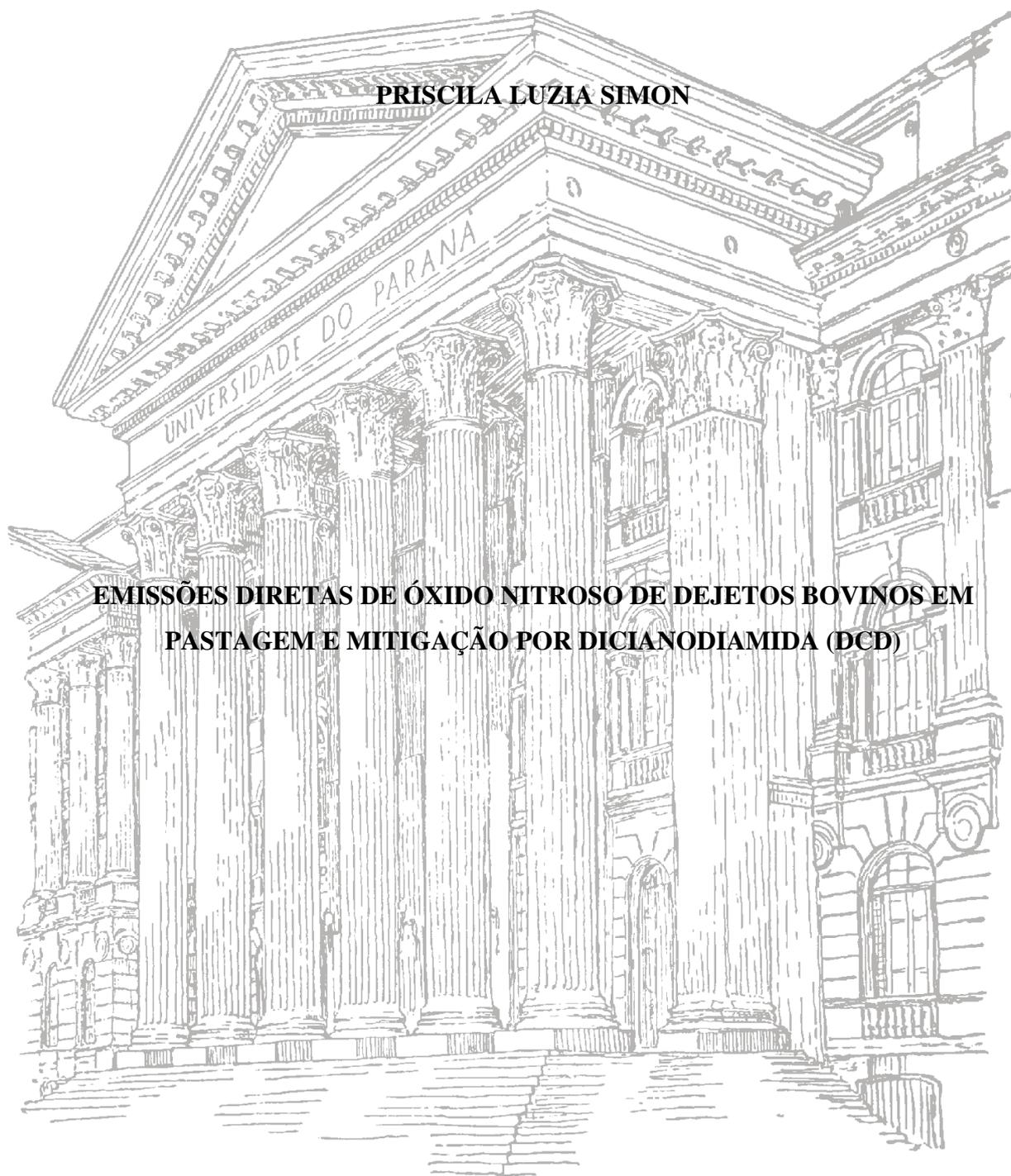


**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ**

**PRISCILA LUZIA SIMON**

**EMISSÕES DIRETAS DE ÓXIDO NITROSO DE DEJETOS BOVINOS EM  
PASTAGEM E MITIGAÇÃO POR DICIANODIAMIDA (DCD)**



**CURITIBA**

**2015**

**PRISCILA LUZIA SIMON**

**EMISSÕES DIRETAS DE ÓXIDO NITROSO DE DEJETOS BOVINOS EM  
PASTAGEM E MITIGAÇÃO POR DICIANODIAMIDA (DCD)**

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

Orientador: Prof. Dr. Jeferson Dieckow.  
Co-orientadora: Dra. Josiléia Acordi Zanatta.

**CURITIBA**

**2015**



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
 SETOR DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS  
 PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DO SOLO  
 Mestrado e Doutorado



## PARECER

A Banca Examinadora designada para avaliar a defesa da Dissertação de Mestrado de **PRISCILA LUZIA SIMON**, intitulada: **Emissões diretas de óxido nitroso de dejetos bovinos em pastagem e mitigação por dicianodiamida (DCD)**, do Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo do Setor de Ciências Agrárias da Universidade Federal do Paraná, após análise do texto e arguição do candidato, emitem parecer pela **“APROVAÇÃO”** da referida Dissertação. O candidato atende assim um dos requisitos para a obtenção do título de **Mestre em Ciência do Solo - Área de Concentração Solo e Ambiente**.

Secretaria do Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, em Curitiba, 23 de fevereiro de 2015.

Prof. Dr. Jeferson Dieckow, Presidente

Dr<sup>a</sup> Beata Eموke Madari, I<sup>o</sup>. Examinador

Prof<sup>o</sup> Dr. Cimélio Bayer, II<sup>o</sup>. Examinador

Dr<sup>a</sup> Josiléia Acordi Zanatta, III<sup>o</sup>. Examinador

*“A mente que se abre a uma nova ideia jamais voltará ao  
seu tamanho original”*

*Albert Einstein*

*Aos meus pais Vanir Fragnani Francisconi e Jair Perdoná Simon, pela  
honra de ser sua filha.*

**DEDICO**

## AGRADECIMENTOS

À Deus em primeiro lugar, pela vida e discernimento nas escolhas que fiz nessa trajetória;

À Universidade Federal do Paraná e ao Programa de Pós Graduação em Ciência do Solo, pela oportunidade de realização e conclusão deste curso, e ao CNPq pela concessão da bolsa de estudos;

Ao professor Jeferson Dieckow, pela orientação, confiança, paciência, dedicação, amizade e ética. Um exemplo a ser seguido, não só de profissional como de ser humano!

À minha co-orientadora Dra. Josiléia A. Zanatta, por toda a ajuda e contribuição para a realização deste trabalho;

Ao professor Marcos Vinícius Ferrari e aos funcionários da Fazenda Canguiri por manterem as portas sempre abertas à condução do experimento, pelas ajudas nas coletas de dejetos, e pelos inúmeros “empurrõezinhos” na Kombi;

Aos professores Antônio Motta, Volnei Pauletti, Nerilde Favaretto, Fabiane Vezzani, Robson Armindo, Karina Cavallieri e Marcelo de Lima, pelos ensinamentos, experiências trocadas, ou mesmo pelas palavras de incentivo nos corredores. Vocês serão nossos eternos mestres!

À querida Denise, pela sua dedicação à secretaria e aos alunos do programa de pós-graduação, que muitas vezes foi além de suas obrigações, também pelas suas palavras de incentivo e amizade. Você fez a diferença neste programa Denise!

Ao Instituto SIMEPAR pelo fornecimento dos dados climatológicos;

À EMBRAPA- Florestas, pela disponibilidade das análises cromatográficas dos gases;

Aos meus companheiros Bruna, Mariana e Reinaldo, por todos os momentos compartilhados em nosso grupo de pesquisa, pelas idas a campo, pelas conversas, questionamentos e risadas no decorrer destes dois anos. Foi um prazer fazer parte desta equipe!

Aos estagiários Júlia, Bruno, Michael, Felipe, Mônica e Sílvia, pela ajuda na condução do experimento e análises no laboratório, sem eles nada disso seria possível;

Aos amigos Alessandra, Caio, Gabriel, Leocimara, Stephane e Wilian, pelos diversos momentos compartilhados nestes dois anos. Com vocês as horas difíceis se tornaram muito mais fáceis!

Às minhas lindas Laura, Nicolle e Thalyta, pelos dias felizes de convivência, pelas conversas, apoio e todo carinho a mim prestados;

Aos meus pais Vanir e Jair, por todo o amor e compreensão. Vocês são meus exemplos!

Aos meus irmãos Patrícia, Dida, Cristina, Ica, Tetéo, Gilmar e Beto, por todo carinho, cuidado e admiração;

Á todos vocês,  
Meu sincero... Muito obrigada!

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Distribuição das coletas de avaliação da emissão de  $N_2O$  em dias após aplicação do resíduo representado abaixo das setas em cada estação. Pinhais - Paraná, 2014.....7
- Figura 2.** Precipitação pluviométrica diária e temperatura média diária durante o período de estudo, no ano de 2014. Fonte: Simepar, Curitiba - Paraná, 2014.....11
- Figura 3.** Fluxos de Óxido nitroso ( $N_2O$ ) após aplicação de urina no verão (a), outono (b) e inverno (c). Os tratamentos constituem da aplicação de dicianodiamida (DCD) nas formas misturada (U+DM) e pulverizada (U+DP) ao resíduo. As barras verticais correspondem à diferença mínima significativa (DMS) de acordo com o teste de Tukey ( $p < 0,05$ ). Pinhais - Paraná, 2014.....14
- Figura 4.** Fluxos de Óxido nitroso ( $N_2O$ ) após aplicação de esterco no verão (d), outono (e) e inverno (f). Os tratamentos constituem da aplicação de dicianodiamida (DCD) nas formas misturada (E+DM) e pulverizada (E+DP) ao resíduo. Pinhais - Paraná, 2014.....15
- Figura 5.** Concentração de  $N-NH_4^+$  (a,b,c) e  $N-NO_3^-$  (d,e,f) no solo nas estações de verão (a), outono (b) e inverno (c), a partir de urina. U+DM equivale a aplicação de DCD na forma misturada a urina e U+DP equivale a aplicação de DCD na forma pulverizada a urina. Controle refere-se ao tratamento referência. Pinhais - Paraná, 2014.....17
- Figura 6.** Concentração de  $N-NH_4^+$  (a,b,c) e  $N-NO_3^-$  (d,e,f) no solo nas estações de verão (a), outono (b) e inverno (c), a partir de esterco. E+DM equivale a aplicação de DCD na forma misturada ao esterco e E+DP equivale a aplicação de DCD na forma pulverizada ao esterco. Controle refere-se ao tratamento referência. Pinhais - Paraná, 2014.....18
- Figura 7.** Porosidade preenchida por água (PPA) na camada de 0-5 cm do solo na estação de verão (a), outono (b) e inverno (c). U+DM equivale a aplicação de DCD na forma misturada a urina; U+DP equivale a aplicação de DCD na forma pulverizada a urina. Controle refere-se ao

tratamento	referência.	Pinhais	-	Paraná,
2014.....				19

**Figura 8.** Porosidade preenchida por água (PPA) na camada de 0-5 cm do solo na estação de verão (a), outono (b) e inverno (c). E+DM equivale a aplicação de DCD na forma misturada ao esterco; E+DP equivale a aplicação de DCD na forma pulverizada ao esterco. Controle refere-se ao tratamento referência. Pinhais - Paraná, 2014.....20

**Figura 9.** Relação entre fator de emissão médio de  $N_2O$  a partir dos tratamentos U; U+DM e U+DP e a temperatura média do ar nas estações de verão, outono e inverno. Pinhais - Paraná, 2014.....24

**Figura 10.** Relação entre intensidade de  $NH_4^+$  no solo na camada de 0-5cm de profundidade a partir dos tratamentos U; U+DM e U+DP e a emissão acumulada de  $N_2O$  nas estações de verão, outono e inverno. Pinhais - Paraná, 2014.....24

**Figura 11.** Relação entre intensidade de  $NO_3^-$  no solo na camada de 0-5cm de profundidade a partir dos tratamentos U; U+DM e U+DP e a emissão acumulada de  $N_2O$  nas estações de verão, outono e inverno. Pinhais - Paraná, 2014.....25

**LISTA DE TABELAS**

- Tabela 1.** Volume médio de urina por urinada por vaca (mL), concentração de N na urina ( $\text{g L}^{-1}$ ) e aplicação equivalente de N via urina no solo em  $\text{g m}^{-2}$ . Pinhais - Paraná, 2014.....12
- Tabela 2.** Massa de esterco fresco por esterçada por vaca (MF), massa seca (MS), concentração de C, concentração de N, relação C: N do esterco e dose equivalente de C e N aplicado em simulações de esterçada sobre o solo (área de  $0,083 \text{ m}^{-2}$ ). Pinhais - Paraná, 2014.....12
- Tabela 3.** Emissão acumulada de  $\text{N}_2\text{O}$  e Fator de emissão (EF%) para urina em diferentes formas de aplicação (misturada U+DM) e (pulverizada U+DP) aplicado nas estações de verão, outono e inverno durante 70 dias em cada estação. Pinhais - Paraná, 2014.....22
- Tabela 4.** Emissão acumulada de  $\text{N}_2\text{O}$  e Fator de emissão (EF%) para esterco em diferentes formas de aplicação (misturada E+DM) e (pulverizada E+DP) aplicado nas estações de verão, outono e inverno durante 70 dias em cada estação. Pinhais - Paraná, 2014.....22

**LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS**

$N_2O$	- Óxido nitroso
$N-N_2O$	- Nitrogênio na forma de óxido nitroso
$NO_3^-$	- Nitrato
$NH_4^+$	- Amônio
$N-NO_3^-$	- Nitrogênio na forma de nitrato
$N-NH_4^+$	- Nitrogênio na forma de amônio
DCD	- Dicianodiamida
PPA	- Porosidade preenchida por água
IPCC	- Painel intergovernamental de mudanças climáticas
DAA	- Dias após aplicação
E	- Esterco
E+DM	- Esterco + DCD misturado
E+DP	- Esterco + DCD pulverizado
U	- Urina
U+DM	- Urina + DCD misturado
U+DP	- Urina + DCD pulverizado
GEE	- Gases de efeito estufa
FE	- Fator de emissão

