h^{-1}, no Ano 2 (Figuras 1a e 1b). Em ambos os anos determinaram-se fluxos de N_2O positivos após a aplicação de N em pré-semeadura, com a condição do solo seco. Os maiores valores de emissão de N_2O foram observados após a 1ª aplicação de N em cobertura (DAS) e entrada d’agua na lavoura. Os picos máximos de emissão de N_2O duraram aproximadamente 4 dias.

No entanto, o pico de N_2O atingiu valores maiores no Ano 2 em relação ao Ano 1. No Ano 1 o tratamento com maior valor de fluxo de N_2O foi o ureia+NBPT e no Ano 2 o tratamento ureia 10% zeolita. Após, os fluxos mantiveram-se em valores próximos a zero até o final do período de cultivo.

Assim como para os fluxos de N_2O, os fertilizantes nitrogenados avaliados apresentaram efeito sobre os fluxo de CH_4 somente no Ano 2 (Tabela 3). Além disso, a interação entre tratamento e datas de amostragem foi significava, o que permitiu a comparação dos fluxos em cada uma das datas. No 14º dia após a semeadura, o tratamento testemunha apresentou fluxo de CH_4 superior ao dos tratamentos com uso de N mineral (Figura 2b). A ureia 10% zeolita foi o tratamento que proporcionou maior quantidade de dias onde os fluxos de CH_4 foram superiores ao de outras fontes, sendo superior à testemunha e à ureia+Cu B no 67º dia, à ureia+NBPT+DCD no 68º dia, à ureia no 88º dia e à ureia+NBPT no 96º dia. Ao final do período de cultivo, o tratamento ureia+S também apresentou fluxo de CH_4 superior à ureia+NBPT. Assim, destaca-se que os fertilizantes nitrogenados com inibidores de urease ou de nitrificação não reduziram os fluxos de CH_4 em comparação à ureia convencional.

Os fluxos de CH_4 durante o Ano 1 e Ano 2 são apresentados nas figuras 2a e 2b. Os valores dos fluxos de CH_4 foram próximos a zero nas primeiras semanas após a semeadura, aumentaram com os dias de cultivo e inundação do solo e declinaram no período próximo a colheita. Este comportamento foi verificado para todos os tratamentos avaliados. Em ambos os anos, os fluxos positivos de CH_4 começaram aproximadamente aos 40 DAS, duas semanas após o início da inundação do solo no Ano 1 e uma semana após a entrada d'água no Ano 2. Posteriormente, houveram três picos de emissão de CH_4.

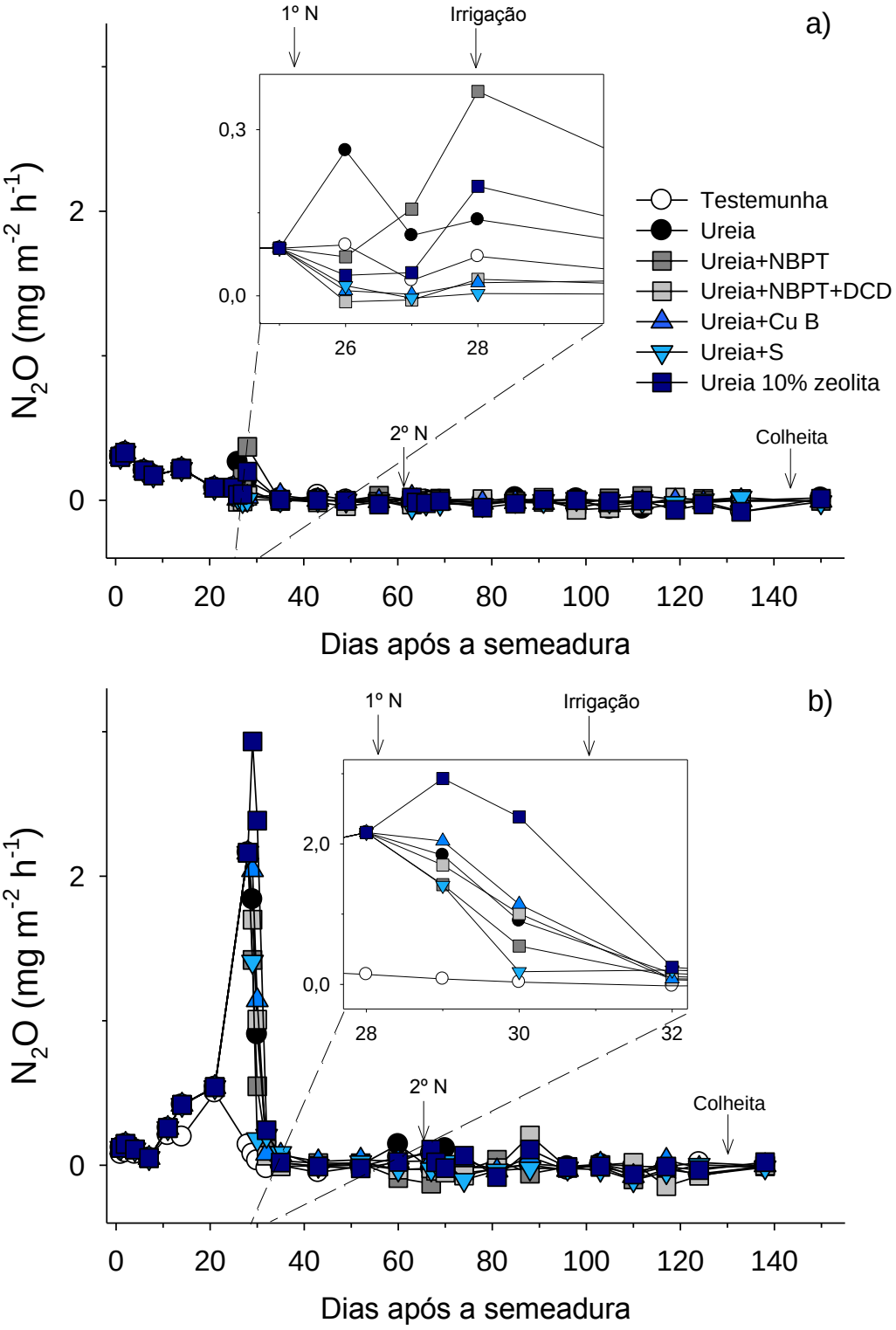

Figura 1 - Fluxos de N_2O (mg m^{-2} h^{-1}) no Ano agrícola 1 - 2015/2016 (a) e no Ano agrícola 2 - 2016/2017 (b) em solo cultivado com arroz irrigado com fertilizantes nitrogenados estabilizados. 1º N = primeira aplicação de N em cobertura; Irrigação = início da irrigação; 2º N= segunda aplicação de N em cobertura; Colheita=corte das plantas.

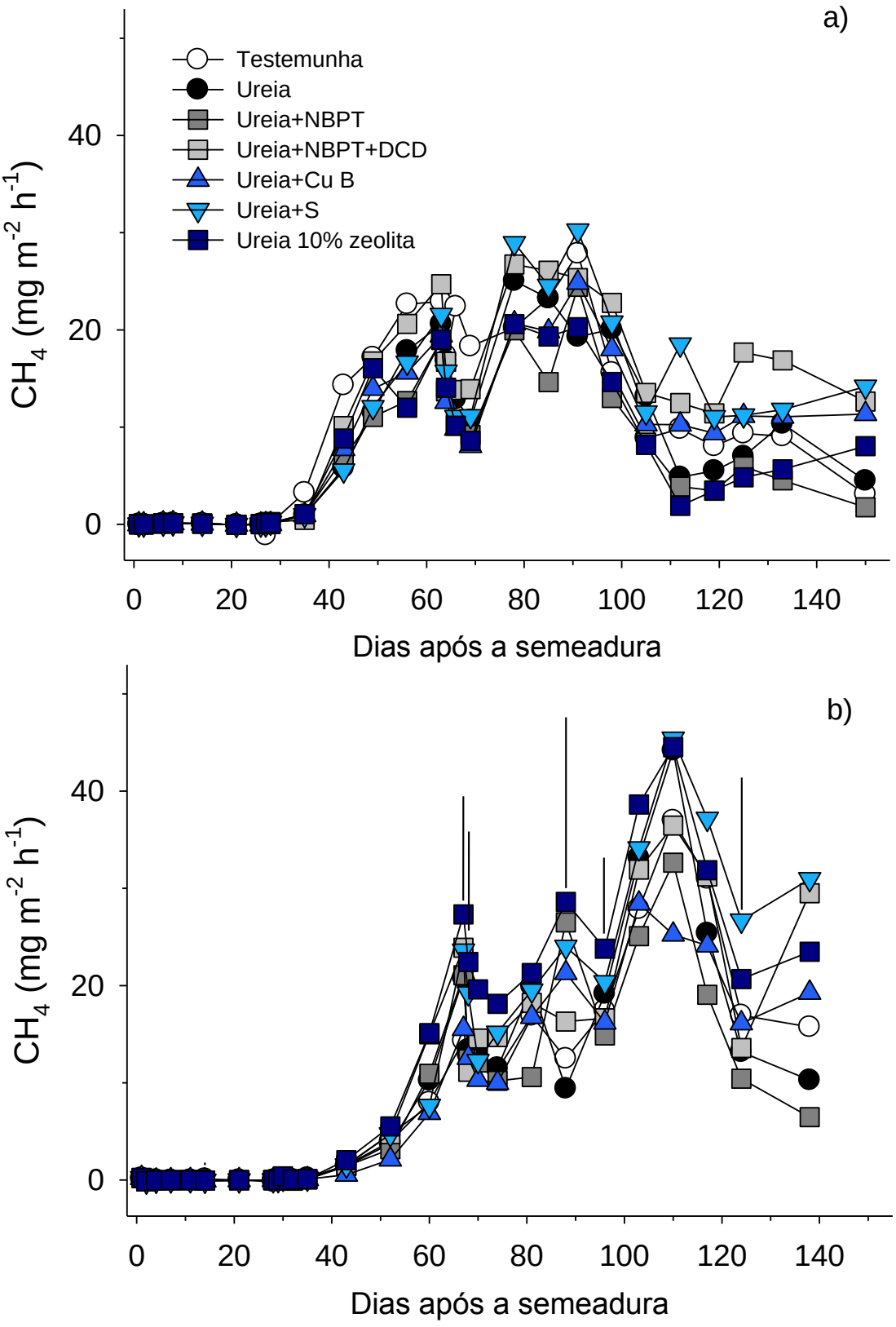

Figura 2 - Fluxos de CH_4 (mg m^{-2} h^{-1}) no Ano agrícola 1 - 2015/2016 (a) e no Ano agrícola 2 - 2016/2017 (b) em solo cultivado com arroz irrigado com fertilizantes nitrogenados estabilizados. Linhas verticais no gráfico representam a diferença mínima significativa (DMS) pelo teste Tukey ($p<0,05$) nos dias em que houveram diferença significativa entre os tratamentos.

Os primeiros picos de emissão de CH_4 ocorreram próximo ao 65º DAS, correspondendo aproximadamente ao início da fase reprodutiva do arroz (diferenciação da panícula - estádio R1). Esses eventos de emissão foram seguidos de leve declínio nos fluxos de CH_4 após a segunda aplicação de N em cobertura. Outro pico de emissão de CH_4 ocorreram aos 78 DAS, no Ano 1, e próximo a 90 DAS, no Ano 2, período correspondendo à fase de floração do arroz (antese - estádio R4). O terceiro pico de emissão de CH_4 ocorreu em períodos diferentes entre os anos. No Ano 1, esse ocorreu próximo a 125 DAS, com leve aumento nos fluxos e, no Ano 2, o terceiro pico foi mais acentuado que no primeiro ano, ocorrendo no 110º DAS, estando associado ao início da fase de maturação de grãos.

No final do período de cultivo, correspondente ao final da fase de maturação de grãos, observou-se fluxos elevados de CH_4, porém em valores menores comparados aos picos anteriores.

Tabela 4 - Resumo da análise estatística realizada através de modelos não-lineares de efeito misto com a significância da análise das variáveis emissão de óxido nitroso (N_2O), metano (CH_4), potencial de aquecimento global parcial (PAGp), rendimento de grãos (RG), eficiência no uso de N (EUN), relação entre PAGp e RG (PAGp/RG) comparando-se a interação entre os tratamentos e os anos (Trat x Anos), e quando significativos, e em cada um dos anos (Trat x Ano agrícola 1 e Trat x Ano agrícola 2).

Variáveis	Tratamentos valor F/significância		
	Todos os anos	Ano agrícola 1	Ano agrícola 2
Emissão N_2O	1,78*	$0,37^{ns}$	11,71***
Emissão CH_4	$3,39^{ns}$	-	-
PAGp	3,85*	$0,05^{ns}$	16,95***
RG	15,99***	14,16***	5,37*
N acumulado	6,676*	$0,772^{ns}$	10,11**
RAN	$1,009^{ns}$	-	-
EUN	$0,994^{ns}$	-	-
PAGp/RG	$0,102^{ns}$	-	-

Os símbolos *, ** e *** indicam efeitos significativos em P <0,05, P <0,01 e P <0,001, respectivamente, enquanto ns significa não significativo. Os símbolos *, ** e *** indicam efeitos significativos em P < 0,05, P < 0,01 e P < 0,001, respectivamente, enquanto ns significa não significativo.

Os fertilizantes nitrogenados influenciaram a emissão total de N_2O, o índice PAGp e o rendimento de grãos e o N acumulado (Tabela 4) sendo a análise significativa entre os dois anos avaliados. Por outro lado, os resultados de emissão de CH_4, recuperação aparente de N, eficiência no uso de N e PAGp/RG foram considerados aleatórios quando a análise comparou os tratamentos x anos.

A emissão de N_2O foi distinta entre os anos avaliados (Figura 3a e 3b).

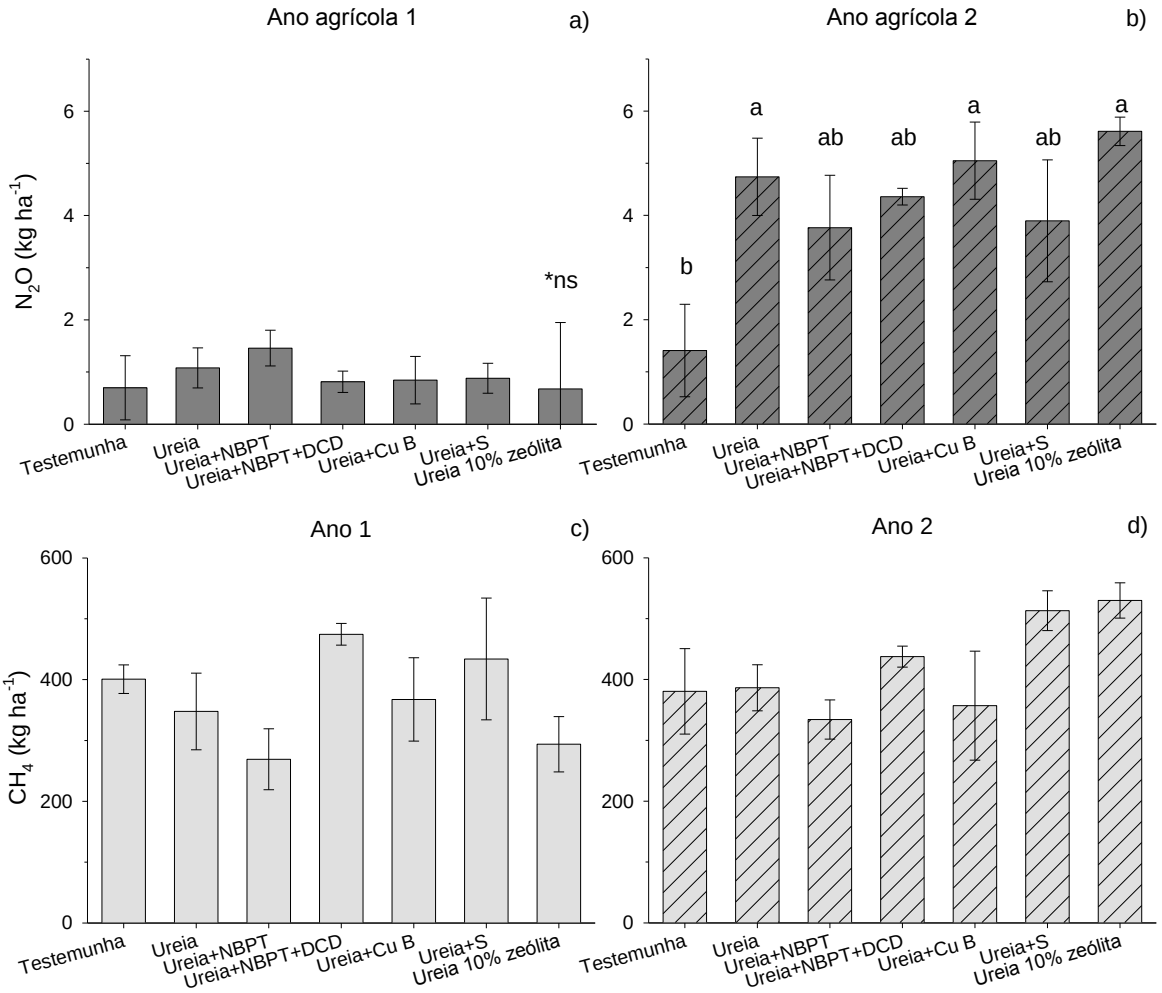

Figura 3 - Emissão total de N_2O (kg ha^{-1}) e CH_4 (kg ha^{-1}) no Ano agrícola 1 (a e b) e Ano agrícola 2 (c e d) em solo cultivado com arroz irrigado com fertilizantes nitrogenados estabilizados. Ausência de letras nas colunas indica que não houve interação significativa entre tratamentos e anos avaliados. Médias seguidas da mesma letra na coluna não diferem entre si pelo teste de Tukey (P>0,05). O símbolo *ns indica que não houve diferença entre os tratamentos no ano (P>0,05).

A emissão total de N_2O para a safra do Ano 1 foi em torno de 0,9 kg ha^{-1}, não diferindo entre os tratamentos avaliados. No Ano 2, o tratamento testemunha apresentou a menor emissão de N_2O. Nesse ano, todos os tratamentos com fertilizantes estabilizados foram semelhantes à ureia, sendo ureia+NBPT,

ureia+NBPT+DCD e ureia+S também comparáveis a testemunha. Não houve diferença na emissão total de CH_4 entre os tratamentos na comparação dos anos avaliados (Figura 3c e 3d), com valor máximo de 474 kg ha^{-1} no Ano 1 e de 509 kg ha^{-1} no Ano 2.

Os fertilizantes nitrogenados avaliados afetaram o índice PAGp (Figura 4). No Ano 1, os valores de PAGp variaram de 9.583 kg eq.CO_2 ha^{-1} a 16.374 kg eq.CO_2 ha^{-1}, embora não tenham apresentado diferença estatística (Figura 4a). A influência das fontes sobre o PAGp foi percebida no Ano 2 (Figura 4b), quando ureia 10% zeolita apresentou valor superior à ureia+NBPT e ureia+Cu B. No entanto, todos os tratamentos foram semelhantes a ureia e somente ureia 10% zeolita mostrou elevar a emissão de GEE em relação a testemunha.

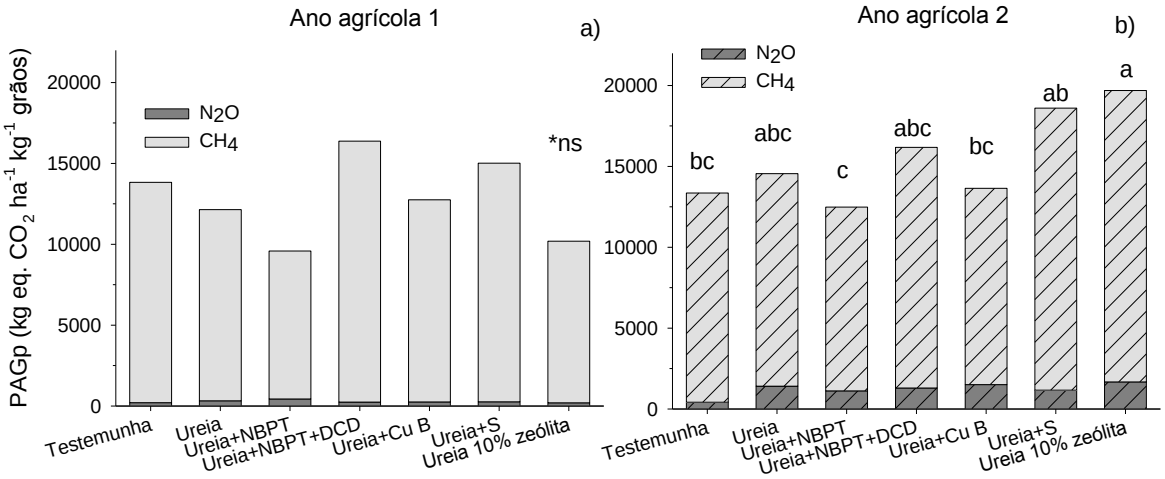

Figura 4 - Potencial de Aquecimento Global parcial (kg eq. CO_2 ha^{-1} kg^{-1} grãos) no Ano agrícola 1 (a) e no Ano agrícola 2 (b), com a contribuição de N_2O e CH_4 para o PAGp em cada um dos anos em solo cultivado com arroz irrigado com fertilizantes nitrogenados estabilizados. Ausência de letras nas colunas indica que não houve interação significativa entre tratamentos e anos avaliados. Médias seguidas da mesma letra na coluna não diferem entre si pelo teste de Tukey (P>0,05). O símbolo *ns indica que não houve diferença entre os tratamentos no ano (P>0,05).

O CH_4 contribuiu, em média, com 98 e 92% do índice PAGp no Ano 1 e 2, respectivamente. Maior contribuição do N_2O para o PAGp foi determinada para a ureia+NBPT, no Ano 1 (5%) e para a ureia+Cu B, no Ano 2 (11%). Na testemunha observaram-se baixos valores de N_2O na composição do PAGp, sendo de 2% no primeiro ano e de 3% no segundo ano.

Tabela 5 - Rendimento de grãos (RG), N acumulado (kg kg^{-1}), recuperação aparente de N (RAN %), eficiência no uso de N (EUN kg kg^{-1}) e relação entre Potencial de Aquecimento Global parcial e Rendimento de Grãos (PAGp/RG) em solo cultivado com arroz irrigado com fertilizantes nitrogenados estabilizados. Ausência de letras nas colunas indica que não houve interação significativa entre tratamentos e anos agrícolas avaliados.

Tratamentos	RG	N acumulado	RAN	EUN	PAGp/RG
	kg ha^{-1}	kg ha^{-1}	%	kg kg^{-1}	kg eq. CO_2 kg^{-1} grãos
Ano agrícola 1					
Testemunha	6.487,90 b	86,8^{ns}	-	-	2,13
Ureia	8.571,40 ab	161,6	76,8	19,8	1,42
Ureia+NBPT	9.538,14 a	149,9	64,9	29,0	1,00
Ureia+NBPT+DCD	9.214,35 a	125,2	41,3	26,0	1,78
Ureia+Cu B	9.247,94 a	108,3	32,0	26,3	1,38
Ureia+S	9.663,66 a	140,3	56,6	30,2	1,55
Ureia 10% zeólita	9.852,26 a	140,9	57,1	32,0	1,03
Ano agrícola 2					
Testemunha	6.397,25 b	79,3 b	-	-	2,09
Ureia	8.923,25 a	148,6 a	57,8	21,0	1,63
Ureia+NBPT	8.432,25 a	154,9 a	63,0	17,0	1,48
Ureia+NBPT+DCD	7.176,00 ab	137,2 a	48,2	4,4	2,25
Ureia+Cu B	8.208,67 ab	153,5 a	61,8	15,1	1,66
Ureia+S	8.668,33 a	159,1 a	66,5	18,9	2,15
Ureia 10% zeólita	8.383,00 a	143,7 a	53,7	16,5	2,35

Médias seguidas da mesma letra na coluna não diferem entre si pelo teste de Tukey (P>0,05).

O rendimento de grãos foi estatisticamente equivalente entre os fertilizantes nitrogenados avaliados (Tabela 5). Em geral, o tratamento testemunha obteve rendimento de grãos médio em torno de 6.400 kg ha^{-1}. Os resultados de rendimento de grãos dos tratamentos com fertilizante nitrogenado foram similares, com média de 9.300 kg ha^{-1}, Ano 1, e 8.200 kg ha^{-1}, no Ano 2. No entanto, no Ano 1, o rendimento

de grãos da ureia foi similar a testemunha e no ano 2 os tratamentos ureia+NBPT+DCD e ureia+Cu B também apresentaram similaridade com a testemunha.

Os valores de N acumulado na parte aérea das plantas no tratamento testemunha foram próximos à 80 kg N kg^{-1} em ambos os anos. A acumulação de N nos tratamentos com aplicação de fertilizante nitrogenado foi superior à testemunha sem N no Ano 2, variando de 137,2 kg N kg^{-1} com ureia+NBPT +DCD a 159,1 kg N kg^{-1} com ureia+S. Os resultados de RAN não diferiram entre os tratamentos, apresentando valor mínimo de 32% no tratamento ureia + B Cu e máximo de 76,8% no tratamento ureia no Ano 1.

Por outro lado, devido aos tratamentos terem apresentado rendimento de grãos superior no Ano 1, os valores de EUN foram mais elevados nesse ano, variando de 19,8 kg kg^{-1}, no tratamento com ureia, a 32 kg kg^{-1}, no tratamento com ureia 10% zeolita.

O índice PAGp/RG apresentou resultados variáveis entre os tratamentos na comparação entre os Ano 1 e 2, com valores máximos de 2,13 kg eq.CO_2 ha^{-1} kg^{-1} grãos e 2,35 kg eq.CO_2 ha^{-1} kg^{-1} grãos, respectivamente.

5.1.5. Discussão

O período compreendido entre a primeira aplicação de N em cobertura e a entrada d'água de irrigação correspondeu a época de maiores fluxos de N_2O no cultivo de arroz irrigado (Figuras 1a e 1b). No segundo ano, a primeira aplicação em cobertura dos fertilizantes foi realizada com o solo com umidade elevada, o que provavelmente favoreceu a ocorrência de picos de N_2O mais elevados do que no ano 1. Isso pode ser constatado pelo episódio de fluxo elevado de N_2O inclusive na testemunha previamente a adubação de cobertura e entrada d'água. A alta concentração de N em formas minerais somada à alteração na condição de umidade do solo, passando de solo seco para solo alagado, leva à uma condição favorável à alternância dos processos de nitrificação e desnitrificação, principais responsáveis pela produção de N_2O no solo (SNYDER et al., 2009; ROBERTSON e GROFFMAN, 2015). Com a posterior manutenção constante da lâmina d'água, o solo esteve alagado e em condições reduzidas, o que refletiu em fluxos de N_2O com valores próximos a zero até o final do período de cultivo.

Os fluxos de CH_4 do solo ao longo do cultivo de arroz foram característicos desse sistema de cultivo (Figuras 2a e 2b), apresentando baixos valores no início do cultivo, que foram aumentando até a fase reprodutiva e diminuindo a partir da floração até o final do ciclo (WANG et al., 2017).

No início do período de solo inundado, a produção de CH_4 no solo foi baixa, provavelmente devido à inibição da metanogênese durante a redução dos íons NO_3^-, Mn_4^+, Fe^{3+} e SO_4^{2-} (LE MER e ROGER, 2001). Isso ocorre em função das bactérias redutoras dos compostos inorgânicos do solo também serem capazes de utilizar H_2 como doador de elétrons em solos alagados, seguindo a ordem de acordo com a teoria termodinâmica, que prevê que os aceptores de elétrons com maior potencial redox serão reduzidos primeiro (KLUBER e CONRAD, 1998; CHIDTHAISONG e CONRAD, 2000). Somado à isso, nesse período, as plantas de arroz estavam no início do desenvolvimento vegetativo, apresentando limitado volume de raízes.

Em geral, os fluxos de CH_4 são mais elevados a partir do início da fase reprodutiva das plantas de arroz, cerca de 30-40 dias após a inundação do solo (BAYER et al., 2015b), pois nessa fase os compostos inorgânicos já estão reduzidos em sua grande parte, o que favorece a metanogênese.

Os picos de emissão de CH_4 mais elevados ocorreram durante a fase de floração do arroz, sendo resultantes de condições favoráveis à atividade metanogênica, incluindo a elevada exsudação radicular decorrente da intensa atividade fotossintética das plantas, que são os principais substratos para as metanogênicas nessa fase de desenvolvimento da cultura (DENIER van der GON e NEUE, 1995; NEUE et al., 1996). Além disso, a população de metanogênicas, que reduzem o CO_2 à CH_4, é máxima entre 60 e 90 dias de cultivo no solo com arroz irrigado (LEE et al., 2014).

O terceiro pico de emissão de CH_4 ocorreu na fase de maturação de grãos, próximo ao final do ciclo da cultura, o que pode ser explicado pelo aumento de liberação de C ao solo devido a senescência das plantas e esfoliação e pela morte das raízes (NEUE, 1997). Nessa fase há também alta capacidade de transporte dos gases produzidos no solo através da planta decorrente da grande quantidade de perfilhos e de aerênquima (LE MER e ROGER, 2001).

Após a drenagem do solo e colheita do arroz no final do ciclo de cultivo foram observados fluxos elevados de CH_4. Essas emissões após o período de drenagem

também foram observados em outros estudos (ADVIENTO-BORBE et al., 2015; LIANG et al., 2013) e são reflexo da liberação do CH_4 aprisionado com a diminuição da altura e da posterior retirada da lâmina d'água, o que diminui a pressão hidrostática e facilita a troca de gases entre o solo e a atmosfera (DENIER van der GON et al., 1996; WELLER et al., 2015).

Logo, o padrão sazonal dos fluxos de CH_4 não foi influenciado pelos fertilizantes nitrogenados. Estudos recentes também mostraram que o comportamento dos fluxos de CH_4 se mantém com ou sem adição de N mineral (MUKUMBUTA et al., 2017).

Portanto, os resultados de fluxos de N_2O e CH_4 mostraram-se similares aos estudos prévios que avaliaram o comportamento desses gases no solo cultivado com arroz irrigado, com fluxos máximos de N_2O após a aplicação de N e a entrada d'água e picos de CH_4 na fase reprodutiva.

A aplicação de N na forma de adubo NPK na adubação de base no Ano 1 pode ter sido o motivo pelo qual os resultados de emissão de N_2O foram semelhantes entre os tratamentos. No entanto, por outro lado, há autores que constataram aumentos exponenciais das emissões de N_2O decorrente do aporte de N via fertilizantes nitrogenados (SHCHERBACK et al., 2014).

No Ano 2, como não foi aplicado N no tratamento testemunha em nenhum momento ao longo do cultivo, isso resultou em menor emissão de N_2O nesse tratamento. Devido aos fluxos positivos de N_2O serem observados quando o solo está em condições aeradas e imediatamente após a entrada d'água, a disponibilidade de N mineral nesses períodos têm alta influencia na produção de N_2O no solo. Além disso, é amplamente relatado que as emissões de N_2O aumentam em resposta ao elevado aporte de N no sistema, uma vez que as duas vias de produção de N_2O mais importantes nos solos, nitrificação e desnitrificação, são estimuladas pela disponibilidade de N mineral (SISTANI et al., 2011; SHCHERBACK et al., 2014).

A entrada d'água na lavoura de arroz ocorreu 3 dias após a 1ª aplicação de N em cobertura. O manejo da adubação nitrogenada combinado ao manejo da irrigação, onde a inundação do solo inicia até 3 dias após a aplicação de N é considerado ideal para obter maior eficiência no uso de N, uma vez que as perdas de N são minimizadas independentemente da fonte nitrogenada (REUNIÃO, 2014;

BASU, 2015; CARVALHO et al., 2016). Isso pode explicar a similaridade nas emissões de N_2O entre as fontes no Ano 2, onde a comparação dos tratamentos com aplicação de N mostra que todos os fertilizantes estabilizados foram semelhantes à ureia. Os resultados obtidos confirmam observações de Hube et al. (2017), que não verificaram diferença no uso de ureia com inibidores de urease e nitrificação sobre as emissões de N_2O do solo, comparativamente à ureia comum em solo sob pastagem. Em estudo recente, a ureia acrescida de zeolita não demostrou ser uma alternativa potencial para reduzir as emissões de N_2O no arroz de terras altas (CORRÊA, et al., 2016).

Feng et al. (2016), em estudo com diversos fertilizantes nitrogenados de eficiência aumentada, salientaram que os inibidores de urease apresentam efeito semelhante às demais fontes não-convencionais sobre as emissões de N_2O. No entanto, devido à grande variação na análise realizada, os autores relataram a necessidade de se investigar a influência do tratamento de fertilizantes convencionais com inibidores de urease nas condições específicas de cada tipo de cultivo.

Resultados vantajosos quanto à redução nas emissões de N_2O pelo uso de fertilizantes nitrogenados estabilizados em solos oxidados, mantidos sob condição aeróbica, já foram relatados previamente, embora com grandes variações nos resultados (SOARES et al., 2016; FENG et al., 2016; LAM et al., 2017). No entanto, têm-se percebido em alguns estudos que há uma limitação da eficiência de fertilizantes estabilizados em reduzir as emissões de N_2O sob condições anaeróbias de solo (SKIBA et al., 1993).

