

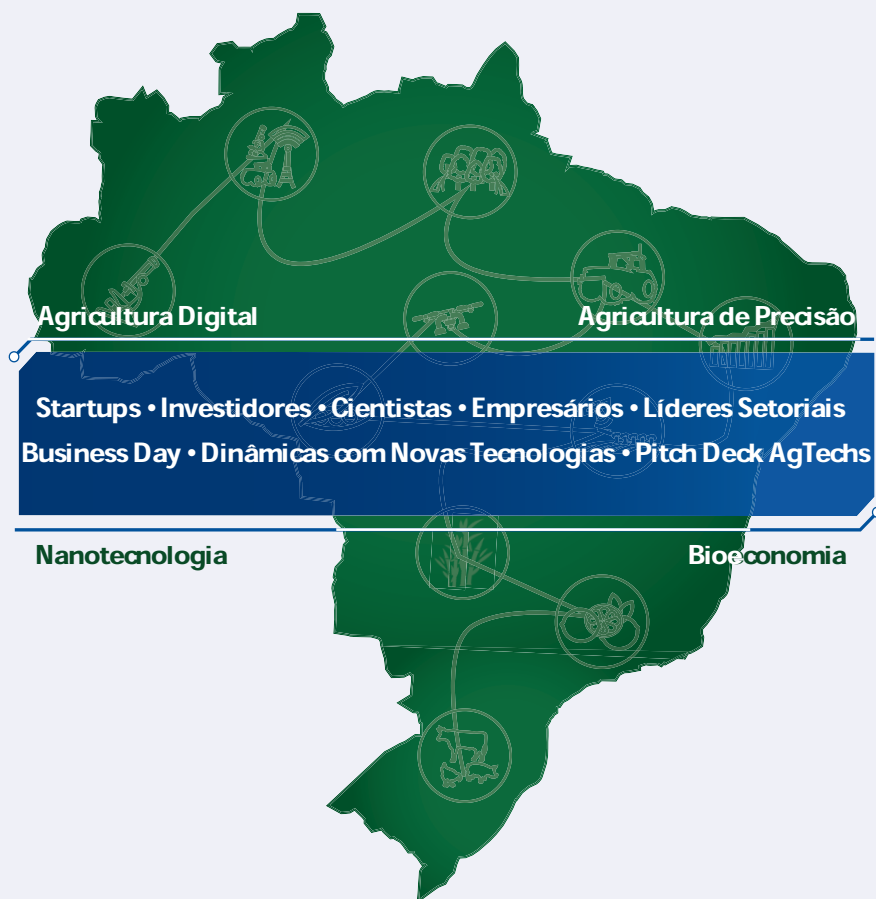
Simpósio Nacional de Instrumentação Agropecuária

SIAGRO

Ciência, Inovação e Mercado

03 a 05 de dezembro de 2019
Embrapa Instrumentação

Anais



ISSN 2358-9132

Editores

Paulino Ribeiro Villas-Boas

Maria Alice Martins

Débora Marcondes Bastos Pereira Milori

Ladislau Martin-Neto

Embrapa

Instrumentação

ESPECTROSCOPIA FOTOACÚSTICA PARA QUANTIFICAÇÃO DA VOLATILIZAÇÃO DE AMÔNIA EM SOLOS FERTILIZADOS COM UREIA

Reinivaldo Sérgio Ferraz Júnior^{1,*}; Márcio Dias Rabelo¹; Gilberto Batista de Souza¹; Patrícia Perondi Anchão Oliveira¹; Carlos E K M A de C Jordão¹; Alberto C. de Campos Bernardi¹

¹ Embrapa Pecuária Sudeste, São Carlos, SP

* Autor correspondente, e-mail: reinivaldo.ferraz@embrapa.br

Resumo: A volatilização de amônia (NH₃) é a principal fonte de perda de nitrogênio (N) em solos fertilizados com ureia. Este trabalho teve como objetivo quantificar o teor de amônia volatilizada após a fertilização com ureia de dois tipos de solos, sob condições de laboratório, empregando a técnica de espectroscopia por fotoacústica (PAS). A ureia foi aplicada na superfície do solo, sem incorporação, em um Neossolo Quartzarênico (NQ) e um Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA) em doses equivalentes a 0, 50, 100 e 200 kg/ha. Os resultados indicaram que a PAS é uma técnica analítica eficiente com vantagens de executar análise direta sem uso de reagentes químicos e alta velocidade analítica, o que a qualifica para a quantificação da emissão de amônia em solos. As informações obtidas permitiram avaliar os momentos de máximas e mínimas emissões de amônia e também concluir que houve menor volatilização de amônia no LVA comparado ao NQ para todas as doses testadas.