**LISTA DE SÍMBOLOS**

$\mu\text{g}$	- micrograma
$\text{mg}$	- miligrama
$\mu\text{g m}^{-2} \text{ h}^{-1}$	- micrograma por metro quadrado por hora
$\text{g m}^{-2}$	- gramas por metro quadrado
$\text{g kg}^{-1}$	- gramas por kilograma
$\rho$	- densidade de partícula

## SUMÁRIO

<b>RESUMO</b> .....	xiv
<b>ABSTRACT</b> .....	xv
<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	1
1.1 HIPÓTESES.....	4
1.2 OBJETIVOS.....	4
<b>2 MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	5
2.1 EXPERIMENTO DE CAMPO.....	5
2.2 CARACTERIZAÇÃO DO ESTERCO E URINA.....	6
2.3 COLETA E ANÁLISE DE AMOSTRAS DE AR.....	7
2.4 ATRIBUTOS DO SOLO.....	8
2.4.1 DENSIDADE E POROSIDADE DO SOLO.....	8
2.4.2 POROSIDADE PREENCHIDA POR ÁGUA (PPA).....	9
2.4.3 NITROGÊNIO INORGÂNICO (N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> E N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ).....	9
2.4.4 TEMPERATURA DO SOLO.....	10
2.4.5 PRECIPITAÇÃO PLUVIOMÉTRICA E TEMPERATURA DO AR.....	10
<b>3 RESULTADOS</b> .....	11
3.1 PRECIPITAÇÃO PLUVIOMÉTRICA E TEMPERATURA DO AR.....	11
3.2 CARACTERÍSTICAS DO ESTERCO E URINA.....	11
3.3 FLUXO DE N <sub>2</sub> O.....	13
3.4 TEOR DE NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> E NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> E PPA DO SOLO.....	16
3.5 EMISSÃO ACUMULADA.....	21
3.6 FATOR DE EMISSÃO .....	23
<b>4 DISCUSSÃO</b> .....	26
4.1 EMISSÃO DE N <sub>2</sub> O A PARTIR DE URINA E USO DA DICIANODIAMIDA.....	26
4.2 EMISSÃO DE N <sub>2</sub> O A PARTIR DE ESTERCO E USO DA DICIANODIAMIDA.....	29
<b>5 CONCLUSÕES</b> .....	32
<b>6 CONSIDERAÇÕES FINAIS</b> .....	33
<b>7 LITERATURAS CITADAS</b> .....	34
<b>8 APÊNDICE</b> .....	43

## EMISSÕES DIRETAS DE ÓXIDO NITROSO DE DEJETOS BOVINOS EM PASTAGEM E MITIGAÇÃO POR DICIANODIAMIDA (DCD)<sup>1</sup>

Autora: Eng. Agr. Priscila Luzia Simon

Orientador: Prof. Dr. Jeferson Dieckow

Co-orientadora: Dra. Josiléia Acordi Zanatta

### RESUMO

O rebanho bovino brasileiro supera 200 milhões de cabeças e suas excretas contribuem com 41% da emissão nacional de óxido nitroso (N<sub>2</sub>O). No entanto, pesquisas em busca de alternativas mitigadoras de emissão ainda são incipientes no Brasil. Os objetivos do trabalho foram: (i) avaliar se o fator de emissão de N<sub>2</sub>O para dejetos bovinos leiteiros (urina e esterco) em pastagem no subtropical condiz com o valor de 2% indicado pelo Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas (IPCC); (ii) avaliar a eficiência da dicianodiamida (DCD), um inibidor da nitrificação, em reduzir a emissão de N<sub>2</sub>O e (iii) determinar se a melhor forma de aplicação deste inibidor é misturada ou pulverizada sobre urina e esterco de bovino leiteiro. O trabalho foi conduzido na Fazenda experimental da Universidade Federal do Paraná, em Pinhais-PR. Os tratamentos foram: solo sem dejetos e sem DCD, servindo como controle; aplicação de urina (U), urina mais DCD misturada (U+DM) e urina com DCD pulverizado (U+DP); aplicação de esterco (E), esterco mais DCD misturado (E+DM) e esterco com DCD pulverizado (E+DP). O delineamento experimental foi blocos ao acaso com 4 repetições. Bases metálicas de 0,083 m<sup>2</sup> foram inseridas no solo e serviram para delimitar a aplicação dos tratamentos e acoplamento de câmara de coleta de gás (método da câmara estática). Amostras de ar foram analisadas por cromatografia gasosa. Avaliações ocorreram de janeiro a outubro de 2014, em três épocas representando as estações de verão, outono e inverno. Umidade, porosidade preenchida por água (PPA) e a concentração de N inorgânico (N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> e N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) na camada de 0-5 cm do solo também foram determinadas. O fator de emissão médio de N-N<sub>2</sub>O nas três estações foi 0,30% para urina e 0,11% para esterco, inferiores, portanto, ao fator de 2% indicado pelo IPCC. Diferentes fatores de emissão para urina e esterco sugerem que tais dejetos devem ser considerados separadamente, e não conjuntamente, como sugere o IPCC. O uso de DCD na forma misturada à urina reduziu a emissão de N<sub>2</sub>O em 79 e 55% no outono e inverno, respectivamente. Na forma pulverizada, o DCD foi eficiente apenas no outono, com uma redução de 45% da emissão. No verão, o uso do DCD não foi efetivo na redução da emissão. No outono não houve diferença significativa entre as formas de aplicação do DCD, sendo ambas eficientes na redução da emissão. Para o esterco o uso do DCD foi significativo apenas no inverno e quando aplicado na forma misturada, o que pode estar relacionado com a baixa emissão de N<sub>2</sub>O verificada neste tipo de dejetos, com menor influência, portanto, do DCD sobre o mesmo.

**Palavras-Chave:** Efeito estufa, fator de emissão, dicianodiamida.

---

<sup>1</sup> Dissertação de Mestrado em Ciência do Solo. Programa de Pós-Graduação em Ciência do solo, Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná. Curitiba. (59 f). Fevereiro, 2015.

## DIRECT EMISSIONS OF NITROUS OXIDE OF CATTLE EXCRETAS IN PASTURE AND MITIGATION BY DICYANDIAMIDE (DCD)<sup>2</sup>

Author: Eng. Agr. Priscila Luzia Simon

Advisor: Teach. Doc. Jeferson Dieckow

Co-advisor: Doc. Josiléia Acordi Zanatta

### ABSTRACT

The Brazilian cattle herd is over 200 million heads and its excreta contribute to 41% of the national nitrous oxide (N<sub>2</sub>O) emission, a potent greenhouse gas. However, research focused on mitigation options is still incipient in Brazil. The objectives of this study were: (i) assess whether the N<sub>2</sub>O emission factor for dairy cattle excreta (urine and dung) in subtropical grassland agrees with the 2% indicated by the Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC); (ii) to evaluate the efficiency of dicyandiamide (DCD), a nitrification inhibitor in reducing the emission of N<sub>2</sub>O and (iii) determining the best way of applying the inhibitor, if sprayed onto or mixed with urine and dairy manure. The study was conducted at the experimental farm of the Federal University of Paraná, in Pinhais-PR. The treatments were: soil without excreta and without DCD, control group; application of urine (U), urine mixed with DCD (U + DM) and urine sprayed with DCD (U + DP); application of dung (E); dung mixed with DCD (E+DM) and dung sprayed with DCD (E + DP). The experimental design was a randomized block design with four replications. Metal collars of 0.083 m<sup>2</sup> were inserted into the soil and served to delimit the treatment spots and to support the gas collecting chamber (static chamber method). Air samples were analyzed by gas chromatography. Assessments occurred from January to October 2014, in three seasons representing summer, autumn, and winter. Moisture, water filled porosity (PPA) and inorganic nitrogen concentration (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N and NO<sub>3</sub>-N) in the 0-5 cm soil layer were also determined. The emission factor for N<sub>2</sub>O-N across the three stations averaged 0.30% and 0.11% for urine and dung, respectively, lower than the 2% indicated by the IPCC. Different emission factors for urine and dung suggest that such excreta should be considered separately, not together, as suggested by the IPCC. The use of DCD mixed with urine reduced N<sub>2</sub>O emissions by 79 and 55% in autumn and winter, respectively. When sprayed, DCD was efficient only in autumn, with a reduction of 45% of emission. In summer, the use of DCD was not efficient in emission reduced. In autumn, there was no significant difference in the forms of application of DCD, being both effective in reducing emissions. For dung, DCD was significantly efficient only in winter, and when applied in mixed form, which may be related to the originally low N<sub>2</sub>O emission in this type of excreta.

Key words: Greenhouse effect, emission factor, dicyandiamide.

---

<sup>2</sup> Soil Science Master Dissertation. Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná. Curitiba. (59 f.) February, 2015.

## 1 INTRODUÇÃO

Dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), óxido nitroso ( $\text{N}_2\text{O}$ ) e metano ( $\text{CH}_4$ ) são os principais gases de efeito estufa (GEE), tendo os dois últimos, respectivamente, um potencial de aquecimento 310 e 21 vezes superiores ao do  $\text{CO}_2$  em forçamento radiativo (IPCC, 2007; Houghton et al., 2001). O  $\text{N}_2\text{O}$  contribui com cerca de 7% do efeito estufa antropogênico e sua concentração aumentou de 270 ppb durante o período pré-industrial para 319 ppb em 2005 (IPCC, 2007), e a atividade agrícola é responsável por 64% da emissão global de  $\text{N}_2\text{O}$ , principalmente devido a aplicação de N via fertilizantes e deposição via excreta animal. Há uma previsão de que até 2030 haverá um aumento de 35-60% na emissão global (FAO, 2003; Smith et al., 2008).

O Brasil possui o segundo maior rebanho de bovinos do mundo com 212 milhões de cabeças (IBGE, 2012). O sistema de criação extensivo com baixa produtividade por hectare leva a pecuária brasileira ser considerada como a maior fonte emissora de  $\text{N}_2\text{O}$  (41% das emissões) em nível nacional (BRASIL, 2014). O  $\text{CH}_4$  teve em 2012 uma contribuição de 63% nas emissões de  $\text{CO}_{2\text{eq}}$  na agropecuária, e o  $\text{N}_2\text{O}$  contribuiu com 38% das emissões neste setor.

A deposição de urina e esterco em pastagens ocorre de forma localizada e são fontes potenciais de emissão de  $\text{N}_2\text{O}$ . As emissões ocorrem por processos de nitrificação e desnitrificação do nitrogênio (N) depositado via urina ou esterco, que podem chegar a doses equivalentes a 500-2000 kg N ha<sup>-1</sup> e de 200-800 kg N ha<sup>-1</sup>, respectivamente (Oenema et al., 1997).

O  $\text{N}_2\text{O}$  é emitido em maior quantidade na urina do que no esterco (Di & Cameron, 2002; Di et al., 2007), devido a forma com que o N se encontra no esterco (N-protéico), sendo menos degradado por organismos decompositores, diferente do N encontrado na urina (N-ureia) facilmente hidrolizado e convertido à forma mineral ( $\text{NH}_4^+$  e  $\text{NO}_3^-$ ) e neste processo, de acordo com condições climáticas (umidade e temperatura), há maior ou menor formação de produto intermediário ( $\text{N}_2\text{O}$ ).

Em condições de aerobiose do solo, com alta concentração  $\text{O}_2$ , onde a porosidade preenchida por água (PPA) varia entre 30 a 60%, predomina o processo de nitrificação. Quando a PPA está em torno de 60% há maior emissão de  $\text{N}_2\text{O}$ , pois as condições de anaerobiose favorecem o ataque de bactérias desnitrificadoras responsáveis pela conversão do  $\text{NO}_3^-$  para formas gasosas,  $\text{N}_2$ , NO, e  $\text{N}_2\text{O}$ . Porém quando a PPA ultrapassa 60 - 70%, o  $\text{N}_2\text{O}$  é reduzido a  $\text{N}_2$ , sendo o  $\text{N}_2\text{O}$  consumido, reduzindo as taxas de emissão (Ball, 2013).

Oenema et al. (1997) consideram que são aplicados ao solo com pastagem quantidades equivalentes a  $2000 \text{ kg ha}^{-1}$  e  $800 \text{ kg ha}^{-1}$  por evento de excreção de N via urina e esterco respectivamente. Além da emissão de  $\text{N}_2\text{O}$  via nitrificação do  $\text{NH}_4^+$  e desnitrificação do  $\text{NO}_3^-$ , a forma de nitrito intermediária ( $\text{NO}_2^-$ ) pode ser reduzida a formas gasosas ( $\text{NO}$ ,  $\text{N}_2$  e  $\text{N}_2\text{O}$ ) por desnitrificação ao invés de ser oxidada a  $\text{NO}_3^-$ , processo conhecido como nitrificação desnitrificante (Wrage et al., 2001).

O N adicionado ao solo na forma de ureia ( $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ ), de sulfato de amônio [ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ] e de compostos orgânicos é rapidamente transformado por inúmeros processos químicos e biológicos (Frye, 2005; Moreira & Siqueira, 2006). O principal produto final dessas transformações é o nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ), produzido através do processo de nitrificação. Essa forma de N mineral é instável e móvel no solo, podendo ser transportada para os mananciais de superfície e/ou ser lixiviada e atingir o lençol freático onde, dependendo da sua magnitude, pode provocar contaminação. Além disso, algumas bactérias podem utilizar o  $\text{NO}_3^-$  no seu metabolismo, alternativamente ao  $\text{O}_2$ , reduzindo-o para formas gasosas de N no processo de desnitrificação. Uma das formas gasosas de N, intermediária desse processo biológico, é o  $\text{N}_2\text{O}$ , o qual é mais efetivo em absorver energia térmica que o  $\text{CO}_2$  (Frye, 2005), além de possuir um tempo de residência na atmosfera de 132 anos. Portanto, a manutenção do N mineral do solo na forma de amônio ( $\text{NH}_4^+$ ) durante o maior período de tempo possível pode reduzir as perdas de N por lixiviação e desnitrificação e melhorar as consequências ecológicas frequentemente associadas ao uso de fertilizantes nitrogenados e dejetos animais (Frye, 2005).