Os fertilizantes nitrogenados avaliados não influenciaram a emissão de CH_4 do cultivo de arroz irrigado nos anos avaliados. Embora estudos relatem haver algum efeito inibidor da produção (ZHOU et al., 2015; OO et al., 2015) ou estimulador da oxidação (SHRESTHA et al., 2010) do CH_4, no presente estudo, assim como no trabalho de Xiong et al. (2007), que avaliaram o efeito de formas minerais de N sobre a emissão de CH_4, não houve aumento dos fluxos de CH_4 do solo devido à aplicação de fertilizante nitrogenado em solo cultivado com arroz irrigado.

Portanto, embora a aplicação de fertilizantes nitrogenados minerais possa aumentar as emissões de CH_4 pelo maior fornecimento de substratos orgânicos,

dado que estimulam o crescimento das plantas, ou reduzi-las devido à inibição da metanogênese pelo NO_3^-, resultados de pesquisa indicam que essa última opção ocorre quando as concentrações de N no solo são elevadas, em decorrência da aplicação de doses muito altas de fertilizante, muito acima da demanda e da capacidade de absorção das raízes das plantas de arroz (BOATENG et al., 2017).

A emissão total de CH_4 média dos Anos 1 e 2 foi de 350 kg CH_4 ha^{-1} no tratamento ureia, assumido como tratamento controle, para o sistema de cultivo. Esse resultado mostra-se mais elevado do que o obtido em outros estudos com arroz irrigado realizados na mesma região de estudo, como no trabalho de Buss (2016), onde a média de emissão de CH_4 nos anos 2011 e 2012 foi de 131 kg CH_4 ha^{-1}. No entanto, está de acordo com demais pesquisas conduzidas na região sul do Brasil, onde foram constatados emissões totais de CH_4 no arroz irrigado por inundação contínua de 367 kg CH_4 ha^{-1}, em Cachoeirinha-RS (BAYER et al., 2015b), e 382 kg CH_4 ha^{-1}, em Santa Maria-RS (MOTERLE et al., 2013). Diferenças dessa natureza são relativamente comuns, principalmente quando se avaliam anos com diferentes condições climáticas e utilizam solos e cultivares de arroz irrigado distintas.

Os fertilizantes avaliados proporcionaram rendimento de grãos de arroz semelhantes, não havendo superioridade das fontes estabilizadas quando comparadas entre si ou com a ureia. Resultado semelhante foi verificado em arroz de terras altas onde foram comparadas as fontes estabilizadas ureia tratada com NBPT, ureia recoberta com zeolita e ureia recoberta com Cu e B com ureia convencional (CARVALHO et al., 2016).

As ureias tratadas com o inibidor de urease na forma de NPBT e com a combinação de NBPT e DCD, como inibidor de nitrificação, não promoveram aumento na produtividade do arroz em relação à ureia comum. Esta constatação foi previamente observada em estudo que testou fertilizantes nitrogenados tratados com NBPT e NBPT + DCD comparativamente à ureia no cultivo de arroz irrigado em três localidades, não se determinando diferença entre as fontes em dois dos três locais (DILLON et al., 2012). Por sua vez, Carreres et al. (2003) determinaram produção de grãos e EUN semelhante em cultivo de arroz irrigado com o uso de ureia comum e estabilizada com os inibidores de nitrificação DCD e DMPP. Em estudo conduzido com arroz irrigado na mesma região do presente trabalho, a ureia com adição de

inibidor de urease NBPT reduziu as perdas de N da ureia, por volatilização de NH_3, mas somente foi capaz de elevar a produtividade do arroz quando a irrigação do arroz ocorreu após 10 dias da aplicação do fertilizante; esse efeito não ocorreu quando a irrigação ocorreu em intervalos de 1 e 5 dias após a aplicação da adubação nitrogenada (SCIVITTARO et al., 2010).

Quanto aos fertilizantes recobertos com S e com Cu e B, também já se observou que estas fontes apresentam desempenho semelhante no rendimento de grãos do arroz, em relação à ureia convencional (SANTOS et al., 2015). Os resultados confirmam observações de Grohs et al. (2011), ao trabalharem com ureia recoberta por Cu e B em arroz irrigado. Segundo os autores, a ureia recoberta com estes materiais tem capacidade de inibir e retardar a ação da urease e, portanto, as perdas de N por volatilização de NH_3, o que nem sempre se expressa em aumento de produtividade de grãos.

Linquist et al. (2013), aplicaram meta-análise aos dados de 106 trabalhos com inibidores de urease e de nitrificação em arroz irrigado, constatando não haver superioridade entre estas fontes comparadas, mesmo quando combinadas no mesmo fertilizante.

Os resultados de pesquisas relativas ao uso de ureia combinada com zeolita são sintetizados no estudo de Bernardi et al. (2010), que em solução nutritiva determinou menor produção de massa seca para o arroz tratado com zeolita em relação à testemunha sem zeolita.

Quando ao tratamento com ureia+S, ao contrário do observado no presente estudo, o uso de ureia recoberta por S com aplicação parcelada em duas coberturas no cultivo de arroz irrigado proporcionou o dobro de produção de matéria seca em relação àquele sem a aplicação de fertilizante nitrogenado (KHAN et al., 2015).

Devido à semelhança na produtividade de grãos do arroz proporcionada pelos tratamentos com uso de fertilizante nitrogenado em cobertura e da dose aplicada de N ser a mesma, os valores de N acumulado, RAN e EUN foram estatisticamente semelhantes. Logo, nota-se que os fertilizantes nitrogenados apresentam eficiência semelhante à ureia. Assim como no estudo de Dillon et al. (2012), que ao compararem a eficiência dos fertilizantes ureia com NBPT e ureia com NBPT e DCD, determinaram que as fontes estabilizadas não apresentaram-se vantajosas quanto a EUN em comparação à ureia convencional no arroz irrigado.

O PAGp médio da testemunha foi em torno de 13.500 kg CO_2 eq. ha^{-1} e o dos tratamentos com fertilizante nitrogenado foi de 14.200 kg CO_2 eq. ha^{-1}. Yao et al. (2012) determinaram valores de PAG correspondente à 5.370 kg CO_2 eq. ha^{-1}, em cultivo de arroz sem aplicação de N, e de 4.416 kg CO_2 eq. ha^{-1}, com o uso de 150 kg N ha^{-1} como ureia. No entanto, valores acima de 7.000 kg CO_2 eq. ha^{-1} são comuns em cultivo de arroz irrigado e dependem do valor usado para a conversão de CH_4 e N_2O em CO_2 equivalente (LAHUE et al., 2016; KU et al., 2017).

Como resultado dos maiores valores de emissão de CH_4 em relação ao N_2O, em média 98% e 92% do PAGp foi composto pelas emissões de CH_4 no Ano 1 e Ano 2, respectivamente. Isto justifica a semelhança do PAGp entre os tratamentos no Ano 1, uma vez que os resultados de emissão de CH_4 não diferiram entre si. No Ano 2, os valores de PAGp foram influenciados pelos fertilizantes nitrogenados, visto que esses aumentaram a emissão de N_2O. Logo, esse índice foi influenciado, também, pelas emissões de N_2O, pois embora os tratamentos com maiores valores de PAGp também tenham apresentado as maiores quantidades de CH_4, para esse GEE as emissões foram estatisticamente semelhantes entre os tratamentos. Isso demonstra a importância de mitigar as emissões de ambos os gases para reduzir o PAGp do cultivo de arroz irrigado (BAYER et al., 2015a).

No Ano 2 os valores de PAGp dos fertilizantes nitrogenados estabilizados foram semelhantes ao da ureia, refletindo a similaridade das emissões de N_2O desses tratamentos. Em estudo anterior sobre o efeito de fontes nitrogenadas sobre a emissão de GEE no arroz irrigado, os fertilizantes na forma de ureia tratada com inibidor de urease e de nitrificação apresentaram valores de PAGp semelhantes ao da ureia convencional (MALLA et al. 2005).

O fertilizante ureia 10% zeolita, ao elevar o índice PAGp em relação à testemunha sem N, demostra potencializar a emissão de GEE nesse sistema de cultivo. O desenvolvimento de fertilizantes com adição de mineral zeólita é uma tecnologia recente. Há relatos de redução da emissão de GEE através da aplicação de zeolita sintetizada na lavoura de arroz irrigado como resposta de sua alta capacidade de troca de íons, que possibilita a adsorção de determinados gases (POLAT et al., 2004; NATPINIT et al., 2016). No entanto, ainda há necessidade de estudos mais detalhados sobre o comportamento desse produto em ambiente inundado, como o estabelecido em cultivos de arroz irrigado.

Como proposto por BOATENG et al., (2017), o manejo da adubação nitrogenada, assim como de demais alternativas para buscar reduzir as emissões de N_2O e CH_4 no solo, não deve ser considerado com esse objetivo exclusivo, pois a relevância da relação entre emissão de GEE e produção de grãos (PAGp/RG) é maior, visto que esse índice é capaz de expressar quanto um manejo ou uma determinada prática é eficiente, tanto em reduzir as emissões de GEE quanto em assegurar a produção da cultura. Logo, percebe-se que o aumento na produtividade do arroz irrigado reduz a contribuição da atividade para a emissão de GEE, visto que o potencial de aquecimento global de um sistema de cultivo é calculado pela quantidade de gases emitidos por kg de grãos produzidos.

Os tratamentos com uso de fertilizantes nitrogenados não apresentaram valores de PAGp/RG superiores ao da testemunha. Isto demonstra que o cultivo de arroz irrigado com aplicação de fertilizantes nitrogenados, tanto na forma de ureia convencional ou contendo aditivos estabilizantes, não elevou a relação PAGp/RG em relação ao manejo da cultura sem a suplementação de N.

Considerando-se todos os atributos avaliados, incluindo as emissões de N_2O e CH_4, PAGp, RG, N acumulado, RAN, EUN e PAGp/RG, os fertilizantes nitrogenados estabilizados apresentaram resultados comparáveis ao da ureia. Portanto, o efeito do uso de fertilizantes nitrogenados estabilizados foi semelhante ao da ureia no cultivo de arroz irrigado. No entanto, ao contrário dos resultados do presente estudo e dos trabalhos anteriormente apresentados, há relatos de efeito positivo do uso de fertilizantes nitrogenados estabilizados na redução das emissões de GEE no cultivo de arroz irrigado, seja contendo inibidor de nitrificação (MAJUMDAR et al., 2000; LINQUIST et al., 2012; LI et al., 2015) ou a combinação de inibidores de urease e de nitrificação (XU et al., 2002).

Assim como indicado nos estudos referidos, entende-se que alguns fertilizantes nitrogenados estabilizados, sob determinadas condições, podem favorecer o desempenho do arroz irrigado. A variação nos resultados de estudos relativos à avaliação da eficiência de fertilizantes nitrogenados estabilizados é explicada, porém, pela complexa combinação de fatores que influenciam a atividade desses compostos nos solos. Portanto, os fertilizantes estabilizados podem apresentar efeito similar ao de fontes convencionais devido ao fato de sua maior eficiência ser altamente dependente de condições climáticas, pH e textura do solo,

dose aplicada, formas de aplicação e manejo da cultura (TRENKEL, 2010; HALVORSON et al., 2014; FENG et al., 2016). Além disso, como sugeriram Carreres et al., (2003), a eficácia do tratamento de fontes convencionais com aditivos com ação enzimática como inibidores de urease ocorre, apenas, quando há condições que propiciam perdas por volatilização de NH_3.

No cultivo de arroz irrigado, a ação dos inibidores de urease é prejudicada pela elevada umidade do solo, pois a atividade enzimática aumenta em função da água promover aumento na difusão da ureia e, consequentemente, maior contato com a urease existente no solo (SAVANT et al., 1987). Essa situação é maximizada no manejo da irrigação por inundação do solo, visto que a manutenção de lâmina d'agua diminui o tempo de solubilização do fertilizante na água, degradando-o mais rapidamente.

Com a entrada d'água 3 dias após a aplicação dos fertilizantes, a atuação dos inibidores de nitrificação também ficou limitada a esse curto intervalo de tempo, pois o alagamento do solo leva à anaerobiose do solo. Como apresentado nas figuras 1a e 1b, no período compreendido entre a aplicação dos fertilizantes e a entrada d'água na lavoura, foram observados fluxos elevados de N_2O nos tratamentos com aplicação de fertilizantes nitrogenados, inclusive estabilizados, com algumas variações, o que demostra que a adição de compostos inibidores de urease e de nitrificação à ureia não permitiu manter o N em formas menos suscetíveis a perdas quando comparados à fonte convencional.

Ainda que alguns estudos relatem benefícios das fontes estabilizadas sobre as convencionais, o grande obstáculo para que os fertilizantes de eficiência aumentada de maneira geral sejam vantajosos economicamente é que, embora tenham potencial para manter o N em uma forma mais estável no solo, dificilmente manifestam este ganho em aumento de produtividade suficiente para compensar o investimento no produto com preço mais elevado.

Em ambos os anos avaliados os fertilizantes nitrogenados foram aplicados de forma parcelada ao longo do ciclo de cultivo, com uma fração da dose aplicada na semeadura, como adubo NPK, e o restante, dividido em duas aplicações em cobertura. Portanto, baseado na semelhança entre os fertilizantes, percebe-se a importância da prática de parcelamento da dose de N para o arroz irrigado, de forma a possibilitar a disponibilização do nutriente nas épocas de maior demanda pela

planta, mantendo o rendimento de grãos elevado com valores de PAGp/RG próximos ao da testemunha. Essa constatação indica que a dose de N aplicada de forma parcelada ao longo do cultivo está associada à premissa de que a recomendação de adubação nitrogenada para o arroz irrigado no sul do Brasil sugere a aplicação de fertilizante nas épocas de maior demanda desse nutriente pelas plantas (REUNIÃO, 2016).

Desse modo, combinando os resultados do presente trabalho com os relatados em estudos anteriores, entende-se que o manejo da adubação nitrogenada no cultivo de arroz, incluindo o uso de fertilizantes nitrogenados estabilizados e o parcelamento da dose de N ao longo do ciclo da cultura, pode desempenhar um papel significativo na produção agrícola economicamente sustentável, mas o uso prudente dos fertilizantes nitrogenados exige, em primeiro lugar, a implementação de práticas de gerenciamento de N baseadas no conhecimento do seu comportamento no sistema solo-planta-atmosfera.

5.1.6. Conclusões

Os fertilizantes estabilizados aplicados parcelados em cobertura não reduzirem as emissões de N_2O em comparação à ureia comum em cultivo de arroz irrigado.

Os fertilizantes nitrogenados não elevam as emissões de CH_4 do solo em cultivo com arroz irrigado.

O rendimento de grãos, N acumulado nas plantas, recuperação aparente de N aplicado, assim como a eficiência no uso de N de fertilizantes estabilizados é semelhante à da ureia no cultivo de arroz irrigado.

Os fertilizantes nitrogenados estabilizados não reduzem a contribuição do cultivo de arroz irrigado para a emissão de gases de efeito estufa e para a quantidade de equivalente CO_2 emitido por kg de grãos produzidos quando comparados à ureia, como consequência de seus efeitos sobre os índices Potencial de Aquecimento Global parcial e Potencial de Aquecimento Global parcial/Rendimento de Grãos.

5.2. ESTUDO 2: Emissão de óxido nitroso e metano no arroz irrigado com ureia recoberta por polímeros

5.2.1. Resumo

Óxido nitroso (N_2O) e metano (CH_4) são gases de efeito estufa emitidos pelo solo agrícola. Buscando reduzir a contribuição da agricultura para as emissões desses gases, práticas alternativas têm sido avaliadas, como os fertilizantes de eficiência aumentadas, que podem ser: estabilizados, de liberação lenta ou de liberação controlada. Os fertilizantes de liberação controlada são fertilizantes solúveis revestidos com material pouco solúvel em água, que protege o grânulo fisicamente, possibilitando uma solubilização gradativa do nutriente no solo. Devido à isso, essas fontes são potenciais em reduzir as emissões de gases de efeito estufa no solo. Este estudo testou a hipótese de que fertilizantes de liberação controlada são capazes de reduzir as emissões de N_2O e CH_4 no cultivo de arroz irrigado. Para atingir os objetivos propostos, foi conduzido um experimento em Planossolo Háplico localizado no município de Capão do Leão, Brasil, repetido por 4 anos agrícolas consecutivos (2013/2014, 2014/2015, 2015/2016 e 2016/2017). O experimento foi delineado em blocos ao acaso com três repetições: Testemunha, sem N; Ureia, parcelada em duas aplicações em cobertura, sendo metade no estádio de quatro folhas (V4) e o restante na iniciação da panícula (R0); URP, como fertilizante nitrogenado de liberação controlada na forma de ureia recoberta com polímeros (20%, 80% e 100% do N com liberação em até 15, 60 e 90 dias após a aplicação, respectivamente), aplicado integralmente em pré-semeadura. Determinou-se os fluxos e as emissões totais de N_2O e CH_4, rendimento de grãos, Potencial de Aquecimento Global parcial, Potencial de Aquecimento Global parcial/Rendimento de grãos e eficiência no uso de N. Os fertilizantes nitrogenados influenciaram a emissão de N_2O, mas não a de CH_4. Nas safras 2013/2014 e 2016/2017 o valor de emissão de N_2O da URP 90 foi semelhante à ureia. A ureia elevou a emissão de N_2O em relação à testemunha apenas no quarto ano. O rendimento de grãos aumentou com a adubação nitrogenada em dois anos, mas os resultados foram semelhantes entre as fontes. Os índices Potencial de Aquecimento Global parcial e Potencial de Aquecimento Global parcial/Rendimento de Grãos não foram influenciados pelos tratamentos, assim como a eficiência no uso de N, reflexo da dose de N aplicada ser a mesma e dos resultados de rendimento de grãos terem sido semelhantes entre as fontes.

5.2.2. Introdução

O aumento no rendimento de grãos no cultivo de arroz irrigado de maneira global é atribuído principalmente às melhorias no manejo da adubação nitrogenada, com foco em todo sistema solo-planta-atmosfera (CHEN et al., 2014). No entanto, de acordo com estimativas da Associação Internacional de Fertilizantes - IFA, a demanda por fertilizantes nitrogenados para o ano de 2018/2019 será de 107,3 Mt de N (IFA, 2017). Considerando o aumento de 19% na demanda entre os anos de 2009 à 2019, essa organização salienta a importância das medidas tomadas no Brasil para otimizar o uso de nutrientes e limitar os impactos ambientais (IFA, 2018).

Embora essencial para manter a produtividade da cultura em patamares suficientes para assegurar a demanda, o uso de doses elevadas de nitrogênio (N) na forma de fertilizantes minerais leva à diminuição da eficiência do uso desses produtos em função dos processos de perdas de N (HUSSAIN et al., 2015). Ainda que em uma condição ideal, as plantas de arroz utilizam aproximadamente 50% da ureia aplicada (SAVCI, 2012). Assim, aproximadamente metade do fertilizante nitrogenado aplicado no cultivo de arroz irrigado é perdida do solo para a atmosfera através de processos como volatilização de NH_3 e emissão de gases de N na forma de N_2, NO e N_2O pelos processos de nitrificação-desnitrificação (CAMERON e MOIR, 2013; ROBERTSON e GROFFMAN, 2015).

Além do oxido nitroso (N_2O), o cultivo de arroz irrigado proporciona um ambiente altamente reduzido e favorável à emissão de metano (CH_4), outro GEE produzido por microrganismos metanogênicos no solo em condições anaeróbias e emitido em altas quantidades durante o período de alagamento no cultivo de arroz irrigado (LE MER e ROGER, 2001).

Algumas técnicas de manejo da adubação nitrogenada são recomendadas buscando evitar condições favoráveis à esses processos de perdas de N, como o parcelamento das doses (ADVIENTO-BORBE e LINQUIST, 2016; ZHANG et al., 2016), aplicação do fertilizante em profundidade (GAIHRE et al., 2015), manter a lâmina d'água estável (TARLERA et al., 2016). O uso de fertilizantes nitrogenados de liberação controlada como a ureia recoberta por polímero também é apontado como uma maneira inteligente de reduzir as perdas de N no ambiente através do aumento do tempo de liberação de N, liberando o nutriente de forma sincronizada com a demanda da planta (SHAVIV, 2005; TRENKEL, 2010). Outra vantagem ligada

ao uso alternativo dessa fonte é que o produto geralmente requer a aplicação da dose em operação única durante todo o período de cultivo (AZEEM et al., 2014).

Recentemente, o uso alternativo de fertilizantes nitrogenados de liberação controlada como a ureia recoberta por polímeros (URP) no cultivo de arroz demonstrou ter potencial para assegurar alta produtividade associada à redução das emissões de N_2O (QIAO et al., 2015; XIA et al., 2016; MOHANTY et al., 2017). No entanto, embora apontado que a URP seja capaz de reduzir as emissões de N_2O, ainda não se sabe o real efeito da substituição da fonte convencional pela recoberta sobre a redução das emissões de CH_4 nesse sistema de cultivo (LI et al., 2018a). É necessário que as práticas adotadas para reduzir as emissões de N_2O não provoquem efeito adverso sobre a emissão de CH_4, pois embora o N_2O seja um GEE com potencial de aquecimento global superior, os fluxos de CH_4 no cultivo de arroz irrigado são mais significativos em função do ambiente anaeróbico.

Estudos prévios avaliaram os efeitos da ureia recoberta por polímeros sobre as emissões de ambos os GEE no cultivo de arroz irrigado (QIAO et al., 2015, WANG et al., 2015). No entanto, não há consenso sobre as reais vantagens do uso de fertilizantes de liberação controlada sobre a produtividade do arroz e se a substituição da fonte convencional pela recoberta é capaz de reduzir as emissões de GEE nesse sistema de cultivo (FAGERIA et al., 2015; ROSE, 2016).

Assim, este estudo teve como objetivo avaliar as emissões de N_2O e CH_4, a produção de grãos (RG) e os índices Potencial de Aquecimento Global parcial (PAGp) e a relação entre PAGp e RG no cultivo de arroz com aplicação de ureia recoberta comparado à ureia convencional.

5.2.3. Material e Métodos

Foi realizado um experimento sob condições de campo, repetido em Ano agrícola 1 (2013/2014), Ano agrícola 2 (2014/2015), Ano agrícola 3 (2015/2016) e Ano agrícola 4 (2016/2017), na Estação Experimental Terras Baixas da Embrapa Clima Temperado, no município de Capão do Leão, RS, em um Planossolo Háplico (STRECK et al., 2008). A região apresenta verões quentes (temperatura média de 25 °C), invernos frios (temperatura média de 15 ºC), e precipitação média anual de 1.350 mm. Os tratamentos avaliados e as características do experimento são apresentados nas tabelas 6 e 7.

Tabela 6 - Descrição dos tratamentos avaliados nos anos agrícolas 2013/2014, 2014/2015, 2015/2016 e 2016/2017.

Tratamentos	Ano agrícola 1 2013/2014	Ano agrícola 2 2014/2015	Ano agrícola 3 2015/2016	Ano agrícola 4 2016/2017
Testemunha	omissão de N	omissão de N em cobertura	omissão de N em cobertura	omissão de N
Ureia	ureia parcelada em três aplicações, sendo uma na semeadura e duas em cobertura, metade no estádio de quatro folhas (V4) e o restante na iniciação da panícula (R0)			
URP	fertilizante nitrogenado de liberação controlada como ureia recoberta com polímeros derivados de poliacrilatos não hidrossolúveis (39,4% de N, apresentando 20%, 80% e 100% do N com liberação em até 15, 60 e 90 dias após a aplicação, respectivamente), aplicado integralmente em superfície em pré-semeadura			

Tabela 7 - Descrição das características experimentais e dos tratos culturais realizados nos anos agrícolas 2013/2014, 2014/2015, 2015/2016 e 2016/2017.

Características experimentais	Ano agrícola 1 2013/2014	Ano agrícola 2 2014/2015	Ano agrícola 3 2015/2016	Ano agrícola 4 2016/207
Delineamento experimental	Blocos ao acaso, quatro repetições			
Unidades exp.	2m x 6m			
Cultivar	Puitá Inta CL			
Semeadura	100 kg ha^{-1}, 17,5 cm, 19/11/2013	95 kg ha^{-1}, 17,5 cm, 18/11/2014	100 kg ha^{-1}, 17,5 cm, 25/11/2015	110 kg ha^{-1}, 17,5 cm, 07/11/2016
Adubação de base	360 kg ha^{-1} 0-25-25 15 kg N ha^{-1} (Ureia) 120 kg N ha^{-1} (URP)	280 kg ha^{-1} 5-25-25 106 kg N ha^{-1} (URP)	300 kg ha^{-1} 5-25-25 105 kg N ha^{-1} (URP)	300 kg ha^{-1} 0-25-25 (Testemunha) 300 kg ha^{-1} 5-25-25 (tratamentos) 105 kg N ha^{-1} (URP)
Irrigação	16/12/2013	20/12/2014	22/12/2015	08/12/2016
1º N cobertura	16/12/2014 60 kg ha^{-1}	18/12/2014 53 kg ha^{-1}	19/12/2015 53 kg ha^{-1}	05/12/2016 53 kg ha^{-1}
2º N cobertura	13/01/2014 45 kg ha^{-1}	18/01/2015 53 kg ha^{-1}	25/01/206 53 kg ha^{-1}	09/01/2017 53 kg ha^{-1}
Colheita	01/04/2014	06/04/2015	14/04/2016	14/03/2017

A dose recomendada de nitrogênio (DRN) para o arroz irrigado foi de 120 kg ha^{-1} de N, estabelecida em função dos resultados da análise do solo e considerando-se uma expectativa de resposta alta à adubação. Este e os demais tratos culturais para o arroz foram estabelecidos de acordo com as indicações técnicas para os estados do Rio Grande do Sul e de Santa Catarina (REUNIÃO, 2012; 2014; 2016).

As amostragens de ar para determinação das emissões de CH_4 e N_2O foram realizadas em intervalos regulares de aproximadamente sete dias, desde a semeadura do arroz, com coletas intensivas nas datas seguintes a aplicação de fertilizante, estendendo-se até uma semana após a colheita da cultura.

Nas amostragens, utilizou-se o método da câmara estática fechada (MOSIER, 1989), adaptado e padronizado pelo Comitê de Cultivo de Arroz e Fluxo de Gases, como parte do Projeto “International Global Atmospheric Chemistry”. Para tanto, foram dispostos um sistema coletor de gases de efeito estufa (base + extensor(es) + câmara) em três das quatro repetições.

As bases foram confeccionadas em alumínio, apresentando formato quadrado (64 cm x 64 cm) e 30 cm de altura. Essas foram inseridas no solo até uma profundidade de 5 cm. Acima da superfície do solo, em dois lados opostos, as bases apresentavam dois orifícios com diâmetro de 2,5 cm, que permitiram, quando presente, a circulação de água da área experimental para o interior do sistema coletor. Esses orifícios foram fechados durante os períodos de coletas, utilizando-se rolhas de borracha. Apenas as bases dos sistemas coletores permaneceram nas parcelas experimentais durante todo o período de avaliação.

Durante as coletas, câmaras de alumínio foram dispostas sobre as bases. Quando as plantas de arroz atingiram alturas superiores a do conjunto base-câmara, extensores foram colocados entre as bases e as câmaras. Os conjuntos base-extensores-câmaras foram fechados hermeticamente durante as coletas, pela colocação de água em canaletas existentes na parte superior das bases e dos extensores (BAYER et al., 2014).

As amostragens de ar foram realizadas sempre no período da manhã, entre 9 e 11 horas, horário em que os fluxos de emissão de gases de efeito estufa são representativos das emissões médias diárias na região Sul do Brasil (COSTA et al., 2008). As amostras de ar foram coletadas com seringas de polipropileno de 20 mL, através de válvulas de três vias acopladas na parte superior da câmara. As válvulas

das seringas foram fechadas imediatamente após cada coleta do ar, realizadas em tempos pré-determinados (0, 5, 10 e 20 minutos) pós-fechamento da câmara. O ar no interior das câmaras foi homogeneizado durante 30 segundos antes de cada amostragem, por meio de ventiladores presentes na parte superior das câmaras e a temperatura interna, monitorada com auxílio de termômetro digital de haste com visor externo. Durante os períodos de amostragens, as seringas foram acondicionadas em caixas térmicas e mantidas sob baixa temperatura, sendo o ar armazenado transferido, imediatamente após, para frascos específicos dotados de vácuo.

As amostras de ar foram encaminhadas para análise no Laboratório de Biogeoquímica Ambiental da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, no município de Porto Alegre, Estado do Rio Grande do Sul, Brasil, onde as concentrações de N_2O e CH_4 foram determinadas através de cromatografia gasosa em equipamento Shimadzu GC-2014.

Os fluxos de CH_4 e de N_2O do solo foram calculados pela relação linear entre a variação na concentração desses gases e o tempo de coleta, segundo a Equação 1.

$$f = \frac{\Delta Q}{\Delta t} + \frac{PV}{RT} + \frac{M}{A} \qquad \text{Eq. 1}$$

onde f é o fluxo de CH_4 e N_2O (μg m^{-2} h^{-1}); Q é a quantidade do gás (μmol mol^{-1}) na câmara no momento da coleta; t é o tempo da amostragem (min); P é a pressão atmosférica (atm) no interior da câmara - assumida como 1 atm; V é o volume da câmara (L); R é a constante dos gases ideais (0,08205 atm L mol^{-1} K^{-1}); T é a temperatura dentro da câmara no momento da amostragem (K); M é a massa molar do gás (μg mol^{-1}) e A é a área da base da câmara (m^2) (BAYER et al., 2014).

A emissão total ao longo da safra para cada tratamento foi calculada pela integração da área sob a curva obtida pela interpolação dos valores diários de emissão de CH_4 e N_2O do solo, estimados a partir dos fluxos calculados pela Equação 1 (BAYER et al., 2014).

A partir das emissões totais de N_2O e da dose de N aplicado em cada manejo foram calculados os fatores de emissão de N_2O (Equação 2).

$$\text{Ft emissão } N_2O\ (\%) = \frac{(\text{Emissão } N_2O \text{ manejo} - \text{Emissão } N_2O \text{ testemunha})}{\text{N aplicado (kg N ha}^{-1})} \quad \text{Eq. 2}$$

Quando as plantas de arroz atingiram o estádio de maturação de colheita (R9), realizou-se a colheita para determinação do rendimento de grãos. Para tanto, considerou-se uma parcela útil constituída pelas 7 linhas centrais de plantas com 4 m de comprimento. O material colhido foi trilhado e levado para secador. A produtividade foi determinada a partir dos pesos das amostras, corrigindo-se a umidade dos grãos para 130 g kg^{-1} de umidade.

Também no estádio de maturação de colheita, coletou-se, de cada parcela experimental, a parte aérea das plantas de arroz dispostas em duas linhas de plantas de 0,5 m de comprimento. O material vegetal colhido foi dividido em duas frações (colmos e folhas e grãos). Estas foram secas em estufa à temperatura de 65 ºC, até massa constante. Após, determinou-se massa seca de ambas as frações. Esse material foi homogeneizado, amostrado e moído. Na sequência, foi submetido a análise química para determinação do teor de N (TEDESCO et al., 1995). De posse dos valores de produção de matéria seca da parte aérea e de teor de N no tecido vegetal, calcularam-se as quantidades do nutriente acumuladas na parte aérea das plantas de arroz.

A eficiência no uso de N (EUN) foi obtida conforme Equação 3.

$$\text{EUN } (\text{kg kg}^{-1}) = \frac{\text{RG (tratamento)} - \text{RG (testemunha)}}{\text{N aplicado}} \quad \text{Eq. 3}$$

onde EUN é a eficiência no uso de nitrogênio (kg kg^{-1}), RG (tratamento) é o rendimento de grãos dos tratamentos com fertilizante nitrogenado em cobertura (kg ha^{-1}), RG (testemunha) é o rendimento de grãos do tratamento testemunha (kg ha^{-1}) sem fertilizante nitrogenado em cobertura e N aplicado é a dose de nitrogênio aplicada nos tratamentos com fertilizante em cobertura (kg ha^{-1}).

O índice recuperação aparente de nitrogênio (RAN) foi calculado pela Equação 4.

$$\text{RAN } (\%) = \frac{\text{N acumulado (tratamento)} - \text{N acumulado (testemunha)}}{\text{N aplicado}} \quad \text{Eq. 4}$$

onde RAN é o recuperação aparente de nitrogênio (%), N acumulado (tratamento) é o N acumulado dos tratamentos com fertilizante nitrogenado em cobertura (kg ha^{-1}), N acumulado (testemunha) é o N acumulado do tratamento testemunha sem fertilizante nitrogenado em cobertura (kg ha^{-1}) e N aplicado é a dose de nitrogênio aplicada nos tratamentos com fertilizante nitrogenado em cobertura (kg ha^{-1}).

Com base nas concentrações obtidas de CH_4 e N_2O pela análise das amostras de ar, foi calculado o Potencial de Aquecimento Global parcial (PAGp) de cada tratamento, de modo à realizar a análise conjunta das emissões, considerando o PAG destes gases em relação ao CO_2, sendo 34 para o CH_4 e 298 para o N_2O, para um horizonte de 100 anos (IPCC, 2013), de acordo com a Equação 5.

$$PAGp=(CH_4 \times 34)+(N_2O \times 298) \quad \text{Eq. 5}$$

onde PAGp é o Potencial de Aquecimento Global (kg eq. CO_2 ha^{-1}), CH_4 e N_2O são as emissões totais por safra (kg ha^{-1}).