Palavras-chave: fotoacústico, textura do solo, efeito estufa, ureia, volatilização de amônia.

PHOTOACOUSTIC SPECTROSCOPY FOR QUANTIFICATION OF AMMONIA VOLATILIZATION FROM UREA FERTILIZED SOIL

Abstract: Ammonia volatilization (NH₃) is the main source of nitrogen (N) loss in urea fertilized soils. This work aimed to quantify the volatilized ammonia content after urea fertilization of two types of soils under laboratory conditions using the technique of photoacoustic spectroscopy (PAS). Urea was applied broadcast in a Quartzipsamment (NQ) and in a Haplortox (LVA) soils at doses equivalent to 0, 50, 100 and 200 kg/ha. The results indicated that PAS is an efficient analytical technique with advantages of performing direct analyzes without chemical reagents and high analytical speed, for the quantification of soil ammonia in the laboratory environment, also providing qualitative information, which allowed to evaluate the periods of maximum and minimum ammonia emissions. There was lower ammonia volatilization in LVA compared to NQ.

Keywords: photoacoustic, soil texture, greenhouse effect, urea, ammonia volatilization.

1. Introdução

O método da espectroscopia fotoacústica (PAS) tem sido utilizado para a avaliação conjunta dos fluxos de CO₂ (dióxido de carbono), CH₄ (metano), NH₃ (amônia) e N₂O (óxido nitroso) em substituição à cromatografia (HASSOUNA et al., 2013; NICOLOSO et al., 2013). No entanto, esta técnica ainda tem poucos resultados publicados em estudos que avaliam as emissões de gases de efeito estufa (GEE) do solo no Brasil. Entre as principais vantagens deste método estão sua sensibilidade e linearidade para as concentrações de GEE, possibilidade de análise direta, alta frequência analítica, não geração de resíduos químicos, amostragem e medição de gás em tempo real (evitando armazenamento de amostras e análises laboratoriais) e portabilidade (NICOLOSO et al., 2013; YAMULKI; JARVIS, 1999).

Estudos que avaliaram as emissões de GEE do solo por meio do PAS foram realizados com sucesso (VELTHOF; KUIKMAN; OENEMA, 2003). Nicoloso et al. (2013) utilizaram PAS para a determinação dos fluxos de GEE do solo em comparação com a cromatografia gasosa e verificaram boa correlação e linearidade entre as medidas das concentrações de CO₂ e N₂O realizadas por

fotoacústica com os resultados de cromatografia. Hassouna et al., (2013) quantificaram os gases de efeito estufa N_2O , NH_3 e CH_4 para medir os possíveis efeitos de subestimação ou superestimação pela influência cruzada entre os gases.

Do ponto de vista analítico, estão disponíveis algumas metodologias para determinação de amônia em ambientes que normalmente utilizam sua fixação em meio ácido, com posterior alcalinização para destilação e nova acidificação em ambiente com indicadores ácido/base para titulação, trabalhando em bancada (HERNANDES; CAZETTA, 2001) ou no campo (ALVES et al., 2011). O princípio desses métodos foram desenvolvidos no século XIX pelo químico dinamarquês Johan Gustav Kjeldahl para determinação de nitrogênio na matéria orgânica (SÁEZ-PLAZA et al., 2013). Porém, com a evolução tecnológica, os equipamentos analíticos que trabalham com técnicas pouco difundidas como a espectroscopia fotoacústica agora podem ser testados, ao passo que oferecem a opção de medir os teores do analito na fase gasosa (HASSOUNA et al., 2013).