Tipicamente, mais de 70% do N na urina está presente como ureia; o restante é constituído por aminoácidos e peptídeos (Haynes & Williams, 1993). A maior parte do N nas fezes está na forma orgânica. Cerca de 20 - 25% de N fecal é solúvel em água, 15 a 25% é N digerido dietético, e os restantes 50 - 65% está presente em células bacterianas (Oenema et al., 1997).

Uma das estratégias para preservar o N dos dejetos na forma de  $\text{NH}_4^+$ , após sua aplicação no campo, melhorando o aproveitamento desse nutriente pelas culturas e reduzindo as perdas por  $\text{NO}_3^-$ , consiste no uso de produtos inibidores da nitrificação. A dicianodiamida (DCD) tem sido um dos produtos mais usados para esse fim em outros países, com destaque para a Nova Zelândia (Cookson & Cornforth, 2002; Di & Cameron, 2002, 2004, 2005, 2007; De Klein & Ledgard, 2005; Di et al., 2007; Pereira et al., 2010; Moir et al., 2007; Zaman & Blennerhassett, 2009), e possui ação bacteriostática, inibindo o primeiro estágio da nitrificação, que consiste na oxidação de  $\text{NH}_4^+$  para nitrito ( $\text{NO}_2^-$ ), principalmente por *Nitrosomonas*

(Moir et al., 2007; Singh et al., 2008). Com isso, ocorre também a redução na taxa de formação de  $\text{NO}_3^-$  (Frye, 2005). De acordo com Edmeades (2004), o DCD age especificamente sobre a enzima amônia monooxigenase, bloqueando o sítio ativo onde o  $\text{NH}_4^+$  é convertido em  $\text{NO}_2^-$ . O uso de inibidores de nitrificação é uma estratégia que vem sendo empregada visando retardar a nitrificação e minimizar os possíveis impactos negativos decorrentes do excesso de  $\text{NO}_3^-$  no solo (Singh et al., 2008; Tao et al., 2008).

Diversos fatores interferem na intensidade bem como na duração do efeito inibitório da nitrificação pelo DCD, com destaque para a temperatura, a matéria orgânica, o pH, o tipo de solo e a dose do produto (Rajbanshi et al., 1992; Kelliher et al., 2008).

Atualmente na Nova Zelândia, DCD é pulverizado no pasto, porém essa prática pode não ter um custo-benefício favorável em outros países com extensas áreas de pastagens. Pesquisadores da Nova Zelândia têm trabalhado com a utilização do DCD via administração oral direta pelo animal, seja com dosagem oral diária, como suplemento na alimentação animal ou sistema de fornecimento de liberação controlada no rúmem (Ledgard, 2008). Segundo Welten et al. (2013), a administração prolongada diária do DCD para novilhas leiteiras promoveu a excreção do DCD na urina, o que resultou na inibição da nitrificação, mas esta prática de manejo ainda é bastante discutida com relação a ética e saúde animal.

O Painel Intergovernamental Sobre Mudanças Climáticas (IPCC) propõe um fator de emissão de  $\text{N}_2\text{O}$  para dejetos bovinos de 2%, ou seja, 2% do N aplicado via dejetos (urina ou esterco) é emitido na forma de  $\text{N}_2\text{O}$ . Porém, há uma grande incerteza sobre este valor em outros países com diferentes condições de temperatura, umidade, precipitação, solo e sistemas de pastejo, além de que o IPCC não diferencia fator de emissão entre esterco e urina e sabe-se que o FE da urina tem sido verificado superior ao FE do esterco (Yamulky, et al., 1998; Luo et al., 2009).

No Brasil, ainda poucos estudos foram feitos para determinar o fator de emissão para dejetos bovinos em pastagens (Sordi et al., 2013; Costa et al., 2013; Lessa et al., 2014; Barneze et al., 2014; Mazzetto, 2014), tal como a eficiência de uso de inibidores da nitrificação como fatores mitigadores da emissão de gases do efeito estufa, e na diminuição de impactos ambientais relacionados ao excesso de  $\text{NO}_3^-$  no solo. Por isso a necessidade de ampliar o conhecimento e proporcionar soluções para os riscos ambientais relacionados ao uso intensivo dos recursos naturais renováveis.

## 1.1 HIPÓTESES

- O fator de emissão direta de  $N_2O$  para urina e esterco de bovinos a pasto no subtropical é menor que a taxa de 2% indicada pelo IPCC (Tier 1), devido à melhor condição de drenagem de solos na região subtropical;
- A dicianodiamida reduz a emissão direta de  $N_2O$  a partir de urina e esterco de bovino em pastagem;
- A diacianodiamida misturada à urina e esterco de bovino é mais eficiente em reduzir a emissão direta de  $N_2O$  se comparada à aplicação pulverizada, em função da maior superfície de contato entre a dicianodiamida e o N do dejetos.

## 1.2 OBJETIVOS

- Avaliar a magnitude do fator de emissão direta de  $N_2O$  para os dejetos bovinos (urina e esterco) em pastagem subtropical;
- Avaliar a capacidade da dicianodiamida (DCD) em reduzir a emissão direta de  $N_2O$  de urina e esterco bovino em pastagem subtropical;
- Avaliar a eficiência da dicianodiamida misturada ou pulverizada sob dejetos bovinos em pastagem subtropical.

## 2 MATERIAL E MÉTODOS

### 2.1 Experimento de campo

O estudo foi conduzido em experimento de campo na Fazenda Experimental da Universidade Federal do Paraná (Canguiri), no município de Pinhais - PR, cujas coordenadas são 25° 23'55" S e 49°07'29" W, com 912 m de altitude, no primeiro planalto paranaense, em uma região caracterizada como campo subtropical de altitude. O clima da região é subtropical úmido mesotérmico (Cfb, Köppen), sem estação seca, com verões frescos e invernos com geadas frequentes. A precipitação média anual é de 1490 mm, e a média mensal varia de 43 mm (julho) e 238 mm (janeiro). A temperatura média do mês mais quente é 26,6 °C em janeiro e do mês mais frio é 9,8 °C em junho (Simepar, 2015). O solo foi classificado como Cambissolo Háplico (Kraemer, 2007), com as seguintes características na camada 0-15 cm: 439 g kg<sup>-1</sup> de argila; pH CaCl<sub>2</sub> 4,9; 4,3 % de MO; 51 % de saturação por bases; 4,3 cmol<sub>c</sub> dm<sup>-3</sup> de Ca<sup>+2</sup>; 0,29 cmol<sub>c</sub> dm<sup>-3</sup> de K<sup>+</sup>; 4,7 mg dm<sup>-3</sup> de P; 2,2 cmol<sub>c</sub> dm<sup>-3</sup> de Mg; 6,4 cmol<sub>c</sub> dm<sup>-3</sup> de H<sup>+</sup> + Al<sup>+3</sup> e densidade do solo 1,16 Mg m<sup>-3</sup>.

O estudo foi realizado em uma área de 30 x 10 m (300 m<sup>2</sup>), devidamente cercada e cultivada com pastagem, sendo capim quicuío (*Penissetum clandestinum*) a espécie predominante.

Em Janeiro de 2014, urina e esterco foram coletados de vacas leiteiras da raça holandesa, em sistema de pastejo rotacional, ordenhadas diariamente, pela manhã (06h20min) e a tarde (16h). Na alimentação animal, foram fornecidos 1,125 kg/animal de concentrado (ração) antecedendo as ordenhas da manhã e da tarde, além de 17,5 kg/dia/animal de volumoso (silagem de milho) misturada com 3 kg/animal/dia de concentrado. No total foram ofertados aos animais aproximadamente 5,25 kg/dia/animal de concentrado e 17,5 kg/dia/animal de volumoso.

Urina foi coletada num grupo de 20 animais, às 05h30min, antecedendo a primeira ordenha diária, quando as vacas ainda estavam no pasto. A urina foi coletada em baldes e posteriormente homogeneizada em tambores para quantificação e aplicação nas parcelas. O esterco foi coletado no momento da ordenha, onde as placas fecais foram depositadas ao piso. Determinou-se a média de volume de urina e massa fresca de esterco. O volume médio por urinada foi 1,7 litros e a massa média fresca por estercada foi 2,3 kg.

A aplicação de urina e esterco foi realizada a partir de uma altura de aproximadamente 1,5 m do solo simulando a deposição direta pelo animal, dentro de uma área delimitada por

bases metálicas com 30 cm de diâmetro e 5 cm de altura, fixadas ao solo para posterior encaixe das câmaras no momento da coleta de gás. A dose do inibidor da nitrificação utilizada foi de 66,4 mg de DCD por base, equivalente a 8 kg ha<sup>-1</sup>.

A avaliação do fluxo de N<sub>2</sub>O foi realizada em 3 estações do ano: verão, outono e inverno, em 10 eventos de coleta por estação após aplicação do resíduo no solo (Figura 1). As doses de urina e esterco obtidas no verão foram utilizadas nas demais estações, quando bases/parcelas eram reinstaladas ao lado ( $\pm 1$ m) anteriormente, em espaço previamente reservado.

O delineamento experimental foi blocos ao acaso, com 4 repetições. Os tratamentos constituíram de dois dejetos (urina e esterco) combinados com ou sem aplicação de dicianodiamida (DCD). A aplicação de DCD foi em duas formas (misturado ao dejetos ou pulverizado sobre o dejetos). As combinações dos tratamentos ficaram assim constituídas:

**Controle** = somente solo

**U** = urina

**U+DM** = urina + DCD misturado

**U+DP** = urina + DCD pulverizado

**E** = esterco

**E+DM** = esterco + DCD misturado

**E+DP** = esterco + DCD pulverizado

## 2.2 Caracterização do esterco e urina

Em cada evento de coleta de urina e esterco para início da estação de análise, foi amostrado volume de urina e massa de esterco e encaminhados para refrigeração e posterior análise em laboratório da concentração de N e C.

O N total da urina foi determinado pelo método de Kjeldahl com a digestão de 10 mL da amostra de urina, 7,5 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e 0,5 g de sulfato de cobre e potássio (catalisador da reação). Após a digestão, as amostras foram transferidas para balão volumétrico de 100 mL e deu-se início ao processo de destilação, com a adição de 25 mL de extrato e 30 mL de NaOH (32%) em tubos de digestão, onde 50 mL do destilado foi capturado em erlenmeyer contendo 20 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,02 M) e indicador fenolftaleína. A titulação procedeu-se com NaOH 0,02 M.

Amostras de esterco foram secas a 60 °C para a determinação de massa seca (MS), posteriormente, uma alíquota foi moída até passar em peneira 2 mm e foi pesado 10 mg para

a determinações de C e N, por combustão seca, em analisador elementar Vario EL III (Elementar Analysensysteme GmbH, Alemanha).

Através dos valores de C e N foi possível verificar a relação C:N de cada resíduo utilizado nas diferentes estações.

### 2.3 Coleta e análise de amostras de ar

As avaliações da emissão de  $N_2O$  tiveram início em 09/01/14 e se estenderam por um período de 70 dias em cada estação de análise (verão, outono e inverno) (Figura 1). As mesmas foram realizadas em intervalo de 2 dias nas primeiras semanas e posteriormente em intervalos de 7 e 14 dias. Amostras de ar foram coletadas pelo método da câmara estática fechada (Mosier, 1989; Parkin et al., 2003), em 4 tempos: 0, 15, 30 e 45 minutos após o fechamento da câmara. As coletas iniciavam às 09:00 h, com 30 minutos de variação.

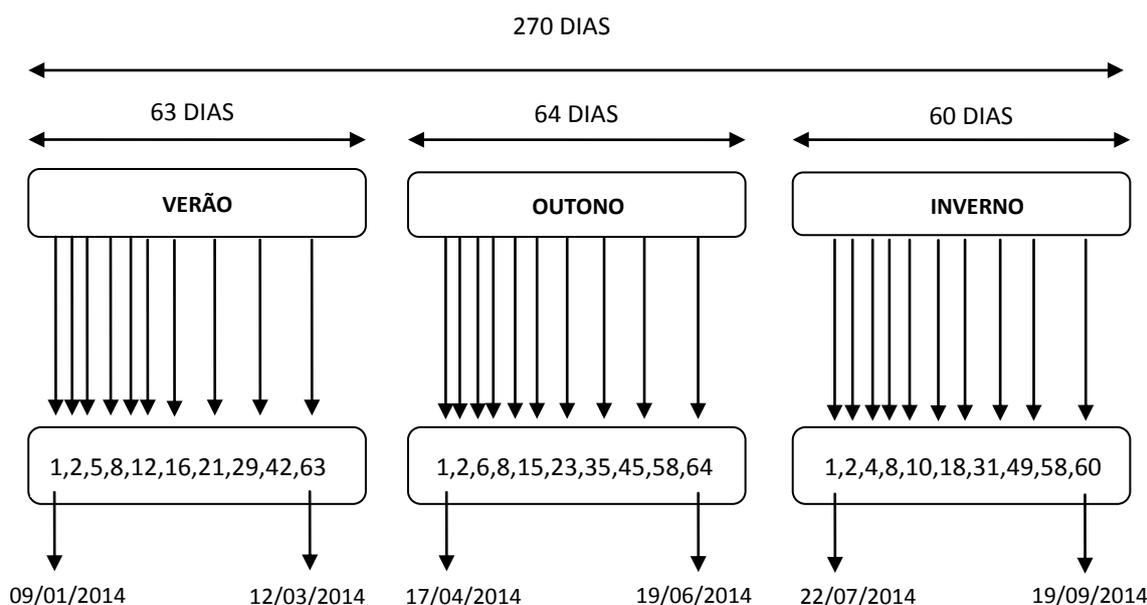


FIGURA 1. Distribuição das coletas de avaliação da emissão de  $N_2O$  em dias após aplicação do dejetos no solo, representado abaixo das setas em cada estação. Pinhais - Paraná, 2014.

Para a coleta de gás foram utilizadas seringas plásticas de 20 mL, acopladas em válvulas na parte superior das câmaras. O conteúdo das seringas foi transferido para frascos de vidro (Exetainer, Labco) e armazenados até a análise cromatográfica.