O PAGp/RG foi calculado pela Equação 6.

$$PAGp/RG=\frac{PAGp}{RG} \quad \text{Eq. 6}$$

onde PAGp/RG é o PAGp associado ao RG (kg eq. CO_2 kg^{-1} grãos arroz), PAGp é o Potencial de Aquecimento Global (kg eq. CO_2 ha^{-1}), e RG é o rendimento de grãos (kg ha^{-1}).

Os resultados dos fluxos de N_2O e de CH_4 foram analisados separadamente em cada um dos anos em função do tratamento (Trat), das datas de avaliação (Datas) e da integração entre Trat x Datas através de modelos não-lineares de efeito misto utilizando o pacote “nlme” do *software* R, versão 3.4.1 (R CORE TEAM, 2017; PINHEIRO et al., 2013). Os tratamentos, as datas de avaliação e suas integrações foram considerados efeitos fixos enquanto que os blocos foram considerados efeitos aleatórios. Quando os tratamentos apresentaram significância maior que 5% ($P<0,05$), foi realizada a análise de variância e as médias dos fluxos de cada tratamento em cada um dos dias avaliados foram comparadas pelo teste Tukey à 5% de significância ($P<0,05$), utilizando-se o pacote “agricolae”, versão 1.2-6 (MENDIBURU, 2017) do *software* R, versão 3.4.1 (R CORE TEAM, 2017).

Os resultados de emissão total de N_2O e de CH_4, rendimento de grãos, N acumulado, RAN, EUN, PAGp e PAGp/RG também foram analisados através de

modelos não-lineares de efeito misto utilizando o pacote “nlme” do *software* R. Os tratamentos foram considerados como efeito fixo, enquanto os anos e os blocos foram considerados efeitos aleatórios. Quando os tratamentos apresentaram efeito significativo entre os anos, foram analisados seus efeitos em cada um dos anos com os tratamentos como efeito fixo e os blocos como efeito aleatório. Quando os tratamentos foram significativos nesta avaliação, os resultados foram submetidos à análise de variância, comparando-se as médias dos tratamentos pelo teste Tukey (P<0,05), utilizando-se o pacote “agricolae” do *software* R.

5.2.4. Resultados

De forma geral, houve baixos fluxos de N_2O da semeadura até o alagamento do solo, seguido de um pico máximo com duração média de 4 dias após o início da irrigação e primeira aplicação de N em cobertura e posterior declínio e estabilização dos fluxos com valores próximos a zero (Tabela 8, Figura 5). No entanto, nos anos 2 e 4 percebeu-se maiores oscilações nos fluxos de N_2O entre os tratamentos no intervalo de tempo entre a semeadura e a entrada d’água. Em todos os anos avaliados, a segunda aplicação de N em cobertura não provocou elevação nos fluxos de N_2O. Entre os anos, os valores extremos foram de -0,140 mg N_2O m^{-2} h^{-1} e 2,172 mg N_2O m^{-2} h^{-1} que ocorreram no tratamento ureia durante o ano 1 e no tratamento URP durante o ano 4, respectivamente.

Tabela 8 - Significância dos efeitos fixos tratamentos de fertilizantes nitrogenados (Trat), datas de amostragens (Data), e integração entre tratamento de fertilizantes nitrogenados x datas de amostragens (Trat x Data), sobre as variáveis dependentes fluxos de CH_4, fluxos de N_2O.

		Trat	Data	Trat x Data
CH_4	gl	2	27	54
Todos os anos	valor F/significância	0,001^{ns}	395,457***	0,017^{ns}
N_2O	gl	2	27	54
Todos os anos	valor F/significância	34,05***	169,38***	21,40***
Ano agrícola 1	valor F/significância	5,423*	35,791***	3,338^{ns}
Ano agrícola 2	valor F/significância	16,08***	63,77***	11,14***
Ano agrícola 3	valor F/significância	21,028***	103,0***	8,541**
Ano agrícola 4	valor F/significância	6,234*	30,926***	4,745*

Os símbolos *, **, e *** indicam efeito significativo à P<0,05, P<0,01, e P<0,001, respectivamente, enquanto ns significa efeito não significativo (P>0,05).

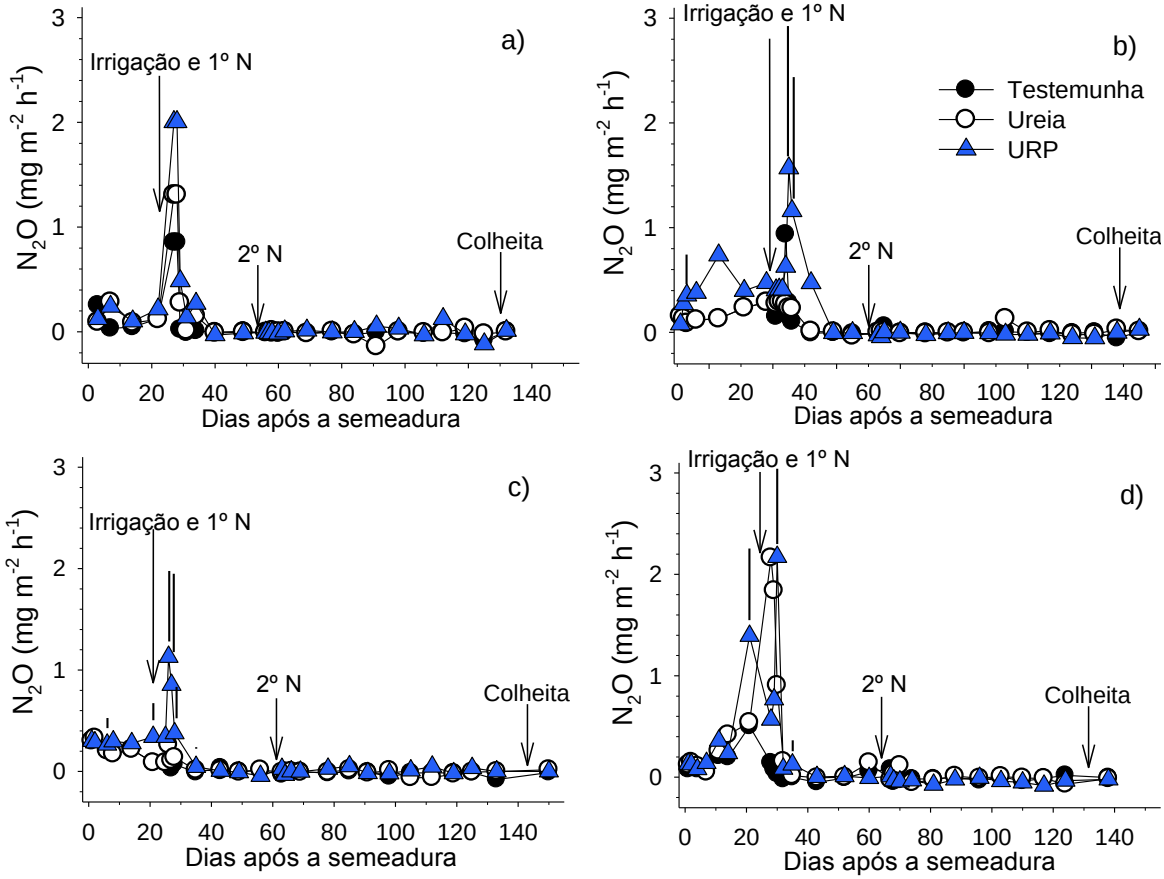

Figura 5 - Fluxos de N_2O no Ano agrícola 1 – 2013/2014 (a), Ano agrícola 2 – 2014/2015 (b), Ano agrícola 3 – 2015/2016 (c) e no Ano agrícola 4 – 2016/2017 (d) em solo cultivado com arroz irrigado com fertilizantes nitrogenados estabilizados. Testemunha: omissão de adubação nitrogenada; Ureia: ureia aplicada parcelada ao longo do cultivo; URP: ureia recoberta por polímero aplicada integralmente em pré-semeadura. 1º N = primeira aplicação de N em cobertura; Irrigação = início da irrigação; 2º N= segunda aplicação de N em cobertura; Colheita = corte das plantas. Linhas verticais no gráfico representam a diferença mínima significativa (DMS) pelo teste Tukey ($p<0,05$) nos dias em que houveram diferença significativa entre os tratamentos.

Os picos de fluxo de N_2O ocorreram nos dias seguintes à 1ª aplicação de N e início da irrigação em todos os tratamentos. O tratamento URP apresentou os maiores valores de N_2O em todos os anos, sendo de 2,004 mg N_2O m^{-2} h^{-1} no ano 1, de 1,568 mg N_2O m^{-2} h^{-1} no ano 2, de 1,130 mg N_2O m^{-2} h^{-1} no ano 3 e de 2,172 mg N_2O m^{-2} h^{-1} no ano 4. No entanto, apenas nos anos 2, 3 e 4 as diferenças foram significativas em relação aos demais tratamentos (Tabela 8). Os valores obtidos nos picos de N_2O no tratamento ureia foram equivalentes ao tratamento testemunha, ocorrendo diferença apenas no Ano 4. Posteriormente à esses dias, os fluxos de N_2O declinaram à valores próximos a zero em todos os tratamentos.

Os fluxos de CH_4 ocorreram principalmente durante o período no qual o solo foi mantido alagado (Figura 6), embora fluxos positivos de CH_4 tenham sido observados logo após a semeadura e posteriormente a colheita do arroz.

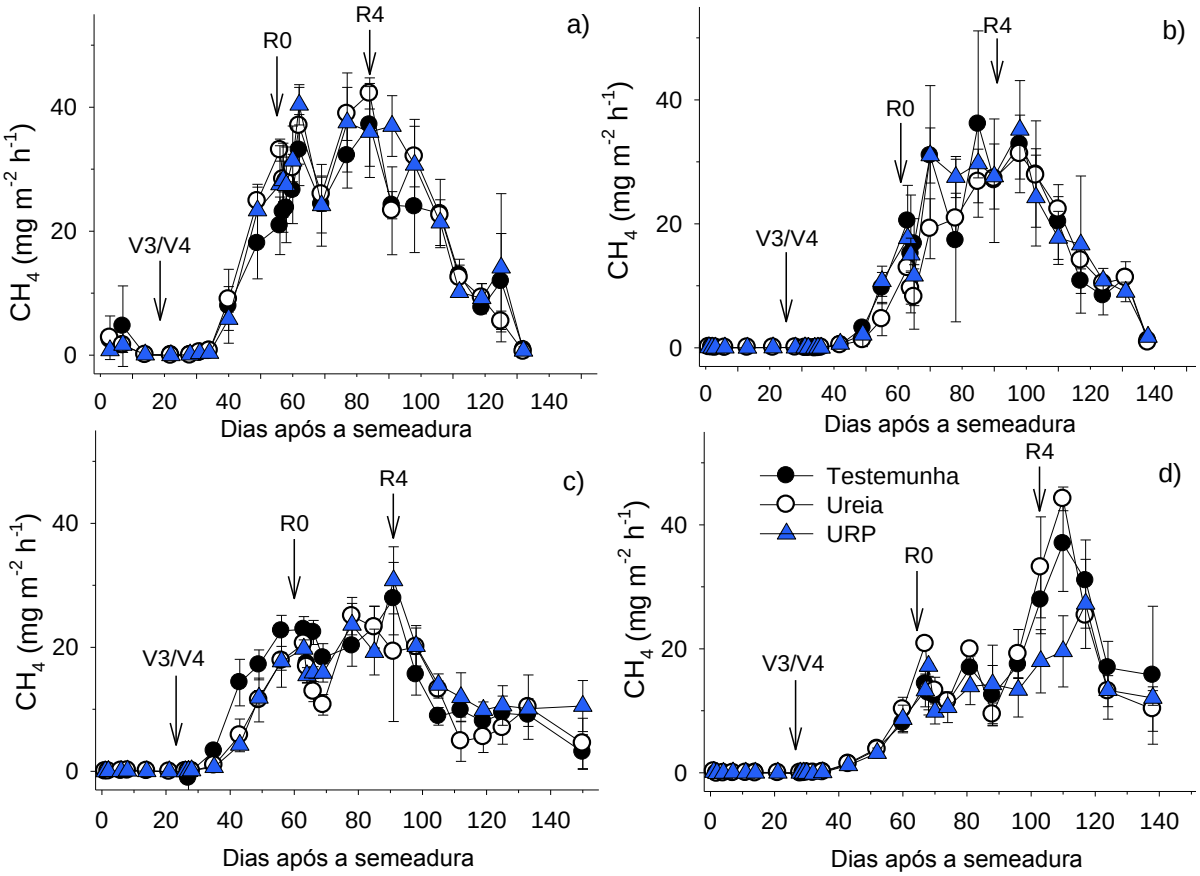

Figura 6 - Fluxos de CH_4 no Ano agrícola 1 – 2013/2014 (a), Ano agrícola 2 – 2014/2015 (b), Ano agrícola 3 –2015/2016 (c) e no Ano agrícola 4 – 2016/2017 (d) em solo cultivado com arroz irrigado com fertilizantes nitrogenados estabilizados. Testemunha: omissão de adubação nitrogenada; Ureia: ureia aplicada parcelada ao longo do cultivo; URP: ureia recoberta por polímero aplicada integralmente em pré-semeadura. V3/V4 = estádio de 3 a 4 folhas; R0 = estádio iniciação da panícula, e; R4 = estádio antese (floração).

Entre os anos, os valores extremos de fluxos de CH_4 no solo cultivado com arroz irrigado foram de -1,1 e 44,2 g CH_4 ha^{-1} h^{-1}. O tratamento ureia apresentou os valores mínimos e máximos de fluxos de CH_4 (-0,06 e 42,2 g CH_4 ha^{-1} h^{-1}). No ano 2 a ureia também mostrou-se como o tratamento com o menor valor de fluxo de CH_4 (-0,05 g CH_4 ha^{-1} h^{-1}), e a testemunha como o que apresentou o pico mais elevado (36,1 g CH_4 ha^{-1} h^{-1}). O ano 3 foi o que apresentou os valores de fluxos mais baixos, sendo a testemunha e a URP os tratamentos com os mínimos e máximos, respectivamente (-1,1 e 30,8 g CH_4 ha^{-1} h^{-1}). No ano 4, onde os maiores fluxos de

CH_4 ocorreram, a URP apresentou o valor mais baixo e a ureia o mais elevado (-0,18 e 44,2 g CH_4 ha^{-1} h^{-1}).

Os fluxos de CH_4 aumentaram após duas semanas de alagamento do solo. Com a manutenção da lâmina d'água, os fluxos de CH_4 aumentaram constantemente durante o cultivo até que o pico de emissão fosse atingido no período reprodutivo das plantas.

De forma geral ocorreram dois picos nos fluxos de CH_4 durante o período de alagamento, com exceção do ano 1 que apresentou 3 períodos de máximas. O primeiro foi observado no início da fase reprodutiva das plantas de arroz, nos dias 62, 70, 63 e 67, respectivamente nos 4 anos avaliados. No segundo pico foi observado um período estendido de valores elevados nos fluxos de CH_4 associados à fase de florescimento das plantas. No ano 1 este período ocorreu entre 84 e 91 dias após a semeadura; no ano 2 as máximas ocorreram entre 85 e 98 dias após a semeadura; no ano 3 o segundo pico foi observado entre 78 e 91 dias após a semeadura; e no ano 4 as máximas ocorreram entre 110 e 117 dias após a semeadura. Neste último ano os altos fluxos de CH_4 se aproximaram à fase de maturação dos grãos. Posteriormente, os fluxos de CH_4 diminuíram com o final do ciclo da cultura e houve uma redução ainda mais marcante próxima à colheita nos dois primeiros anos e estabilização dos fluxos nos anos 3 e 4.

Os resultados de significância das análises e a comparação dos tratamentos em relação à emissão de N_2O, fator de emissão de N_2O, emissão de CH_4, PAGp, PAGp/RG, rendimento de grãos, N acumulado, recuperação aparente de N, eficiência no uso de N entre os tratamentos são apresentados nas Tabelas 9, 10 e 11.

Tabela 9 - Significância dos efeitos fixos tratamentos de fertilizantes nitrogenados (Trat), sobre as variáveis dependentes emissão total de CH_4, emissão total de N_2O Potencial de Aquecimento Global parcial (PAGp), relação entre PAGp e rendimento de grãos, rendimento de grãos (RG), N acumulado, recuperação aparente de N (RAN) e eficiência no uso de N (EUN) entre os anos avaliados.

Variáveis	gl	Trat valor F/significância
Emissão CH_4	2	0,007^{ns}
Emissão N_2O	2	18,98***
PAGp	2	0,332^{ns}
PAGp/RG	2	1,184^{ns}
RG	2	2,297*
N acumulado	2	8,364**
RAN	1	1,467^{ns}
EUN	1	3,241^{ns}

Os símbolos *, **, e *** indicam efeito significativo à P < 0,05, P < 0,01, e P < 0,001, respectivamente, enquanto ns significa efeito não significativo (P > 0,05).

A emissão de N_2O da testemunha não foi inferior aos tratamentos com aplicação de N, sendo semelhante à ureia nos anos 1, 2 e 3, e semelhante à URP no ano 4. A URP mostrou resultados de emissão de N_2O equivalentes à ureia em 3 dos anos avaliados, sendo superior à ureia no ano 3.

Os resultados de emissão de CH_4 não foram suficientes para detectar diferenças ou semelhanças entre os tratamentos, mostrando-se aleatórios entre os anos (P = 0,8855). O efeito dos tratamentos sobre o PAGp também não foi significativo entre os anos avaliados (P = 0,568). Os dados de PAGp/RG não foram suficientes para detectar efeito dos tratamentos sobre esse índice (P = 0,284).

O rendimento de grãos da ureia foi superior à testemunha nos anos 1 e 2 e semelhante à URP. Nos anos 3 e 4 não houve diferença entre os tratamentos avaliados. Os tratamentos apresentaram efeito sobre o N acumulado na parte aérea das plantas, com exceção do ano 3. Nos demais anos, as duas fontes avaliadas apresentaram similaridade. Em função disso e das doses de N terem sido as mesmas, as fontes não diferiram quanto ao RAN, variando de 22,48% no Ano 1 no tratamento ureia a 71,2% no ano 3 para este mesmo fertilizante.

Tabela 10 - Emissão total de N_2O e CH_4, Potencial de Aquecimento Global parcial (PAGp), Potencial de Aquecimento Global parcial/Rendimento de Grãos (PAGp/RG) em solo cultivado com arroz irrigado com ureia e ureia recoberta por polímeros.

Tratamento	N_2O	FT N_2O	CH_4	PAGp	PAGp/RG
	kg ha^{-1}	%	kg ha^{-1}	kg CO_2 eq ha^{-1}	kg CO_2 eq ha^{-1} kg^{-1} grãos
Ano agrícola 1					
Testemunha	0,44 b	-	485,7	16.647,1	2,53
Ureia	1,09 ab	0,53^{ns}	545,0	18.851,3	2,18
URP	2,09 a	1,37	547,0	19.220,1	2,34
Ano agrícola 2					
Testemunha	1,64^{ns}	-	411,5	14.481,4	1,49
Ureia	1,93	0,24^{ns}	368,7	13.110,8	0,98
URP	5,58	3,28	419,8	15.937,6	1,08
Ano agrícola 3					
Testemunha	0,70 b	-	400,7	13.832,1	2,29
Ureia	1,08 b	0,36 b	347,7	12.142,3	1,42
URP	2,83 a	2,03 a	399,5	14.425,9	2,25
Ano agrícola 4					
Testemunha	1,41 b	-	380,5	13.355,7	2,28
Ureia	4,74 a	2,78^{ns}	386,4	14.549,0	1,63
URP	4,22 ab	2,34	300,4	11.471,5	1,93

Ausência de letras nas colunas indica que não houve diferença dos tratamentos entre os anos. Médias seguidas da mesma letra na coluna não diferem entre si pelo teste de Tukey ($P > 0,05$). O símbolo ns indica que não houve diferença entre os tratamentos no ano ($P > 0,05$).

Devido à adubação nitrogenada ter apresentado resposta sobre o rendimento de grãos apenas nos dois primeiros anos, a eficiência no uso de N foi calculada somente para o ano 1 e 2. No entanto, considerando que a dose aplicada foi a mesma e as fontes mostraram serem equivalentes quanto ao rendimento de grãos, os resultados de EUN não apresentaram diferença significativa.

Tabela 11 - Rendimento de Grãos (RG), N acumulado, recuperação aparente de N (RAN) e eficiência no uso de N (EUN) em solo cultivado com arroz irrigado com ureia e ureia recoberta por polímeros.

Tratamento	RG	N acumulado	RAN	EUN
	kg ha^{-1}	kg ha^{-1}	%	kg kg^{-1}
Ano agrícola 1				
Testemunha	6.573,3 b	81,3 b	-	-
Ureia	8.637,3 a	108,1 a	22,4	17,2
URP	8.198,3 ab	116,7 a	29,5	13,5
Ano agrícola 2				
Testemunha	9.691,6 b	153,1 b	-	-
Ureia	13.413,2 a	206,4 a	50,3	35,1
URP	14.706,8 a	203,4 a	47,5	47,3
Ano agrícola 3				
Testemunha	6.044,8^{ns}	86,8^{ns}	-	
Ureia	8.571,4	161,6	71,2	-
URP	6.420,1	123,8	46,8	
Ano agrícola 4				
Testemunha	5.867,5^{ns}	79,3 b	-	
Ureia	8.923,3	148,6 a	57,8	-
URP	5.957,3	128,0 ab	40,6	

Ausência de letras nas colunas indica que não houve diferença dos tratamentos entre os anos. Médias seguidas da mesma letra na coluna não diferem entre si pelo teste de Tukey (P > 0,05). O símbolo ns indica que não houve diferença entre os tratamentos no ano (P > 0,05).

5.2.5. Discussão

Os fertilizantes nitrogenados de liberação controlada, como os recobertos por polímeros, têm mostrado serem capazes de reduzir as perdas de N em comparação à ureia convencional quando aplicados em solo seco. Além disso, muitos estudos apontam que estas fontes nitrogenadas são alternativas ao manejo convencional para mitigar as emissões de N_2O e CH_4. No entanto, no cultivo de arroz irrigado por inundação contínua os resultados nem sempre mostram superioridade dessas fontes.

Partindo da premissa de que a URP libera o nutriente de forma controlada às plantas, o manejo indicado é a sua aplicação integral no início do cultivo. O manejo convencional da ureia prevê a aplicação de apenas 10% da dose em pré-semeadura. Isso justifica os fluxos de N_2O mais elevados no tratamento URP em

comparação aos demais que ocorreram na primeira e segunda semana nos Anos 2 e 3, respectivamente. O fato desse resultado não ter se repetido nas demais safras avaliadas pode ser justificado, principalmente pela variação nos níveis de C no solo e pelos estoques de N nativo do solo nas camadas superiores do solo, umidade e temperatura do solo elevada, condições conducentes à desnitrificação (ROSE et al., 2018).

Previamente, fertilizantes de liberação controlada mostraram-se eficazes na redução das emissões de N_2O no solo com cultivo de arroz irrigado (JI et al., 2013; ZHANG et al., 2018; GUO et al., 2019). No entanto, essa tendência não se confirmou neste estudo, pois a substituição de ureia comum aplicada parcelada ao longo do cultivo pela aplicação integral de ureia recoberta por polímeros na semeadura não se mostrou capaz de reduzir a emissão N_2O produzida durante o cultivo de arroz irrigado. Estudos onde a adição de polímero à ureia não trouxe os benefícios esperados em comparação à fonte convencional justificam o ocorrido em função das características ambientais e do manejo do solo e dos tratos culturais terem promovido um padrão de hidrólise da ureia contida na formulação do grânulo de URP que não estava sincronizada com padrões de absorção de N das plantas, condição que permite que o N mineral permaneça disponível para os processos de nitrificação e desnitrificação e posterior perda na forma de N_2O (DECOCK et al., 2014).

A aplicação de toda a dose de N no início do cultivo ocasiona a presença de uma alta quantidade de N mineral no solo em um período que se estende até o alagamento do solo. Esta fase é característica das maiores concentrações de N mineral prontamente disponível no solo e de susceptibilidade às alternações na umidade do solo pela precipitação. Somado à isso, o alagamento do solo no estádio V3/V4 favorece a ocorrência simultânea dos processos de nitrificação e desnitrificação, que são alternados em função do estado das formas minerais de N presentes e pelo estado de oxirredução do solo (MAJUMDAR, 2005; LI et al., 2015). Este é o momento onde geralmente ocorrem os maiores fluxos de emissão de N_2O, associado à aplicação de fertilizantes nitrogenados e início do alagamento do solo (BAYER et al., 2015b; CHEN et al., 2015; ZSCHORNACK et al., 2016). Neste sistema de cultivo, os fluxos de N_2O produzidos pelas bactérias desnitrificadoras se destacam em comparação à produção de N_2O originária diretamente pelo processo

de nitrificação (BATEMAN e BAGGS, 2005), o que deixa claro a importância do manejo adequado da irrigação associado ao manejo da adubação nitrogenada.

Ao contrário da URP, a aplicação de ureia não mostrou elevar a emissão de N_2O durante o ciclo da cultura do arroz, como pode ser observado na maioria dos anos avaliados. Considerando que ambas as fontes foram aplicadas na mesma dose, o parcelamento da ureia em três épocas, seguindo o manejo da adubação recomendado para o arroz irrigado, foi suficiente para não provocar fluxos elevados de N_2O nas fases em que o solo permaneceu sem lâmina d'água. Portanto, acredita-se que as diferenças observadas entre os tratamentos não se deram devido à formulação dos fertilizantes, mas pela alta concentração de N na época em que são esperadas as maiores perdas de N em função das condições químicas e físicas do solo.

Embora o recobrimento da ureia por polímero seja uma das técnicas mais avançadas quando se trata de fertilizantes de eficiência aumentada, fatores ambientais como a radiação, temperatura e precipitação a temperatura e a umidade do solo podem acelerar a hidrólise da ureia também em fontes recobertas (MORGAN et al., 2009; PATIL et al., 2010; NELSON et al., 2014; YANG et al., 2017), pois esse processo ocorre com a penetração da água no fertilizante através da membrana semi-permeável, com a solubilização da ureia no interior do grânulo, e posterior difusão no solo. Além disso, o alagamento do solo apresenta-se como uma força adicional que facilita a liberação do nutriente e diminui a eficiência desses fertilizantes ao afetar a camada de recobrimento formada por polímeros, dilatando-a e facilitando a penetração de água através do material poroso (DU et al., 2006; ZOU et al., 2015). Portanto, embora a URP tenha uma proteção física que potencialmente adia a hidrólise da ureia, o recobrimento não se mostrou capaz de prolongar o tempo de liberação do fertilizante após o alagamento do solo.

Veçozzi et al., (2018) comparando a liberação de N em arroz irrigado com ureia e URP, utilizando a mesma formulação do presente estudo, observaram que a presença de N mineral no solo não é estendida com o uso de fertilizante de liberação controlada, chegando a níveis próximos a zero aos 15 dias de alagamento para NH_4^+ e aos 23 dias de alagamento para NO_3^-. Com base nisso, os autores destacaram que a fonte nitrogenada na forma de URP em condições alagadas não atenderam as especificações preconizadas em suas formulações quanto ao período

de liberação do nutriente ao solo. O estudo de Dubley e Mailappali (2018) também corrobora esses resultados aos demonstrar através de modelagem matemática da hidrólise da ureia que fertilizantes recobertos por polímeros foram capazes e adiar a liberação de N mineral em apenas 2 dias em comparação à ureia.

Após os picos observados, os fluxos de N_2O no cultivo de arroz irrigado diminuíram, permanecendo em valores próximos à zero até o final do cultivo. Esse comportamento ocorre pela concentração de N mineral do no solo nas formas de NH_4^+ e NO_3^- decrescer devido aos processos de perda na forma de gases de nitrogênio como NO, N_2O e N_2 e pela alta absorção pelas plantas (ADVIENTO-BORBE e LINQUIST, 2016). Devido às condições eletroquímicas desse ambiente, a segunda aplicação de N em cobertura no tratamento ureia não elevou os fluxos de N_2O em função de o solo encontrar-se anaeróbio em sua maior parte e o volume de raízes ser alto, não havendo condições para produção de NO_3^- através da nitrificação de NH_4^+. Além disso, o NO_3^- eventualmente formado nas camadas oxidadas do solo sofre desnitrificação completa à N_2 em função do solo encontrar-se altamente reduzido.

O fator de emissão é um índice que torna possível a comparação das emissões de N_2O entre tratamentos com diferentes manejos da adubação nitrogenada, pois despreza as emissões advindas do N natural presente e aponta o quanto de N do fertilizante aplicado foi emitido na forma de N_2O. Avaliando os valores de forma geral e considerando que a dose de N foi a mesma para os tratamentos com aplicação de fertilizante nitrogenado pode-se concluir que os fatores de emissão de N_2O foram elevados tanto para ureia quanto para a URP. O estudo de Akiyama et a., (2005), embora não tenha sido baseado em resultados de experimentos conduzidos com semeadura em solo seco, concluiu através de revisão e análise de dados previamente publicadas que o FE de N_2O no cultivo de arroz irrigado por inundação contínua é em média de 0,22 ± 0,24% do N aplicado.

Valores elevados de FT de emissão de N_2O de 2,32% para ureia e de 1,89% para URP foram reportados por Rose et al., (2018) em estudo recente avaliando as emissões de N_2O de arroz aeróbio cultivado em Gleissolo na Austrália. No entanto, as emissões de N_2O são mais elevadas em sistemas de cultivo como o arroz aeróbio e com irrigação intermitente, onde o solo fica sujeito à alternâncias de umedecimento e secagem (SHEPHERD et al., 2015; WELLER et al., 2015).

Valores elevados de FT de emissão de N_2O foram reportados anteriormente no cultivo de arroz irrigado com uso de fertilizante nitrogenado mineral, próximos à 1,18% para ureia aplicada em superfície (YAO et al. 2017), de 1,44% para ureia em arroz produzido na Bélgica (XU et al, 2002), de 1,2% para ureia no cultivo de arroz em rotação arroz-trigo na China (YAO et al., 2012) de 2% para ureia em cultivo de arroz em ambiente controlado no Camboja (LY et al., 2015) e de 2% para ureia aplicada em arroz cultivada em sistema convencional na Índia (SAPKOTA et al., 2015). No entanto, assim como os apresentados no presente estudos, esses valores são superiores ao valor default de 0,4% indicado pelo Painel Intergovernamental sobre a Mudança Climática para estimativas nacionais de acordo com a metodologia do Tier 1 (IPCC, 2013a).

Nos solos agrícolas com aplicação de adubos nitrogenados a principal via de perda de N é a volatilização de NH_3 (PAN et al., 2016). Especificamente no cultivo de arroz irrigado, as perdas por volatilização de NH_3 são diminuídas, pois recomenda-se que a entrada d'água ocorra após a aplicação de N no estádio V3/V4, o que incorpora o N no interior do solo (REUNIÃO, 2016). Em contrapartida, essa prática de manejo da água provoca altos fluxos de N_2O nesse período que, consequentemente, refletem em elevados valores de FT de emissão de N_2O. Portanto, os baixos FT de emissão de N_2O observados em demais culturas não irrigadas são justificados em função do N aplicado na forma de fertilizante nitrogenado ser perdido principalmente por volatilização de NH_3, refletindo em FT de emissão de N_2O próximos a 0,75% na cana-de-açúcar (SOARES et al., 2015) e de 0,44% no cultivo de milho (AITA et al., 2014; BAYER et al., 2015a).

O comportamento dos fluxos de CH_4 uma mesma região, com os mesmos manejos culturais, varia com as estações de cultivo devido às condições agrometeorológicas, mas principalmente porque a entrada d'água no cultivo de arroz irrigado é indicada para ocorrer no estádio V3/V4 das plantas, o que varia com os anos em função de depender da atividade das plantas e de suas respostas ao ambiente. Essa pendência se dá pela produção de CH_4 ser fortemente afetada pelo estado de oxirredução do solo. Assim, os fluxos positivos de CH_4 geralmente iniciam duas a três semanas após o alagamento do solo, como observado na Figura 6.

A data de semeadura é outro fator que pode estender ou não o cultivo e alterar o comportamento dos fluxos de CH_4. Assim como apresentado na Figura 6,

os valores mais altos de CH_4 ocorreram em períodos semelhantes entre os anos avaliados, mas como em estudos como este as datas de semeaduras nem sempre coincidem, os picos máximos apresentam diferenças entre os dias após a semeadura.

No cultivo de arroz irrigado por inundação do solo com semeadura em solo seco os estudos reportam a ocorrência de dois picos nos fluxos de CH_4, sendo o primeiro associado ao início da fase reprodutiva do arroz e o segundo à fase de florescimento das plantas (TOWPRAYONN et al., 2005; BAYER et al., 2015b; WANG et al., 2017; ZSCHORNACK et al., 2017). Nessas épocas, a produção de exsudatos e o consequente aumento de C disponível, produtos utilizados pelas metanogênicas na produção de CH_4 (DENIER VAN DER GON e NEUE 1995; LU et al. 2000), combinado com o elevado estado de redução do solo e a alta atividade das metanogênicas favorece a produção desse GEE no solo (MA e Lu 2011).