Nesse contexto, a ureia é um fertilizante nitrogenado bastante utilizado no Brasil devido ao baixo custo por unidade de N e ao alto teor de nitrogênio em sua composição (CANTARELLA et al., 2008). A perda de N por volatilização de NH_3 para a atmosfera é um dos principais fatores responsáveis pela baixa eficiência da ureia aplicada na superfície do solo (BERNARDI et al., 2014; CANCELLIER et al., 2016; MARIANO et al., 2019).

O processo de volatilização envolve, inicialmente, a hidrólise enzimática da fonte nitrogenada por meio da urease, uma enzima produzida por bactérias e fungos presentes no solo ou oriundos de restos vegetais. Como resultado da hidrólise, tem-se a formação de carbonato de amônio ($(NH_4)_2CO_3$). Esse processo é dependente do pH do meio, e em condições de alcalinidade há a volatilização de amônia. Em condições alcalinas, o carbonato de amônio resultante da hidrólise da ureia não é estável e dissocia-se nos gases NH_3 e CO_2 e água, podendo ocorrer a volatilização. Em condições ácidas, parte do carbonato de amônio reage com íons H^+ da solução do solo e com íons H^+ dissociáveis do complexo coloidal, resultando no cátion NH_4^+ (ERNANI; STECKLING; BAYER, 2001; SANGOI et al., 2003). Entretanto, mesmo em solos tropicais ácidos, quando se exaurem os cátions das proximidades do grânulo de ureia para trocar e reter o amônio, ocorre a volatilização, pois, uma vez desencadeado o processo de hidrólise da ureia, há elevação do pH em torno do grânulo de ureia em níveis suficientes para provocar perdas de amônia (FENN; MIYAMOTO, 1981; FENN; RICHARDS, 1986; TISDALE, 1984; SENGIK, 1993, citados por OLIVEIRA; TRIVELIN; OLIVEIRA, 2007).

O objetivo deste trabalho foi quantificar o teor de amônia volatilizada a partir da fertilização com ureia de dois tipos de solos, empregando a técnica analítica de PAS sob condições de laboratório.

2. Material e Métodos

Este trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Análises Ambientais da Embrapa Pecuária Sudeste, São Carlos, SP. As amostras de solos foram coletadas nas camadas de 0-20 cm de dois solos da área experimental da Fazenda Canchim, Embrapa Pecuária Sudeste (CALDERANO FILHO et al., 1998): Neossolo Quartzarênico (NQ) e Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA), devidamente caracterizados por análises químicas, físicas e físico-químicas (Tabela 1). Os solos foram corrigidos com calcário dolomítico (30% CaO, 18% MgO e PRNT 96%) em doses suficientes para elevação da saturação por bases (V) a 70%, tendo sido incubados na umidade próxima da capacidade de campo por 30 dias.

O delineamento experimental adotado foi em blocos casualizados com três repetições. Os tratamentos foram quatro doses de N equivalentes a: 0, 50, 100 e 200 kg/ha na forma de ureia (45% N) aplicadas na superfície dos solos sem incorporação.

Para a medição dos fluxos de NH_3 foi usado um analisador de gás por PAS (Innova modelo 1412i, Air Tech Instruments) equipado com 12 canais independentes para tomada de amostras (Multipoint Sampler Innova 1409). Isso permitiu que para cada rodada do estudo fossem avaliadas paralelamente 12 unidades experimentais (Figura 1), aqui chamadas de reatores. Cada reator era composto por um frasco de vidro de $0,6 \text{ dm}^3$, equipado com uma sonda de amostragem de gases,

aos quais foram adicionados 100 g de solo umedecidos com 20 mL de água deionizada. Em cada tampa dos reatores foi deixado um pequeno orifício para equalização da pressão com o ambiente externo para assim prevenir danos aos microfones do analisador. A tomada de amostra e leitura do NH_3 foi repetida a cada 30 minutos e o experimento durou 14 dias para cada tipo de solo. Para evitar contaminação cruzada de amônia entre os experimentos de doses distintas de ureia, foram realizadas 3 leituras sequenciais dos ambientes sem aplicação de ureia.

Tabela 1. Análise química, física e fisico-química dos solos.