A concentração de  $N_2O$  foi determinada via cromatografia gasosa pelo equipamento GC - Trace 1310, pertencente a EMBRAPA-Florestas, Colombo-PR. O cromatógrafo era equipado com detector de ionização de chama (FID), para avaliação de  $CH_4$  quando necessário,

e detector de captura de elétrons (ECD), para avaliações de N<sub>2</sub>O, foco do presente estudo. Conhecendo a concentração do gás e o volume interno da câmara, calculou-se o volume de gás contido na mesma. A partir da informação do volume de gás na câmara, temperatura interna da câmara (medida durante cada sessão de coleta), pressão atmosférica (considerou-se 1 atm), e constante universal do gás ideal (R), calculou-se, o número de mols (n) e, a partir disso, a quantidade (massa) do gás contido na câmara.

O fluxo de N<sub>2</sub>O ( $\mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ ) correspondeu ao coeficiente angular da reta que descreve o incremento na concentração de gás durante o fechamento da câmara, a temperatura e pressão dentro da câmara, o volume da câmara e a área da base metálica (Gomes et al., 2009).

A emissão acumulada de N<sub>2</sub>O ( $\text{g m}^{-2}$ ) ao longo de 63, 64 e 60 dias de avaliação por estação, para verão, outono e inverno respectivamente, foi calculada integrando-se as taxas de emissão ao longo do período de coletas, com interpolação dos valores referentes aos períodos intermediários aos dias coletas.

O fator de emissão (FE%) para a urina e esterco nos 70 dias de avaliação foi determinado de acordo com a equação 1:

$$FE = \frac{N - N_2O \text{ total}_{(deje\text{to})} - N - N_2O \text{ total}_{(solo \text{ sem } deje\text{to})}}{N - aplicado_{(deje\text{to})}} \cdot 100 \quad (\text{equação 1})$$

Sendo: - FE: Fator de emissão em porcentagem de urina ou esterco aplicado no solo e emitido na forma de N<sub>2</sub>O;

- N-N<sub>2</sub>Ototal<sub>(deje\text{to})</sub>: Emissão acumulada de N-N<sub>2</sub>O para urina ou esterco Durante os 70 dias de avaliação ( $\text{g m}^{-2}$ );

- N-N<sub>2</sub>Ototal<sub>(solo sem deje\text{to})</sub>: N-N<sub>2</sub>O acumulado durante os 70 dias de avaliação para o tratamento controle ( $\text{g m}^{-2}$ );

- N-aplicado<sub>(deje\text{to})</sub>: Taxa de N aplicado via urina ou esterco ( $\text{g m}^{-2}$ ).

## 2.4 Atributos do solo e clima

### 2.4.1 Densidade e porosidade do solo

Com anel volumétrico foram retiradas três amostras indeformadas de solo da camada de 0-5 cm em cada repetição. Após toailete, as amostras foram pesadas e secas em estufa a 105

°C e novamente pesadas. A porosidade total foi calculada com base na massa de solo contida no anel e densidade de partícula (considerou-se  $\rho = 2,65 \text{ kg dm}^{-3}$ ).

A densidade do solo foi obtida pela divisão do peso seco da amostra pelo volume do anel volumétrico.

#### 2.4.2 Porosidade preenchida por água (PPA)

Para a determinação da umidade do solo, foram implantadas parcelas duplicatas somente com propósito de coletar solo na camada de 0 -5 cm, e assim preservou a parcela onde se avaliou emissões. Em cada evento de coleta, 2 amostras de solo eram retiradas por parcela. A determinação da umidade gravimétrica foi por secagem a 105 °C. Com base nos valores de umidade gravimétrica e densidade do solo, foi calculada a porosidade preenchida por água (PPA %), através da equação 2:

$$\text{PPA} = \frac{w \cdot \rho_s}{1 - \rho_s / \rho} \cdot 100 \quad (\text{equação 2})$$

- Sendo: -  $w$ : umidade gravimétrica ( $\text{kg kg}^{-1}$ );  
 -  $\rho_s$ : densidade do solo ( $\text{Mg m}^{-3}$ );  
 -  $\rho$ : densidade de partícula, 2,65 ( $\text{Mg m}^{-3}$ ).

#### 2.4.3 Nitrogênio inorgânico ( $\text{N-NH}_4^+$ e $\text{N-NO}_3^-$ )

Parte da amostra coletada para determinar umidade foi separada para a determinação da concentração de  $\text{N-NH}_4^+$  e  $\text{N-NO}_3^-$ .

Dez gramas de solo úmido foram pesados e extraídos com KCl 2M. A determinação de  $\text{N-NH}_4^+$  foi realizada por espectrofotometria de absorção ultravioleta com leitura em comprimento de onda de 640 nm, após o preparo das amostras com adição de fenol, nitroprussiato de sódio e uma solução oxidante (citrato de sódio e hipoclorito de sódio) com base na reação de Berthelot (Mulvaney, 1996).

Para a determinação do  $\text{N-NO}_3^-$  também foi utilizado o espectrofotômetro de absorção ultravioleta com amostras preparadas previamente com solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  10% pelo método Griess-Ilosvay, com zinco como agente redutor e lidas em comprimento de onda de 210 nm (Heinzmann et al., 1984).

As concentrações de  $\text{N-NH}_4^+$  e  $\text{N-NO}_3^-$  foram integradas para determinar a intensidade de  $\text{N-NH}_4^+$  e  $\text{N-NO}_3^-$  no solo, sendo possível estabelecer a quantidade de  $\text{NH}_4^+$  e  $\text{NO}_3^-$  permaneceram no solo ao longo do período de avaliação.

#### **2.4.4 Temperatura do solo**

A temperatura do solo foi medida a cada avaliação de emissão de gases empregando termômetros digitais do tipo vareta na profundidade de 5 cm em cada parcela, no mesmo instante da coleta das amostras de ar.

#### **2.4.5 Precipitação pluviométrica e temperatura do ar**

Informações de precipitação pluviométrica diária e temperatura média diária do ar foram obtidas em uma estação meteorológica do Instituto Tecnológico SIMEPAR, localizada a 10 km da área experimental.

### **2.5 Análise estatística**

Os resultados de taxa de emissão, emissão acumulada, fator de emissão de  $\text{N}_2\text{O}$  e relações entre variáveis foram submetidos à análise de variância (ANOVA). Médias entre tratamentos foram comparadas pelo teste de Tukey ( $p < 0,05$ ). Análises de regressão e correlação entre as variáveis também foram realizadas. Foram realizados o software Assistat 12.0 Beta e o editor gráfico Sigmaplot 12.

### 3 RESULTADOS

#### 3.1 Precipitação pluviométrica e temperatura do ar

A precipitação pluviométrica foi 427 mm no verão, 296 mm no outono e 344 mm no inverno (Figura 2), sendo o verão, portanto, a estação mais chuvosa. A temperatura média diária do ar foi maior no verão (22,3 °C) e decresceu no outono (16,1 °C) e inverno (15,9 °C) (Figura 2). A maior temperatura média diária ocorreu no verão (26,8 °C) no dia 07/02/2014 e a menor no inverno (8,2 °C) no dia 14/08/2014.

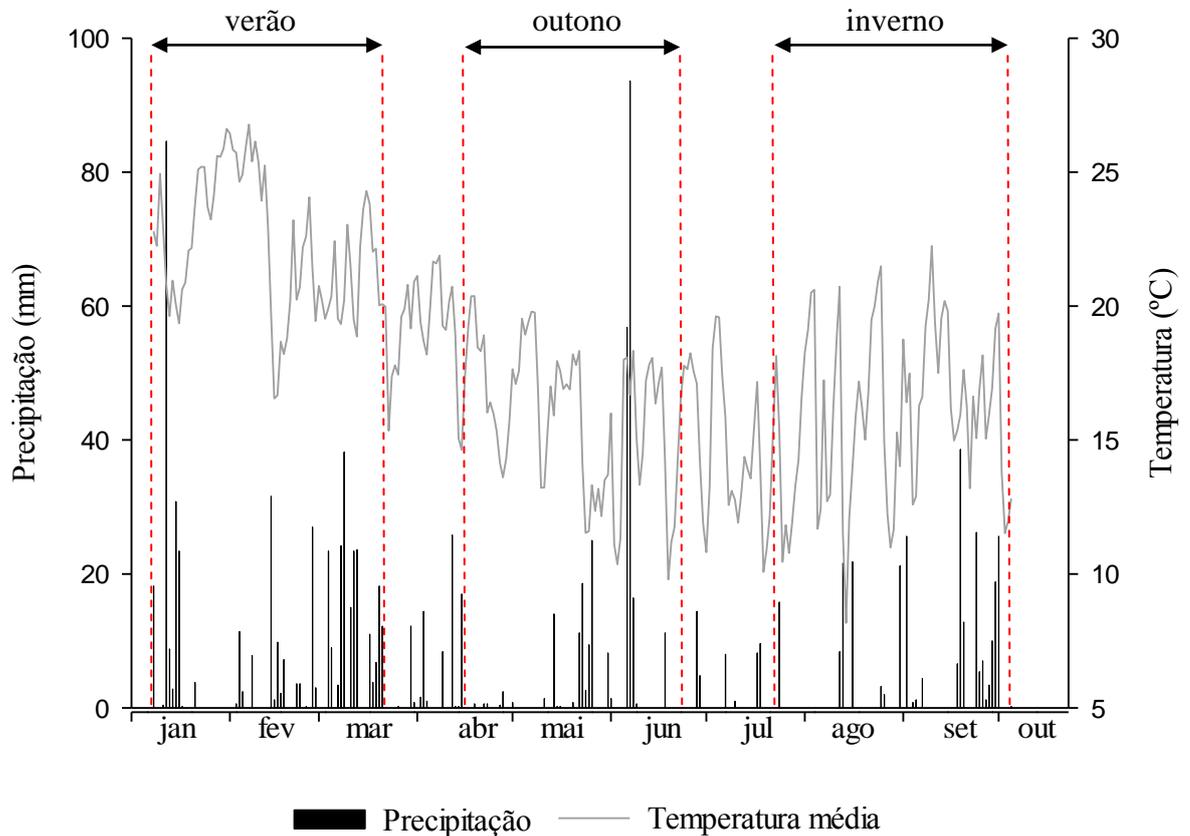


FIGURA 2. Precipitação pluviométrica diária e temperatura média diária do ar durante o período de estudo, no ano de 2014. Fonte: Simepar, Curitiba - Paraná, 2014.

#### 3.2 Características do esterco e urina

A concentração de N na urina das vacas foi 12,5; 8,6 e 9,6 g L<sup>-1</sup> no verão, outono e inverno, respectivamente (Tabela 1), e são equivalentes a valores observados por Whitehead

(1970) (8-15 g N L<sup>-1</sup>) e por Sordi et al. (2013) (7,5 a 11,0 g N L<sup>-1</sup>), cujas taxas de aplicação variaram de 88 a 393 g N m<sup>-2</sup> (0,88 - 3,93 Mg ha<sup>-1</sup>).

Considerando o volume de 1700 mL por urinada, a dose equivalente aplicada na parcela foi 256 g N m<sup>-2</sup> (2560 kg ha<sup>-1</sup>) no verão, 176 g N m<sup>-2</sup> (1760 kg ha<sup>-1</sup>) no outono e 196 g N m<sup>-2</sup> (1960 kg ha<sup>-1</sup>) no inverno.

A concentração de N no esterco foi maior no verão (15,4 g kg<sup>-1</sup> de MS), menor no inverno (13,7 g kg<sup>-1</sup> de MS) e intermediária no outono (14,3 g kg<sup>-1</sup> de MS) (Tabela 2), sendo todas menores às encontradas por Sordi et al. (2013) (18,0 a 26,2 g kg<sup>-1</sup>) e Whitehead (1970) (20 a 28 g kg<sup>-1</sup>).

O teor de C total no esterco variou entre 370 e 383 g kg<sup>-1</sup> (Tabela 2), com relação C:N de 24:1 a 28:1, sendo a menor relação C:N obtida no verão e a maior no inverno (Tabela 2).

TABELA 1. Volume médio de urina por urinação, concentração de N na urina e dose equivalente de N aplicado via urina no solo (área de 0,083 m<sup>2</sup>). Pinhais - Paraná, 2014.

Estação	Volume de urina/urinada/vaca (mL) <sup>(1)</sup>	N (g L <sup>-1</sup> )	Aplicação equivalente de N (g m <sup>-2</sup> )
Verão	1700	12,5	256
Outono	1700	8,6	176
Inverno	1700	9,6	196
<b>Média</b>	<b>1700</b>	<b>10,2</b>	<b>209</b>
<b>DP</b>	<b>-</b>	<b>2,0</b>	<b>34,0</b>

<sup>(1)</sup> Valor médio por urinada obtido no verão e utilizado nas demais estações de avaliação.

DP = Desvio padrão.

TABELA 2. Massa de esterco fresco (MF), massa seca (MS), concentração de C, concentração de N, relação C: N e dose equivalente de C e N no solo (área de 0,083 m<sup>2</sup>). Pinhais - Paraná, 2011.

Estação	MF (kg) <sup>(1)</sup>	MS (g kg <sup>-1</sup> )	C (g kg <sup>-1</sup> MS)	N (g kg <sup>-1</sup> S)	C:N	C aplicado (g m <sup>-2</sup> )	N aplicado (g m <sup>-2</sup> )
Verão	2,3	121	370	15,4	24	1240	51,6
Outono	2,3	142	391	14,3	27	1535	56,2
Inverno	2,3	136	383	13,7	28	1440	51,6
<b>Média</b>	<b>2,3</b>	<b>133</b>	<b>381</b>	<b>14,5</b>	<b>26</b>	<b>1405</b>	<b>53,1</b>
<b>DP</b>	<b>-</b>	<b>10,8</b>	<b>10,6</b>	<b>0,9</b>	<b>2</b>	<b>150</b>	<b>2,7</b>

<sup>(1)</sup> Valor médio por estercada obtido no verão e utilizado nas demais estações de avaliação.

DP = Desvio padrão.

### 3.3 Fluxo de N<sub>2</sub>O

O fluxo de N-N<sub>2</sub>O no tratamento controle (solo) foi muito baixo, apresentando uma emissão basal ao longo de todo o período de avaliação (Figura 3), variando de 1,3  $\mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$  a 45,2  $\mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$  no verão, 0,2  $\mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$  a 32,1  $\mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$  no outono e -43,8  $\mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$  a 63,5  $\mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$  no inverno.