A fase de florescimento das plantas é o período onde são observados os fluxos mais elevados de CH_4. Nesta fase, assume-se que cerca de 90% do CH_4 que é produzido pelas metanogênicas é oxidado à CO_2 pelas metanotróficas. Assim, a produção de CH_4 na fase de florescimento foi maior do que sugere os dados de emissão apresentados na Figura 6, que representam um balanço entre o CH_4 produzido e o que foi consumido.

Após a ocorrência do pico máximo, os fluxos de CH_4 diminuíram ao final do ciclo do arroz, pois no período de maturação dos grãos ocorre a senescência das plantas e a atividade metabólica é reduzida, o que diminui a produção de substratos para serem fermentados à CH_4. Com a retirada da água necessária para realização da colheita, a tendência é a redução ou estabilização dos fluxos de CH_4. Embora seja observado o declínio dos fluxos em função do aumento da concentração de oxigênio, assim como o ocorrido nos anos 1 e 2, já foi constatado que podem ocorrer fluxos significativos antes ou após a colheita em função da retirada da lâmina d'água reduzir a pressão no solo e facilitar os fluxos de CH_4 para a atmosfera, o que provavelmente ocorreu nos anos 3 e 4.

Os resultados desse presente estudo mostraram que a aplicação ou não de fertilizante nitrogenado, mesmo na forma de ureia recoberta por polímeros, não é capaz de estimular ou inibir os fluxos de CH_4 no solo cultivado com arroz irrigado por inundação contínua do solo (Tabela 9 e 10). Feng et al. (2013) e Zheng et al. (2014)

ao aplicarem a ferramenta de meta-análise em diversos estudos publicados com uso de fertilizante nitrogenado em arroz irrigado concluíram que não há aumento ou redução das emissões de CH_4 decorrente da aplicação de N mineral na forma de fertilizante. Como relatado previamente, há condições essenciais para a ocorrência de fluxos positivos de CH_4 através do solo, como o estado de oxirredução do solo e a disponibilidade de substratos fermentativos. Demais fatores ambientais e culturais podem não apresentar efeito sobre as atividades das metanogênicas e metanotróficas quando as condições essenciais são atendidas. No entanto, na literatura há controvérsias sobre a influência de fertilizantes nitrogenados sob as emissões de CH_4 e os resultados geralmente são inconclusivos (BANIK et al., 1996; XIE et al., 2010; DONG et al., 2011; SHANG et al., 2011).

Outras pesquisas apresentam resultados onde a aplicação de N ao solo através de fertilizante mineral mostrou reduzir as emissões de CH_4 em função da competição entre metanogênicas e bactérias redutoras de NO_3^-. Assim como os estudos de Zhou et al. (2015), desenvolvido em sistema de rotação arroz-colza durante três anos na China, e de Oo et al. (2015), realizado em arroz cultivado em Neossolo por dois anos em Myanmar. Além disso, os fertilizantes amoniacais também são capazes de estimular a população de metanotróficos, que promovem a oxidação do CH_4 à CO_2 (SHERESTHA et al., 2010).

Com outra visão, alguns estudos que também tratam da influência do nitrogênio sobre emissões de CH_4 demostram que o uso de doses recomendadas para a cultura, promovem a produção de substratos orgânicos em maior quantidade e assim facilitam os fluxos de gases através dos aerênquimas, em função de estimularem o crescimento das plantas (SINGH et al., 1999; SCHIMEL, 2000; LINQUIST et al., 2012a).

Trabalhos como estes buscam explicar a variedade e complexidade dos fatores envolvidos direta e indiretamente na produção e oxidação de CH_4 e como a aplicação de fertilizante nitrogenado poderia influenciar esses processos no solo cultivado com arroz irrigado. Assim, como no presente estudo foi utilizada a dose recomendada para a cultura de acordo com a análise de solo em todos os anos avaliados, não ultrapassando 120 kg N ha^{-1}, percebe-se que a adição de uma quantidade equivalente à essa de fertilizante na forma mineral não eleva as emissões de CH_4 no sistema de cultivo de arroz irrigado por inundação contínua do

solo. As médias das emissões de CH_4 entre os anos foram valores próximos, sendo de 419 kg CH_4 ha^{-1} para testemunha, 411 kg CH_4 ha^{-1} para ureia e de 416 kg CH_4 ha^{-1} para URP, sendo compreensível a falta de efeito significativo para os tratamentos (Tabela 10).

O Potencial de Aquecimento Global parcial (PAGp) no cultivo de arroz irrigado por inundação contínua é constituído principalmente pelas emissões de CH_4, sendo atribuído de 85 à 99% do valor de PAGp às emissões de CH_4 no cultivo de arroz irrigado, proporção que é mantida em valores próximos a estes independentemente do uso ou não de fertilizante nitrogenado em doses próximas à recomendação (LINQUIST et al., 2012b; ZHANG et al., 2016). Observando o estudo de Liang et al. (2013) que compararam fertilizante mineral com orgânico em diferentes doses de N, a média de seis anos dos resultados de PAGp demonstra que a participação do N_2O no PAG foi 8% tanto no tratamento sem N quanto com uso de ureia na dose de 90 kg N ha^{-1}, passando para 12% quando aplicado 180 kg N ha^{-1} e para 18% quando a dose aplicada foi de 270 kg N ha^{-1}. Dados que estão em conformidade com os obtidos no presente estudo que foram, em média de 2% do PAGp composto por N_2O para a testemunha, de 5% para ureia e de 8% para URP. A aparente diferença entre a testemunha e os tratamentos com uso de N pode ser atribuída aos anos em que foi constatado aumento das emissões de N_2O com o uso de fertilizante nitrogenado.

Ainda que considerado um valor de equivalente CO_2 quase 10 vezes superior para o N_2O (298 em comparação a 34 para o CH_4), os fluxos de CH_4 ao longo do cultivo são mais elevados (Figura 4 e 5). Sendo altamente dependente das emissões de CH_4, o índice PAGp não mostrou sofrer efeito das fontes avaliadas (Tabela 10). Essa forte influência pode ser observada no ano 1, onde ocorreram os maiores valores de PAGp, mesmo sendo este o ano com as emissões mais baixas de N_2O.

A aplicação de ureia ou URP não se mostra capaz de elevar as emissões de GEE neste sistema de cultivo. Tendo isso em consideração, nem mesmo o aumento das emissões de N_2O com a URP foram suficientes para ampliar a contribuição das emissões de GEE do arroz irrigado. Na pesquisa de Malla et al., (2005) onde foi avaliado o efeito de fertilizantes nitrogenados sobre as emissões de N_2O e CH_4 em Nova Deli na Índia, o cultivo de arroz irrigado com ureia recoberta com material orgânico apresentou valor de PAGp similar ao da ureia sem recobrimento.

O índice que resume os resultados de estudos como este é o PAGp/RG, pois relaciona as emissões de GEE com a produtividade de grãos. Através disso é possível saber quanto cada kg de grãos produzida emitiu de GEE em equivalente CO_2. Em sistemas de manejo que se mostram difíceis de reduzir as emissões de N_2O e CH_4, o aumento de rendimento da cultura é uma alternativa para reduzir o PAGp/RG. Estudos com arroz irrigado têm buscado reduzir este número através do manejo da adubação nitrogenada. No entanto, como no presente estudo os tratamentos avaliados não apresentaram influência sobre o PAGp e as fontes não influenciam o RG, não foi possível reduzir os valores de PAGp/RG através do uso de URP como alternativa à fonte convencional (Tabela 10). É comum que o cultivo de arroz sem N produza um resultado de PAGp/RG superior ao arroz com aplicação de N. No entanto, isso é raramente observado quando a produtividade do tratamento testemunha é similar ao uso de ureia, como ocorreu em dois dos quatro anos avaliados (Tabela 11). No entanto, é valido notar que a variabilidade nos resultados de rendimento de grãos entre os anos pode ter mascarado diferenças significativas, assim como já reportado anteriormente em estudo com foco em avaliar o desempenho de URP em arroz irrigado (ROSE et al., 2018a).

Embora o cultivo de arroz irrigado tenha apresentado resposta à adubação nitrogenada em apenas dois dos quatro anos avaliados, a fonte URP não foi capaz de elevar o rendimento de grãos do arroz quando comparada à ureia, assim como o índice eficiência no uso de N. Além disso, vale ser destacado que independente do resultado estatístico, nos dois últimos anos o rendimento de grãos da URP foi próximo ao da testemunha, em torno de 6.000 kg de grãos por ha^{-1}. Devido às quantidades de N acumulada na parte aérea das plantas ter sido similar entre as duas fontes, além da dose aplicada também não ter variado entre os fertilizantes, a recuperação aparente de N foi considerada equivalente entre ureia e URP. Embora haja estudos onde o uso alternativo de URP foi capaz de elevar o rendimento de grãos e as eficiências do fertilizante (WANG et al., 2015; XIA et al., 2016), o estudo prévio de Ke et al., (2017) mostrou que a liberação de URP e de ureia recoberta por enxofre (SCU) no solo na aplicação basal ocorreu mais rápido e mais lentamente do que o esperado, respectivamente. Segundo os autores, esse desacordo na liberação do nutriente ao solo resultou em rendimento de grãos insatisfatórios em ambas as situações. Apesar de alguns considerarem que os fertilizantes de eficiência

aumentada são mais vantajosos em ambientes propícios as perdas de N, a fonte URP também já foi testada no cultivo de terras altas no Brasil, onde o solo foi mantido sem lâmina d'água em ambiente controlado, apresentando resultados de eficiência no uso de N e de rendimento de grãos semelhantes à ureia convencional (FAGERIA et al., 2015).

A recomendação da adubação nitrogenada para o cultivo de arroz irrigado por inundação contínua do solo prevê a aplicação de 10% da dose na base, 45% no estádio V3/V4, próximo ao perfilhamento, e o restante em R0, na iniciação da panícula (REUNIÃO, 2016). No entanto, a planta de arroz absorve relativamente pouco N nas fases iniciais do crescimento, em média 20% à 30% do N aplicado devido à falta de sistema radicular extenso e menor acúmulo de biomassa, sendo o restante perdido principalmente para a atmosfera (PENG et al., 2006; SINCLAIR e RUFTY, 2012). De acordo com Ata-Ul-Karim et al., (2017), ao estimarem a quantidade de N necessária para as plantas de arroz em diferentes estádios da planta concluem que a quantidade de N no solo no início do cultivo de arroz, durante a fase vegetativa, não delimita o rendimento de grãos de arroz. Logo, de acordo com os resultados de rendimento de grãos apresentados na Tabela 11, a aplicação de toda dose de N na semeadura, mesmo que na forma de URP, não demostra ser suficiente para elevar a produção de grãos no arroz irrigado em função do alagamento do solo provocar uma redução no tempo de liberação de N para o solo, mostrando-se similar à ureia não recoberta.

Por outro lado, embora a perda de N na forma de N_2O tenha sido maior com o uso de URP em um dos quatro anos avaliados, esta fonte se mostra uma alternativa viável para manter a mesma produtividade de grãos fornecida pelo uso de ureia em condições que não seja possível a realização do parcelamento das doses ao longo do cultivo. Além disso, o manejo da URP permite que sejam realizados atrasos na entrada d'água na lavoura, manejo da irrigação que em algumas regiões ocorre pela dificuldade de estabilização da lâmina d'água na totalidade da área plantada. De acordo com os resultados obtidos, as plantas de arroz foram capazes de acumular quantidades similares de N independente da aplicação parcelada de ureia ou da aplicação integral de URP na semeadura, comportamento que também refletiu em porcentagens equivalentes de N do fertilizante recuperado pela planta.

Assim, atualmente os fertilizantes nitrogenados de liberação controlada como URP têm uma pequena participação no mercado de insumos agrícolas em função do seu preço mais elevado em comparação aos fertilizantes convencionais como a ureia, mas acredita-se que sua importância tem aumentado devido aos potenciais benefícios agrícolas e ambientas (CHIEN et al., 2009).

5.2.6. Conclusões

A ureia recoberta por polímero não reduz as emissões de N_2O quando comparada a ureia comum no cultivo de arroz irrigado.

A adubação nitrogenada na forma de ureia recoberta por polímero ou ureia comum não eleva as emissões de CH_4 no cultivo de arroz irrigado por inundação continua.

O uso alternativo de ureia recoberta por polímero aplicado integralmente na base não se mostra capaz de elevar o rendimento de grãos, o N acumulado nas plantas, a recuperação aparente de N e a eficiência no uso de N no arroz irrigado sob inundação contínua do solo quando comparado com a ureia aplicada parcelada ao longo do cultivo.

O uso de ureia ou ureia recoberta eleva o rendimento de grãos e não aumenta os índices de Potencial de Aquecimento Global e o índice PAGp/RG que traduz quanto cada kg de grãos produzidos emitem de GEE na forma de CO_2 equivalente.

5.3. ESTUDO 3: Comportamento do nitrogênio mineral no solo sob a aplicação de ureia em um typic Albaqualf: efeito de inibidor de nitrificação e umidade do solo

5.3.1. Resumo

A dicianodiamida (DCD) é um composto que inibe o primeiro estágio da nitrificação, a oxidação de amônio (NH_4^+) a nitrito (NO_2^-). Diante disso, a combinação de ureia com DCD tem sido usada para aumentar a eficiência de uso do nitrogênio (N) em cultivos agrícolas. A eficiência do DCD em inibir a nitrificação depende, porém, de vários fatores, incluindo a temperatura, textura e umidade do solo. Este estudo avaliou diferentes combinações de ureia e DCD (testemunha sem N; ureia; ureia + 0,5% DCD (m/m); ureia + 1,0% DCD; ureia + 2,5% DCD; ureia + 5,0% DCD; ureia + 10,0% DCD) visando estabelecer a porcentagem do produto capaz de aumentar o tempo de permanência do N mineral no solo na forma de NH_4^+ e retardar sua oxidação a nitrato e nitrito (NO_3^- +NO_2^-). O estudo foi realizado utilizando-se um “Dewitt silt loam” no estado do Arkansas, Estados Unidos. A liberação do N nas formas de NH_4^+ e NO_3^- + NO_2^- foram avaliadas em duas condições de umidade do solo: umidade alta, constante com 70% do espaço de poros preenchidos por água; e sob quatro ciclos de umedecimento e secagem, variando de 50-100% do espaço de poros preenchidos por água com alteração realizada dois dias previamente às análises. Ambas as condições encontradas em solo cultivado com arroz irrigado. A amostragem do solo foi realizada aos zero, 5, 10, 17, 24, 31, 41 e 51 dias de incubação. O N inorgânico foi determinado através de colorimetria. O DCD mostrou-se eficaz em aumentar o tempo de permanência de NH_4^+ no solo. A umidade do solo não teve influência na liberação de N e no processo de nitrificação. Na análise geral para o período de incubação, as doses de 0,5% DCD e 1,0% DCD mostraram manter o NH_4^+ em quantidades similares à ureia sem DCD. O uso de doses de DCD de 2,5%, 5,0% e 10,0% mantiveram a concentração de NH_4^+ acima de 20% do N liberado da ureia por até 31 dias. O uso de inibidor de nitrificação na forma de DCD mostra-se capaz de aumentar o tempo de permanência de NH_4^+ no solo sob ciclos de umedecimento e secagem. Essas doses de DCD aumentaram a meia-vida de desaparecimento de NH_4^+ em 7 dias e a meia vida de NO_3^- + NO_2^- em 8, 9 e 12 dias, respectivamente. O uso de 10,0% de DCD é capaz de aumentar o tempo de nitrificação em mais de duas semanas comparado à ureia sem DCD.

5.3.2. Introdução

A adubação nitrogenada é indispensável para atingir altos os rendimentos de grãos na maioria dos sistemas de cultivos. As principais fontes nitrogenadas aplicadas aos solos agrícolas nos Estados Unidos são aquamônia (NH_3), ureia e soluções de nitrogênio (N), sendo a ureia a mais importante de maneira global (International Fertilizer Association - IFA, 2008). Apesar do seu baixo custo por unidade de N em comparação com outras fontes, a ureia é rapidamente hidrolisada, liberando formas de N susceptíveis a transformações e perdas no solo (GAIHRE et al., 2015; ZHOU et al., 2015).

Os processos de nitrificação e desnitrificação são essenciais para a agricultura, integrando o ciclo do N no sistema solo-planta-atmosfera. Contudo, a oxidação do amônio (NH_4^+) a nitrato (NO_3^-) (processo de nitrificação) e o processo respiratório de conversão do NO_3^- a óxido nitroso (N_2O), óxido nítrico (NO) e nitrogênio gasoso (N_2) (desnitrificação) são responsáveis por perdas de N no solo (REDDY e DELAUNE, 2008). Para prevenir problemas gerados pela alta solubilidade da ureia, mobilidade do N e sua potencial vulnerabilidade aos processos de nitrificação/desnitrificação, alguns manejos da adubação nitrogenada são recomendados, como o parcelamento da adubação e o uso de fertilizantes de eficiência aumentada (TRENKEL, 2010). Entre esses fertilizantes com tecnologia agregada estão os fertilizantes estabilizados, os quais podem ser divididos em fertilizantes contendo inibidores de urease (IU) e inibidores de nitrificação (IN), de acordo com suas características.

A busca por compostos químicos específicos que agem como INs começou no final dos anos 1950, mas atualmente apenas poucos INs estão disponíveis comercialmente, sendo os mais comuns dicianodiamida (DCD), 2-cloro-6-(triclorometil)-piridina (Nitrapirina), 3, 4-dimetilpirazol fosfato (DMPP) e tiossulfato de amônio (International Plant Nutrition Institute - IPNI, 2012; DEMPSEY et al., 2017). A combinação de INs com fertilizantes amoniacais e amídicos, como a ureia, é realizada para manter o N em formas mais estáveis por um período de tempo maior, minimizando, assim, a ocorrência de picos de concentração de NO_3^- no solo, forma de N altamente susceptível a perdas. Os INs têm a habilidade de reduzir a primeira fase da nitrificação, retardando o processo de nitritação através da inibição temporária da atividade das bactérias nitrosomonas, organismos responsáveis por

esse estágio intermediário da nitrificação (MCCARTY, 1999; SUBBARAO et al., 2006; STRAUSS et al., 2014). O inibidor sintético de nitrificação DCD é um composto que atrasa a nitrificação por bloquear especificamente a ação da enzima amônia mono-oxigenase (SUBBARAO et al., 2007).

Além de reduzir a nitrificação, diminuindo a concentração de NO_3^- no solo, a aplicação de DCD também pode ser efetiva no controle da desnitrificação indiretamente (WEISKE et al., 2001). Em função disso, de acordo com a meta-análise realizada por Gilsanz et al. (2016), os inibidores de nitrificação apresentam efeito significativo em solos franco siltosos, capazes de reduzir 45,8% das perdas de N por emissões de N_2O, produto da redução do NO_3^-. A adição de nitrapirina ao solo mostrou ser eficaz em reduzir as taxas de nitrificação em um estudo de incubação de curta duração realizado por Fisk et al., (2015), onde foram avaliados diferentes atributos de solo, como o teor de matéria orgânica, submetido a alternância de umedecimento e secagem. Resultados similares foram reportados por Harty et al., (2017), em recente estudo que mostrou que o uso de DCD é capaz de reduzir a produção de NO_3^- em um “Dystric Umbric Stagnosol”.

A atividade das nitrosomonas, bactérias responsáveis pela nitrificação, e de outros inúmeros organismos capazes de participar do processo de desnitrificação é influenciada pela disponibilidade de oxigênio (O_2), pH, temperatura do solo, espaço de poros preenchidos por água (EPPA) e concentração de N mineral e de C orgânico (BATEMAN e BAGGS, 2005; KETTUNEN, 2007; XU-RI et al., 2012). Apesar desses processos serem simultâneos, a nitrificação é favorecida em condições aeróbicas, com alta disponibilidade de O_2, enquanto que os organismos desnitrificantes (Pseudomonas sp., Alcaligenes sp.,) são mais abundantes em solo com deficiência de O_2, que ocorre sob condições de umidade elevada do solo (MAJUMDAR, 2005; KETTUNEN, 2007).

Por se tratar de um fertilizante com tratamento químico, a eficácia da combinação com DCD é dependente de vários fatores, incluindo a temperatura (MERINO et al., 2005; KELLIHER et al., 2008; ZAMAN e NGUYEN, 2012), textura (BRONSON et al., 1989; BARTH et al., 2001) e umidade do solo (WEISKE et al., 2001). Esses fatores associados a práticas de manejo do solo, irrigação e da adubação nitrogenada fazem com que nem sempre sejam obtidas vantagens no uso de INs (MISSELBROOK et al., 2014). Um dos principais motivos é que sob

alternância de condições aeróbias e anaeróbias, comum em solos mal drenados ou em cultivos irrigados, as perdas de N são maximizadas pela ocorrência de ambos processos, nitrificação e desnitrificação (LIU et al., 2010; ZSCHORNACK et al., 2016; DUBLEY e MAILAPALLI, 2018).

Pelo exposto, o manejo da irrigação é um nos fatores que mais influencia as perdas de N para a atmosfera (HUANG et al., 2007; MAHARJAN et al., 2014). A alta concentração de NO_3^-, forma de N instável no solo obtida pela oxidação no NH_4^+ em condições de solo aeróbio, favorece as perdas de N por desnitrificação, principal processo responsável pela produção de N_2O no solo, um potente gás de efeito estufa (SNYDER et al., 2009; ROBERTSON e GROFFMAN, 2015).

O arroz irrigado é um dos principais cultivos em todo o mundo em termos de uso de água, em função de ser cultivado preponderantemente sob regime de inundação contínua. No entanto, o aumento da escassez de água e a busca por cultivos mais sustentáveis têm levado à substituição desse manejo por outros em que se utiliza menor quantidade de água, incluindo a irrigação intermitente (REJESUS et al., 2011). Esse manejo da irrigação do arroz é uma prática que tem sido estudada e adotada recentemente no estado Arkansas (EUA), na qual o solo é submetido a ciclos de intermitência da irrigação estabelecidos por meio da drenagem natural, proporcionada pelos processos de evapotranspiração e percolação durante o ciclo de cultivo do arroz (NALLEY et al., 2015; LAHUE et al., 2016). Apesar disso, os INs podem ter sua eficiência comprometida pela variação na umidade do solo, condição que acelera a degradação do composto inibidor (ABALOS et al., 2017).

Realizou-se o presente trabalho, que teve por objetivo definir a porcentagem da combinação de ureia e DCD capaz de elevar o tempo de nitrificação em condições de alternância de umedecimento e secagem em um Dewitt silt loam do Estado do Arkansas, EUA.

5.3.3. Material e métodos

Um estudo de incubação de solo foi conduzido no laboratório Altheimer, na Universidade do Arkansas, na cidade de Fayetteville, Arkansas - EUA. O experimento foi realizado utilizando amostras da camada superficial (0-0,15 m) de um solo franco siltoso “Dewitt silt loam” - typic Albaqualf (WEB SOIL SURVEY,

2018), coletado na Rice Research and Extension Center (RREC), próxima da cidade de Stuttgart, AR. Previamente às analises químicas, o solo foi seco ao ar e passado em peneira com abertura de malha de 2 mm. Os resultados da caracterização textural e química do solo são apresentados na Tabela 12.

Tabela 12 - Caracterização química de um solo Dewiit silt loam.

Solo	Textura	$pH_{(H2O)}$†	P‡	K‡	Mat. org.§	N total§	C total§
			- g kg^{-1} -		---------- g kg^{-1} ----------		
typic Albaqualf	franco siltoso	6,0	49	101	21,6	0,69	8,19

† 1:2 relação solo/água.
‡ Mehlich-3 (ZHANG et al., 2014).
§ Determinado por combustão seca (NELSON e SOMMER, 1996).

Os tratamentos constituíram um experimento em fatorial triplo com sete manejos da fertilização nitrogenada, dois manejos da água e oito épocas de amostragem. Os tratamentos de manejos da fertilização nitrogenada incluíram: 1. Testemunha - sem N; 2. Ureia; 3. Ureia + 0.5% DCD (m/m); 4. Ureia + 1.0% DCD; 5. Ureia + 2.5% DCD; 6. Ureia + 5.0% DCD; 7. Ureia + 10% DCD. Os manejos da água avaliados foram: 1. Umidade do solo mantida continuamente em 70% espaço de poros preenchidos por água (EPPA); 2. Umidade do solo alternando entre 50% e 100% EPPA.

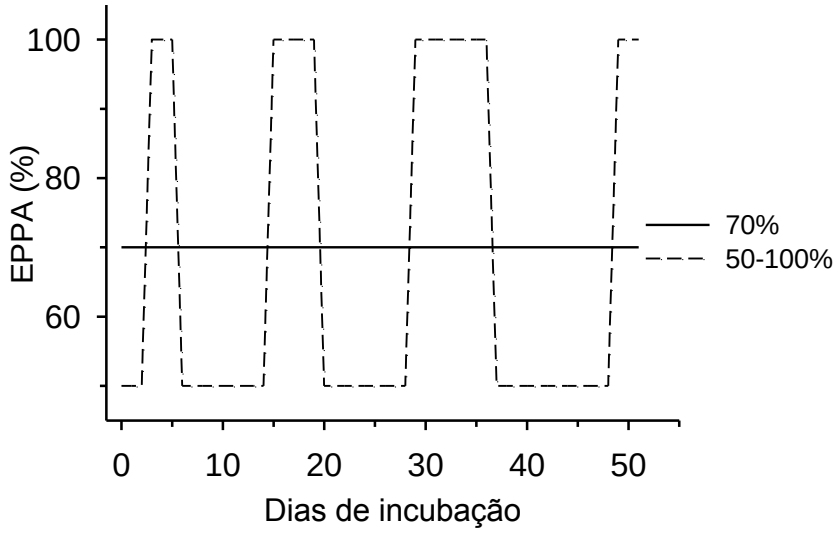

Figura 7 - Espaço de poros preenchidos por água (EPPA) na condição de umidade elevada estável (70%) e com alternâncias entre 50-100% ao longo dos dias de incubação de um Dewitt silt loam.

Os tratamentos foram dispostos em delineamento de blocos ao acaso com três repetições. As 336 unidades experimentais consistiram em frascos com capacidade para 0,1 dm^3, contendo 0,1 kg de solo seco. Aplicou-se a dose de 100 mg N kg^{-1} de solo. As combinações de ureia + DCD foram adicionadas a cada frasco em forma de solução aquosa de acordo com os tratamentos em aplicação única, corrigindo as quantidades de acordo com a composição de cada produto (ureia 45% N, DCD 66,6% N). As amostragens de solo foram realizadas aos 0, 5, 10, 17, 24, 31, 41 e 51 dias após a aplicação do N.

O espaço poroso preenchido por água (EPPA) foi calculado com base no programa Soil-Plant-Air-Water (SPAW)[1] através da porcentagem de areia, argila e matéria orgânica do solo (SAXTON, 2008). A temperatura no interior da casa de vegetação foi mantida a 30 ºC durante o dia e a 15 ºC durante a noite. A umidade do solo foi ajustada diariamente através de pesagens para 70% EPPA (240 ml H_2O kg^{-1}) e para 50% ou 100% EPPA (170 ou 340 ml H_2O kg^{-1}), pela adição de água deionizada, de acordo com os tratamentos de umidade. As unidades experimentais foram mantidas cobertas com um filme plástico (GLAD Press'n Seal Wrap) para evitar trocas gasosas e evaporação excessiva. No tratamento 50-100% EPPA, o solo foi mantido em 50% de EPPA nas amostragens realizadas nos dias 0, 10, 24, 41 e em 100% de EPPA nos dias 5, 17, 31 e 51. Para fazer a transição entre 100% e 50% EPPA, as unidades experimentais foram descobertas por 4 dias antes das datas de amostragem. Nesse período, os frascos foram pesados diariamente para conhecer a umidade transitória do solo. Para elevar a umidade do solo para 100% EPPA, foi adicionada água às unidades experimentais dois dias anteriormente às datas de amostragem, período estabelecido de acordo com os resultados de Rector et al., (2018).

Analisaram-se as concentrações de amônio (NH_4^+) e de nitrato + nitrito (NO_3^- + NO_2^-), estes últimos referidos neste trabalho como NOx. Em cada amostragem, o solo das unidades experimentais foi transferido para frascos com capacidade para 2 L, acrescentando-se, em seguida, 1.000 mL de KCl 1 M e com posterior agitação durante 1 hora. Uma porção de 30 mL do sobrenadante foi filtrada usando um filtro de papel (125 mm) e recolhida para análise. As formas de N mineral (NH_4^+ e NO_3^- +

[1] SAXTON, K. E. SPAW. Disponível em: <https://hrsl.ba.ars.usda.gov/SPAW/SPAWDownload.html>. Acesso em: 5 out. 2018.

NO_2^-) extraídas foram determinadas por colorimetria, de acordo com Mulvaney (1996), utilizando-se um analisador Skalar San ++ (Breda, Holanda). A porcentagem liberada de N dos fertilizantes foi calculada subtraindo-se o N liberado no tratamento testemunha, em cada época de amostragem, e dividindo-se os resultados por 100 (100 mg N kg^{-1} aplicados). As curvas de liberação foram utilizadas para estimar as meias-vidas para NH_4^+ (50% de N aplicado como fertilizante consumido) e NOx (50% de N aplicado como fertilizante nitrificado).

Os dados foram analisados quanto à normalidade de variância, sendo necessário para os resultados de NOx aplicar a transformação de Johnson, software Action, versão 3.5.1 (ESTATCAMP, 2019). A análise de variância na liberação de NH_4^+ e de NOx foi realizada usando modelos de efeitos mistos não-lineares, através do pacote "nlme" do software R, versão 3.4.1 (PINHEIRO et al., 2018; R CORE TEAM, 2018). Os fertilizantes, os EPPA, as épocas de amostragem e suas respectivas interações (fertilizante x EPPA, fertilizante x data de amostragem e EPPA x data de amostragem) foram considerados como efeitos fixos, enquanto os blocos foram considerados como efeito aleatório. Quando as interações entre os fertilizantes e as datas de amostragem foram significativas, a concentração de N foi analisada em cada uma das datas de amostragem. Quando a interação entre os fertilizantes e as datas de amostragem não foi significava, as diferenças de concentrações de N entre os fertilizantes foram avaliadas por meio de análise geral ao longo do período de incubação, considerando somente o efeito do fertilizante. As diferenças foram consideradas significativas ao nível de 95% ($P < 0,05$) pelo método “Honestly Significant Difference” (HSD) de Tukey, utilizando-se o pacote "agricolae", versão 1.2-6 (MENDIBURU, 2017) do software R, versão 3.4.1 (R CORE TEAM, 2018).

5.3.4. Resultados e discussão

A liberação de NH_4^+ foi influenciada pelos fertilizantes nitrogenados ($P < 0,0001$), não havendo, porém, efeito da condição de umidade do solo (EPPA) ($P = 0,288$), como mostrado na Tabela 13. Não foi observada interação significativa entre fertilizantes nitrogenados e a época de amostragem ($P = 0,553$). Assim, o efeito do fertilizante sobre os teores de NH_4^+ no solo ao longo do período de incubação mostra, de forma geral, que as doses de 2,5%, 5,0% e 10,0% de DCD adicionados à

ureia aumenta o tempo de permanência de NH_4^+ no solo em comparação à ureia sem DCD (P <0,0001).

Tabela 13 - Significância estatística (valor F e valor P) dos tratamentos fertilizantes (Fert), espaço de poros preenchidos por água (EPPA), dias de amostragens (Dias), interação entre Fert*EPPA, interação entre Fert*Dias e interação entre EPPA*Dias sobre as ariáveis concentração de amônio (NH_4^+) e de nitrato (NO_3^-) + nitrito (NO_2^-) descritos como NOx no solo.

Variáveis	Fert	EPPA	Dias	Fert*EPPA	Fert*Dias	EPPA*Dias
NH_4^+						
Valor F	132,318	1,134	292,875	0,186	0,353	0,556
Valor P	<0,0001***	0,288ns	<0,0001***	0,667ns	0,553ns	0,457ns
	Testemunha c					
	Ureia b					
	0,5% DCD ab					
	1,0% DCD ab					
	2,5% DCD a					
	5,0% DCD a					
	1,0% DCD a					
NOx						
Valor F	10,22	2,125	254,156	0,468	17,543	1,013
Valor P	0,0016**	0,1458ns	<0,0001***	0,4942ns	<0,0001***	0,3149ns

Os símbolos *, **, e *** indicam significância aos níveis P < 0,05, P < 0,01, e P < 0,001, respectivamente, enquanto ns significa não significativo. Médias seguidas da mesma letra na coluna não diferem entre si pelo teste de Tukey (P>0,05).

Como mostrado na Tabela 13, o comportamento de NO_3^- + NO_2^- (NOx) foi sensível apenas ao fertilizante nitrogenado (P <0,0016). Embora acreditasse-se que a variação no EPPA tenha influência na liberação de NH_4^+ e NOx, devido ao fato de o umedecimento e secagem estimularem a atividade dos organismos nitrificantes e desnitrificadores (MIKHA et al., 2005; HU et al., 2015), isso não foi observado neste estudo. Apesar dos quatro eventos de alternância entre umedecimento e secagem realizados ao longo do experimento, o período de dois dias de alagamento (100% EPPA) previamente às datas de amostragem no tratamento 50-100% EPPA, estabelecido com base em Rector et al., (2018), pode não ter sido suficiente para levar o solo à uma condição de oxirredução favorável ao processo de desnitrificação.