Solo	pH		MO	P	K	Ca	Mg	H+Al	Al	CTC	V	S-SO ₄	B	Cu	Fe	Mn	Zn	Argila	Silte	Areia
	Água	CaCl ₂	g dm ⁻³	mg dm ⁻³	mmol _c dm ⁻³							%	mg dm ⁻³					g kg ⁻¹		
LVA	5,8	5,2	18	10	1,3	22	7	25	0	55	55	9	0,32	1,5	22	6,5	0,9	354	69	577
NQ	4,9	4,3	12	4	0,6	8	2	39	2	50	21	4	0,16	0,4	8	1,1	0,2	189	84	727



Figura 1. Equipamentos e reatores utilizados no experimento para medir a volatilização de amônia em solos fertilizados com ureia.

3. Resultados e Discussão

Ocorreu volatilização de amônia em todas as doses de ureia (Figura 2) e em todas as repetições experimentais, exceto onde não houve aplicação de ureia. Assim, confirma-se que a volatilização de N-NH_3 se deveu à aplicação do fertilizante nitrogenado. O padrão da curva de volatilização com ureia é compatível com outros artigos publicados (ALVES et al., 2011; BERNARDI et al., 2014).

O pico máximo da volatilização de amônia ocorreu 72 horas após o início do experimento para o solo LVA e após 96 horas para o NQ (Figura 2). A máxima perda de amônia por volatilização observada concentrou-se nos primeiros seis dias ou 144 horas após aplicação do fertilizante. Os resultados obtidos nestes experimentos corroboram com a literatura (BERNARDI et al., 2014; DA ROS; AITA; GIACOMINI, 2005).

Apesar de ser mais lento para atingir o pico de liberação de amônia, o solo NQ volatilizou maior quantidade de moléculas de NH_3 ao longo do tempo em todas as concentrações de ureia testadas em relação ao LVA. Os teores de argila e matéria orgânica são mais concentrados em LVA do que em NQ, respectivamente 354 e 189 g kg⁻¹ e 18 e 12 g dm⁻³ (Tabela 1). Estas diferenças justificam a maior imobilização do íon amônio pelo LVA devido às cargas elétricas mais abundantes existentes neste solo com mais argila, corroborando os resultados de Sangoi et al. (2003). Este comportamento pode ser atribuído à maior capacidade dos solos em reter íon amônio, resultado atribuído à maior CTC do LVA (Tabela 1). Sangoi et al., (2003) avaliaram a volatilização de amônia em decorrência da forma de aplicação de ureia e tipo de solo em laboratório em Nitossolo Vermelho e NQ. Resultados também estão coerentes com os experimentos de Wang; Alva, (2000) que estudaram adsorção e dessorção de amônio (NH_4)⁺ em solos arenosos.

O teor acumulado de N-NH_3 liberado está apresentado na Figura 3. Em todos os experimentos com as respectivas doses aplicadas de ureia 50, 100 e 200 kg/ha o solo NQ volatilizou mais amônia do que LVA, sendo 4,4%; 9,5% e 17,2% para NQ e 3,2%; 7,1%; 14,6% para LVA no acumulado. Esse resultado está de acordo com outros experimentos que compararam a volatilização

de amônia em solos menos argilosos como o NQ com outros mais argilosos que retiveram a volatilização da ureia (SANGOI et al., 2003).