Com urina (U), a taxa de emissão de N<sub>2</sub>O no dia seguinte a aplicação foi praticamente nula (Figura 3), mas aumentou até alcançar pico de emissão no 5º, 8º e 12º dia após a aplicação para verão, outono e inverno, respectivamente (Figura 3). O maior pico de emissão ocorreu no verão (3696  $\mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$  de N-N<sub>2</sub>O), seguido do inverno (2465  $\mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$  de N-N<sub>2</sub>O) e outono (2333  $\mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$  de N-N<sub>2</sub>O) (Figura 3). Em torno dos 15, 55 e 40 dias após aplicação, o fluxo de N<sub>2</sub>O retornou ao nível do solo no verão, outono e inverno, respectivamente.

O uso do DCD reduziu o fluxo de N<sub>2</sub>O em todas as estações, com maior efeito quando aplicado na forma misturada ao dejetos (Figura 3). No pico de emissão o fluxo de N<sub>2</sub>O com uso do inibidor teve uma redução de 3696  $\mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$  na U para 2296  $\mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$  e 3363  $\mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$  na U+DM e U+DP, respectivamente no verão (Figura 3a), passou de 2333  $\mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$  na U para 1239  $\mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$  e 1528  $\mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$  na U+DM e U+DP, respectivamente no outono (Figura 3b), e no inverno a redução do fluxo de emissão foi de 2465  $\mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$  na U para 977  $\mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$  e 2349  $\mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$  para U+DM e U+DP, respectivamente (Figura 3c), o que mostra que apesar das duas formas de aplicação reduzirem os fluxos comparado a aplicação somente de U, o uso do DCD na forma misturada (U+DM) apresentou maior eficiência neste processo.

Para esterco (E), foi verificado comportamento semelhante ao observado para urina (U), onde logo após a aplicação do esterco no solo a emissão foi baixa em todas as estações avaliadas, mas aumentou o fluxo até encontrar pico de emissão no 5º, 15º e 25º dias após a aplicação para verão, outono e inverno, respectivamente (Figura 4). Porém, a taxa de emissão de N<sub>2</sub>O no esterco foi 48, 26 e 12 vezes menor em relação a urina quando comparado o pico de emissão de cada dejetos nas estações de verão, outono e inverno, respectivamente mantendo-se o esterco comparativamente numa faixa basal de emissão.

O uso de DCD nos tratamentos com esterco apresentou eficiência apenas na estação de inverno e com uso do inibidor na forma misturada ao dejetos, apresentando uma redução do fluxo no pico de emissão de 200  $\mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$  no E para 54,62  $\mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$  no E+DM.

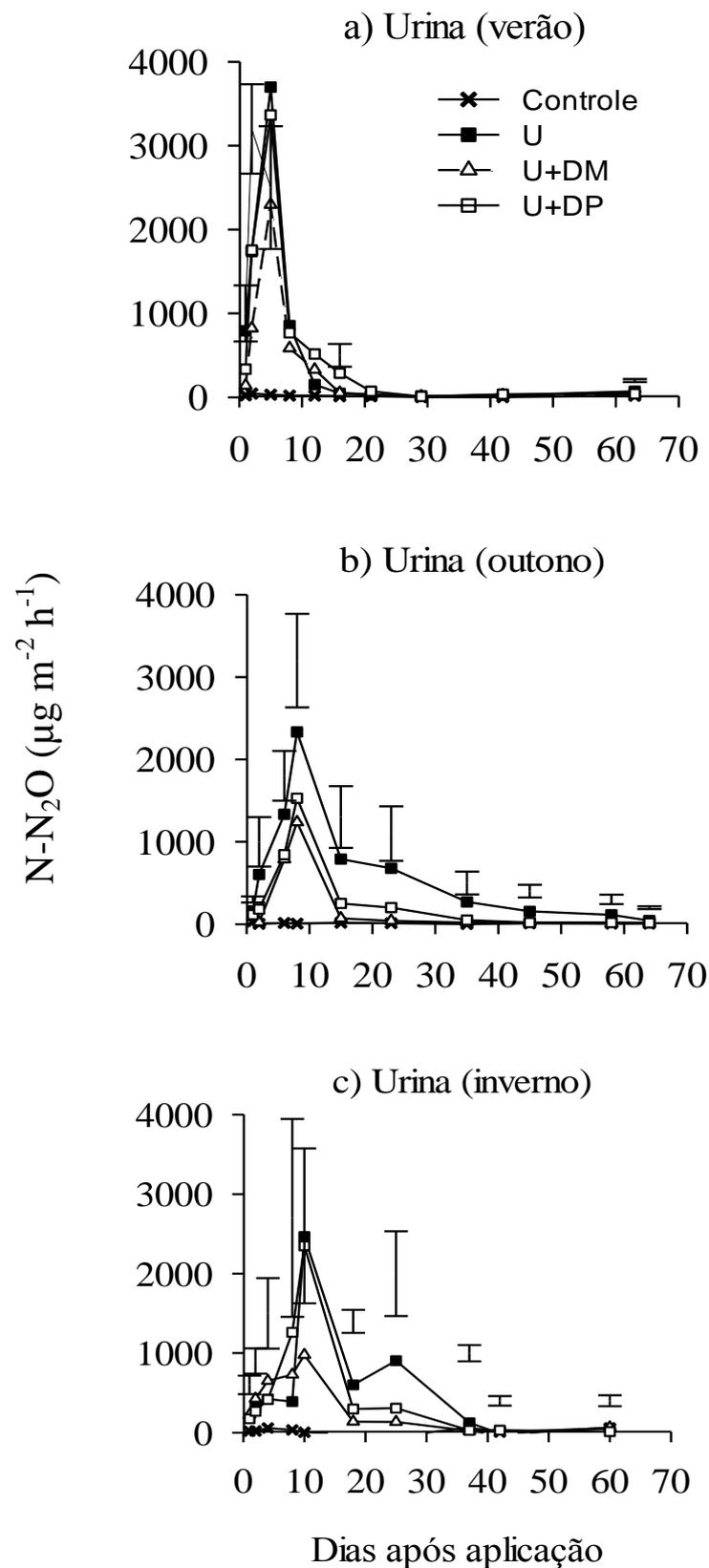


FIGURA 3. Fluxo de óxido nitroso (N<sub>2</sub>O) após aplicação de urina de vaca leiteira (U), urina com DCD misturado (U+DM) e urina com DCD pulverizado (U+DP) no verão (a), outono (b) e inverno (c). Barras verticais correspondem à diferença mínima significativa (DMS) de acordo com o teste de Tukey ( $p < 0,05$ ). Pinhais - Paraná, 2014.

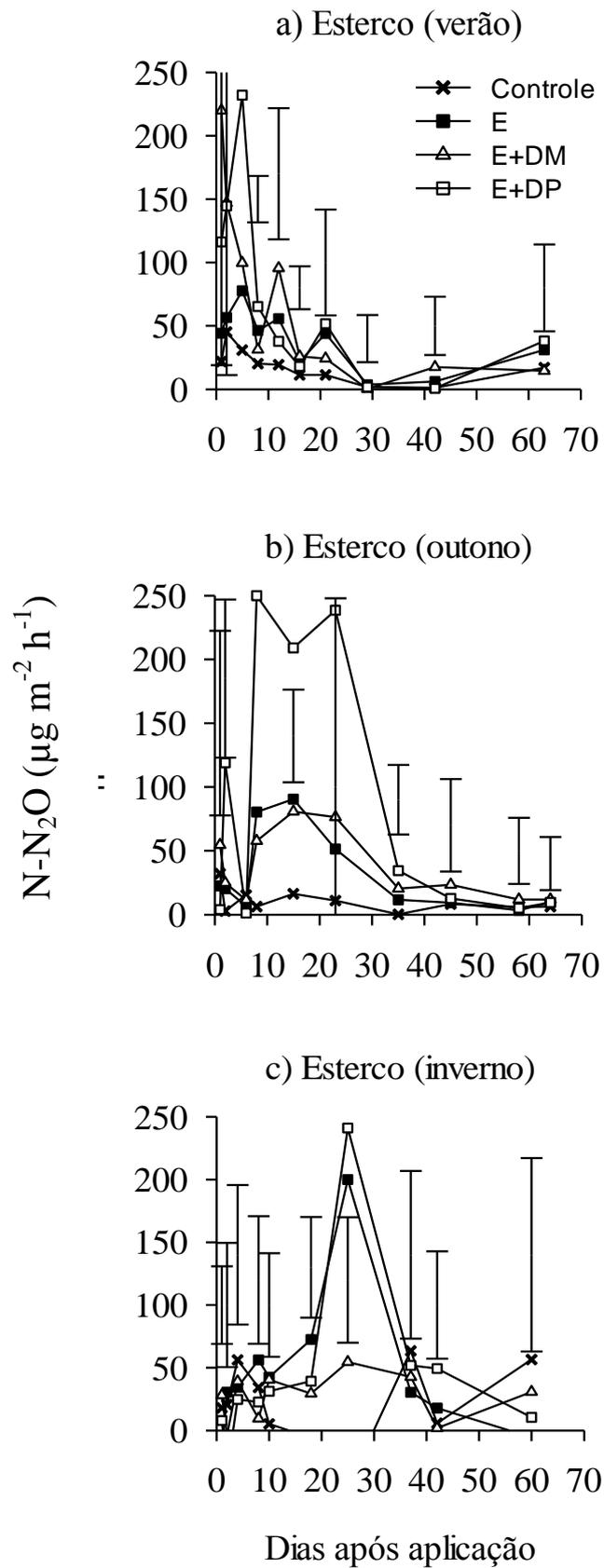


FIGURA 4. Fluxo de óxido nitroso ( $\text{N}_2\text{O}$ ) após aplicação de esterco de vaca leiteira (E), esterco com DCD misturado (E+DM) e esterco com DCD pulverizado (E+DP) no verão (a), outono (b) e inverno (c). Pinhais - Paraná, 2014.

### 3.4 Teor de $\text{NH}_4^+$ e $\text{NO}_3^-$ e PPA do solo

A concentração de  $\text{NH}_4^+$  no solo foi alta nos primeiros dias após aplicação de urina, mas diminuiu abruptamente 10 dias após aplicação (Figura 5). A maior concentração observada foi no inverno com  $367 \text{ mg kg}^{-1}$  de  $\text{N-NH}_4^+$  seguindo do outono com  $247 \text{ mg kg}^{-1}$  de  $\text{N-NH}_4^+$  e verão com  $77 \text{ mg kg}^{-1}$  de  $\text{N-NH}_4^+$ .

A concentração de  $\text{NO}_3^-$  teve comportamento diferente do  $\text{NH}_4^+$  no solo, com baixo valor logo após aplicação do dejetos e com aumento a partir dos 10 dias após aplicação, tornando a um decréscimo posteriormente (Figura 5). A diferença ocorreu tanto no comportamento quanto na magnitude das concentrações entre o  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{NH}_4^+$ , estando o  $\text{NO}_3^-$  em concentrações bem menores no solo, com maior valor no inverno ( $65 \text{ mg kg}^{-1}$  de  $\text{N-NO}_3^-$ ), seguido do verão ( $24 \text{ mg kg}^{-1}$  de  $\text{N-NO}_3^-$ ) e outono ( $17 \text{ mg kg}^{-1}$  de  $\text{N-NO}_3^-$ ).

Para esterco (E), o comportamento do  $\text{NH}_4^+$  foi semelhante a urina (U), com maior valor até os 10 dias após aplicação, e uma diminuição a partir deste período (Figura 6). A maior concentração observada foi no outono ( $43 \text{ mg kg}^{-1}$  de  $\text{N-NH}_4^+$ ), seguido do verão ( $28 \text{ mg kg}^{-1}$  de  $\text{N-NH}_4^+$ ) e inverno ( $27 \text{ mg kg}^{-1}$  de  $\text{N-NH}_4^+$ ).

A concentração de  $\text{NO}_3^-$  no esterco (E) também teve comportamento semelhante ao  $\text{NO}_3^-$  na urina, com baixo valor inicial, aumento até um pico e posterior decréscimo (Figura 6), com maior concentração no inverno ( $68 \text{ mg kg}^{-1}$  de  $\text{N-NO}_3^-$ ), em seguida o verão ( $60 \text{ mg kg}^{-1}$  de  $\text{N-NO}_3^-$ ) e menor valor no outono ( $33 \text{ mg kg}^{-1}$  de  $\text{N-NO}_3^-$ ).

A porosidade preenchida por água (PPA%) no tratamento urina (U) foi maior no verão com valores entre 75 e 95%, intermediário no outono (65 a 85%) e no inverno com menor PPA% obtida (35 a 65%) até os 20 dias após aplicação do dejetos no solo, período em que os fluxos foram mais intensos (Figura 7).

Para o esterco (E) a PPA% apresentou o mesmo comportamento da urina (U), com maior valor no verão (77 a 102%), seguido do outono (70 a 84%) e inverno (48 a 70%) (Figura 8).