No estudo citado anteriormente, realizado em um “Dewitt silt loam” na Rice Research and Extension Center (RREC), o potencial de oxirredução do solo (Eh) atingiu valores inferiores a 0 durante o período de 2 dias de alagamento. Embora reconheça-se que o tempo para alterar um solo previamente oxidado para a condição reduzida varie com suas condições físicas, químicas e microbiológicas, considera-se que a redução de NO_3^- ocorre quando o Eh do solo encontra-se entre 220 e 280 mV (246 mV ótimo) (BRADY e WEIL, 2008).

A concentração de NH_4^+ no solo ao longo do tempo de incubação é apresentada na Figura 8. O tratamento testemunha apresentou concentração de NH_4^+ menor que 5 mg kg^{-1} durante todo o período de incubação. A presença de NH_4^+ no solo atingiu valores máximos aos 5 dias na maioria dos tratamentos com ureia, com exceção daquele com 10,0% de DCD em ambas as condições de umidade (EPPA) e dos tratamentos com 5,0% e 2,5%, exclusivamente na umidade 50-100% EPPA. Com base nisso, percebe-se que a aplicação de ureia, com ou sem DCD, não resulta em produção imediata de pico de liberação de NH_4^+ (tempo 0). Isso acontece em função da taxa de hidrólise da ureia (MCINNES et al., 1986; GARCIA et al., 2014), atividade microbiana e condições para nitrificação (MILLER e JOHNSON, 1964; GILMOUR, 1984; LINN e DORAN, 1984) serem limitados quando o solo se encontra sob baixa umidade, visto que a umidade do solo foi ajustada aos tratamentos após a aplicação da solução com os fertilizantes.

Após o pico de liberação, a concentração de NH_4^+ diminuiu até o final do período de incubação do solo. Portanto, na segunda e terceira semanas após a aplicação do fertilizante, o NH_4^+ passou a ser nitrificado. Sob 70% EPPA, quase todos os tratamentos com DCD tiveram concentração de NH_4^+ inferior a 5 mg kg^{-1} durante 41 dias de incubação, ou seja, apresentando oxidação de NH_4^+ mais lenta quando comparados à ureia, cuja concentração de NH_4^+ decresceu para 2,7 mg kg^{-1} em 31 dias. A concentração de NH_4^+ nos tratamentos com 5,0% e 10,0% de DCD diminuiu gradualmente, atingindo valores inferiores à 5 mg kg^{-1} somente aos 51 dias de incubação. Na umidade 50-100% de EPPA, o comportamento de NH_4^+ foi semelhante, com exceção do tratamento com 10% de DCD, que manteve a concentração de NH_4^+ elevada no solo por período mais longo. Esses resultados indicam que a taxa de 10,0% de DCD aplicada com ureia estende o tempo de permanência de NH_4^+ no solo em 20 dias, em comparação com a ureia sem DCD.

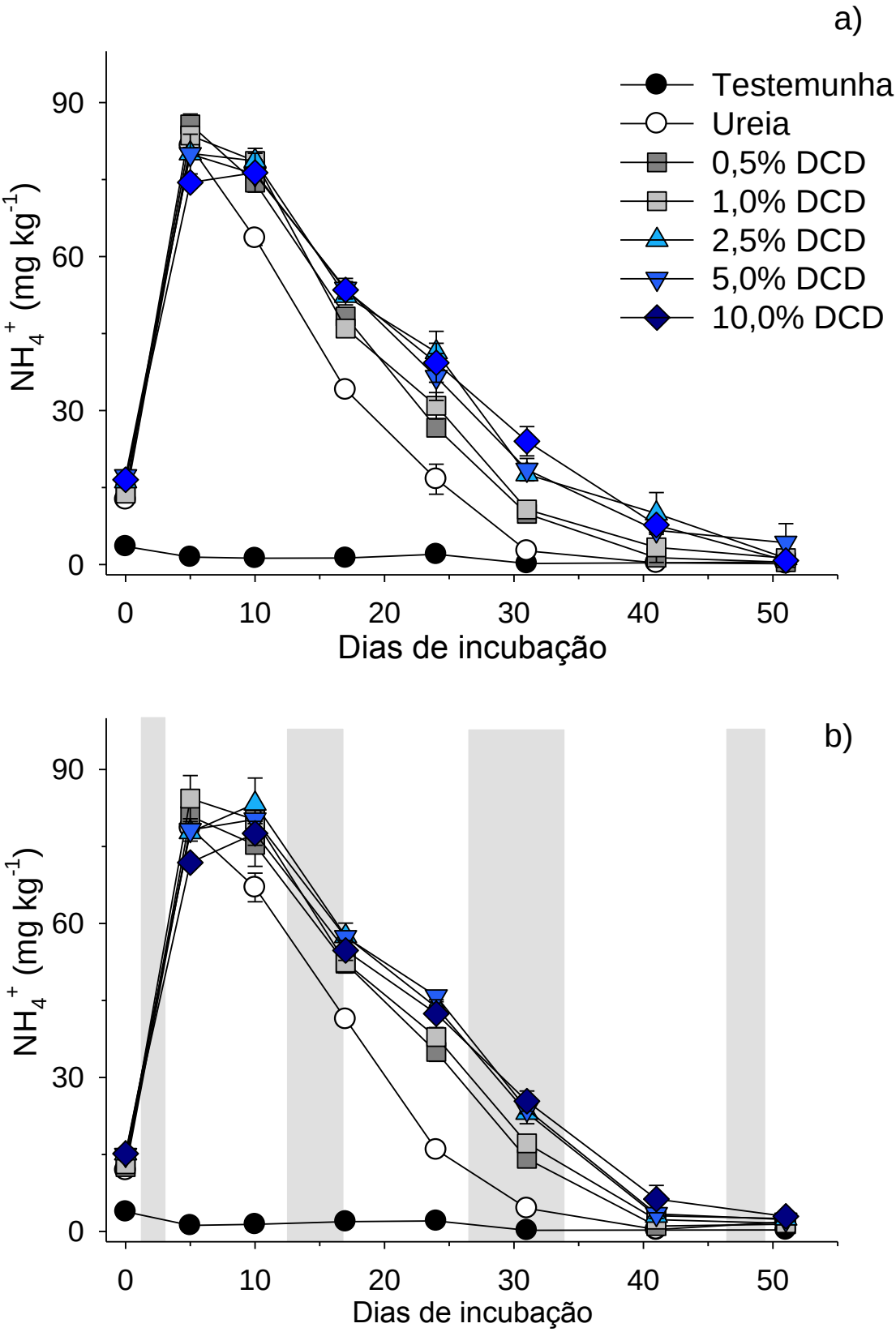

Figura 8 - Concentração de amônio no solo (mg kg^{-1}) derivada da ureia tratada com DCD em umidades de 70% EPPA (a) e 50% (não-sombreado) - 100% EPPA (sombreado) (b).

A concentração de NOx no solo ao longo do tempo de incubação pode ser observada na Figura 9. A interação significativa entre fertilizantes nitrogenados e data de amostragem (Tabela 13, P <0,0001) permitiu uma análise de NOx entre os fertilizantes em cada uma das datas de amostragem, demostrada pela diferença mínima significativa (DMS) apresentada na Figura 9. Em função da exclusão do efeito EPPA nessas análises pela não significância, realizou-se a análise conjunta dos resultados de ambas as umidades do solo, a concentração de NOx no solo foi semelhante entre todos os tratamentos e a testemunha em metade das datas de amostragem (10, 17, 24, 31 e 41 dias). Além disso, nos tempos de incubação de 0 e 51 dias, todos os tratamentos com adição de ureia apresentaram concentrações semelhantes de NOx (6 ± 0,2 mg kg^{-1} e 104 ± 7 mg kg^{-1}, respectivamente). A maior diferença entre os fertilizantes nitrogenados foi observada aos 5 dias da aplicação de N, onde os tratamentos com 2,5% (17 ± 1 mg kg^{-1}), 5,0% (17 ± 1 mg kg^{-1}) e 10,0% (15 ± 1 mg kg^{-1}) de DCD proporcionaram redução na concentração de NOx no solo em comparação com a ureia sem DCD (22 ± 1 mg kg^{-1}).

As menores concentrações de NOx no solo ocorreram em todos os tratamentos no dia da aplicação do N (0 dia), com média de 6 mg kg^{-1} para todos os tratamentos. Após, a presença de NOx atingiu valores acima de 15 mg kg^{-1} no solo aos 10 dias de incubação. Assim, a concentração de NOx no solo foi baixa nos primeiros dias, com um aumento aproximadamente linear até os 17 dias, seguido de aumentos em taxas menores até a estabilização, no final do período de incubação. No dia 51, a média de NOx dos tratamentos com ureia foi de 106 mg kg^{-1} em 70% EPPA e 100 mg kg^{-1} em 50-100%. A alta concentração de NO_3^- + NO_2^- é explicada pelo fato de se tratar de um experimento de incubação de solo sem a presença de plantas, havendo apenas a demanda de N dos microrganismos.

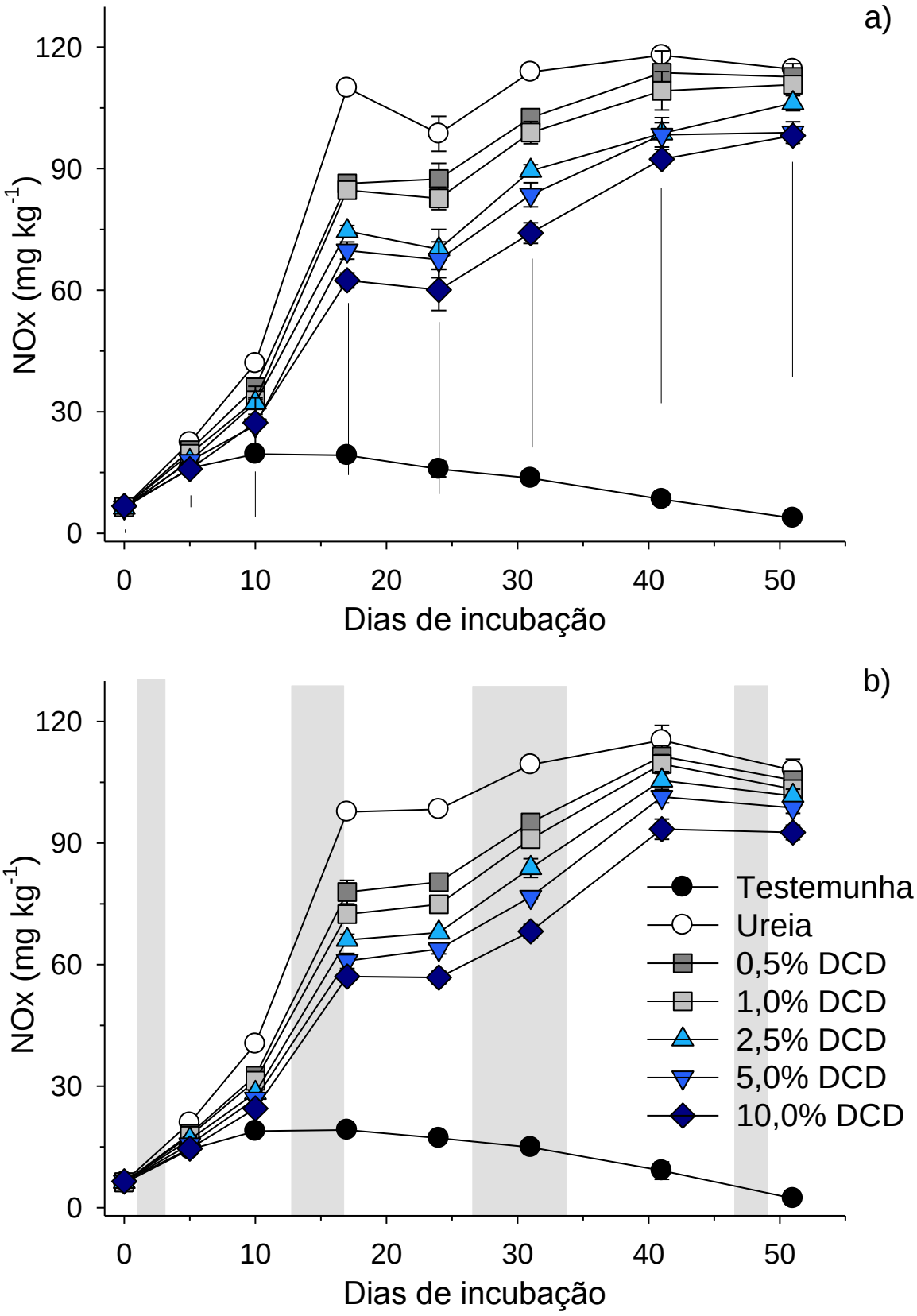

Figura 9 - Concentração de NOx (nitrato + nitrito) no solo (mg kg^{-1}) derivada da ureia tratada com DCD em umidades de 70% EPPA (a) e 50% (não-sombreado) - 100% EPPA (sombreado) (b). Linhas verticais no gráfico em (a) representam a diferença mínima significativa (DMS) para o efeito fertilizante, ou seja, são estendidas também para o gráfico (b), no teste Tukey ($p<0,05$).

Considerando que a liberação de NH_4^+ e sua transformação para NOx não foi afetada pela condição de umidade do solo, a porcentagem de N no solo proveniente dos fertilizantes é apresentada como valores médios de ambas as umidades avaliadas (Figura 10). Pode-se observar que o uso de DCD, independentemente da dose, estendeu a época de ocorrência de pico de NH_4^+ em 10 dias (Figura 10a). Quando se considerou o tempo de liberação de N, apenas as doses 2,5%, 5,0% e 10,0% de DCD foram capazes de manter a concentração de NH_4^+ acima de 20% do N liberado de origem dos fertilizantes no solo, em até 31 dias de incubação. Na análise do N dos fertilizantes na forma de NOx, percebeu-se que no tratamento com ureia sem DCD a transformação de NH_4^+ para NO_3^- e NO_2^- ocorreu de maneira mais rápida, comparativamente aos demais tratamentos (Figura 10b). Durante o tempo de incubação, mais de 90% do N do tratamento com ureia encontrava-se na forma de NOx aos 31 dias (97,3%), enquanto nas doses de 0,5% (99,8%), 1,0% (97,3%), 2,5% (93,3%) e 5,0% DCD (91,1 %) valores acima de 90% do N advindo dos fertilizantes somente foram observados no solo após 41 dias de incubação. Além disso, a dose de 10,0% de DCD atrasou a nitrificação por mais 10 dias, liberando 92,8% N de fertilizantes somente aos 51 dias. Esses resultados são atribuídos ao fato de a adição de DCD suprimir, parcialmente, a produção de $NO_3^- + NO_2^-$ no solo, resultando em acúmulo significativo de NH_4^+. A retenção de N mineral na forma de NH_4^+ por um período maior de tempo e a minimização da magnitude do pico de NO_3^- do solo reduzem o potencial de perdas de N por desnitrificação ou lixiviação (GILSANZ et al., 2016), o que também pode resultar em melhorias no rendimento das culturas (ABALOS et al., 2014).

Altas quantidades de N disponível são geralmente consideradas como um dos fatores contribuintes mais significativos para a produção de N_2O (SNYDER et al., 2009). Assim, a redução na concentração de N na forma de NO_3^-, mantendo o N inorgânico como NH_4^+, diminui a atividade microbiana que eleva a emissão de N_2O (GRAHAM et al., 2018). Experimentos mostraram que a dinâmica do NO_3^- no solo está altamente correlacionada às emissões de N_2O (BRONSON et al., 1992; THORNTON e VALENTE, 1996; LEE et al., 2006; ASGEDOM et al., 2014). Em uma meta-análise realizada com dados globais (AKIYAMA et al., 2010), inibidores de nitrificação na forma de nitrapirina e DCD mostraram reduzir as emissões de N_2O em aproximadamente 50% em 35 estudos que incluíram diversos locais, sistemas de

cultivo, tipos de solo e clima. Assim, acredita-se que os inibidores de nitrificação reduzem as emissões de N_2O indiretamente, por reduzirem a nitrificação e, assim, a disponibilidade de NO_3^- para a desnitrificação (BRONSON et al., 1992). Como a nitrificação pode ocorrer de maneira mais significativa durante ciclos de umedecimento e secagem, como acontece quando da aplicação de água de irrigação contendo alto nível de O_2 dissolvido após aplicação de fertilizante nitrogenado, a inibição da nitrificação por inibidores de nitrificação é considerada capaz de reduzir as emissões de N_2O no cultivo de arroz irrigado.

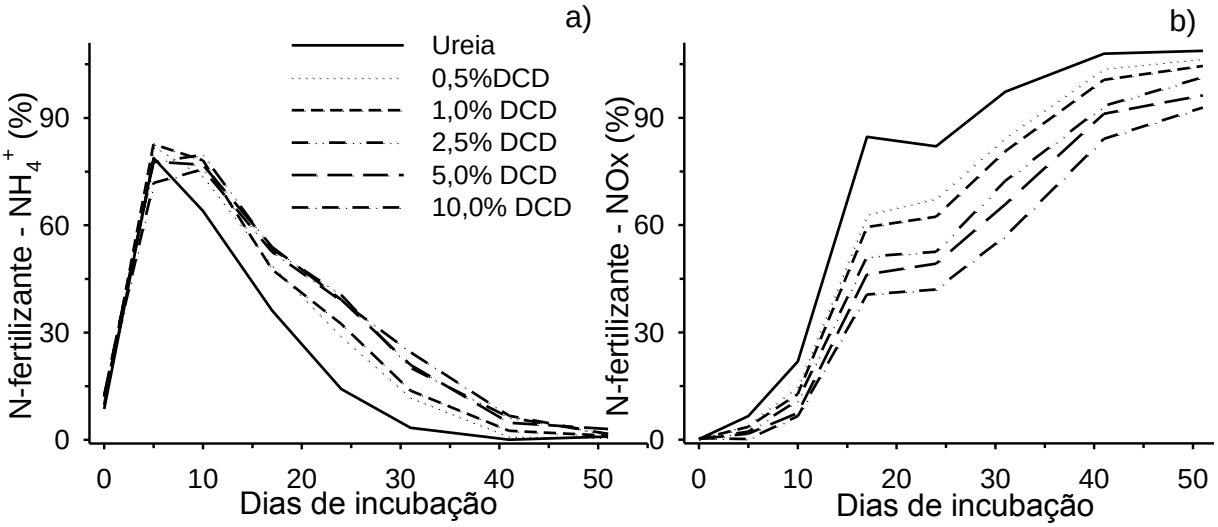

Figura 10 - Média da concentração do nitrogênio liberado pelos fertilizantes na forma de amônio (NH_4^+) (a) e como NOx (nitrato + nitrito) (b) no solo (mg kg^{-1}) decorrente da aplicação de ureia tratada com , sob umidades de 70% EPPA e 50-100% EPPA.

Todas as doses de DCD avaliadas demonstraram ser capazes de reduzir a formação de NO_3^- + NO_2^- e reter N no solo como NH_4^+, forma menos móvel e susceptível aos processos de lixiviação e desnitrificação (AMBER, 1989; MCTAGGART et al., 1997; DI et al., 2010). De acordo com a Tabela 14, a adição de DCD é capaz de aumentar a meia-vida de NH_4^+ em 5 dias com a dose de 0,5% de DCD e em até 7 dias com doses de 2,5% a 10,0% de DCD, relativamente à ureia sem inibidor de nitrificação. As diferenças entre a meia-vida do NOx foram maiores, variando de 4,3 (0,5% DCD) a 12 dias (10,0% DCD). Portanto, a taxa intermediária de DCD de 2,5% demonstrou ser suficiente para reduzir a meia-vida de desaparecimento de NH_4^+ e a meia-vida de presença de NO_3^- + NO_2^- em uma semana em comparação com a ureia comum. Em experimento realizado em Stoneville, MS, a ureia aplicada em “Crowley silt loam”, um solo similar ao utilizado

no presente estudo, apresentou meia-vida para o NH_4^+ correspondente a 6,1 dias (FITTS et al., 2014). Observando os resultados apresentados nessa publicação, a taxa de 10,0% de DCD no fertilizante nitrogenado demonstrou aumento da meia-vida do NH_4^+ em aproximadamente três vezes (15,2 dias), quando comparada à ureia sem DCD (4,2 dias), valores médios para “Sharkey clay loam” e “Tunica clayey over loamy”. Comparativamente a esses resultados, o Dewitt silt loam avaliado apresentou valores mais altos para a meia-vida de NH_4^+ decorrendo do uso de inibidor de nitrificação como DCD, mas também estendeu a meia-vida de NH_4^+ para a ureia aplicada sem DCD.

Tabela 14 - Meia-vida para o desaparecimento de amônio (NH_4^+) e presença de NOx (nitrato + nitrito) em “Dewiit silt loam” decorrente da aplicação de ureia tratada com DCD.

Fertilizante	Meia-vida de NH_4^+	Meia-vida de NOx
	------ Dias -----	
Ureia	13,2	13,1
0,5% DCD	17,9	17,4
1,0% DCD	18,8	18,4
2,5% DCD	20,2	21,0
5,0% DCD	19,9	22,4
10,0% DCD	19,6	25,1

O inibidor de nitrificação na forma de DCD tem sido utilizado principalmente em solos agrícolas em doses próximas a 10-15% do fertilizante nitrogenado, podendo ser tóxico para plantas quando aplicado em doses superiores a 20% do N (WELLS et al., 1989; WEISKE et al. al., 2001; KELLIHER et al., 2008; LINQUIST et al., 2013). Além disso, doses elevadas de DCD oneram o custo de produção, visto que o uso de inibidores de urease ou de nitrificação acarretam em um custo extra de produção de 30-60% (LAMMEL, 2005). Sabe-se que as doses de 7,5 e 15 kg DCD ha^{-1} foram efetivas para aumentar o tempo de nitrificação do N no solo em comparação às fontes nitrogenadas convencionais (DI e CAMERON, 2004). No presente estudo, constatou-se que doses baixas de DCD como 1,5 kg ha^{-1} (1,0% DCD) e 3,7 kg ha^{-1} (2,5% DCD), até então não avaliadas em estudos prévios, também são suficientes para aumentar a meia-vida do NH_4^+ de 5 a 7 dias.

O desempenho de inibidores de nitrificação é superior em solos de textura arenosa (BRONSON et al., 1989; BARTH et al., 2001; PASDA et al., 2001) em função do processo de nitrificação ser mais rápido nessas condições (GOLDEN et al., 2011). Como observado por Golden et al. (2008), inibidores de nitrificação são mais efetivos em solos com maior teor areia e baixa porcentagem de C, como o solo Dewitt deste estudo. Por outro lado, Wells et al. (1989) realizaram estudos em solos de textura fina e média em Arkansas, Califórnia, Louisiana, Mississippi e Texas avaliando as doses de 7,0 e 10,0% do N total como DCD. Esses autores observaram que o DCD retardou a nitrificação em relação à ureia, estando associado ao aumento da quantidade de N liberado para o solo ao longo do tempo.

Sabe-se que os ciclos de umedecimento e secagem do solo, como ocorre por ocasião de entrada de água em lavouras de arroz ou intermitência durante o ciclo de cultivo do arroz, favorecem os processos de nitrificação e desnitrificação (ABALOS et al., 2017), além de aumentar a degradação do material de recobrimento físico ou química do inibidor (FIERER e SCHIMEL, 2002; ABALOS et al., 2017). Embora isso tenha sido reconhecido, a alternância entre 50-100% de EPPA no presente estudo não motivou a redução da eficiência do DCD em comparação com o solo mantido sob 70% de EPPA.

Embora tenham sido observadas variações nos resultados de pesquisas sobre os benefícios do DCD, sabe-se que os INs apresentam vantagens em solos sob condições que permitem que perdas por lixiviação e desnitrificação ocorram (GILSANZ et al., 2016). Portanto, este estudo mostrou que o DCD é capaz de ter uma alta resposta tanto sob condições estáveis de umidade do solo, quanto sob ciclos de umedecimento e secagem. Além disso, foi desenvolvida uma curva de resposta da dose de DCD para ambas as condições de umidade do solo, uma avaliação bastante demandada em estudos que avaliam fertilizantes de eficiência aumentada (ROSE et al., 2018b).

5.3.5. Conclusões

O uso de inibidor de nitrificação na forma de diciandiamida (DCD) aumenta o tempo de permanência do amônio (NH_4^+) proveniente da ureia em solo Dewitt silt loam submetido a ciclo de umedecimento e secagem entre 50-100% EPPA.

O uso de ureia tratada com 10,0% de DCD aumenta o tempo de nitrificação do NH_4^+ do fertilizante em mais de duas semanas, comparativamente à ureia comum.

A meia-vida do NH_4^+ é prolongada em 5 dias com a aplicação de 1,0% de DCD à ureia e em 7 dias com as doses de 2,5% a 10,0% de DCD.

O uso de DCD é eficaz em aumentar a meia-vida do nitrato e nitrito no solo em 4 dias, na dose de 0,5%, e em 12 dias com uso da dose de 10,0%.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Comparando os dados presentes na literatura com os resultados dos dois anos agrícolas de avaliações de cinco fertilizantes estabilizados, somado aos dos quatro anos agrícolas de um fertilizante de liberação controlada e do experimento conduzido com fertilizante estabilizado sob condições controladas percebe-se clara a diferença entre o uso de fertilizantes de eficiência aumentada em sistemas de cultivo de sequeiro, como milho e trigo, e no cultivo de arroz irrigado por inundação do solo. Além disso, foi mostrado que cada tipo de fertilizante dentre os estabilizados e os de liberação controlada possui suas particularidades em função do material de recobrimento, tamanho do grânulo, qualidade do produto, dentro outras qualidades físicas e químicas.

Independente das culturas recomenda-se de maneira abrangente a aplicação dos fertilizantes de eficiência aumentada na dose integral no início do cultivo, seguindo a premissa de que são produtos capazes de aumentar o tempo de liberação do nutriente para as plantas em comparação com fontes convencionais. Como demonstraram os estudos apresentados nesta tese, no cultivo de arroz irrigado por inundação do solo o uso alternativo de fertilizantes de liberação controlada aplicado integralmente em pré-semeadura seria uma opção para manter a produtividade de grãos semelhante às obtidas com o uso da ureia parcelada quando não deseja-se realizar mais de uma operação para aplicação de fertilizante nitrogenado. A redução das operações mecânicas diminui o custo de produção, o que pode compensar o maior investimento com a ureia recoberta por polímero.

Os fertilizantes nitrogenados estabilizados foram avaliados seguindo a recomendação para a ureia, em função da variedade de fontes testadas e da literatura relatar benefícios desses produtos quanto ao rendimento de grãos e na redução das perdas de nitrogênio. No entanto, a aplicação dessas fontes de forma parcelada em V3-V4 (três a quatro folhas) e em R0 (iniciação da panícula), embora também tenha mantido o rendimento de grãos alcançado pelo uso da ureia, gera aumento no custo da lavoura em função dos gastos com as operações e do valor do fertilizante ser mais elevado do que o da ureia.

De maneira geral, os fertilizantes nitrogenados de eficiência aumentada não devem ser considerados como uma medida para reduzir as emissões de óxido

nitroso no cultivo de arroz irrigado por inundação contínua do solo. Por outro lado, os estudos mostraram que independente da fonte, os fertilizantes nitrogenados minerais não elevam as emissões de metano neste sistema de cultivo. Embora tenha-se calculado apenas o potencial de aquecimento global parcial, que não considera a totalidade das emissões do sistema de produção, acredita-se que o uso do fertilizante nitrogenado de liberação controlada, avaliado no estudo 2, por ter sido aplicado integralmente em pré-semeadura possa reduzir a contribuição do cultivo de arroz para as emissões de gases de efeito estufa ao dispensar as operações mecânicas de aplicação de fertilizante em cobertura.

A complexidade do ambiente do solo alagado com cultivo de arroz foi demonstrada quando se analisou a liberação de um fertilizante estabilizado no experimento conduzido somente com solo, onde esta fonte mostrou retardar a oxidação do nitrogênio e assim, aumentar o tempo de disponibilização do nutriente para o solo. No entanto, os efeitos desse tipo de fertilizante são amenizados, sendo comparáveis à ureia comum quando avaliados em condições de campo com o cultivo de plantas e com a presença da lâmina d’água sobre o solo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABALOS, D.; SANZ-COBENA, A.; ANDREU,G.; VALLEJO, A. Agriculture, Ecosystems and Environment Rainfall amount and distribution regulate DMPP effects on nitrous oxide emissions under semiarid Mediterranean conditions. **Agriculture, Ecosystems and Environment**, v. 238, p. 36-45, 2017.

ABALOS, D.; JEFFERY, S.; SANZ-COBENA, A.; GUARDIA, G.; VALLEJO, A. Meta-analysis of the effect of urease and nitrification inhibitors on crop productivity and nitrogen use efficiency. **Agriculture, Ecosystems and Environment**, v. 189, p. 136-144, 2014.

ADVIENTO-BORBE, M. A. A.; PADILLA, N. G.; PITTERLKOW, C. M.; SIMMONDS, M.; van KESSEL, C.; LINQUIST, B. Methane and Nitrous Oxide Emissions from Flooded Rice Systems following the End-of-Season Drain. **Journal of Environmental Quality**, v. 44, n. 4, p. 1071-1079, 2015.

AITA, C.; GONZATTO, R.; MIOLA, E. C. C.; SANTOS, D. B.; ROCHETTE, P.; ANGERS, D. A.; CHANTIGNY, M. H.; PUJOL, S. B.; GIACOMINI, D. A.; GIACOMINI, S. Injection of dicyandiamide-treated pig slurry reduces ammonia volatilization without enhancing soil nitrous oxide emissions from no-till corn in Southern Brazil. **Journal of Environmental Quality**, v. 44, p. 789-800, 2014.

AKIYAMA, H., YAN, X.; YAGI, K. Evaluation of effectiveness of enhanced-efficiency fertilizers as mitigation options for N_2O and NO emissions from agricultural soils: Meta-analysis. **Global Change Biology**, v. 16 p. 1837-1846, 2010

AKIYAMA, H.; YAGI, K.; YAN, X. Y. Direct N_2O emissions from rice paddy fields: summary of available data. **Global Biogeochemistry Cycles**, v. 19, 2005.

AMBER, A. Dicyandiamide as a nitrification inhibitor. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 20 p. 1933-1955, 1989.

ASGEDOM, H., TENUTA, M.; FLATEN, D. N.; GAO, X.; KEBREAB, E. Nitrous oxide emissions from a clay soil receiving granular urea formulations and dairy manure. **Agronomy Journal**, v. 106, n. 2, p. 732-744, 2014.

ATA-UL-KARIM, S. T.; LIU, X.; LU, Z.; ZHENG, H.; CAO, W.; ZHU, Y. Estimation of nitrogen fertilizer requirement for rice crop using critical nitrogen dilution curve. **Field Crops Research**, v. 201, p. 32-40, 2017.

AZEEM, B.; KUSHAARI, Z.; MAN, Z. B., BASIC, A.; THANH, T. h. Review on materials and methods to produce controlled release coated urea fertilizer. **Journal of Controlled Release**, v. 181, p. 11-21, 2014.

BAEDE, A. P. M.; AHLONSOU, E.; DING, Y.; SCHIMEL, D. **Climate Change 2001**: The Scientific Basis. Cambridge University Press: Cambridge, 2001.

BANIK, A.; SEN, M.; SEN, S. P. Effects of inorganic fertilizers and micronutrients on methane production from wetland rice (Oryza sativa L.). **Biology and Fertility of Soils**, v. 21, n. 4, p. 319-322, 1996.

BARTH, G., VON TUCHER, S.; SCHMIDHALTER, U. Influence of soil parameters on the effect of 3,4-dimethylpyrazole-phosphate as a nitrification inhibitor. **Biology and Fertility of Soils**, v. 34, n. 2, p. 98-102, 2001.

BARUAH, A.; BARUAH, K. K. Organic Manures and Crop Residues as Fertilizer Substitutes: Impact on Nitrous Oxide Emission, Plant Growth and Grain Yield in Pre-Monsoon Rice Cropping System. **Journal of Environmental Protection**, v. 6, p. 755-770, 2015.

BASU, C. P. Nitrogen nutrition in rice. **Indian Journal of Plant Sciences**, v. 4, n. 3, p. 28-37, 2015.

BATEMAN, E. J.; BAGGS, E. M. Contributions of nitrification and denitrification to N_2O emissions from soils at different water-filled pore space. **Biology and Fertility of Soils**, v. 41, p. 379-388, 2005.

BAYER, C., COSTA, F. S., PEDROSO, G. M., ZSCHORNACK, T., CAMARGO, E. S., LIMA, M. A., FRIGHETO, R. T. S., GOMES, J., MARCOLIN, E., & MACEDO, V. R. M. Yield-scaled greenhouse gas emissions from flood irrigated rice under long-term conventional tillage and no-till systems in a Humid Subtropical climate. **Field Crops Research**, v. 162, p. 60-69, 2014.

BAYER, C.. GOMES, J.; ZANATTA, J. A.; VIEIRA, F. C. B.; PICCOLO, M. C.; DIECKOW, J.; SIX, J. Soil nitrous oxide emissions as affected by long-term tillage, cropping systems and nitrogen fertilization in Southern Brazil. **Soil and Tillage Research**, v. 146, p. 213-222, 2015a.