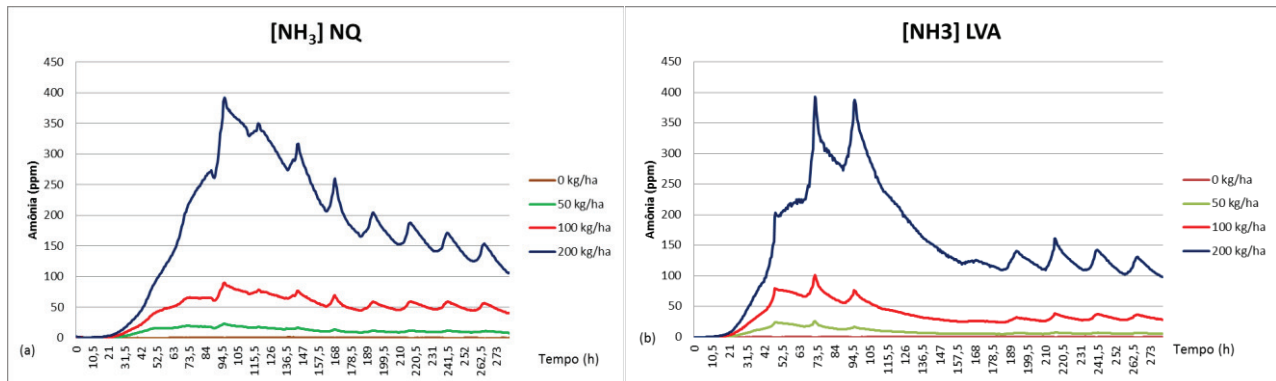


Figura 2. Concentração de amônia volatilizada após aplicação de ureia em diferentes doses ao solo em função do tempo para (a) Neossolo Quartzarênico (NQ) e (b) Latossolo Vermelho-Amarelo.

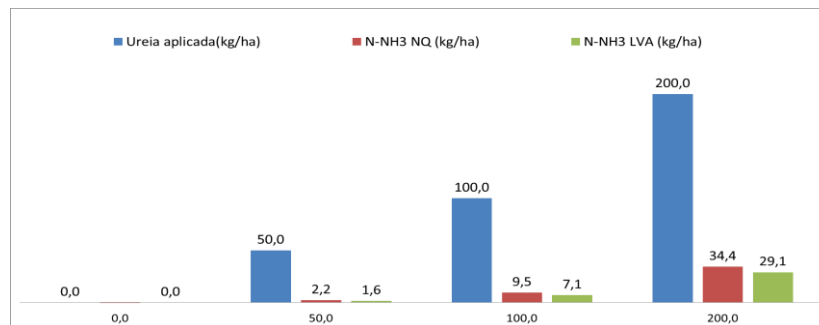


Figura 3. Médias de N-NH₃ volatilizados para os solos NQ e LVA nas doses 0, 50, 100 e 200 kg/ha.

Como corrobora resultados de volatilização de amônia por outras técnicas analíticas (DA ROS; AITA; GIACOMINI, 2005; ERNANI; STECKLING; BAYER, 2001; NICOLOSO et al., 2013; STAFANATO et al., 2013; WANG; ALVA, 2000) a espectroscopia fotoacústica se mostrou uma técnica promissora para a quantificação de moléculas de amônia volatilizadas proveniente do solo fertilizado com ureia.

A aplicação da dose 50 kg/ha de ureia gerou perdas inferiores de N por volatilização para NQ e LVA, representando 2,2 e 1,6 kg ha⁻¹ de N-NH₃ (Tabela 2). Economicamente isso representa, ao custo de R\$ 150,00 por 50 kg de ureia, R\$6,66 por ha no NQ e, R\$4,81 por ha no LVA. Nas doses mais elevadas, o impacto nos custos seriam R\$14,31 e R\$10,61 por ha para a dose 100 kg/ha, e R\$25,81 e R\$21,82 para a dose 200 kg por ha. Comparando-se a volatilização do solo NQ em 200 kg/ha com LVA em 50 kg/ha a economia seria de 81,4% devido às emissões de NH₃ para a atmosfera.

Tabela 2. Perdas econômicas pela volatilização de N-NH₃ com ureia ao custo R\$ 150,00 por 50kg.

	50 kg/ha	Economia	100 kg/ha	Economia	200 kg/ha	Economia
	R\$ por ha	%	R\$ por ha	%	R\$ por ha	%
NQ	6,66	-	14,31	-	25,81	-
LVA	4,81	28	10,61	26	21,82	15

4. Conclusões

Os resultados indicaram que a espectroscopia de fotoacústica é uma técnica analítica eficiente com vantagens de executar análises diretas sem uso de reagentes químicos e alta velocidade analítica, para a quantificação de amônia proveniente do solo em ambiente laboratorial, fornecendo também informações qualitativas, as quais permitiram avaliar os períodos de máximas e mínimas emissões de amônia. Houve menor volatilização de amônia para todas as doses testadas no LVA comparado ao NQ.

Agradecimentos

Ao projeto INFRAPECUS (05.13.15.004.00.00) à Associação Rede ILPF.