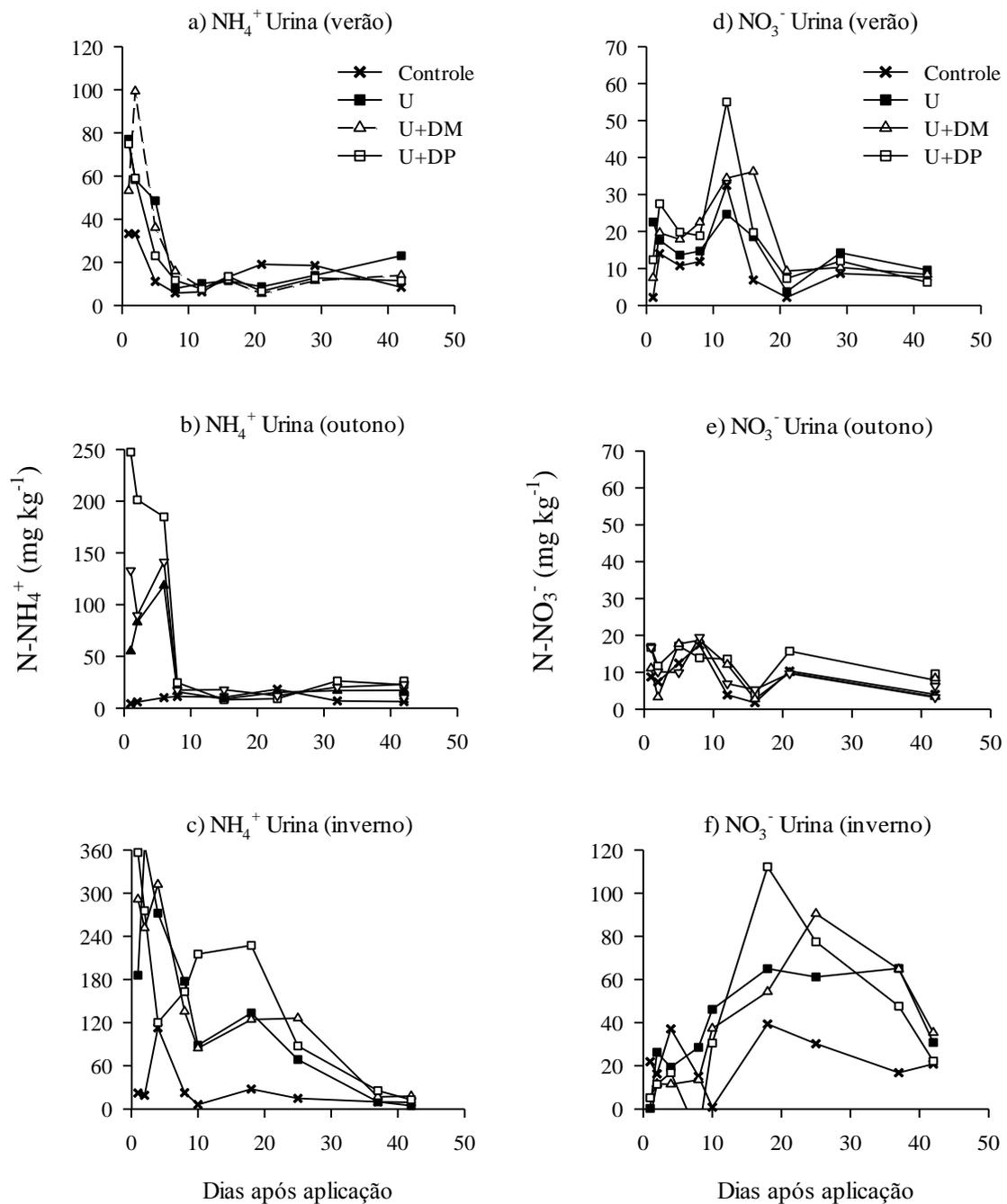


FIGURA 5. Concentração de N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (a,b,c) e N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (d,e,f) no solo nas estações de verão, outono e inverno, a partir de urina. U+DM equivale a aplicação de DCD na forma misturada a urina e U+DP equivale a aplicação de DCD na forma pulverizada a urina. Controle refere-se ao tratamento referência. Pinhais - Paraná, 2014.

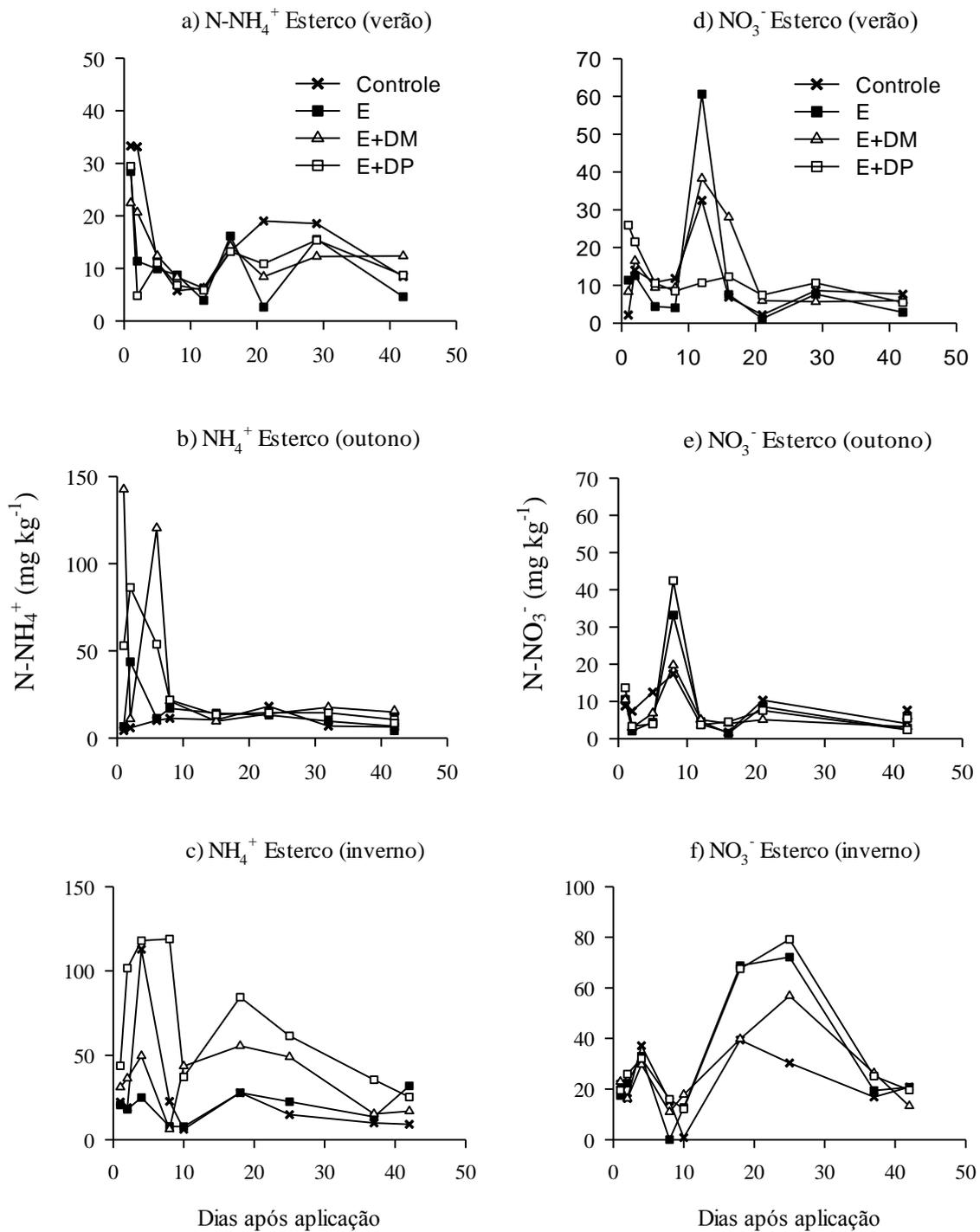


FIGURA 6. Concentração de  $\text{N-NH}_4^+$  (a,b,c) e  $\text{N-NO}_3^-$  (d,e,f) no solo nas estações de verão, outono e inverno, a partir de esterco. E+DM equivale a aplicação de DCD na forma misturada ao esterco e E+DP equivale a aplicação de DCD na forma pulverizada ao esterco. Controle refere-se ao tratamento referência. Pinhais - Paraná, 2014.

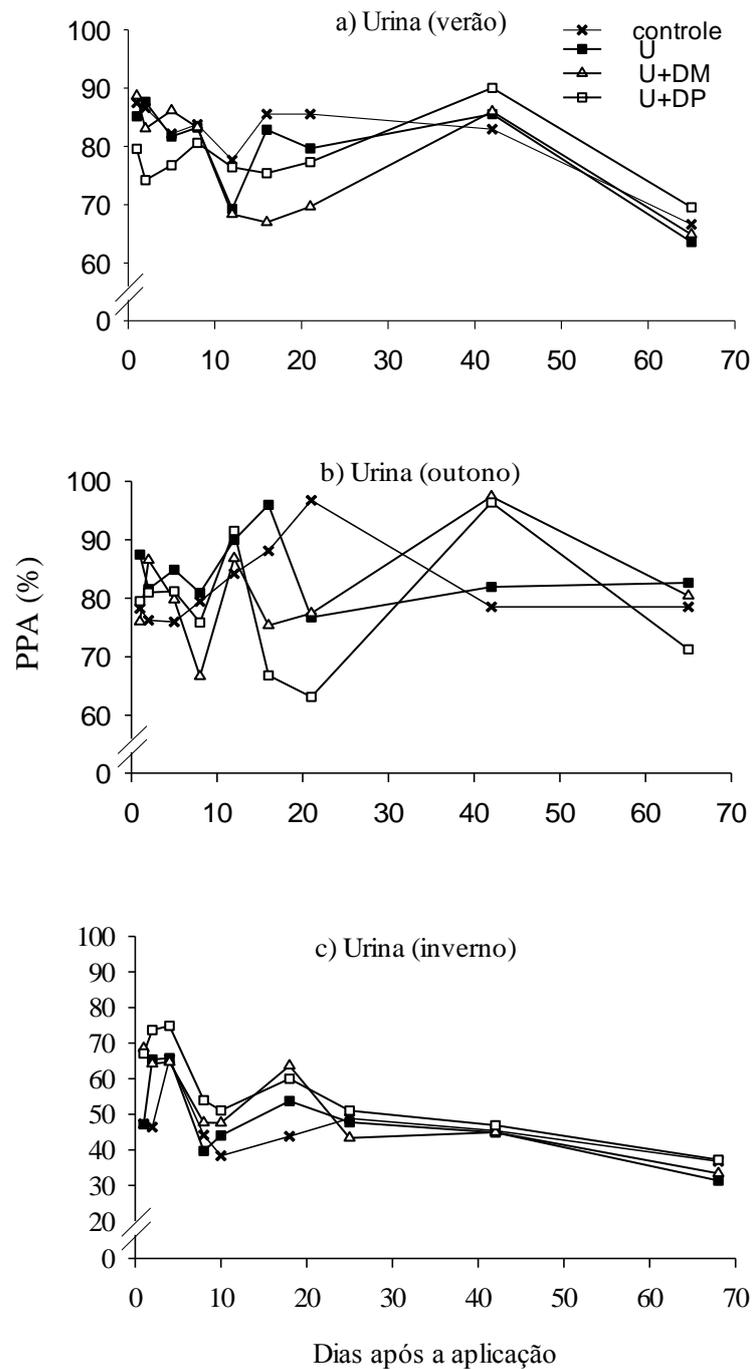


FIGURA 7. Porosidade preenchida por água (PPA) na camada de 0-5 cm do solo na estação de verão (a), outono (b) e inverno (c). U+DM equivale a aplicação de DCD na forma misturada a urina; U+DP equivale a aplicação de DCD na forma pulverizada a urina. Controle refere-se ao tratamento referência. Pinhais – Paraná, 2014.

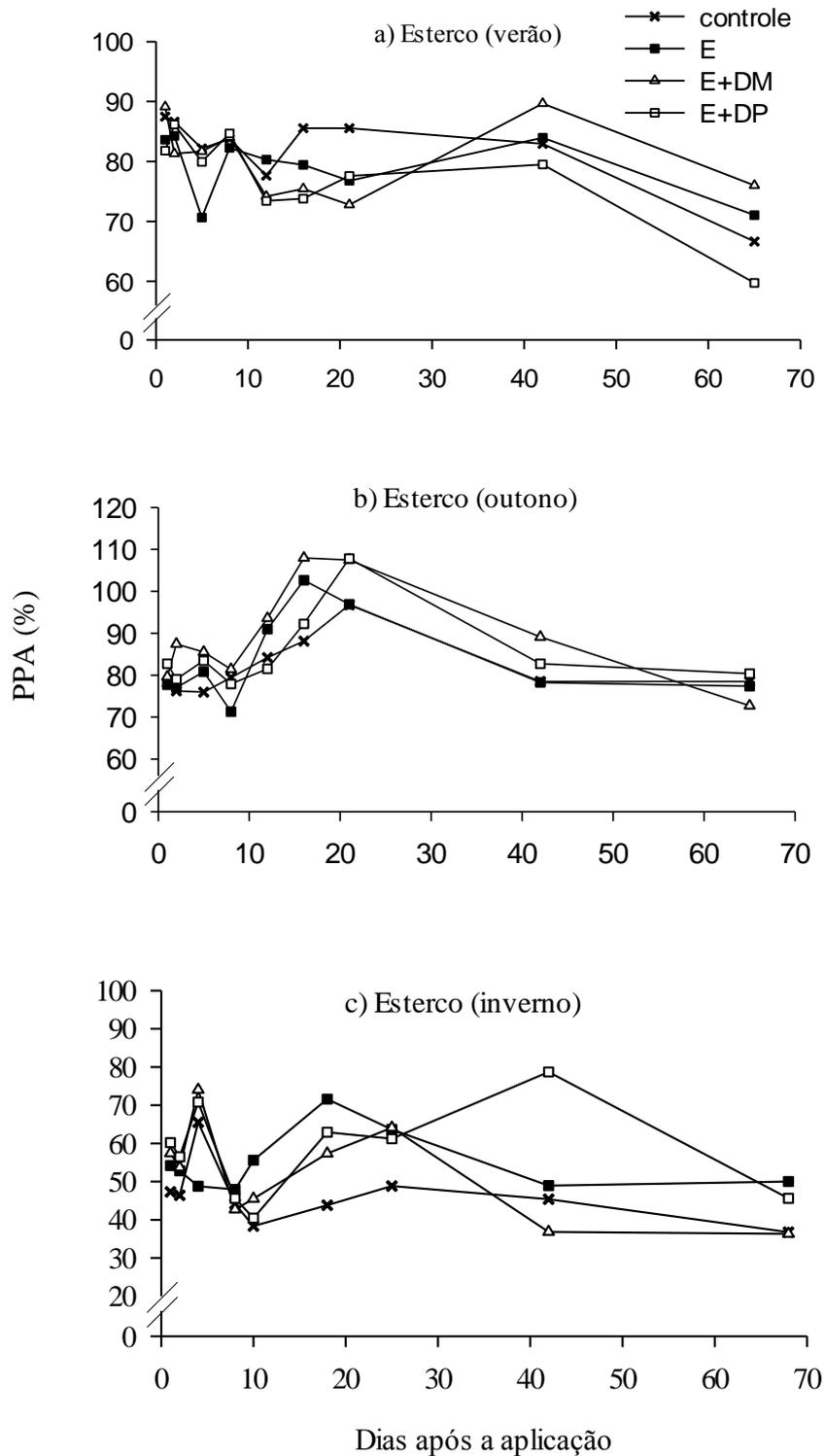


FIGURA 8. Porosidade preenchida por água (PPA) na camada de 0-5 cm do solo na estação de verão (a), outono (b) e inverno (c). E+DM equivale a aplicação de DCD na forma misturada ao esterco; E+DP equivale a aplicação de DCD na forma pulverizada ao esterco. Controle refere-se ao tratamento referência. Pinhais – Paraná, 2014.