BAYER, C.; ZSCHORNACK, T.; PEDROSO, G. M.; ROSA, C. M.; CAMARGO, E. S.; BOENI, M.; MARCOLIN, E.; REIS, C. E. S.; SANTOS, D. C. A seven-year study on the effects of fall soil tillage on yield-scaled greenhouse gas emission from flood

irrigated rice in a humid subtropical climate. **Soil and Tillage Research**, v. 145, p. 118-125, 2015b.

BENINI, S.; RYPNIEWSKI, W. R.; WILSON, K. S.; MANGANI, S.; CIURLI, S. Molecular details of urease inhibition by boric acid: insights into the catalytic mechanism. **Journal of American Chemistry Society**, v. 126, n. 2, p. 3714-3715, 2004.

BERNARDI, A. C. C.; MOTA, E. P.; OLIVEIRA, P. P. A. **Volatilização de amônia, produção de matéria seca e teores foliares de N do azevém adubado com fontes nitrogenadas**. Circular técnica, EMBRAPA, São Carlos, SP, 66, 2010.

BOATENG, K. K.; OBENG, G. Y.; MENSAH, E. Rice cultivation and greenhouse gas emissions: a review and conceptual framework with reference to Ghana. **Agriculture**, v. 7, n. 7, 2017.

BRADY, N. C.; WEIL, R. R. **The Nature and Properties of Soils**. 14th ed. New Jersey, USA: Pearson Prentice Hall, Upper Saddle River, 2008. 965 p.

BREMNER, J. M. Sources of nitrous oxide in soils. **Nutrient Cycling in Agroecosystems**, v. 49, p. 7-16, 1997.

BRONSON, K. F., MOSIER, A. R.; BISHNOI, S. R. Nitrous oxide emissions in irrigated corn as affected by nitrification inhibitors. **Soil Science and Society of America Journal**. v. 56, n. 1, p. 161-165, 1992.

BRONSON, K. F., TOUCHTON, J. T. HAUCK, R. D. Decomposition rate of dicyandiamide and nitrification inhibition. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 20, n. 19-20, p. 2067-2078, 1989.

BUSS, G. L. **Emissões de Metano e Óxido Nitroso em Sistemas de Cultivo em Terras Baixas sob Diferentes Manejos de Água, do Solo e da Cobertura Vegetal**. 2016. 123f. Tese (Doutor em Ciências) - Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2016.

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

CARRERES, R.; SENDRA, J.; BALLESTEROS, R.; VALIENTE, E. F.; QUESADA, A.; CARRASCO, D.; LEGANÉS, F.; CUADRA, J. G. Assessment of slow release

fertilizers and nitrification inhibitors in flooded rice. **Biology and Fertility of Soils**, v. 39, p. 80-87, 2003.

CARVALHO, J. L. N.; AVANZI, J. C.; SILVA, M. L. N.; MELLO, C. R.; CERRI, C. E. P. Potencial de sequestro de carbono em diferentes biomas do Brasil. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 34, p. 277-289, 2010.

CARVALHO, M. C. S.; NASCENTE, A. S.; TEIXEIRA, P. C. Fertilizers with coated urea in upland rice production and nitrogen apparent recovery. **Bioscience Journal**, v. 32, n. 5, p.1155-1164, 2016.

CHEN, G.; CHEN, Y.; ZHAO, G.; CHENG, W.; GUI, S.; ZHANG, H.; SHI, W. Do high nitrogen use efficiency rice cultivars reduce nitrogen losses from paddy fields? **Agriculture, Ecosystems and Environment**, v. 209, p. 26-33, 2015.

CHEN, X.; CUI, Z.; FAN, M.; VITOUSEK, P.; ZHAO, M.; MA, W.; WANG, Z.; ZHANG, W.; YAN, X.; YANG, J.; DENG, X.; GAO, Q.; ZHANG, Q.; GUO, S.; REN, J.; LI, S.; YE, Y.; WANG, Z.; HUANG, J.; TANG, Q.; SUN, Y.; PENG, X.; ZHANG, J.; HE, M.; ZHU, Y.; XUE, J.; WANG, G.; WU, L.; AN, N.; WU, L.; MA, L.; ZHANG, W.; ZHANG, F. Producing more grain with lower environmental costs. **Nature**, v. 514, p. 486-489, 2014.

CHIDTHAISONG, A.; CONRAD, R. Turnover of glucose and acetate coupled to reduction of nitrate, ferric iron and sulfate and to methanogenesis in anoxic rice field soil**. FEMS Microbiology Ecology**, v. 31, p. 73-86, 2000.

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.

CONRAD, R. The global methane cycle: recent advances in understanding the microbial processes involved. **Environmental Microbiology Reports**, v. 1, n. 5, p. 285-292, 2009.

CORRÊA, R. S.; MADARI, B. E.; CARVALHO, M. da C. S.; CARVALHO, M. T. M. Nitrous oxide fluxes from different nitrogen sources applied in upland rice in the cerrado goiano. In: **Anais…** International Symposium on Greenhouse Gases in Agriculture, 2., 2016, Campo Grande, MS. Brasília, DF: Embrapa, 2016.

COSTA, F. S.; BAYER, C.; LIMA, M. A.; FRIGHETTO, R. T. S.; MACEDO, V. R. M.; MARCOLINI, E. Variação diária da emissão de metano em solo cultivado com arroz irrigado no Sul do Brasil. **Ciência Rural**, v.38, n.7, p. 2049-2053, 2008.

DECOCK, C. Mitigation nitrous oxide emissions from corn cropping systems in the Midwestern U.S.: potential and data gaps. **Environmental Science and Technology**, v. 48, p. 4247-4256, 2014

DEMPSEY, R. J.; SLATON, N. A.; ROBERTS, T. L.; NORMAN, R. J. Rice grain yield and nitrogen uptake as affected by urea amendment and rainfall timing. **Agronomy Journal**, v. 109, n. 6, p. 2966-2973, 2017.

DENIER van der Gon, H. A. C.; NEUE, H. U. Influence of organic matter incorporate on the methane emission from a wetland rice field. **Global Biogeochemical Cycles**, v. 9, n. 1, p. 11-22, 1995.

DI, H. J.; CAMERON, K. C.; SHERLOCK, R. R.; SHEN, J. P.; HE, J. Z.; WINEFIELD, C. S. Nitrous oxide emissions from grazed grassland as affected by a nitrification inhibitor, dicyandiamide, and relationships with ammonia-oxidizing bacteria and archaea. **Journal of Soils and Sediments**, v. 10, n. 5, p. 943-954, 2010.

DI, H. J. A.; CAMERON, K. C. A. Effects of temperature and application rate of a nitrification inhibitor, dicyandiamide (DCD), on nitrification rate and microbial biomass in a grazed pasture soil. **Australian Journal of Soil Research**, v. 42, n. 3, p. 927-932, 2004.

DILLON, K. A.; WALKER, T. W.; HARRELL, D. L.; KRUTZ, L. J.; VARCO, J. J.; KOGER, C. H.; COX, M. S. Nitrogen sources and timing effects on nitrogen loss and uptake in delayed flood rice. **Soil Fertility and Crop Nutrition**, v. 104, n. 2, 2012.

DOBBIE, K. E.; SMITH, K. A. Impact of different forms of N fertilizer on N_2O emissions from intensive grassland. **Nutrient Cycling in Agroecosystems**, v. 67, n. 1, p. 37-46, 2003.

DONG, H.; YAO, Z.; ZHENG, X.; MEI, B.; XIE, B.; WANG, R.; DENG, J.; CUI, F.; ZHU, J. Effect of ammonium-based, non-sulfate fertilizer on CH_4 emissions from a paddy field with a typical Chinese water management regime. **Atmospheric Environment**, v. 45, p. 1095-1101, 2011.

DU, C. W.; ZHOU, J. M.; SHAVIV, A. Release characteristics of nutrients from polymer-coated compound controlled release fertilizers. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 14, n. 3, p. 223-230, 2006.

DUBLEY, A.; MAILAPALLI, D. R. Development of control release urea fertilizer model for water and nitrogen movement in flooded rice. **Paddy and Water Environment**, v. 16, p. 1-13, 2018.

ESTATCAMP. Software Action® 3.5.1. São Carlos: Estatcamp, 2019. Disponível em: <http://www.portalaction.com.br/content/download-action>. Acesso em: 15 jan. 2019.

FAGERIA, N. K.; CARVALHO, M. C. S. Comparison of conventional and polymer coated urea as nitrogen sources for lowland rice production. **Journal of Plant Nutrition**, v. 37, n. 8, p. 1358-1371, 2014.

FENG, J.; CHEN, C.; ZHANG Y.; SONG, Z.; DENG, A.; ZHENG, C.; ZHANG, W. Impacts of cropping practices on yield-scaled greenhouse gas emissions from rice fields in China: A meta analyses. **Agriculture, Ecosystems and Environment**, v. 164, p. 220-228, 2013.

FENG, J.; LI, F.; DENG, A.; FENG, X.; FANG, F.; ZHANG, W. Integrated assessment of the impact of enhanced-efficiency nitrogen fertilizer on N_2O emission and crop yield. **Agriculture, Ecosystems and Environment**, v. 231, p. 218-228, 2016.

FIERER, N.; SCHIMEL, J. P. Effects of drying-rewetting frequency on soil carbon and nitrogen transformations. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 34, p. 777-787, 2002.

FISK, L. M.; MACCARONE, L. D.; BARTON, L.; MURPHY, D. V. Nitrapyrin decreased nitrification of nitrogen released from soil organic matter but not amoA gene abundance at high soil temperature. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 88, p. 214-223, 2015.

FITTS, P. W.; WALKER, T. W.; KRUTZ, L. J.; GOLDEN, B. R.; VARCO, J.J.; GORE, J.; CORBIN, J. L.; SLATON, N. A. Nitrification and yield for delayed-flood rice as affected by a nitrification inhibitor and coated urea. **Agronomy Journal**, v. 106, n. 5, p. 1541-1548, 2014.

GAIHRE, Y. K., SINGH, U., ISLAM, S. M. M., HUDA, A., ISLAM, M. R., SATTER, M. A., SANABRIA, J., ISLAM, M. D., SHAH, A. L. Impacts of urea deep placement on nitrous oxide and nitric oxide emissions from rice fields in Bangladesh. **Geoderma**, v. 259-260, p. 370-379, 2015.

GARCIA, F.O.; KISSEL, D. E.; CABRERA, M. L. Effect of soil matric potential on urea hydrolysis. **Soil Science Society of America Journal**, v. 78, p. 2078-2082, 2014.

GILMOUR, J. T. The effects of soil properties on nitrification and nitrification inhibition. **Soil Science Society of America Journal**, v. 48, p. 1262-1266, 1984.

GILSANZ, C.; BÁEZ, D.; MISSELBROOK, T. H.; DHANOA, M. S.; CÁRDENAS, L. M. Development of emission factors and efficiency of two nitrification inhibitors, DCD and DMPP. **Agriculture, Ecosystems and Environment**, v. 216, n. 2, p. 1-8, 2016.

GOGOI, B.; BARUAH, K. K. Seasonal and temporal changes in nitrous oxide emission with fertilizer application in rice ecosystem of North Bank Plain Agroclimatic Zone of North East India. International **Journal of Environmental Monitoring and Analysis**, v. 2, n. 5, p. 289-296, 2014.

GOLDEN, B. R.; SLATON, N. A.; DELONG, R. E.; NORMAN, R. J.; MASCHMANN, E. T. Nitrification Inhibitors Influence on Rice Grain Yield and Soil Inorganic Nitrogen Fractions. **B.R. Wells Rice Research Studies**, v. 571, p. 215-223, 2008.

GOLDEN, B., SLATON, N. NORMAN, R. GBUR, E. WILSON, C. Nitrogen release from environmentally smart nitrogen fertilizer as influenced by soil series, temperature, moisture, and incubation method. **Communications of Soil Science and Plant Analysis**, v. 42, n. 15, p. 1809-1824, 2011.

GRAHAM, R. F.; GREER, K. D.; VILLAMIL, M. B.; NAFZIGER, E. D.; PITTELKOW, C. M. Enhanced efficiency fertilizer impacts on yield-scaled nitrous oxide emissions in maize. **Soil Science Society of America Journal**, v. 82, n. 6, p. 1469-1481, 2018.

GROHS, M.; MARCHESAN, E.; SUZBACH, D. S.; MASSONI, P. F. S.; SARTORI, G. M. S.; FERREIRA, R. B. Resposta do arroz irrigado ao uso de inibidor de urease em plantio direto e convencional. **Ciência Agrotecnologia**, v. 35, n. 2, p. 336-345, 2011.

GUELFI, D. Fertilizantes nitrogenados estabilizados, de liberação lenta ou controlada. INPI. **Informações agronômicas**, nº 157, março 2017. 14 p.

GUO, C.; REN, T.; LI, P.; WANG, B.; ZOU, J.; HUSSAIN, S.; CONG, R.; WU, L.; LU, J.; LI, X. Producing more grain yield of rice with less ammonia volatilization and greenhouse gases emission using slow/controlled-release urea. **Environmental Science and Pollution Research,** v. 26, p. 2569-2579, 2019.

HALVORSON, A. D.; DEL GROSSO, S. J. Nitrogen Source and Placement Affect Soil Nitrous Oxide Emissions from Irrigated Corn in Colorado. **Better Crops**, v. 96, n. 4, p. 7-9, 2012.

HALVORSON, A. D.; SNYDE, C.; BLAYLOCK, A. D.; DEL GROSSO, S. J. Enhanced-Efficiency Nitrogen Fertilizers: Potential Role in Nitrous Oxide Emission Mitigation. **Agronomy Journal**, v. 106, n. 2, 2014.

HARDKE, J. T. **Arkansas rice production handbook**. Little Rock: Miscellaneous Publication, University of Arkansas, Cooperative Extension Service, 2013. 192 p.

HARTY, M. A.; MCGEOUGH, K. L.; CAROLAN, R.; MÜLLER, C.; LAUGHLIN, R. J.; LANIGAN, G. J.; RICHARDS, K. G.; WATSON, C. J. Gross nitrogen transformations in grassland soil react differently to urea stabilisers under laboratory and field conditions. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 109, p. 23-34, 2017.

HU, H. W.; CHEN, D.; HE, J. Z. Microbial regulation of terrestrial nitrous oxide formation: Understanding the biological pathways for prediction of emission rates. **FEMS Microbiology Reviews**, v. 39, n. 5, p. 729-749, 2015.

HUANG, S.; PANT, H. K.; LU, J. Effects of water regimes on nitrous oxide emission from soils. **Ecological Engineering**, v. 31, n. 1, p. 9-15, 2007.

HUBE, S.; ALFARO, M. F.; SCHEER, C.; BRUNK, C.; RAMÍREZ, L.; ROWLINGS, D.; GRACE, P. Effect of nitrification and urease inhibitors on nitrous oxide and methane emissions from an oat crop in a volcanic ash soil. **Agriculture, Ecosystems and Environment**, v. 238, n. 1, p. 46-54, 2017.

HUSSAIN, S.; PENG, S.; FAHAD, S.; KHALIQ, A.; HUANG, J.; CUI, K.; NIE, L. Rice management interventions to mitigate greenhouse gas emissions: a review. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 22, n. 5, 2014.

INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE - IPCC. **2006 IPCC Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories** – A primer, Prepared by the National Greenhouse Gas Inventories Programme, EGGLESTON H.S., MIWA K., SRIVASTAVA N. AND TANABE K. (eds). Published: IGES, Japan, 2008.

IPCC. **Adoption and acceptance of the "2013 supplement to the 2006 guidelines: wetlands"**. Accepted Report. Thirty-seventh session of the IPCC. Georgia, 14 - 18 October 2013a.

IPCC. **Climate Change 2007: The Physical Science Basis**. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. SOLOMON, S., D. QIN, M. MANNING, Z. CHEN, M. MARQUIS, K.B. AVERYT, M. TIGNOR AND H.L. MILLER (eds.). Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 2007, 996 p.

IPCC. **Climate Change 2013**: The Physical Science Basis. Working Group I Contribution to the IPCC Fifth Assessment Report (AR5). Final Draft Underlying Scientific-Technical Assessment. Cambridge University Press, Cambridge, 2013b, 2216 p.

IPCC. **Mitigation of Climate Change,** Working Group III Contribution to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. (eds) EDENHOFER, O., R. PICHS-MADRUGA, Y. SOKONA, E. FARAHANI, S. KADNER, K. SEYBOTH, A. ADLER, I. BAUM, S. BRUNNER, P. EICKEMEIER, B. KRIEMANN, J. SAVOLAINEN, S. SCHLÖMER, C. VON STECHOW, T. ZWICKEL AND J.C. MINX. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA. 2014, 1435 p.

International Fertilizer Association - IFA. **Nitrogen fertilizers consume in all countries and all regions in 2008**. Disponível em: <https://www.ifastat.org/databases/plant-nutrition>. Acesso em: 05 set. 2018.

IFA. **Short-Term Fertilizer Outlook 2017 - 2018**. IFA Strategic Forum, Zürich, 2017. 7 p.

International Plant Nutrition Institute - IPNI. **Nitrification Inhibitors**. Nutrient Source Specific. IPNI, n. 26, 2012. 1 p.

JI, Y.; LIU, G.; MA, J.; ZHANG, G.; XU, H.; YAGI, K. Effect of controlled-release fertilizer on mitigation of N_2O emission from paddy field in South China: a multi-year field observation. **Plant and Soil**, v. 371, p. 473-486, 2013.

KE, J.; XING, X.; LI, G.; DING, Y.; DOU, F.; WANG, S.; LIU, Z.; TANG, S.; DIG, C.; CHEN, L. Effects of different controlled-release nitrogen fertilisers on ammonia volatilization, nitrogen use efficiency and yield of blanket-seeding machine-transplanted rice. **Field Crops Research**, v. 205, p. 147-156, 2017.

KELLIHER, F. M.; CLOUGH, T. J.; CLARK, H.; RYS, G.; SEDCOLE, J. R. The temperature dependence of dicyandiamide (DCD) degradation in soils: A data synthesis. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 40, n. 7, p. 1878-1882, 2008.

KETTUNEN, R. N_2O fluxes and CO_2 exchange at different N doses under elevated CO2 concentration in boreal agricultural mineral soil under Phleum pratense. **Nutrient Cycling in Agroecosystems**, v. 78, n. 2, p. 197-209, 2007.

KHAN, A. Z.; ALI, B.; AFZAL, M.; WAHAB, S.; KHALIL, S. K. AMIN, N. PING, Q.; QIAOJING, T, ZHOU, W. Effects of sulfur and urease coated controlled release urea on dry matter yield, n uptake and grain quality of rice. **The Journal of Animal and Plant Sciences**, v. 25, n. 3, p. 679-685, 2015.

KLUBER, H. D.; CONRAD, R. Effects of nitrate, nitrite, NO and N_2O on methanogenesis and other redox processes in anoxic rice field soil. **FEMS Microbiology Ecology**, v. 25, p. 301-318, 1998.

KÖGEL-KNABNER, I.; AMELUNG, W.; CAO, Z.; FIEDLER, S.; FRENZEL, P.; JAHN, R.; KALBITZ, K.; KÖLBL, A.; SCHLOTER , M. Biogeochemistry of paddy soils. **Geoderma**, v. 157, p.1-4, 2010.

KU, H. H.; HAYASHI, K.; AGBISIT, R.; VILLEGAS-PANGGA, G. Evaluation of fertilizer and water management effect on rice performance and greenhouse gas intensity in different seasonal weather of tropical climate. **Science of the Total Environment**, v. 601-602, p. 1254-1262, 2017.

LAHUE, G. T.; CHANEY, R. L.; ADVIENTO-BORBE, M. A.; LINQUIST, B. A. Alternate wetting and drying in high yielding direct-seeded rice systems accomplishes multiple environmental and agronomic objectives. **Agriculture, Ecosystems and Environment**, v. 229, p. 30-39, 2016.

LAM, S.; SUTER H.; MOSIER, A. R.; CHEN, D. Using nitrification inhibitors to mitigate agricultural N_2O emission: a double-edged sword? **Global Change Biology**, v. 23, n. 2, p. 485-489, 2017.

LAMMEL, J. Cost of the different options available to the farmers: Current situation and prospects. In: IFA International Workshop on Enhanced-Efficiency Fertilizers, Frankfurt. **International Fertilizer Industry Association**, Paris, 205. p. 1-9.

LE MER, J.; ROGER, P. Production, oxidation, emission and consumption of methane by soils: a review. **European Journal of Soil Biology**, v. 37 n. 1, p. 25-50, 2001.

LEE, H.J.; KIM, S.Y.; KIM, P.J.; MADSEN, E. L. JEON, C. O. Methane emission and dynamics of methanotrophic and methanogenic communities in a flooded rice field

ecosystem. **Federation of European Microbiological Societies**, v. 88, p. 195-212, 2014.

LEE, J., SIX, J.; KING, A. P.; VAN KESSEL, C.; ROLSTON, D. E. Tillage and Field Scale Controls on Greenhouse Gas Emissions. **Journal Environmental Quality**, v. 35, 2006.

LI, B.; FAN, C. H.; XIONG, Z. Q.; LI, Q. L. ZHANG, M. The combined effects of nitrification inhibitor and biochar incorporation on yield-scaled N_2O emissions from an intensively managed vegetable field in southeastern China. **Biogeosciences**, v. 12, p. 2003-2017, 2015.

LI, J.; LI, Y.; WAN, Y.; WANG, B.; WAGAS, M. A.; CAI, W.; GUO, C.; ZHOU, S.; SU, R.; QIN, X.; GAO, Q.; WIKES, A. Combination of modified nitrogen fertilizers and water saving irrigation can reduce greenhouse gas emissions and increase rice yield. **Geoderma**, v. 315, p. 1-10, 2018.

LIANG, X. Q.; LI, H.; WANG, S. X.; YE, Y. S.; JI, Y. J.; TIAN, G. M. van KESSEL, C.; LINQUIST, B. A. Nitrogen management to reduce yield-scaled global warming potential in rice. **Field Crops Research**, v. 146, p. 66-74, 2013.

LINN, D. M.; DORAN, J. W. Effect of Water-Filled Pore Space on Carbon Dioxide and Nitrous Oxide Production in Tilled and Nontilled Soils. **Soil Science Society of America Journal**, v. 48, n. 6, p. 1267, 1984.

LINQUIST, B. A.; ADVIENTO-BORBE, M. A.; PITTELKOW, C. M.; VAN KESSEL, C.; VAN GROENIGEN, K. J. Fertilizer management practices and greenhouse gas emissions from rice systems: A quantitative review and analysis. **Field Crops Research**, v. 135, p. 10-21, 2012a.

LINQUIST, B.; VAN GROENIGEN, K. J.; ADVIENTO-BORBE, M. A.; PITTERLKOW, C.; VAN KESSEL, C. An agronomic assessment of greenhouse gas emissions from major cereal crops. **Global Change Biology**, v. 18, p. 194-209, 2012b.

LIQUIST, B. A.; LIU, L.; van KESSEL, C.; van GROENIGEN, K. J. Enhanced efficiency nitrogen fertilizers for rice systems: Meta-analysis of yield and nitrogen uptake. **Field Crops Research**, v. 153, p. 246-254, 2013.

LIU, S.; QIN, Y.; ZOU, J.; LIU, Q. Effects of water regime during rice-growing season on annual direct N_2O emission in a paddy rice-winter wheat rotation system in southeast China. **Science of the Total Environment**, v. 408, n. 4, p. 906-913, 2010.

LU, Y.; WASSMANN, R.; NEUE, H. U.; HUANG, C.; BUENO, C. S. Methanogenic responses to exogenous substrates in anaerobic rice soils. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 32, p. 1683-1690, 2000.

LY, P.; VU, Q. D.; JENSEN, L. S.; PANDEY, A.; NEERGAARD. A. Effects of rice straw, biochar and mineral fertilizer on methane (CH_4) and nitrous oxide (N_2O) emissions from rice (Oryza sativa L.) grown in rain-fed lowland rice soil of Cambodia: a pot experiment. **Paddy and Water Environment**, v. 13, p. 465-475, 2015.

MA, K.; LU, Y. Regulation of microbial methane production and oxidation by intermittent drainage in rice field soil, **FEMS Microbiology Ecology**, v. 75, n. 3, p. 446-456, 2011.

MAHARJAN, B., VENTEREA, R. T.; ROSEN, C. Fertilizer and irrigation management effects on nitrous oxide emissions and nitrate leaching. **Agronomy Journal**, v. 106, n. 2, p. 703-714, 2014.

MAJUMDAR, D. Past, present and future of nitrous oxide emission from rice fields: a treatise. Cap. 3. In: LIVINGSTON, J. V (eds). **Trends in Air Pollution Research**, Nova Science Publishers, Inc, cap. 3, p. 53-130, 2005.

MAJUMDAR, D.; KUMAR, S.; PATHAK, H.; JAIN, M. C.; KUMAR, U. Reducing nitrous oxide emission from an irrigated rice field of North India with nitrification inhibitors. **Agriculture, Ecosystems and Environment**, v. 81, p. 163-169, 2000.

MALLA, G.; BHATIA, A.; PATHAK, H.; PRASAD, S.; JAIN, N.; SINGH, J. Mitigating nitrous oxide and methane emissions from soil in rice–wheat system of the Indo-Gangetic plain with nitrification and urease inhibitors. **Chemosphere**, v. 58, p. 141-147, 2005.

MCCARTY, G. W. Modes of action of nitrification inhibitors. **Biology and Fertility of. Soils**, v. 29, n. 1, p. 1-9, 1999.

MCINNES, K. J.; FERGUSON, F. B.; KISSEL, D. E.; KANEMASU, E. T. Field Measurements of Ammonia Loss from Surface Applications of Urea Solution to Bare Soil. **Agronomy Journal**, v. 78, p. 192-196, 1986.

MCTAGGART, I. P.; DOUGLAS, H.; CLAYTON, H.; SMITH, K. A. Nitrous oxide emission from slurry and mineral nitrogen fertiliser applied to grassland. In: JARVIS, S. C.; PAIN, B. F. (editors). **Gaseous nitrogen emissions from grasslands**. CAB International, New York. 1997. p. 201-2017.

MENDIBURU, Felipe de. **Package 'agricolae'**. Agosto 2017. Disponível em: www.cran.r-project.org/web/packages/agricolae/agricolae.pdf. Acesso em: 25 set. 2017.

MERINO, P.; MERINO, P.; MENÉNDEZ, S.; PINTO, M.; GONZÁLEZ-MURUA, C.; ESTAVILLO, J. M. 3, 4-Dimethylpyrazole phosphate reduces nitrous oxide emissions from grassland after slurry application. **Soil Use and Management**, v. 21, n. 1, p. 53-57, 2005.

MIKHA, M. M.; RICE, C. W.; MILLIKEN, G. A. Carbon and nitrogen mineralization as affected by drying and wetting cycles. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 37, n. 2, p. 339-347, 2005

MILLER, R. D.; JOHNSON, D. D. The effect of soil moisture tension on carbon dioxide evolution, nitrification, and nitrogen mineralization. **Soil Science Society of America Journal**, v. 28, p. 644-647, 1964.

MISSELBROOK, T. H.; CARDENAS, L. M.; CAMP, V.; THORMAN, R. E.; WILLIAMS, J. R.; ROLLETT, A. J.; CHAMBERS, B. J. An assessment of nitrification inhibitors to reduce nitrous oxide emissions from UK agriculture. **Environmental Research Letters**, v. 9, n. 11, 2014.

MOHANTY, S.; SWAIN, C. K.; SETHI, S. K.; DALAI, P. C.; BHATTACHRAYYA, P.; KUMAR, A.; TRIPATHI, R.; SHAHID, M.; PANDA, B. B.; KUMAR, U.; LAL, B.; GAUTAM, P.; MUNDA, S.; NAYAK, A. K.. Crop establishment and nitrogen management affect greenhouse gas emission and biological activity in tropical rice production. **Ecological Engineering**, v. 104, p. 80-98, 2017.

MORGAN, K. T.; CUSHMAN, K. E.; SATO, S. Release mechanisms for slow-and controlled-release fertilizers and strategies of their use in vegetable production. **HorTechonoly**, v. 19, n. 1, p. 10-12, 2009.

MOSIER, A. R. Chamber and isotope techniques. In: ANDREAE, M.O. & SCHIMEL, D.S., ed. **Exchange of traces gases between terrestrial ecosystems and the atmosphere: report of the Dahlem Workshop**. Berlin, Wiley, p. 175-187, 1989.

MOSIER, A.; KROEZE, C.; NEVISON, C.; OENEMA, O.; SEITZINGER, S.; CLEEMPUT, O. Closing the global N_2O budget: nitrous oxide emissions through the agricultural nitrogen cycle. **Nutrient Cycling in Agroecosystems**, v. 52, p. 225-248, 1998.

MOTERLE, D. F. **Efluxo de metano em solo sob manejos de irrigação e cultivares de arroz irrigado**. 2011. 146f. Tese (Doutor em Ciência do Solo) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria. 2011.

MUKUMBUTA, I.; SHIMIZU, M.; HATANO, R. Mitigating Global Warming Potential and greenhouse gas intensities by applying composted manure in cornfield: a 3-year field study in an Andosol soil. **Agriculture**, v. 7, n. 13, p 1-20, 2017.

MULVANEY, R. L. Nitrogen - inorganic forms. In: SPARKS, D. L., PAGE, A. L.; HELMKE, P. A.; LOEPPERT, R. H.; SOLTANPOUR, P. N. (editors). **Methods of soil analysis**. Soil Science Society of America, Madison, WI. 1996.

MYHRE, G.; SHINDELL, D.; BREÂON, F. M.; COLLINS, W.; FUGLESTVEDT, J.; HUANG, J. et al. (2013) Anthropogenic and Natural Radiative Forcing. In: **Climate Change 2013: The Physical Science Basis**. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [STOCKER TF, QIN D, PLATTNER GK, TIGNOR M, ALLEN SK, BOSCHUNG J, et al. (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA. pp 714.

NALLEY, L., LINQUIST, B.; KOVACS, K.; ANDERS, M. The Economic Viability of Alternative Wetting and Drying Irrigation in Arkansas Rice Production. **Agronomy Journal**, v. 107, n, 2, p. 579-587, 2015.

NATIONAL OCEANIC AND ATMOSPHERIC ADMINISTRATION – NOAA. **Trends in Atmospheric Carbon Dioxide**. Disponível em: <www.esrl.noaa.gov/gmd/>. Acesso em: 09 out. 2017.

NATPINIT, P.; ANUWATTANA, R.; DITKAEW, T.; SUPPINUNT, T. Application of rice stubble synthesized zeolite for greenhouse gas reduction. **Applied Environmental Research**, v. 38, n. 2, p. 23-31, 2016.

NELSON, D.W.; SOMMER, L. E. Total carbon, organic carbon, and organic matter. In: Sparks, D. L. (editor). **Methods of soil analysis**. Madison, WI: SSSA Book Ser, SSSA., 1996. 1264 p.

NELSON, K. A.; MOTAVALLI, P. P.; DUDENHOEFFER, C. J. Cropping system affects polymer-coated release and corn yield response in Claypan soils. Journal of **Agronomy and Crop Science**, v. 200, p. 54-65, 2014.

NEUE, H. U. Fluxes of methane from rice fields and potential for mitigation. **Soil Use and Management**, v. 13, p. 258-267, 1997.

NEUE, H.U.; WASSMANN, R.; LANTIN, R.S.; ALBERTO, M.A.C.R.; ADUNA, J. B.; JAVELLANA, A.M. Factors affecting methane emission from rice fields. **Atmospheric Environment**, v. 30, n. 10/11, p. 1751-1754, 1996.

NISHIMURA, S.; SAWAMOTO, T.; AKIYAMA, H.; SUDO, S. YAGI, K. Methane and nitrous oxide emissions from a paddy field with Japanese conventional water management and fertilizer application. **Global Biogeochemical Cycles**, v. 18, p. 1-10, 2004.

OO, A. Z.; WIN, K. T.; BELLINGRATH-KIMURA, S. D. Within field spatial variation in methane emissions from lowland rice in Myanmar. **Springer Plus**, v. 4, n. 145, p. 1-11, 2015.

PAN, B.; LAM, S. K.; MOSIER, A.; LUO, Y.; CHEN, D. Ammonia volatilization from synthetic fertilizers and its mitigation strategies: a global synthesis**. Agriculture, Ecosystems and Environment**, v. 232, p. 283-289, 2016.

PASDA, G.; HÄHNDEL, R.; ZERULLA, W. Effect of fertilizers with the new nitrification inhibitor DMPP (3,4-dimethylpyrazole phosphate) on yield and quality of agricultural and horticultural crops. **Biology and Fertility of Soils**, v. 34, n. 2, p. 85-97, 2001.

PATHAK, H.; PRASAD, S.; BHATIA, A.; SINGH, S.; KUMAR, S.; SINGH, J.; JAIN, M. C. Methane emission from rice-wheat cropping system of India in relation to irrigation, farmyard manure and dicyandiamide application. **Agriculture, Ecosystems and Environment**, v. 97, p. 309-316, 2003.

PATIL, M. D.; DAS, B. S.; BARAK, E.; BHADORI, P. B. S.; POLAK, A. Performance of polymer-coated urea in transplanted rice: effect of mixing ratio and water input on nitrogen use efficiency. **Paddy and Water Environment**, v. 8, p. 189-198, 2010.