Referências

- ALVES, A. C. et al. New methods to quantify NH₃ volatilization from fertilized surface soil with urea. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 35, n. 1, p. 133–140, 2011.
- BERNARDI, A. C. C. et al. Ammonia Volatilization from Soil, Dry-Matter Yield, and Nitrogen Levels of Italian Ryegrass. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 45, n. 2, p. 153–162, 2014.
- CALDERANO FILHO, B. et al. **Os solos da Fazenda Canchim, Centro de Pesquisa do sudeste, São Carlos, SP: Levantamento semidetalhado, propriedades e potenciais**, 1998.
- CANCELLIER, E. L. et al. Ammonia volatilization from enhanced-efficiency urea on no-till maize in brazilian cerrado with improved soil fertility. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 40, n. 2, p. 133–144, 2016.
- CANTARELLA, H. et al. AMMONIA VOLATILISATION FROM UREASE.pdf. n. August, p. 397–401, 2008.
- DA ROS, C. O.; AITA, C.; GIACOMINI, S. J. Volatilização de amônia com aplicação de uréia na superfície do solo, no sistema plantio direto. **Ciência Rural**, v. 35, n. 4, p. 799–805, 2005.
- ERNANI, P. R.; STECKLING, C.; BAYER, C. Características químicas de solo e rendimento de massa seca de milho em função do método de aplicação de fosfatos, em dois níveis de acidez. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 25, n. 4, p. 939–946, 2001.
- HASSOUNA, M. et al. Infrared photoacoustic spectroscopy in animal houses: Effect of non-compensated interferences on ammonia, nitrous oxide and methane air concentrations. **Biosystems Engineering**, v. 114, n. 3, p. 318–326, 2013.
- HERNANDES, R.; CAZETTA, J. O. Método simples e acessível para determinar amônia liberada pela cama aviária. **Revista Brasileira de Zootecnia**, v. 30, n. 3, p. 824–829, 2001.
- MARIANO, E. et al. Ammonia losses following surface application of enhanced-efficiency nitrogen fertilizers and urea. **Atmospheric Environment**, v. 203, n. May 2018, p. 242–251, 2019.
- NICOLOSO, R. S. et al. Gas chromatography and photoacoustic spectroscopy for the assessment of soil greenhouse gases emissions | Cromatografia gasosa e espectroscopia fotoacústica para avaliação das emissões de gases de efeito estufa do solo. **Ciencia Rural**, v. 43, n. 2, p. 262–269, 2013.
- OLIVEIRA, P. P. A.; TRIVELIN, P. C. O.; OLIVEIRA, W. S. DE. Balanço do nitrogênio (15 N) da uréia nos componentes de uma pastagem de capim-marandu sob recuperação em diferentes épocas de calagem 1 Urea 15 N balance in the fractions of a Brachiaria brizantha cv . Marandu pasture un. **Revista Brasileira De Zootecnia**, v. 36, n. 6, p. 1982–1989, 2007.
- SÁEZ-PLAZA, P. et al. An Overview of the Kjeldahl Method of Nitrogen Determination. Part I. Early History, Chemistry of the Procedure, and Titrimetric Finish. **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, v. 43, n. 4, p. 178–223, 2013.
- SANGOI, L. et al. Manejo do solo e da irriga. **Ciência Rural**, v. 33, n. 4, p. 687–692, 2003.
- STAFANATO, J. B. et al. VOLATILIZAÇÃO DE AMÔNIA ORIUNDA DE UREIA PASTILHADA COM MICRONUTRIENTES EM AMBIENTE CONTROLADO. **Revista Brasileira de Ciencia do Solo**, v. 37, n. 5, p. 726–732, 2013.
- VELTHOF, G. L.; KUIKMAN, P. J.; OENEMA, O. Nitrous oxide emission from animal manures applied to soil under controlled conditions. **Biology and Fertility of Soils**, v. 37, n. 4, p. 221–230, 2003.
- WANG, F. L.; ALVA, A. K. Ammonium adsorption and desorption in sandy soils. **Soil Science Society of America Journal**, v. 64, n. 5, p. 1669–1674, 2000.
- YAMULKI, S.; JARVIS, S. C. Automated chamber technique for gaseous flux measurements: Evaluation of a photoacoustic infrared spectrometer-trace gas analyzer. **Journal of Geophysical Research Atmospheres**, v. 104, n. D5, p. 5463–5469, 1999.