### 3.5 Emissão acumulada

A emissão acumulada com aplicação de urina (U) aumentou significativamente em relação ao tratamento controle (solo) (Tabela 3), com valores passando de 12,2 mg N-N<sub>2</sub>O m<sup>-2</sup> no controle para 460,6 mg N-N<sub>2</sub>O m<sup>-2</sup> na U no verão; de 0,8 mg N-N<sub>2</sub>O m<sup>-2</sup> no controle para 642,4 mg N-N<sub>2</sub>O m<sup>-2</sup> na U no outono e de 24,2 mg N-N<sub>2</sub>O m<sup>-2</sup> no controle para 734,9 mg N-N<sub>2</sub>O m<sup>-2</sup> na U no inverno.

O uso de DCD na forma misturada à urina (U+DM) foi eficiente na diminuição da emissão de N<sub>2</sub>O no outono e inverno (Tabela 3), com emissão acumulada de 129 mg N-N<sub>2</sub>O m<sup>-2</sup> e 327 mg N-N<sub>2</sub>O m<sup>-2</sup>, respectivamente. No verão a U+DM apresentou uma tendência de redução da emissão de N<sub>2</sub>O, mas não foi significativa estatisticamente (Tabela 3).

O uso de DCD na forma pulverizada à urina (U+DP) reduziu significativamente a emissão de N<sub>2</sub>O no outono (341 mg N-N<sub>2</sub>O m<sup>-2</sup>), mas não nas demais estações, apesar de tendência de diminuição, com valores intermediários entre U+DM e U.

Entre as estações praticamente não houve efeito para aplicação de urina no solo, com exceção do tratamento U+DM, que mostrou uma maior diminuição da emissão de N<sub>2</sub>O no outono (Tabela 3), cuja emissão acumulada foi 129 mg N-N<sub>2</sub>O m<sup>-2</sup> comparada a 235 mg N-N<sub>2</sub>O m<sup>-2</sup> no verão e 327 mg N-N<sub>2</sub>O m<sup>-2</sup> no inverno.

Para o esterco (E), a emissão acumulada aumentou significativamente comparada ao tratamento controle (solo) em todas as estações (Tabela 4), sendo 12,2 mg N-N<sub>2</sub>O m<sup>-2</sup> no controle e 45,9 mg N-N<sub>2</sub>O m<sup>-2</sup> no E no verão; 0,8 mg N-N<sub>2</sub>O m<sup>-2</sup> no tratamento controle e 58,9 mg N-N<sub>2</sub>O m<sup>-2</sup> no tratamento E no outono e 24,2 mg N-N<sub>2</sub>O m<sup>-2</sup> no controle e 166,0 mg N-N<sub>2</sub>O m<sup>-2</sup> no E no inverno, sendo portanto, a maior emissão acumulada observada no E na estação de inverno.

O uso de DCD no esterco apresentou eficiência apenas no inverno com aplicação na forma misturada (E+DM), com uma emissão acumulada de 61,6 mg N-N<sub>2</sub>O m<sup>-2</sup>. Entre as estações foi obtida diferença significativa na emissão acumulada de N<sub>2</sub>O no inverno em relação as demais, sendo este, o que mais emitiu entre as estações avaliadas.

O comportamento da emissão acumulada no esterco (Tabela 4), foi semelhante ao verificado para urina (Tabela 3), com maior valor no inverno, intermediário no outono e menor emissão no verão, mas em termos de dimensão, a emissão acumulada no esterco é 10, 11 e 4 vezes inferior a emissão acumulada de N<sub>2</sub>O pela urina no verão, outono e inverno, respectivamente.

TABELA 3. Emissão acumulada de N<sub>2</sub>O e Fator de emissão (EF%) para urina em diferentes formas de aplicação (misturada U+DM) e (pulverizada U+DP) aplicado nas estações de verão, outono e inverno durante 70 dias em cada estação.

	Controle	U	U+DM	U+DP	Média
Emissão acumulada de N <sub>2</sub> O em 70 dias (mg N-N <sub>2</sub> O m <sup>-2</sup> )					
Verão	12,2 Ab	460,6 Aa	235,5 ABab	343,2 Aab	262,9 A
Outono	0,8 Ac	622,4 Aa	129 Bbc	341,0 Ab	273,3 A
Inverno	24,2 Ac	734,9 Aa	327,5 Ab	569,7 Aa	414,1 A
Média	12,4 c	606,0 a	230,7 b	418,0 a	316,8
EF% N-N <sub>2</sub> O					
Verão		0,18 Ba	0,09 Aa	0,13 Aa	0,13 A
Outono		0,35 Aa	0,07 Ab	0,19 Ab	0,20 A
Inverno		0,36 Aa	0,15 Ab	0,28 Aa	0,26 A
Média		0,30 a	0,10 b	0,20 ab	0,20±0,07

Médias seguidas pela mesma letra minúscula na linha não diferem significativamente entre os tratamentos e médias seguidas pelas mesmas letras maiúsculas nas colunas não diferem significativamente entre as estações. Teste Tukey (p < 0,05). \* Média da urina com os respectivo desvio padrão.

TABELA 4. Emissão acumulada de N<sub>2</sub>O e Fator de emissão (EF%) para esterco em diferentes formas de aplicação (misturada E+DM) e (pulverizada E+DP) aplicado nas estações de verão, outono e inverno durante 70 dias em cada estação.

	Controle	E	E+DM	E+DP	Média
Emissão acumulada de N <sub>2</sub> O em 70 dias (mg N-N <sub>2</sub> O m <sup>-2</sup> )					
Verão	12,2 Ab	45,9 Ba	39,2 Aa	53,7 Aa	37,7 B
Outono	0,8 Ab	58,9 Ba	68,1 Aa	55,5 Aa	45,8 A
Inverno	24,2 Ac	166,0 Aa	61,6 Ab	105,1 Aa	89,2 A
Média	12,4 b	90,3 a	56,3 a	71,4 a	57,6
EF% N-N <sub>2</sub> O					
Verão		0,07 Ba	0,05 Aa	0,08 Aa	0,07 B
Outono		0,10 ABA	0,12 Aa	0,10 Aa	0,11 AB
Inverno		0,16 Ab	0,11 Ac	0,20 Aa	0,17 A
Média		0,11 a	0,09 a	0,13 a	0,12±0,05

Médias seguidas pela mesma letra minúscula na linha não diferem significativamente entre os tratamentos e médias seguidas pelas mesmas letras maiúsculas nas colunas não diferem significativamente entre as estações. Teste Tukey (p < 0,05). \* Média do esterco com o respectivo desvio padrão.

### 3.6 Fator de emissão

O fator de emissão médio para a urina (U) foi de  $0,30\% \pm 0,10$ . Entre as estações foi possível verificar que o FE no verão (0,18%) foi o menor observado e, diferiu estatisticamente do outono (0,35%) e inverno (0,36%) (Tabela 3).

O uso de DCD reduziu o fator de emissão significativamente nas estações de outono (FE= 0,07%) e inverno (FE= 0,15%) quando aplicado na forma misturada à urina (U+DM) (Tabela 3). Entre as estações não houve diferença significativa com o uso de DCD na forma misturada.

A aplicação de DCD pulverizado à urina (U+DP) foi eficiente apenas no outono (Tabela 3), com FE = 0,19%. Entre as estações, o uso de DCD pulverizado também não apresentou diferença significativa.

O fator de emissão médio do esterco (E) foi de  $0,11\% \pm 0,05$  (Tabela 4). No verão, assim como verificado para urina, o FE do E foi menor (0,07%) e diferenciou significativamente do outono (0,10%) e inverno (0,16%). Apesar do E apresentar o mesmo comportamento da U, o FE médio do mesmo é aproximadamente 3 vezes menor que o FE médio da U.

O uso de DCD no E foi eficiente apenas quando o produto foi misturado ao dejetos, (E+DM) no inverno (Tabela 4). A forma pulverizada (E+DP) não foi eficiente na redução da emissão em nenhuma estação avaliada, assim como o E+DM não foi efetivo no verão e outono.

Em análise de correlação entre fator de emissão e temperatura média do ar para os tratamentos com aplicação de urina (Figura 9), foram obtidos maiores coeficientes de determinação para o tratamento U ( $r^2 = 0,99$ ), intermediária para o tratamento U+DP ( $r^2 = 0,66$ ) e relação praticamente com o tratamento U+DM ( $r^2 = 0,09$ ).

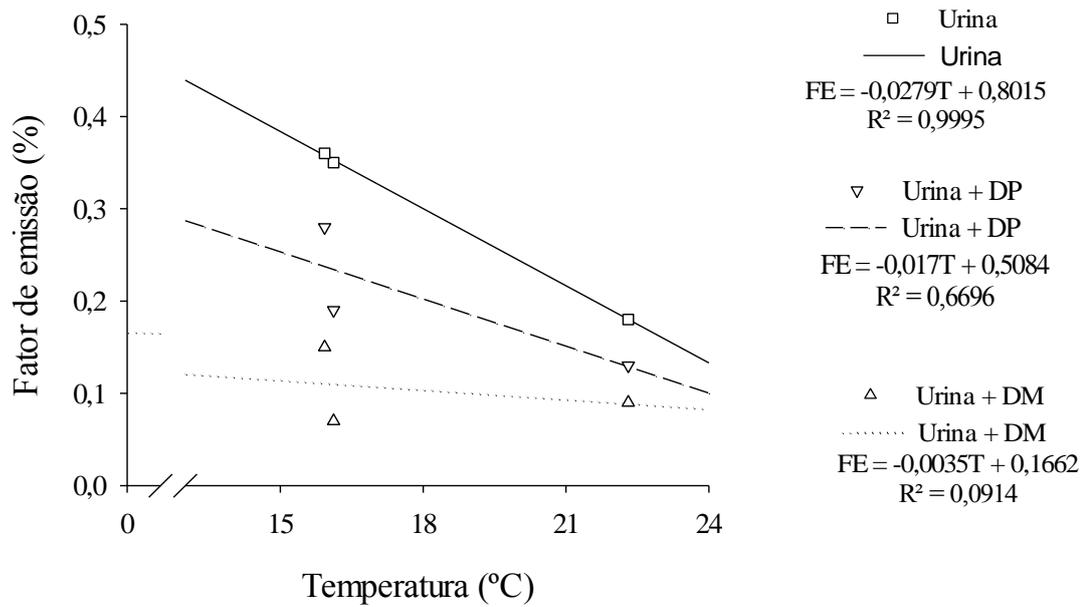


FIGURA 9. Relação entre fator de emissão médio de  $N_2O$  a partir dos tratamentos U; U+DM e U+DP e a temperatura média do ar nas estações de verão, outono e inverno. Pinhais – Paraná, 2014.

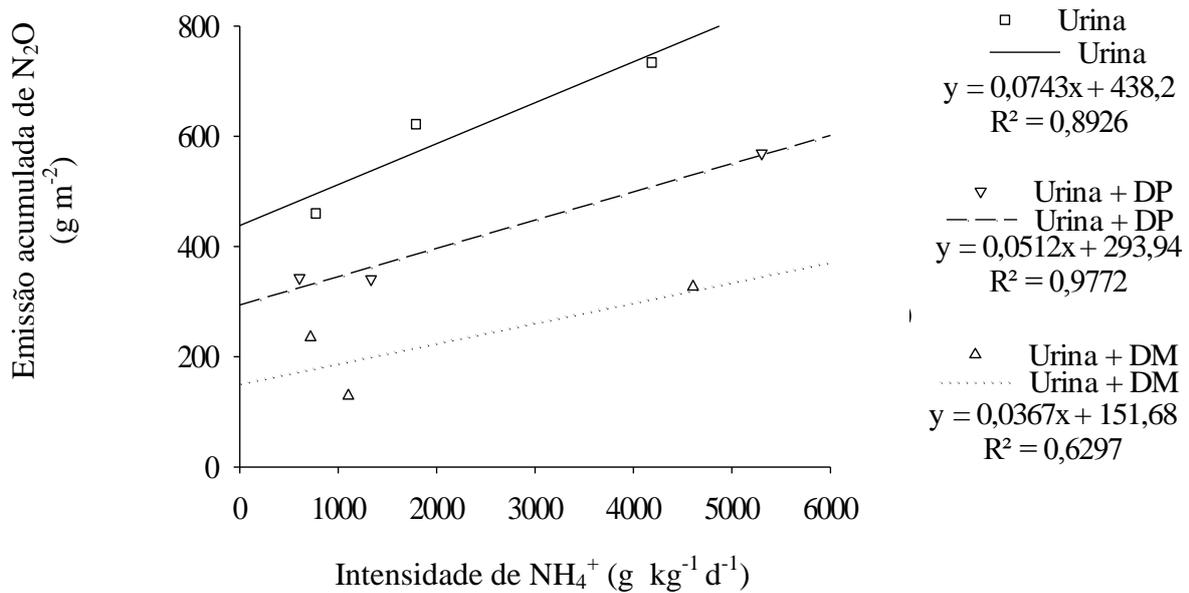


FIGURA 10. Relação entre intensidade de  $N-NH_4^+$  no solo na camada de 0-5cm de profundidade a partir dos tratamentos U; U+DM e U+DP e a emissão acumulada de  $N_2O$  nas estações de verão, outono e inverno. Pinhais – Paraná, 2014.