PENG, S.; BOUMAN, B.; VISPERAS, R. M.; CASTAN~EDA, A.; NIE, L.; PARK, H. Comparison between aerobic and flooded rice in the tropics: agronomic performance in an eight-season experiment. **Field Crops Reseach**, v. 96, p. 252-259, 2006.

PINHEIRO, J.; BATES, D.; DEBROY, S.; SARKAR, D.; EISPACK, HEISTERKAMP, S. WILLIGEN, V.B.; R-CORE. **Package "nlme"**. Versão 3.1-131. 2017. Disponível

em: <www.cran.r-project.org/web/packages/nlme/nlme.pdf>. Acesso em: 25 set. 2017.

POLAT, E.; KARACA, M.; DEMIR, H.; ONUS, A. N. Use of natural zeolite (clinoptilolite) in agriculture. **Journal of Fruit and Ornamnetal Plant Research**, v. 12, p. 183-189, 2004.

PONNAMPERUMA, F. N. The chemistry of submerged soils. **Advances in Agronomy**, v. 24, p. 29-96, 1972.

QIAO, M.; JIANG, J.; FU, Y. Influence of environmental conditions on release rules of fertilizer from wood reside slow-release fertilize shell. **Wood and Fiver Science**, v. 47, n. 4, p. 1-6, 2015.

R CORE TEAM. **R: A language and environment for statistical computing**. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria, 2017. Disponível em: <www.R-project.org>. Acesso em: 25 set. 2017.

RECIO, J.; VALLEJO, A.; LE-NOË, J.; GARNIER, J.; GARCÍA-MARCO, S.; ÁLVAREZ, J. M.; SANZ-COBENA, A. The effect of nitrification inhibitors on NH3and N_2O emissions in highly N fertilized irrigated Mediterranean cropping systems. **Science of the Total Environment**, v. 636, p. 427-436, 2018.

RECTOR, C.; BRYE, K. R.; HUMPHREYS, J.; NORNAM, R. J.; SLATON, N. A.; GBUR, E. E.; WILLETT, C.; EVANS-WHITE, M. A. Tillage and Coated-Urea Effects on Nitrous Oxide Emissions from Direct-Seeded, Delayed-Flood Rice Production in Arkansas. **Journal of Rice Research and Development**, v. 1, n. 1, p. 25-37, 2018.

REDDY, K. R., DELAUNE, R. D. **Biochemistry by wetlands: science and applications**. New York: CRC Press, 2008.

REJESUS, R. M.; PALIS, F. G.; GRACIA, D.; RODRIGUEZ, P.; LAMPAYAN, R. M.; BOUMAN, B. A. M. Impact of the alternate wetting and drying (AWD) water-saving irrigation technique: Evidence from rice producers in the Philippines. **Food Policy**, v. 36, n. 2, p. 280-288, 2011.

REUNIÃO TÉCNICA DA CULTURA DO ARROZ IRRIGADO. **Arroz irrigado: recomendações técnicas da pesquisa para o Sul do Brasil**. Itajaí, SC, Brasil: Sociedade Sul-Brasileira de Arroz Irrigado, SOSBAI, 2012. 179 p.

REUNIÃO TÉCNICA DA CULTURA DO ARROZ IRRIGADO. **Arroz irrigado: recomendações técnicas da pesquisa para o Sul do Brasil**. Santa Maria, RS, Brasil: Sociedade Sul-Brasileira de Arroz Irrigado, SOSBAI, 2014. 192 p.

REUNIÃO TÉCNICA DA CULTURA DO ARROZ IRRIGADO. **Arroz irrigado: recomendações técnicas da pesquisa para o Sul do Brasil**. Pelotas, RS, Brasil: Sociedade Sul-Brasileira de Arroz Irrigado, SOSBAI, 2016. 200 p.

ROBERTSON, G. P.; GROFFMAN, P. M. Nitrogen transformations. In: PAUL, E. A. (ed). **Soil microbiology, ecology and biochemistry**. 4th edition. Academic Press, Burlington, Massachusetts, USA, 2015. 421-446 p.

ROSE, T. J.; QUIN, P.; MORRIS, S. G.; KEARNEY, L. J.; KIMBER, S.; ROSE, M. T.; ZWIETEN, L. V. No evidence for higher agronomic N use efficiency or lower nitrous oxide emissions from enhanced efficiency fertilizers in aerobic subtropical rice. **Field Crop Research**, v. 225, p 47-54, 2018a.

ROSE, T. Polymer-coated urea delays growth and accumulation of key nutrients in aerobic rice but does not affect grain mineral concentrations. **Agronomy**, v. 6, n. 9, 2016.

ROSE, T. J.; WOOD, R. H.; ROSE, M. T.; VAN ZWIETEN, L. A re-evaluation of the agronomic effectiveness of the nitrification inhibitors DCD and DMPP and the urease inhibitor NBPT. **Agriculture, Ecosystems and Environment**, v. 252, p. 69-73, 2018b.

SANTOS, A. B.; SILVA M. A. S.; SANTOS T. G.; SILVA, E. L. Fonte e dose de nitrogênio baseada no uso do clorofilômetro em arroz irrigado. In: Congresso Brasileiro de Arroz Irrigado, 9., 2015, Pelotas. **Anais...** Pelotas: Embrapa Clima Temperado, 2015. p. 439-442.

SAPKOTA, T. B.; JAT, M. L., SHANKAR, V.; SINGH, L. K.; RAI, M.; GREWAL, M. S. STIRLING, C. M. Tillage, reside and nitrogen management effects on methane and nitrous oxide emission from rice-wheat system of Indian Northwest Indo-Gangetic plains. **Journal of Integrative Environmental Sciences**, v. 12, n. SI, p. 31-46, 2015

SAVANT, N.K.; JAMES, A.F. & MCCLELLAN, G.H. Effect of amounts and sequence of additions of urea and water on hydrolysis of surface-applied granular urea in unsaturated soils. **Fertilizer Research**, v. 11, p. 231-234, 1987.

SAVCI, S. An agricultural pollutant: chemical fertilizer. International Journal of **Environmental Science and Development**, v.3, n.1, p. 77-80, 2012.

SAXTON, K. E. **SPAW**. Disponível em: <https://hrsl.ba.ars.usda.gov/SPAW/SPAWDownload.html>. Acesso em: 5 out. 2018.

SCHIMEL, J. Rice, microbes and methane. **Nature**, v. 403 , p. 375-377, 2000.

SCHUTZ, H.; SEILER, W.; CONRAD, R. Processes involved in formation and emission of methane in rice paddies. **Biogeochemistry**, v. 7, p. 33-53, 1989.

SCIVITTARO, W. B.; GONÇALVES, D. R. N.; VALE, M. L. C.; RICORDI, V. G. Perdas de nitrogênio por volatilização de amônia e resposta do arroz irrigado à aplicação de ureia tratada com o inibidor de urease NBPT. **Ciência Rural**, v. 40, n. 6, p. 1283-1289, 2010.

SHANG, Q.; YANG, X.; GAO, C.; WU, P.; LIU, J.; XU, Y.; SHEN, Q.; ZOU, J.; GUO, S. Net annual global warming potential and greenhouse gas intensity in Chinese double rice-cropping systems: a 3-year field measurement in long-term fertilizer experiments. **Global Change Biology**, v. 17, p. 2196-2210, 2011.

SHAVIV, Avi. Controlled release fertilizers. In: **Proceedings of the IFA International Workshop on Enhanced-Efficiency Fertilizers**, International Fertilizer Industry Association, Frankfurt, Germany, 2005, 13 p.

SHAW, W. H. R. The inhibition of urease by various metal Ions. **Journal of America Chemical Society**. v. 76, p. 2160-2163, 1954.

SHCHERBAK, I.; MILLAR, N.; ROBERTSON, G. P. Global metaanalysis of the nonlinear response of soil nitrous oxide (N_2O) emissions to fertilizer nitrogen. **PNAS**, v. 111, 2014.

SHEPHERD, A.; YAN, X.; NAYAK, D.; NEWBOLD, J.; MRAN, D.; DHANOA, M. S.; GOUDING, K., SMITH, P.; CARDENAS, L. M. Disaggregated N_2O emission factor in China based on cropping parameters crate a robust approach to the IPCC Tier 2 methodology. **Atmospheric Environment**, v. 122, p. 272-281, 2015.

SHERESTHA, M.; SHERESTHA, P. M.; FRENZEL, P.; CONRAD. R. Effect of nitrogen fertilization on methane oxidation, abundance, community structure, and

gene expression of methanotrophs in the rice rhizosphere. **The ISME Journal**, v. 4, p. 1545-1556, 2010.

SIGNOR, D.; CERRI, C. E.P. Nitrous oxide emissions in agricultural soils: a review. **Pesquisa Agropecuária Tropical**, v. 43, n. 3, p. 322-338, 2013.

SINCLAIR, R. T.; RUFTY, T. W. Nitrogen and water resources commonly limit crop yield increases, not necessarily plant genetics. **Global Food Security**, v. 1, n. 2, p. 94-98, 2012.

SINGH, S.; SINGH, J. S.; KASHYAP, A. K. Methane flux from irrigated rice fields in relation to crop growth and N-fertilization. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 31, p. 1219-1228, 1999.

SISTANI, K. R.; BAPTISTE, M. JN.; LOVANH, N.; COOK, K. Atmospheric emissions of nitrous oxide, methane, and carbon dioxide from different nitrogen fertilizers. **Journal of Environmental Qualily**, v. 40, p. 1797-1805, 2011.

SISTEMA DE ESTIMATIVA DE EMISSÃO DE GASES DO EFEITO ESTUFA (SEEG). **Emissões Totais**. 2019. Disponível em: <http://seeg.eco.br/>. Acesso em 14 abr. 2019.

SKIBA, U.; SMITH, K. A.; FOWLER, D. Nitrification and denitrification as sources of nitric oxide and nitrous oxide in a sandy loam soil. **Soil Biology and Biochemistry**., v. 25, n. 11, p. 1527-1536, 1993.

SMITH, K. A.; BALL, T.; CONEN, F.; DOBBIE, K. E.; MASSHEDER, J.; REY, A. Exchange of greenhouse gases between soil and atmosphere: interactions of soil physical factors and biological processes. **European Journal of Soil Science**, v. 54, p. 779-791, 2003.

SNYDER, C. S.; BRUULSEMA, T. W.; JENSEN, T. L.; FIXEN, P. E. Review of greenhouse gas emissions from crop production systems and fertilizer management effects. **Agriculture, ecosystems and environment**, v. 133, p. 247-266, 2009.

SOARES, J. R.; CANTARELLA, H.; VRGAS, V. P; CARMO, J. B.; MARTINS, A. A.; SOUSA, R. M.; ANDRADE, C. A. Enhanced-efficiency fertilizers in nitrous oxide emissions from urea applied to sugarcane. **Journal of Environmental Quality**, v. 44, p. 423-430, 2015.

SOARES, J. R.; CASSMAN, N. A.; KIELAK, A. M.; PIJL, A.; CARMO, J. B.; LOURENÇO, K. S.; LAANBROEK, H. J.; CANTARELLA, H.; KURAMAE, E. Nitrous oxide emission related to ammonia-oxidizing bacteria and mitigation options from N fertilization in a tropical soil. **Scientific Reports**, v. 6, 30349, 2016.

STRAUSS, S.L.; REARDON, C. L. MAZZOLA, M. The response of ammonia-oxidizer activity and community structure to fertilizer amendment of orchard soils. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 68, p. 410-418, 2014.

STRECK, Edemar V.; KAMPF, Nestor; DALMOLIN, Ricardo S.D.; KLAMT, Egon; NASCIMENTO, Paulo C.; SCHNEIDER, Paulo; GIASSON, Elvio; PINTO, Luiz F.S. As principais classes de solos identificadas no Rio Grande do Sul. In: **Solos do Rio Grande do Sul**. 2 ed. revista e ampliada. Porto Alegre: EMATER/RS-ASCAR, 2008. 222 p.

SUBBARAO, G. V.; ITO, O.; SAHRAWAT, K. L.; BERRY, W. L.; NAKAHARA, K.; ISHIKAWA, T.; WATANABE, T.; SUENAGA, K.; RONDON, M. RAO, I. M. Scope and Strategies for Regulation of Nitrification in Agricultural Systems-Challenges and Opportunities. **Critical Reviews in Plant Sciences**, v. 25, n. 4, p. 303-335, 2006.

SUBBARAO, G. V.; TOMOHIRO, B.; MASAHIRO, K.; OSAMU, I.; SAMEJIMA, H.; WANG, H. Y.; PEARSE, S. J.; GOPALAKRISHNAN, S.; NAKAHARA, K.; ZAKIR HOSSAIN, A. K. M.; TSUJIMOTO, H.; BERRY, W. L. Can biological nitrification inhibition (BNI) genes from perennial Leymus racemosus (Triticeae) combat nitrification in wheat farming? **Plant and Soil**, v. 299, n. 1-2, p. 55-64, 2007.

SUN, H.; ZHANG, H.; MIN, J.; FENG, Y.; SHI, W. Controlled-release fertilizer, floating duckweed, and biochar affect ammonia volatilization and nitrous oxide emission from rice paddy fields irrigated with nitrogen-rich wastewater. **Paddy and Water Environment**, v. 14, n. 1, p. 105-111, 2015.

TAKAI, Y. The mechanism of methane fermentation in flooded paddy soil. **Soil Science and Plant Nutrition**, v. 16, n. 6, p. 238-244, 1970.

TARLERA, S., CAPURRO, M. C., IRISARRI, P., SCAVINO, A. F., CANTOU, G., ROEL, A. Yield-scaled global warming potential of two irrigation management systems in a highly productive rice system. **Scientia Agricola**, v. 73, n.1, p. 43-50, 2016.

TEDESCO, Marino J.; GIANELLO, Clesio; BISSANI, Carlos A; BOHNEN, Humberto; VOLKWEISS, Sérgio J. Análise de solo, plantas e outros materiais. 2 ed. rev. e

ampl., Porto Alegre: Departamento de Solos da UFRGS, Boletim Técnico de Solos, n. 5, 1995, 174 p.

THORNTON, F. C.; VALENTE, R. J. Soil emissions of nitric oxide and nitrous oxide from no-till corn. **Soil Science Society of America Journal**, v. 60, n. 4, p. 1127-1133, 1996.

TIMILSENA, Y. P.; ADHIKARI, R.; CASEY, P.; MUSTER, T.; GILL H.; ADHIKARI, B. Enhanced efficiency fertilisers: a review of formulation and nutrient release patterns. **Journal of Science Food and Agriculture**,, v. 95, n. 6, p. 1131-42, 2015.

TOWPRAYOON, S.; SMAKGAHN, K.; POONKAEW, S. Mitigation of methane and nitrous oxide emissions from drained irrigated rice fields. **Chemosphere**, v. 59, n. 11, p. 1547-1556, 2005.

TRENKEL, Martin E. **Slow-and Controlled-Release and Stabilized Fertilizers**: An Option for Enhancing Nutrient Use Efficiency in Agriculture, International Fertilizer Industry Association (IFA), Paris, France, 2010, 160 p.

VEÇOZZI, T. A.; SOUSA, R. O.; SCIVITTARO, W. B.; WEINERT, C.; TARRILLO, V. R. C. Soil solution and plant nitrogen on irrigated rice under controlled release nitrogen fertilizers. **Ciência Rural**, v. 48, n. 1, 2018.

WANG, C.; LAI, D. Y. F.; SARDANS, J.; WANG, W.; ZENG, C.; PEÑUELAS, J. Factors related with CH_4 and N_2O emissions from a paddy field: clues for management implications. **PLoS ONE**, v. 12, n. 1, p. 1-23, 2017.

WANG, S.; ZHAO, X.; XING, G.; YANG, Y.; ZHANG, M.; CHEN, H. Improving grain yield and reducing N loss using polymer-coated urea in southeast China. **Agronomy for Sustainable Development**, v. 35, n. 6, p. 1103-1115, 2015.

WASSMANN, R.; PAPEN, H.; RENNENBERG, H. Methane emission from rice paddies and possible mitigation strategies. **Chemosphere**, v. 26, n. 1-4, p. 201-217, 1993.

WEB SOIL SURVEY. **Soil Survey Staff**. NRCS, USDA. Disponível em: <http://websoilsurvey.nrcs.usda.gov>. Acesso em: 2 out. 2018.

WEISKE, A.; BENCKISER, G.; HERBERT, T.; OTTOW, J. C. G. Influence of the nitrification inhibitor 3,4-dimethylpyrazole phosphate (DMPP) in comparison to

dicyandiamide (DCD) on nitrous oxide emissions, carbon dioxide fluxes and methane oxidation during 3 years of repeated application in field experiments. **Biology and Fertility of Soils**, v. 34, n. 2, p. 109-117, 2001.

WELLER, S., KRAUS, D., AYAG, K. R. P., WASSMANN, R., ALBERTO, M. C. R., BUTTERBACH-BAHL, K., KIESE, R. Methane and nitrous oxide emissions from rice and maize production in diversified rice cropping systems. **Nutrient Cycling in Agroecosystems**, v. 101, n. 1, p. 37-53, 2015.

WELLS, B. R.; BOLLICH, P. K.; EBELHAR, W.; MIKKELSEN, D. S.; NORMAN, R. J.; BRANDON. D. M. Dicyandiamide (DCD) as a nitrification inhibitor for rice culture in the United States. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 20, n. 19-20, p. 2023-2047, 1989.

WERNECK, C. G.; BREDA, F. A.; ZONTA, E.; LIMA, E.; POLIDORO, J. C.; BALIEIRO, F. C.; BERNARDI, A . C. C. Volatilização de amônia proveniente de ureia com zeólita natural. **Pesquisa agropecuária brasileira**, v. 47, n. 3, p. 466-470, 2012.

WORLD METEOROLOGICAL ASSOCIATION - WMO. **The Global Climate 2001-2010**. A decade of climate extremes. Geneva: World Meteorological Organization, n. 1103, 2013. 112 p.

XIA, l.; LAM, S. K.; CHEN, D.; WANG, J.; TANG, Q.; YAN, X. Can knowledge-based N management produce more staple grain with lower greenhouse gas emission and reactive nitrogen pollution? A meta-analysis. **Global Change Biology**, v. 23, n. 5, p. 1917-1925, 2016.

XIE, B.; ZHENG, X.; ZHOU, Z.; GU, J. ZHU, B.; CHEN, X.; SHI, Y.; WANG, Y.; ZHAO, Z.; LIU, C.; YAO, Z.; ZHU, J. Effects of nitrogen fertilizer on CH4 emission from rice fields; multi-site field observations. **Plant and Soil**, v. 326, p. 393-401, 2010.

XIONG Z.; XING G.; ZHU Z. Nitrous Oxide and Methane Emissions as Affected by Water, Soil and Nitrogen. **Pedosphere**, v. 17, n. 2, p. 146-155, 2007.

XU, X.; BOECKX, P.; CLEEMPUT, O. V.; ZHOU, L. Urease and nitrification inhibitors to reduce emissions of CH_4 and N_2O in rice production. **Nutrient Cycling in Agroecosystems**, v. 64, p. 203-211, 2002.

XU-RI, I.; PRENTICE, C.; SPAHNI, R.; NIU, H. S. Modelling terrestrial nitrous oxide emissions and implications for climate feedback. **New Phytologist**, v. 196, p.472-488, 2012.

YAMAMOTO, C. F. **Preparação de nanocompósitos baseados na intercalação de argilominerais em matrizes ureia formaldeído para aplicação como fertilizantes de liberação controlada**. 2014. 80f. Dissertação (Mestra em Ciências e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de São Carlos – São Carlos, SP, 2014.

YANG, X.; WU, S.; WU, L.; CHEN, J., ZHU, Y. Optimizing weight method to evaluate nitrogen release characters of polymer-coated urea in paddy soil under field conditions. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 48, n. 6, p. 608-614, 2017.

YAO, Z. S.; ZHENG, X. H.; DONG, H. B.; WANG, R.; MEI, B. L.; ZHU, J. G. A 3-year record of N_2O and CH_4 emissions from a sandy loam paddy during rice seasons as affected by different nitrogen application rates. **Agriculture, Ecosystems and Environment**., v. 52, p. 1-9, 2012.

YAO, Z.; ZHENG, X.; ZHANG, Y.; LIU, C.; WANG, R.; LIN, S.; ZUO, Q.; BUTTERBACK-BAHL, K. Urea deep placement reduces yield-scaled greenhouse gas (CH_4 and N_2O) and NO emissions from a ground cover rice production. **Nature**, v. 7, 11415, 2017.

YUN, J.; YU, Z.; LI, K.; ZHANG, H. Diversity, abundance and vertical distribution of methane-oxidizing bacteria (methanotrophs) in the sediments of the Xianghai wetland, Songnen Plain, northeast China. **Journal of Soils and Sediments**, v. 13, p. 242-252, 2013.

ZAMAN, M.; NGUYEN, M. L. How application timings of urease and nitrification inhibitors affect N losses from urine patches in pastoral system. **Agriculture, Ecosystems and Environment**, v. 156, p. 37-48, 2012.

ZHANG, G.; LIU, G.; ZHANG, Y., MA, J.; XU, H.; YAGI, K. Methanogenic Pathway and Fraction of CH_4 Oxidized in Paddy Fields: Seasonal Variation and Effect of Water Management in Winter Fallow Season. **PLoS ONE**, v. 8, n. 9, 2013.

ZHANG, G.; MA, J.; YANG, Y.; YU, H.; SONG, K.; DONG, Y.; LV, S.; XU, H. Achieving low methane and nitrous oxide emissions with high economic incomes in a rice-based cropping system. **Agricultural and Forest Meteorology**, v. 259, p. 95-106, 2018.

ZHANG, H.; HARDY, D. H.; MYLAVARAPU, R.; WANG, J. J. Mehlich-3. In: SIKORA, F. J. (editor). **Soil test methods from the southeastern United States**. Lexington, KY: Southern Cooperative Series Bulletin, n. 419, 2014. 418 p.

ZHANG, X.; XU, X.; LIU, Y.; WANG, J., XIONG, Z. Global warming potential and greenhouse gas intensity in rice agriculture driven by high yields and nitrogen use efficiency. **Biogeosciences**, v. 12, p. 2701-2714, 2016.

ZHENG, H.; HUANG, H.; YAO, L.; LIU, J.; HE, H.; TANG, J. Impacts of rice varieties and management on yield-scaled greenhouse gas emissions from rice fields in China: A meta-analysis. **Biogeosciences**, v. 11, p. 3685-3693, 2014.

ZHOU, M.; ZHU, B.; BRÜGGEMANN, N.; WANG, X.; ZHENG, X.; BUTTERBACH-BAHL, K. Nitrous oxide and methane emissions from a subtropical rice-rapeseed rotation system in China: A 3-year field case study. **Agriculture, Ecosystems and Environment**, v. 212, p. 297-309, 2015.

ZOU, H.; LING, Y.; DANG, X.; YU, N.; ZHANG, Y.; ZHANG, Y.; DONG, J. Solubility characteristics and slow-release mechanism of nitrogen from organic-inorganic compound coated urea. **International Journal of Photoenergy**, p. 1-6, 2015.

ZSCHORNACK, T.; ROSA, C. M.; PEDROSO, G. M.; MARCOLIN, E.; SILVA, P. R. F.; BAYER, C. Mitigation of yield-scaled greenhouse gas emissions in subtropical paddy rice under alternative irrigation systems. **Nutrient Cycling in Agroecosystems**, v. 105, n. 1, p. 61-73, 2016.

ZSCHORNACK, T.; ROSA, C. M.; REIS, C. E. S.; PEDROSO, G. M.; CAMARGO, E. S.; SANTOS, D. C.; BOENI, M.; BAYER, C. Soil CH_4 and N_2O emissions from rice paddy fields in Southern Brazil as affected by crop management levels: a three-year field study. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 42, p. 1-14, 2018.

Apêndices

Apêndice A - Fluxos de N_2O e de CH_4, rendimento de grãos e N acumulado no ano agrícola 2013/2014.

N_2O	Testemunha			Ureia			URP		
3	0.00	0.20	0.39	0.01	0.15	0.10	0.00	0.08	0.11
7	0.01	0.00	0.07	0.00	0.35	0.33	0.00	0.19	0.35
14	0.00	0.04	0.06	0.01	0.19	0.03	0.00	0.04	0.14
22	0.00	0.19	0.07	0.01	0.21	0.09	0.01	0.46	0.17
27	0.00	0.85	0.75	0.00	1.31	1.57	0.00	2.00	2.08
28	0.00	0.85	0.75	0.00	1.31	1.57	0.00	2.00	2.08
29	0.01	0.05	0.00	0.01	0.43	0.33	0.01	0.49	0.97
31	-0.02	-0.01	-0.02	0.01	0.02	0.01	0.00	0.11	0.21
34	0.01	0.00	0.01	0.01	0.21	0.04	0.00	0.20	0.37
40	-0.03	0.01	-0.01	-0.01	0.00	-0.02	-0.01	-0.04	-0.04
49	0.02	-0.01	0.01	-0.04	-0.02	0.02	0.00	-0.02	-0.01
56	-0.01	-0.02	-0.01	0.00	-0.01	0.00	0.00	-0.01	0.00
57	-0.01	0.00	-0.01	-0.01	0.00	0.00	0.00	-0.01	-0.01
58	0.00	-0.02	-0.02	0.02	0.00	0.00	-0.02	0.01	-0.01
60	-0.01	-0.01	-0.01	-0.06	-0.01	-0.01	-0.01	-0.01	-0.03
62	0.04	0.03	-0.01	0.41	-0.01	0.02	0.05	-0.01	0.04
69	-0.01	0.00	-0.01	-0.02	-0.05	0.00	0.00	0.02	0.01
77	-0.04	0.00	-0.02	0.04	0.00	0.00	-0.04	0.00	-0.02
84	-0.01	-0.05	0.00	-0.01	-0.01	-0.02	0.41	0.01	0.01
91	-0.17	-0.06	0.03	-0.01	-0.07	-0.07	0.01	0.09	0.08
98	-0.08	-0.03	0.01	0.07	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01
106	-0.01	-0.02	-0.01	-0.02	-0.01	-0.02	-0.02	0.03	-0.03
112	-0.07	0.04	-0.01	-0.07	-0.02	-0.05	0.01	0.01	0.33
119	0.00	-0.03	-0.04	-0.01	0.11	0.01	-0.02	-0.03	-0.02
125	-0.04	-0.17	-0.05	-0.04	-0.01	-0.02	-0.05	-0.14	-0.16
132	0.05	0.00	-0.04	-0.02	0.02	0.00	-0.02	0.05	0.00

CH_4	Testemunha			Ureia			URP		
3	2.01	3.40	1.86	-1.25	4.95	4.72	0.92	0.43	0.93
7	0.64	1.19	12.17	1.58	1.02	2.28	3.05	1.03	0.87
14	-0.04	0.01	0.20	0.10	-0.02	0.06	0.08	0.06	0.10
22	0.01	0.09	0.24	-0.04	-0.09	-0.06	-0.09	-0.02	0.04
28	-0.08	0.21	0.20	-0.05	0.02	-0.03	-0.02	0.15	0.15
29	13.51	24.57	16.00	25.19	26.86	22.45	19.71	28.08	23.06
31	0.42	0.28	0.30	0.79	0.18	0.43	0.52	0.32	0.09
34	0.74	0.44	1.14	0.88	0.93	0.32	0.36	0.24	0.46
40	2.61	6.69	14.35	6.80	9.34	10.86	4.98	7.95	4.58
49	13.51	24.45	16.11	25.16	26.93	22.47	19.42	27.82	22.75
56	22.97	24.09	15.53	32.34	35.12	31.81	23.90	34.75	24.01
57	25.57	24.28	19.39	27.46	32.32	25.29	29.34	33.55	21.75
58	25.29	28.37	17.54	28.41	28.28	27.46	28.97	32.66	20.63
60	27.79	31.22	20.73	32.12	30.67	27.76	32.75	36.15	25.21
62	34.42	38.03	26.80	39.95	41.18	29.89	38.09	42.68	40.38
69	25.55	28.17	19.21	26.37	28.47	23.01	22.20	31.53	18.80
77	35.70	34.70	26.17	34.39	39.46	42.91	37.39	45.61	29.63
84	43.28	38.14	30.02	44.91	39.96	41.79	33.67	44.21	30.12
91	23.38	26.67	22.51	29.10	25.35	15.39	40.43	33.50	36.97
98	18.96	32.47	20.43	37.11	31.65	27.36	29.08	38.72	24.33
106	23.88	27.77	16.90	22.06	24.04	21.57	20.52	25.41	18.20
112	14.60	14.19	12.94	12.50	14.52	10.42	10.60	9.69	10.20
119	8.08	8.22	6.52	10.32	10.85	6.71	7.36	11.85	8.32
125	19.79	11.54	4.33	5.44	6.63	4.25	14.10	5.65	22.56
132	0.58	0.68	1.45	0.22	0.86	0.62	0.14	1.40	0.54

	RG
Testemunha	6161.0
Testemunha	6711.0
Testemunha	6055.0
Testemunha	7366.0
Ureia	9016.0
Ureia	8023.0
Ureia	8107.0
Ureia	9403.0
URP	8643.0
URP	8199.0
URP	7737.0
URP	8216.0
	N ac.
Testemunha	90.3
Testemunha	80.9
Testemunha	83.5
Testemunha	70.3
Ureia	110.3
Ureia	112.6
Ureia	95.8
Ureia	113.7
URP	110.1
URP	129.6
URP	115.2
URP	111.8

Apêndices B - Fluxos de N_2O e de CH_4, rendimento de grãos e N acumulado no ano agrícola 2014/2015.

N_2O	Testemunha			Ureia			URP		
1	0.07	0.29	0.10	0.07	0.29	0.10	0.10	0.08	0.05
2	0.08	0.23	0.08	0.08	0.23	0.08	0.14	0.25	0.42
3	0.04	0.18	0.04	0.04	0.18	0.04	0.46	0.25	0.36
6	0.08	0.22	0.05	0.08	0.22	0.05	0.69	0.28	0.17
13	0.52	-0.02	-0.11	0.52	-0.02	-0.11	1.11	0.54	0.56
21	0.31	0.36	0.03	0.31	0.36	0.03	0.55	0.39	0.25
28	0.23	0.48	0.15	0.23	0.48	0.15	0.64	0.42	0.36
31	0.16	0.20	0.09	0.44	0.20	0.18	0.54	0.39	0.28
32	0.16	0.25	0.16	0.49	0.18	0.20	0.62	0.36	0.25
33	0.16	0.25	0.16	0.49	0.18	0.20	0.62	0.36	0.25
34	0.72	0.74	1.35	0.18	0.27	0.36	0.72	0.80	0.37
35	0.14	0.37	0.35	0.12	0.51	0.07	1.54	2.07	1.10
36	0.09	0.07	0.15	0.08	0.57	0.03	1.12	1.79	0.58
42	-0.02	0.00	-0.01	0.01	0.02	0.00	0.60	0.80	0.01
49	0.00	-0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	0.02	-0.02	-0.01
55	0.00	-0.03	-0.01	-0.05	-0.02	-0.04	-0.03	0.00	0.02
63	-0.03	0.00	-0.01	0.04	-0.01	-0.02	-0.09	0.00	0.01
64	-0.01	-0.01	-0.04	0.00	-0.01	0.03	-0.04	-0.05	-0.04
65	0.15	-0.01	0.03	-0.01	0.00	0.00	-0.01	0.01	0.01
70	0.00	0.02	-0.04	-0.02	0.01	-0.02	-0.02	0.00	0.02
78	0.01	0.00	-0.01	0.00	-0.06	0.02	-0.06	0.01	-0.03
85	0.00	0.00	-0.02	0.00	-0.01	0.00	-0.02	0.01	-0.01
90	-0.01	0.01	-0.02	0.00	0.00	0.00	-0.01	0.00	0.00
98	0.01	0.01	0.02	0.00	-0.02	-0.01	-0.01	0.00	-0.01
103	0.02	-0.01	0.00	-0.02	0.36	0.05	0.00	-0.07	0.01
110	-0.05	0.02	0.02	0.01	0.02	-0.01	-0.01	-0.03	-0.03
117	0.01	-0.04	-0.02	0.14	-0.01	-0.08	-0.05	0.02	-0.01
124	0.06	-0.06	-0.01	-0.01	-0.01	-0.05	-0.18	-0.02	0.03
131	0.06	-0.05	0.00	-0.01	-0.01	-0.05	-0.18	-0.01	0.03
138	-0.09	-0.01	-0.07	0.00	0.07	0.02	-0.03	0.05	-0.02

CH_4	Testemunha			Ureia			URP		
1	0.23	0.11	0.01	0.23	0.11	0.01	0.08	0.07	0.04
2	0.24	0.02	0.00	0.24	0.02	0.00	0.05	-0.05	0.03
3	0.09	0.03	0.00	0.09	0.03	0.00	0.00	0.02	-0.02
6	0.07	0.00	-0.02	0.07	0.00	-0.02	0.03	0.01	-0.01
13	0.16	-0.02	-0.04	0.16	-0.02	-0.04	0.03	-0.03	-0.02
21	0.23	-0.08	-0.06	0.23	-0.08	-0.06	0.09	0.09	-0.09
28	0.13	0.05	-0.02	0.13	0.05	-0.02	-0.01	-0.05	0.14
31	0.09	-0.02	0.00	0.00	-0.05	0.05	0.02	0.04	0.04
32	0.10	0.01	0.08	-0.01	-0.06	0.05	0.00	-0.02	-0.05
34	-0.08	-0.04	0.00	0.04	-0.11	-0.07	-0.03	-0.06	-0.01
35	0.23	0.05	-0.08	-0.07	0.00	0.00	-0.06	0.05	-0.03
36	-0.04	0.02	0.07	0.03	0.09	0.00	0.02	-0.01	-0.03
42	0.70	0.22	0.59	0.90	0.06	0.37	0.70	0.48	0.73
49	4.40	2.48	2.67	1.51	0.49	1.72	3.64	-0.04	2.73
55	12.53	8.42	7.94	5.40	1.64	6.85	12.11	7.92	12.15
63	27.08	16.60	17.69	14.79	8.18	15.69	20.06	15.00	17.95
64	24.80	5.80	14.84	9.72	6.99	12.08	17.97	12.83	14.33
65	21.33	13.61	15.38	11.74	2.24	10.66	6.05	14.59	14.25
70	44.02	23.93	25.05	22.02	13.62	21.95	35.58	26.69	30.84
78	2.46	22.18	27.28	22.24	16.33	24.08	28.25	23.94	30.45
85	53.45	27.63	27.21	27.03	23.27	30.04	31.65	27.15	30.41
90	38.19	23.51	19.16	31.76	23.72	26.40	25.33	23.92	33.64
98	30.68	35.74	32.03	29.78	25.90	38.15	32.91	44.00	28.60
103	37.93	22.91	23.22	26.58	25.36	31.52	25.72	15.80	31.28
110	27.25	16.92	16.71	20.75	21.57	24.65	21.21	12.96	19.04
117	13.04	9.73	9.49	15.29	11.43	15.62	13.61	7.44	28.92
124	9.60	10.75	4.89	9.79	9.68	11.68	11.52	8.63	12.40
131	11.37	11.00	11.75	14.30	9.68	9.88	9.61	10.21	7.23
138	0.38	0.90	2.43	0.50	0.28	1.86	2.09	1.68	1.51

	RG
Testemunha	10699.7
Testemunha	9161.3
Testemunha	9758.5
Testemunha	9146.8
Ureia	13657.1
Ureia	12441.4
Ureia	12743.5
Ureia	14810.6
URP	15113.3
URP	15517.2
URP	14239.3
URP	13957.2
	N ac.
Testemunha	191.4
Testemunha	249.2
Testemunha	211.5
Testemunha	173.7
Ureia	144.4
Ureia	155.3
Ureia	175.3
Ureia	137.4
URP	192.7
URP	200.3
URP	196.9
URP	223.8

Apêndice C - Fluxos de N_2O no ano agrícola 2015/2016.

	Testemunha			Ureia			Ureia+NBPT			Ureia+NBPT+DCD			Ureia+Cu B			Ureia+S			Ureia 10% zeolita			URP		
1	0.27	0.27	0.36	0.27	0.27	0.36	0.27	0.27	0.36	0.27	0.27	0.36	0.27	0.27	0.36	0.27	0.27	0.36	0.27	0.27	0.36	0.29	0.28	0.33
2	0.22	0.27	0.49	0.22	0.27	0.49	0.22	0.27	0.49	0.22	0.27	0.49	0.22	0.27	0.49	0.22	0.27	0.49	0.22	0.27	0.49	0.27	0.28	0.32
6	0.22	0.16	0.23	0.22	0.16	0.23	0.22	0.16	0.23	0.22	0.16	0.23	0.22	0.16	0.23	0.22	0.16	0.23	0.22	0.16	0.23	0.30	0.19	0.31
8	0.15	0.17	0.20	0.15	0.17	0.20	0.15	0.17	0.20	0.15	0.17	0.20	0.15	0.17	0.20	0.15	0.17	0.20	0.15	0.17	0.20	0.30	0.25	0.34
14	0.43	0.08	0.15	0.43	0.08	0.15	0.43	0.08	0.15	0.43	0.08	0.15	0.43	0.08	0.15	0.43	0.08	0.15	0.43	0.08	0.15	0.29	0.27	0.28
21	0.06	0.08	0.11	0.06	0.08	0.11	0.06	0.08	0.11	0.06	0.08	0.11	0.06	0.08	0.11	0.06	0.08	0.11	0.06	0.08	0.11	0.31	0.32	0.39
25	0.06	0.08	0.11	0.06	0.08	0.11	0.06	0.08	0.11	0.06	0.08	0.11	0.06	0.08	0.11	0.06	0.08	0.11	0.06	0.08	0.11	0.31	0.32	0.39
26	0.22	0.01	0.04	0.54	0.03	0.22	0.04	0.14	0.03	-0.02	-0.03	0.01	0.00	0.01	0.01	0.03	0.06	-0.04	0.08	0.03	0.01	0.87	1.37	1.15
27	0.06	-0.04	0.06	0.08	0.15	0.10	0.05	0.43	-0.01	0.01	-0.03	0.00	-0.01	0.02	0.00	-0.02	0.00	0.00	0.04	0.01	0.07	0.53	1.34	0.69
28	0.10	0.06	0.05	0.05	0.21	0.16	0.12	0.91	0.08	0.05	0.01	0.03	0.09	-0.02	-0.01	0.00	0.02	0.00	0.06	0.11	0.43	0.21	0.58	0.34
35	-0.02	0.00	-0.02	0.02	0.00	0.01	0.03	-0.04	-0.01	0.03	-0.01	-0.01	0.00	0.08	0.02	0.01	0.01	-0.01	-0.03	0.00	0.04	0.04	0.05	0.04
43	0.06	0.01	0.03	0.01	-0.04	0.05	0.00	0.00	0.01	-0.01	0.00	-0.03	0.01	0.00	0.00	-0.02	0.01	0.02	-0.01	0.01	0.00	-0.01	0.01	0.02
49	-0.01	0.00	0.01	-0.01	0.00	-0.01	-0.02	0.01	0.00	-0.10	-0.02	-0.01	0.00	-0.02	-0.01	0.02	0.00	-0.03	0.01	-0.01	-0.01	-0.01	0.00	-0.01
56	0.00	0.04	0.00	-0.05	0.08	0.02	0.03	0.00	0.07	-0.03	0.01	-0.01	0.01	-0.05	0.02	0.01	-0.01	-0.02	0.02	-0.09	-0.02	0.00	-0.10	-0.03
63	-0.09	-0.01	0.00	0.02	-0.01	-0.04	-0.01	0.00	0.00	-0.08	0.00	-0.01	0.05	0.00	0.01	0.00	-0.14	-0.01	0.04	0.00	0.02	-0.05	-0.02	0.14
64	0.01	0.01	-0.01	-0.01	0.00	-0.02	-0.01	-0.02	0.03	-0.01	-0.01	0.06	-0.01	-0.01	0.01	0.00	-0.02	0.01	-0.03	-0.01	-0.01	-0.01	-0.12	0.03
66	0.00	0.00	-0.02	0.00	-0.01	0.00	0.00	0.00	-0.02	0.01	-0.03	0.01	-0.03	-0.02	-0.03	-0.06	-0.01	0.01	-0.04	-0.01	-0.01	-0.01	-0.01	0.03
69	-0.02	0.02	0.00	-0.01	-0.02	0.00	-0.02	0.03	0.02	0.02	-0.01	-0.01	-0.02	-0.05	-0.01	-0.04	0.02	-0.05	-0.02	0.01	-0.01	0.01	-0.03	0.02
78	-0.04	0.00	-0.02	-0.02	0.02	-0.03	0.00	-0.05	-0.02	0.01	0.01	0.00	0.00	-0.03	-0.02	-0.02	-0.05	-0.03	0.01	-0.16	0.00	0.00	0.00	0.08
85	-0.02	0.01	0.00	0.00	0.05	0.01	0.00	0.00	-0.03	-0.01	0.00	-0.01	-0.05	-0.03	0.03	0.02	-0.02	-0.01	-0.02	-0.03	-0.02	0.12	0.04	-0.01
91	0.01	-0.02	0.00	-0.04	-0.16	0.15	0.02	-0.04	-0.02	0.04	0.02	0.00	-0.02	-0.01	-0.04	0.00	-0.01	0.00	0.00	0.03	-0.02	-0.02	-0.02	-0.02
98	-0.02	-0.10	-0.04	-0.02	0.03	0.01	-0.01	-0.02	-0.05	-0.15	-0.01	-0.04	0.00	-0.04	0.00	0.02	-0.03	0.03	0.03	-0.01	-0.02	-0.06	0.00	-0.01
105	-0.02	-0.02	0.00	0.04	-0.10	-0.12	0.08	0.01	-0.05	-0.08	-0.05	-0.04	-0.07	0.02	-0.06	-0.01	-0.03	0.03	-0.04	-0.02	0.04	-0.07	-0.06	0.16
112	-0.05	0.05	-0.05	-0.08	-0.08	-0.03	0.07	0.09	-0.08	-0.01	-0.04	-0.04	0.02	-0.04	-0.02	0.01	-0.02	-0.01	0.01	-0.02	0.00	-0.02	-0.01	0.17
119	-0.02	-0.02	0.00	-0.04	-0.02	-0.01	-0.01	-0.07	0.10	0.08	0.01	-0.03	0.05	-0.04	-0.02	-0.03	0.00	-0.03	-0.02	-0.19	0.01	0.01	-0.01	-0.04
125	0.02	-0.01	-0.03	-0.01	0.00	-0.02	0.04	0.00	0.00	-0.01	0.00	0.00	-0.01	-0.05	0.02	0.00	0.00	0.00	-0.05	-0.01	-0.03	-0.01	0.06	0.05
133	-0.17	-0.08	0.02	-0.01	0.01	0.00	0.02	-0.06	0.02	-0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	-0.02	-0.03	0.08	0.00	0.01	-0.27	0.02	-0.01	0.01	0.00
150	-0.05	-0.15	0.16	0.03	0.00	0.02	0.00	0.00	-0.01				-0.03	0.00	0.02	0.05	-0.01	-0.07	0.02	0.01	0.00	0.01	-0.03	0.02

Apêndice D - Fluxos de CH_4, rendimento de grãos e nitrogênio acumulado no ano agrícola 2015/2016.

	Testemunha			Ureia			Ureia+NBPT			Ureia+NBPT+DCD			Ureia+Cu B			Ureia+S			Ureia 10% zeolita			URP				RG	N ac.
1	0.00	0.03	-0.02	0.00	0.03	-0.02	0.00	0.03	-0.02	-0.09	0.02	0.00	0.00	0.03	-0.02	0.00	0.03	-0.02	0.00	0.03	-0.02	0.03	0.06	0.05	Testemunha	6143	80.9
2	0.02	0.00	-0.05	0.02	0.00	-0.05	0.02	0.00	-0.05	0.03	0.03	0.00	0.02	0.00	-0.05	0.02	0.00	-0.05	0.02	0.00	-0.05	0.03	0.06	0.05	Testemunha	7181	99.5
6	0.02	0.10	0.15	0.02	0.10	0.15	0.02	0.10	0.15	-0.03	0.01	0.06	0.02	0.10	0.15	0.02	0.10	0.15	0.02	0.10	0.15	0.12	0.11	0.13	Testemunha	4811	73.4
8	0.09	0.14	0.13	0.09	0.14	0.13	0.09	0.14	0.13	0.05	0.03	0.18	0.09	0.14	0.13	0.09	0.14	0.13	0.09	0.14	0.13	0.08	0.14	0.19	Testemunha	7817	69.8
14	0.03	0.12	0.07	0.03	0.12	0.07	0.03	0.12	0.07	-0.05	-0.04	0.07	0.03	0.12	0.07	0.03	0.12	0.07	0.03	0.12	0.07	0.12	-0.03	-0.06	Ureia	7354	195.2
21	-0.04	-0.10	0.01	-0.04	-0.10	0.01	-0.04	-0.10	0.01	-0.02	-0.04	-0.02	-0.04	-0.10	0.01	-0.04	-0.10	0.01	-0.04	-0.10	0.01	-0.04	0.00	0.00	Ureia	7625	188.5
26	-0.01	0.01	0.03	0.00	0.03	0.01	0.01	0.02	0.09	0.06	-0.04	-0.02	-0.05	-0.03	0.01	0.01	-0.03	0.00	0.02	0.02	0.00	0.06	0.04	0.00	Ureia	9230	134.9
27	0.60	-3.64	-0.29	0.03	0.02	0.01	0.01	0.00	0.04	0.02	0.05	0.05	0.00	0.03	0.03	-0.01	0.00	0.03	0.02	0.02	0.04	0.03	0.08	0.01	Ureia	10076	127.7
28	0.03	0.21	0.08	0.02	0.10	0.02	0.05	-0.04	0.08	0.19	0.11	0.09	0.03	-0.02	0.07	0.17	0.17	0.21	0.01	0.18	0.23	0.13	0.11	0.12	Ureia+NBPT	8289	152.7
35	2.01	3.49	4.28	0.48	1.09	1.30	0.85	0.78	1.43	0.59	0.59	0.81	0.95	0.60	1.29	0.28	1.05	1.56	1.86	0.58	0.70	2.46	0.91	1.32	Ureia+NBPT	9525	192.0
43	14.05	18.19	10.69	2.78	6.99	7.62	6.37	7.98	6.23	4.06	3.67	5.05	8.08	3.92	11.24	3.67	5.22	7.76	11.85	8.15	6.50	10.14	5.84	6.64	Ureia+NBPT	11585	121.6
49	15.33	19.90	16.26	7.62	14.52	12.36	10.90	11.63	10.65	11.88	10.66	13.03	12.98	14.38	14.45	9.92	10.91	15.36	17.72	15.20	15.24	20.15	12.46	14.15	Ureia+NBPT	8754	129.7
56	21.37	25.53	21.06	12.94	20.89	19.73	11.92	10.77	15.38	16.32	17.69	19.11	11.73	15.74	19.35	13.60	17.87	18.48	19.13	0.90	15.97	26.34	21.86	21.16	Ureia+NBPT+DCD	9251	81.3
63	20.69	24.73	23.30	19.09	23.27	19.43	19.69	19.81	17.40	18.98	21.41	18.87	17.74	17.58	22.96	16.30	24.07	24.30	25.40	9.08	22.49	18.64	19.79	21.50	Ureia+NBPT+DCD	9111	123.2
64	17.24	19.26	15.63	14.14	17.30	19.04	11.25	13.32	16.47	14.99	14.52	16.89	10.71	11.86	15.18	11.08	19.52	16.53	20.58	5.59	15.97	20.44	16.50	21.01	Ureia+NBPT+DCD	9600	140.7
66	21.13	21.43	24.64	12.21	11.66	14.71	10.56	9.80	10.68	14.80	16.35	16.59	8.84	8.28	12.38	6.80	13.93	12.47	14.50	4.97	10.98	20.09	16.79	17.18	Ureia+NBPT+DCD	8895	151.7
69	16.82	20.93	17.17	9.53	10.01	12.60	8.42	8.82	10.32	15.17	14.86	17.57	6.69	6.59	10.89	7.05	13.34	13.02	13.25	4.04	8.47	23.89	17.43	18.21	Ureia + Cu B	10765	114.5
78	16.72	20.72	23.24	22.17	24.75	28.18	16.65	23.13	20.08	25.51	19.61	25.72	18.00	17.07	26.93	24.96	29.10	32.71	23.39	14.82	23.58	26.25	21.21	25.41	Ureia + Cu B	8830	107.9
85	26.94	20.28	22.53	25.75	24.56	19.44	14.03	14.40	15.45	15.34	19.67	22.69	18.32	16.15	25.10	16.88	21.29	35.47	19.87	18.89	19.19	21.01	21.17	27.76	Ureia + Cu B	8874	113.4
91	34.60	24.38	24.58	11.24	32.19	14.47	12.78	14.84	45.67	31.06	25.27	36.08	21.55	22.41	30.56	23.93	36.09	30.69	15.32	15.01	30.49	33.96	31.53	33.98	Ureia + Cu B	8523	122.0
98	18.84	15.68	12.26	16.62	21.07	22.48	12.34	12.69	13.96	18.12	18.40	24.03	15.82	15.20	23.02	18.12	20.68	23.52	18.65	9.71	15.55	18.45	19.56	25.96	Ureia + S	11070	122.5
105	10.30	8.84	7.44	13.01	11.90	14.65	9.41	8.15	7.67	15.31	11.93	14.56	9.52	8.50	12.82	10.23	11.42	12.94	4.97	17.39	2.17	13.21	11.61	9.92	Ureia + S	9047	160.2
112	8.80	10.93	9.73	2.29	8.49	3.76	1.75	2.74	7.15	16.10	11.48	8.22	10.26	9.63	10.87	7.70	17.01	30.82	1.89	1.29	2.51	14.85	10.80	22.57	Ureia + S	8871	173.9
119	7.00	9.90	7.22	3.84	8.40	4.32	1.78	2.44	6.16	11.39	8.93	9.33	8.61	9.80	9.72	9.09	10.36	13.66	3.38	2.03	5.05	7.18	6.51	9.96	Ureia + S	9666	104.8
125	12.48	8.41	7.15	5.67	10.02	5.29	4.52	4.03	9.35	13.61	7.25	10.97	12.26	11.07	10.11	9.62	10.31	13.70	3.97	4.68	5.88	12.92	7.57	7.05	Ureia 10%zeolita	10157	144.2
133	6.97	10.34	9.85	7.13	16.34	7.59	3.51	5.95	4.12	11.80	9.85	8.65	7.72	10.01	15.46	9.05	12.21	14.09	3.43	4.99	8.58	9.75	23.73	7.42	Ureia 10%zeolita	10018	164.8
150	5.70	3.45	0.14	3.85	0.78	8.83	1.22	1.64	2.41	7.62	8.73	15.23	9.09	13.38	11.55	9.28	16.74	16.50	7.59	13.00	3.54	8.23	22.56	17.08	Ureia 10%zeolita	10018	122.7
																									Ureia 10%zeolita	8432	131.9
																									URP	8218	135.9
																									URP	6093	150.4
																									URP	5521	139.3
																									URP	5848	118.2

Apêndice E - Fluxos de N_2O no ano agrícola 2016/2017.

	Testemunha			Ureia			Ureia+NBPT			Ureia+NBPT+DCD			Ureia+Cu B			Ureia+S			Ureia 10% zeolita			URP		
1	0.00	0.12	0.11	0.04	0.15	0.17	0.04	0.15	0.17	0.04	0.15	0.17	0.04	0.15	0.17	0.04	0.15	0.17	0.04	0.15	0.17	0.17	0.16	0.06
2	0.05	0.10	0.11	0.07	0.15	0.22	0.07	0.15	0.22	0.07	0.15	0.22	0.07	0.15	0.22	0.07	0.15	0.22	0.07	0.15	0.22	0.17	0.14	0.07
4	0.06	0.10	0.07	0.05	0.12	0.15	0.05	0.12	0.15	0.05	0.12	0.15	0.05	0.12	0.15	0.05	0.12	0.15	0.05	0.12	0.15	0.09	0.11	0.04
7	0.02	0.04	0.08	-0.12	0.10	0.17	-0.12	0.10	0.17	-0.12	0.10	0.17	-0.12	0.10	0.17	-0.12	0.10	0.17	-0.12	0.10	0.17	0.18	0.16	0.08
11	0.12	0.22	0.28	0.31	0.20	0.27	0.31	0.20	0.27	0.31	0.20	0.27	0.31	0.20	0.27	0.31	0.20	0.27	0.31	0.20	0.27	0.31	0.44	0.33
14	0.08	0.18	0.32	0.41	0.38	0.46	0.41	0.38	0.46	0.41	0.38	0.46	0.41	0.38	0.46	0.41	0.38	0.46	0.41	0.38	0.46	0.29	0.29	0.13
21	0.39	0.68	0.43	0.64	0.41	0.58	0.64	0.41	0.58	0.64	0.41	0.58	0.64	0.41	0.58	0.64	0.41	0.58	0.64	0.41	0.58	1.23	1.43	1.52
28	0.17	0.17	0.08	1.86	1.97	2.66	1.86	1.97	2.66	1.86	1.97	2.66	1.86	1.97	2.66	1.86	1.97	2.66	1.86	1.97	2.66	0.46	0.49	0.75
29	0.08	0.08	0.07	1.34	2.46	1.72	0.90	2.00	1.36	1.93	1.77	1.41	2.67	1.69	1.76	2.18	1.05	1.00	3.15	3.24	2.41	0.43	0.58	1.29
30	0.04	0.03	0.02	0.82	1.23	0.67	0.36	0.78	0.49	0.46	2.17	0.38	1.59	0.87	0.96	0.30	0.15	0.09	1.92	4.46	0.77	2.11	2.57	1.84
32	-0.02	-0.02	-0.02	0.14	0.21	0.12	0.16	0.00	0.17	0.04	0.09	0.07	0.07	0.11	0.06	0.33	0.15	0.13	0.28	0.28	0.17	0.07	0.04	0.14
35	0.01	0.01	-0.03	0.00	0.05	0.00	0.01	0.03	0.05	0.00	-0.01	-0.02	0.15	0.02	0.04	0.11	0.12	0.02	0.00	0.03	0.02	0.04	0.18	0.16
43	0.00	-0.05	-0.10	-0.04	0.03	-0.01	0.07	-0.01	-0.01	0.00	0.00	-0.02	0.04	-0.03	0.07	-0.01	0.01	-0.01	0.02	-0.04	-0.01	0.01	0.01	-0.01
52	-0.02	-0.01	0.00	0.02	-0.04	0.02	0.01	-0.01	0.04	-0.02	0.03	0.01	0.04	0.00	0.07	0.02	0.03	0.01	0.02	0.00	-0.09	0.01	0.02	0.00
60	0.04	0.18	-0.05	-0.01	0.43	0.01	0.02	-0.14	-0.15	0.00	-0.10	0.00	0.05	-0.06	0.08	0.11	-0.03	-0.17	0.06	0.00	0.01	-0.08	0.01	0.05
67	0.05	0.08	0.11	-0.13	0.00	0.05	-0.19	-0.06	-0.13	0.02	-0.11	0.02	0.06	-0.03	0.06	-0.12	-0.02	0.05	-0.10	0.24	0.18	0.04	0.02	-0.04
68	-0.05	0.04	-0.13	0.03	0.09	-0.03	0.00	0.06	-0.01	-0.05	0.00	-0.06	0.13	-0.05	0.06	-0.01	0.10	-0.04	-0.01	0.03	0.04	-0.05	-0.01	-0.03
70	-0.04	-0.04	0.00	0.06	0.12	0.16	-0.08	0.01	-0.05	-0.08	-0.08	0.01	-0.04	0.07	-0.09	-0.02	0.00	0.10	0.03	-0.08	-0.01	-0.08	0.01	-0.06
74	-0.14	0.09	0.00	-0.03	0.00	-0.12	0.04	-0.11	-0.04	-0.07	-0.12	-0.02	0.19	0.01	-0.09	-0.07	-0.16	-0.08	0.17	0.11	-0.08	0.18	-0.24	-0.04
81	-0.10	-0.03	0.09	-0.08	0.11	-0.10	0.05	0.00	0.07	-0.08	0.02	0.00	0.07	-0.07	-0.12	-0.01	-0.20	0.11	-0.11	-0.14	0.00	-0.18	-0.20	0.16
88	-0.01	0.03	-0.01	-0.04	-0.01	0.07	-0.04	-0.13	-0.01	0.29	0.03	0.29	0.08	0.07	0.02	-0.03	-0.05	0.01	0.09	0.02	0.21	0.04	-0.19	0.07
96	-0.06	0.04	-0.08	0.03	-0.05	-0.01	-0.05	0.02	-0.01	-0.05	-0.01	0.00	-0.03	0.00	-0.07	-0.04	-0.05	0.03	-0.03	-0.01	0.00	0.05	-0.04	-0.03
103	0.02	-0.07	0.07	0.03	0.02	-0.02	-0.03	0.01	-0.01	-0.04	0.01	0.03	0.03	0.05	-0.04	-0.06	-0.02	-0.02	-0.01	0.02	-0.04	-0.03	-0.06	-0.03
110	-0.05	0.03	-0.10	0.06	-0.02	-0.06	-0.31	0.02	-0.01	-0.04	0.06	0.02	0.01	-0.02	-0.22	-0.02	-0.28	-0.01	0.00	-0.19	0.00	-0.15	0.01	-0.02
117	-0.03	-0.04	0.03	0.01	-0.04	-0.01	0.00	-0.03	-0.05	-0.02	-0.06	-0.35	-0.06	0.10	0.07	-0.06	-0.04	-0.04	-0.03	0.05	-0.04	-0.25	-0.04	0.03
124	0.01	0.04	0.01	-0.03	-0.01	-0.17	-0.20	0.01	0.01	-0.02	0.02	-0.22	-0.02	-0.04	-0.01	0.01	-0.02	0.02	-0.03	-0.09	0.02	-0.08	-0.02	-0.01
138	-0.07	-0.01	0.07	0.00	-0.03	-0.01	-0.01	-0.01	0.00	0.03	-0.01	-0.02	-0.02	0.01	0.00	0.00	-0.05	0.01	-0.01	0.08	-0.01	-0.05	-0.01	-0.01

Apêndice F - Fluxos de CH_4, rendimento de grãos e nitrogênio acumulado no ano agrícola 2016/2017.

	Testemunha			Ureia			Ureia+NBPT			Ureia+NBPT+DCD			Ureia+Cu B			Ureia+S			Ureia 10% zeolita			URP				RG	N ac.
1	0.01	0.11	0.22	0.31	0.20	0.12	0.31	0.20	0.12	0.31	0.20	0.12	0.31	0.20	0.12	0.31	0.20	0.12	0.31	0.20	0.12	0.03	0.22	0.16	Testemunha	6397	87.7
2	-0.18	-0.05	-0.03	-0.04	-0.22	-0.15	-0.04	-0.22	-0.15	-0.04	-0.22	-0.15	-0.04	-0.22	-0.15	-0.04	-0.22	-0.15	-0.04	-0.22	-0.15	-0.10	-0.11	-0.01	Testemunha	7457	73.0
4	0.04	0.01	-0.01	-0.08	-0.04	-0.03	-0.08	-0.04	-0.03	-0.08	-0.04	-0.03	-0.08	-0.04	-0.03	-0.08	-0.04	-0.03	-0.08	-0.04	-0.03	-0.04	-0.02	-0.03	Testemunha	6220	79.6
7	-0.04	-0.05	-0.03	0.01	-0.07	-0.01	0.01	-0.07	-0.01	0.01	-0.07	-0.01	0.01	-0.07	-0.01	0.01	-0.07	-0.01	0.01	-0.07	-0.01	0.04	0.03	-0.03	Testemunha	5515	76.8
11	-0.01	-0.02	-0.01	-0.01	-0.02	0.02	-0.01	-0.02	0.02	-0.01	-0.02	0.02	-0.01	-0.02	0.02	-0.01	-0.02	0.02	-0.01	-0.07	0.02	0.04	-0.04	-0.03	Ureia	8628	141.8
14	0.15	0.06	0.08	-0.09	-0.03	-0.04	-0.09	-0.03	-0.04	-0.09	-0.03	-0.04	-0.09	-0.03	-0.04	-0.09	-0.03	-0.04	-0.09	-0.03	-0.04	0.00	-0.04	0.03	Ureia	9199	151.2
21	0.01	0.00	0.01	-0.02	0.02	-0.05	-0.02	0.02	-0.05	-0.02	0.02	-0.05	-0.02	0.02	-0.05	-0.02	0.02	-0.05	-0.02	0.02	-0.05	0.02	-0.04	-0.01	Ureia	8943	167.2
28	0.02	-0.52	-0.03	0.01	0.01	-0.03	0.01	0.01	-0.03	0.01	0.01	-0.03	0.01	0.01	-0.03	0.01	0.01	-0.03	0.01	0.01	-0.03	-0.02	-0.01	-0.01	Ureia	8923	134.2
29	0.00	0.09	0.03	0.00	-0.04	-0.04	-0.01	-0.06	-0.02	-0.02	-0.01	0.09	-0.01	-0.04	-0.01	0.00	0.02	0.00	-0.01	0.00	-0.01	0.05	-0.04	0.00	Ureia+NBPT	8180	118.8
30	0.03	0.05	0.07	-0.02	0.08	0.11	0.12	0.09	0.11	0.08	-0.01	0.31	0.09	0.06	-0.33	0.08	0.19	0.18	0.08	0.95	0.09	0.09	-0.13	-0.10	Ureia+NBPT	8542	145.9
32	0.07	0.00	-0.03	0.00	0.01	0.06	-0.07	-0.15	0.02	-0.01	-0.14	0.00	-0.05	-0.45	-0.02	0.66	0.12	0.24	-0.07	0.08	0.04	0.00	-0.14	-0.40	Ureia+NBPT	8575	174.0
35	0.11	0.35	0.16	0.09	0.13	0.13	0.08	0.02	0.10	0.17	0.01	0.10	0.01	0.17	0.07	0.00	0.29	0.21	0.10	0.14	0.09	0.07	0.05	0.10	Ureia+NBPT	8432	180.9
43	2.14	1.66	0.78	1.31	1.54	1.45	1.16	1.29	1.86	1.99	1.24	1.40	0.28	0.65	0.72	0.60	1.54	2.39	2.05	2.36	1.73	0.80	1.47	1.35	Ureia+NBPT+DCD	6654	132.5
52	3.29	5.13	3.45	3.77	3.49	4.00	2.56	3.07	3.88	6.25	3.08	4.82	1.63	2.48	2.19	2.55	4.50	7.09	6.58	6.70	3.27	2.25	3.63	3.65	Ureia+NBPT+DCD	7698	138.1
60	7.80	6.76	9.39	11.02	8.01	11.67	9.71	12.21	10.85	15.93	13.35	15.69	5.39	8.73	6.55	5.20	9.88	7.84	13.22	17.01	15.10	6.11	9.71	10.21	Ureia+NBPT+DCD	7176	145.4
67	12.68	16.58	13.72	20.74	21.53	20.08	18.77	24.70	19.71	23.95	23.13	24.58	10.42	19.94	16.26	19.86	22.23	28.75	24.82	28.61	28.52	10.23	15.00	14.60	Ureia+NBPT+DCD	7176	132.7
68	10.44	15.77	12.38	8.73	16.21	15.26	12.19	16.36	8.71	7.44	13.24	12.73	10.53	15.12	12.04	17.27	16.59	23.79	19.79	23.07	24.42	17.12	17.70	16.85	Ureia + Cu B	8182	145.2
70	11.00	14.74	11.33	12.71	15.63	11.43	10.05	14.52	11.68	15.26	15.16	13.23	10.54	10.38	10.00	12.63	12.79	11.33	18.83	20.10	19.90	7.57	11.06	10.89	Ureia + Cu B	8407	136.4
74	10.98	10.90	12.20	11.33	12.83	10.44	5.71	13.44	11.48	14.73	13.97	15.42	7.61	12.50	9.86	12.88	12.36	20.25	16.21	17.13	21.04	7.99	10.79	12.94	Ureia + Cu B	8037	73.8
81	15.49	19.94	15.31	19.78	21.00	18.92	12.18	8.06	11.51	23.23	9.07	22.36	17.58	21.49	11.23	16.94	17.85	23.71	19.93	23.61	20.34	10.81	14.33	16.68	Ureia + Cu B	8209	71.1
88	7.01	16.12	14.32	9.10	11.38	7.73	22.63	23.56	33.32	13.84	12.92	22.14	12.68	29.12	22.08	29.21	26.51	16.26	21.66	33.19	30.97	10.57	21.57	10.63	Ureia + S	8493	141.9
96	15.86	19.78	16.61	16.17	23.64	17.69	15.10	13.52	16.00	14.75	16.97	18.18	14.76	17.14	16.69	20.14	19.60	21.34	24.00	18.89	28.49	8.32	16.14	15.67	Ureia + S	8595	174.3
103	21.83	29.41	32.37	25.75	41.86	31.81	21.72	31.80	21.74	32.54	33.27	29.97	26.74	29.66	28.89	33.30	30.05	39.02	36.78	41.36	37.75	13.02	17.73	23.23	Ureia + S	8668	163.6
110	28.17	42.62	40.13	46.32	43.61	42.63	28.71	35.42	33.79	31.44	34.38	43.57	23.46	30.76	21.51	54.69	33.48	48.02	50.10	41.51	41.96	14.47	18.52	25.80	Ureia + S	8917	156.7
117	23.51	35.82	33.64	23.40	27.46	25.25	18.93	18.14	20.08	30.80	39.40	23.49	19.55	26.98	25.84	33.40	38.02	40.04	37.05	26.15	32.39	20.81	25.95	35.02	Ureia 10%zeolita	8383	154.1
124	12.62	17.12	21.12	10.66	15.66	13.17	9.66	11.55	10.06	12.35	17.03	11.36	9.59	23.55	15.22	24.53	26.83	28.71	18.32	20.87	22.84	8.11	17.19	14.66	Ureia 10%zeolita	8160	135.8
138	10.91	28.48	7.85	10.66	13.67	6.51	3.66	9.94	5.82	25.05	29.94	33.51	7.61	34.69	15.49	22.37	39.56	30.96	14.31	22.42	33.71	11.23	12.92	12.07	Ureia 10%zeolita	8245	131.3
																									Ureia 10%zeolita	8744	153.6
																									URP	5614	112.0
																									URP	6096	141.2
																									URP	5818	121.9
																									URP	5745	136.9