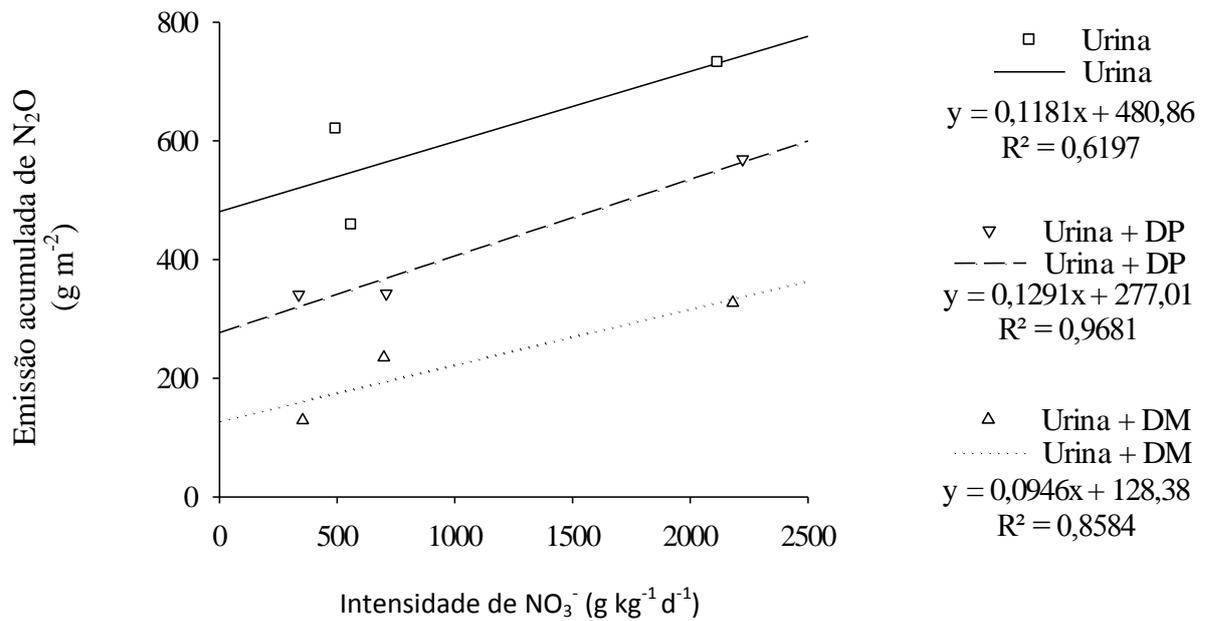


FIGURA 11. Relação entre intensidade de N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> no solo na camada de 0-5cm de profundidade a partir dos tratamentos U; U+DM e U+DP e a emissão acumulada de N<sub>2</sub>O nas estações de verão, outono e inverno. Pinhais – Paraná, 2014.

## 4 DISCUSSÃO

### 4.1 Emissão de N<sub>2</sub>O a partir de urina e uso de dicianodiamida

A baixa emissão de N<sub>2</sub>O logo após aplicação de urina no solo se deve ao fato da hidrólise da uréia para liberação de NH<sub>4</sub><sup>+</sup> não ter iniciado ainda (Figura 3). Cerca de 70 a 90% do N da urina é ureia (Bristow et al., 1992), facilmente hidrolizada pela urease do solo. Quando esse processo iniciou, houve a liberação de NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, desencadeando também a nitrificação e desnitrificação, gerando como produto intermediário o N<sub>2</sub>O. Este período coincidiu com o pico de emissão de N<sub>2</sub>O, em torno dos 10 dias após aplicação da urina (Smith et al., 2003, Carter, 2007, de Klein, 2003, Lessa et al., 2014). O processo de nitrificação foi responsável por transformar o N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> liberado pela urina no solo em N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, que posteriormente por processos de desnitrificação liberou N em formas gasosas, entre elas o N<sub>2</sub>O. Este comportamento pode ser explicado pelo elevado fornecimento de N disponível no solo, aliado à alta porosidade preenchida por água (PPA) (Figura 7), uma vez que, normalmente solos com maiores teores de umidade (PPA elevada) apresentaram maiores taxas de emissão de N<sub>2</sub>O (Allen et al., 1996; Sordi et al., 2013).

Após o pico de emissão, o fluxo de N<sub>2</sub>O decresceu, a partir dos 20 dias após aplicação, até uma emissão basal em todas as estações avaliadas, o que se deve ao fato do N adicionado pela urina ter sido totalmente consumido no solo, diminuindo a taxa de emissão e se comparando a valores emitidos pelo controle (solo) (Figura 3).

Apesar de não apresentar diferença significativa entre as estações (Tabela 3), a maior emissão acumulada no outono e inverno pode estar relacionado as condições de menor temperatura e menor pluviosidade nestes períodos, tornando o pico de emissão menor e o N adicionado ao solo liberado aos poucos ao longo da estação de avaliação, diferente do verão, onde a liberação do N na forma de N<sub>2</sub>O foi rápida, devido as condições que favoreceram processos microbiológicos no solo.

O comportamento da PPA no tratamento U diferiu do verão para o outono (Figura 7), onde no verão houve um decréscimo até os 10 dias após aplicação, e cresceu rapidamente após este período devido ao aumento da relação N<sub>2</sub> : N<sub>2</sub>O, onde a redução do N<sub>2</sub>O pode ter sido maior do que a sua produção, sendo o N o único gás a ser produzido neste caso no processo de desnitrificação (Allen et al., 1996). Já no outono, houve uma diminuição da PPA após este mesmo período de avaliação, o que explica o comportamento do prolongamento dos fluxos de N<sub>2</sub>O até o final da estação.

Com relação ao fator de emissão, os maiores valores obtidos em estações mais frias corroboram com Allen et al. (1996), Saggar et al. (2004) e Mazzeto (2014), que encontraram maiores emissões em temperaturas mais baixas, em estudos realizados no Reino Unido, Nova Zelândia e Sudeste do Brasil, respectivamente. Uma explicação para alta emissão de N<sub>2</sub>O do solo no inverno é o baixo crescimento da pastagem neste período, resultando em baixa absorção de nitrogênio. No verão o crescimento do pasto é muito maior, com alta absorção de N pela planta e baixa quantidade de N mineral como substrato para formação de N<sub>2</sub>O (Qiu et al., 2010; Mazzeto, 2014).

No entanto, mesmo o maior FE de emissão obtido (0,36%) no inverno, ainda está muito abaixo do fator genérico indicado pelo IPCC de 2% para dejetos bovinos a pasto, o que pode estar relacionado com condições climáticas de subtropical, com maiores temperaturas, pluviosidade e solos mais drenados que em condições de países temperados onde o IPCC utilizou como referência em estudos para determinação do FE de N<sub>2</sub>O em dejetos bovinos a pasto.

O uso de DCD reduziu significativamente a emissão de N<sub>2</sub>O na forma misturada (U+DM) nas estações de outono e inverno. Quando aplicado na forma pulverizada (U+DP), o uso do DCD é eficiente na redução da emissão apenas no outono. O FE médio reduziu de 0,30% no tratamento U para 0,10% no tratamento U+DM e 0,20% no tratamento U+DP. A eficiência do DCD na redução do FE é similar à observada em países de clima temperado que fazem uso deste inibidor, chegando a reduzir de 60 a 70% a emissão de N<sub>2</sub>O (Di & Cameron, 2003; 2006; Di et al., 2007; De Klein; Eckard, 2008; Smith et al., 2008). A alta eficiência observada com o uso do DCD no presente estudo está provavelmente relacionada a fatores externos que influenciam na meia vida do DCD, principalmente temperatura e precipitação.

No verão houve uma tendência de mitigação da emissão deste gás com o uso de DCD, com uma redução de 49% com uso do DCD misturado à urina e 25% quando pulverizado à urina, porém esta redução não apresentou diferença estatística significativa entre os tratamentos. Esta menor eficiência do uso de DCD no verão pode estar relacionada com a elevada temperatura e precipitação ocorrida neste período (Figura 3), reduzindo o tempo de vida do DCD no solo, passando a ocorrer perda do N amoniacal (Di & Cameron, 2004, Stuker, 2010). O processo de degradação do DCD no solo é dependente da temperatura do solo, com máxima inibição da nitrificação ocorrendo em temperatura  $\leq 10^{\circ}\text{C}$  (Amberguer, 1986; Di & Cameron, 2004; Smith et al., 1989). De acordo com Schwarzer & Haselwandter (1991), a degradação do DCD ocorre ao longo de uma temperatura entre 10 - 33°C com uma rápida degradação a 25°C.

Apesar da tendência de redução da emissão de  $N_2O$  com uso de DCD na urina na estação de verão existir, ela pode não ter sido significativa devido a elevada variação dos dados, uma vez que, quando se trabalha com emissão de  $N_2O$ , encontra-se comumente altos coeficientes de variação, diminuindo a probabilidade de significância entre os tratamentos, similar ao observado por outros autores (Uchidam et al., 2011; Dobbie; Smith, 2001; Luo et al., 2009; Zaman; Nguyen, 2012).

As formas de aplicação misturada (U+DM) e pulverizada (U+DP) apresentaram diferenças entre si com relação a eficiência de redução da emissão de  $N_2O$  somente na estação de inverno, onde o tratamento U+DM foi mais eficiente, e apesar de não apresentar diferença estatística entre as demais estações quanto a forma de aplicação, o mesmo tratamento apresentou uma tendência em ter maior potencial de mitigação da emissão, podendo estar relacionado com o maior contato entre o dejetos e o DCD quando comparado com a pulverização do produto sobre a urina.

As concentrações de  $NO_3^-$  e  $NH_4^+$  no solo não apresentaram diferenças significativas entre os tratamentos com e sem o uso do DCD, o que pode ser melhor explicado através da intensidade destes elementos no solo ao longo do período de avaliação e sua relação com a emissão acumulada de  $N_2O$  (Figuras 10 e 11), onde é possível verificar que a elevada relação entre a intensidade  $NH_4^+$  e a emissão acumulada, com ênfase para o tratamento U+DP ( $r^2 = 0,98$ ) seguido do tratamento U ( $r^2 = 0,89$ ) e U+DM ( $r^2 = 0,62$ ) (Figura 10). A relação entre a intensidade de  $NO_3^-$  e a emissão acumulada também foi alta para os tratamentos com uso de DCD nas diferentes estações, com um coeficiente de determinação de 0,97 e 0,86 para U+DP e U+DM, respectivamente, e uma menor relação para o tratamento U com coeficiente de determinação de 0,62 (Figura 11), o que sugere que o uso do inibidor da nitrificação influenciou diretamente na produção de  $NH_4^+$  e  $NO_3^-$  no solo e conseqüentemente nas suas transformação para formas gasosas, entre elas o  $N_2O$ .

O contrário foi verificado por Mazzeto (2014), em condições de trópico e subtropico brasileiro, onde não observou eficiência no uso do DCD na redução da emissão de  $N_2O$  em urina de bovino, atribuindo a este resultado ao fato do DCD ser um fertilizante de liberação lenta de N, com 65% de N presente na sua estrutura e possivelmente liberando  $N_2O$  ao invés de reduzir sua emissão, além disso à influência da elevada temperatura do solo, reduzindo a meia vida do DCD no solo. Barneze et al. (2014), também não verificaram diferença significativa com o uso de DCD na aplicação de urina, porém houve uma tendência de diminuição da emissão entre 6 e 33% com o uso do inibidor, os autores sugerem a não eficiência do DCD também pela alta temperatura do solo, com uma meia vida do DCD de 10

dias. Neste estudo realizado na estação de verão no sudeste do Brasil, a autora encontrou um fator de emissão de 0,2%, bem próximo do encontrado em nosso trabalho para a mesma estação (0,18%) (Tabela 3), ambos estando abaixo do fator default proposto pelo IPCC (2%).

O comportamento do teor de  $\text{N-NH}_4^+$  no solo foi semelhante nas três estações, com elevada concentração logo após aplicação da urina no solo e um decréscimo com o passar do tempo, evidenciando o processo de nitrificação do  $\text{NH}_4^+$  a  $\text{NO}_3^-$ . Porém, as concentrações foram maiores no período com menor intensidade de chuva (inverno) e menores no período mais chuvoso (verão), comportamento este diferente do observado por Lessa et al., 2014, onde maiores teores de  $\text{NH}_4^+$  no solo foram verificados quando os níveis de umidade e consequentemente a porosidade preenchida por água eram maiores, apesar de se manterem altos nas duas estações do experimento (chuvosa e seca).

A relação entre o fator de emissão de  $\text{N}_2\text{O}$  dos diferentes tratamentos em cada estação e a temperatura média do ar mostrou alta relação para o tratamento U, relação intermediária para U+DP e baixa relação para o tratamento U+DM (Figura 9). Para o fator de emissão a partir dos tratamentos com esterco não foi possível observar relação com a temperatura média do ar.

Diferente do exposto, alguns autores encontraram pouca ou nenhuma relação entre os parâmetros meteorológicos (temperatura e pluviosidade) e variáveis do solo (umidade, pH,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ) e emissão de  $\text{N}_2\text{O}$  em solos de pastagem (Allen et al., 1996; Velthof et al., 1996; Yamulki et al., 1998; Anger, 2003).

#### **4.2 Emissão de $\text{N}_2\text{O}$ a partir de esterco e uso de dicianodiamida**

As emissões provenientes dos tratamentos com esterco apresentaram comportamento semelhante aos apresentados para urina, com baixa emissão inicial, aumento com um pico e posterior decréscimo (Figura 4), porém com valores bastante inferiores aos verificados para os tratamentos com urina (Figura 3). Isto se deve à forma com que o N se apresenta no esterco (Oenema et al., 1997), como compostos orgânicos mais complexos (celulose e hemicelulose), tornando a liberação do N na forma de  $\text{NH}_4^+$  no solo um processo mais lento do verificado para a urina, a qual o N está presente na forma de ureia (Oenema et al., 1997), facilmente hidrolisável, liberando rapidamente o  $\text{NH}_4^+$  no solo, dando início ao processo de nitrificação em condições de aerobiose, explicando assim os menores fluxos de  $\text{N}_2\text{O}$  a partir de esterco comparado as emissões a partir de urina. O mesmo comportamento foi verificado por outros

autores com valores de emissão no esterco inferiores aos emitidos pela urina (Allen et al., 1996; Petersen et al., 1998; Van der Weerden et al., 2011; Yamulki et al., 1998; Poggemann et al., 1999).

Outro fator que pode estar relacionado com os menores fluxos obtidos para esterco em relação a urina corresponde ao cobrimento do solo realizado pelo esterco (Lessa et al, 2014; Groenigen et al., 2005), formando uma barreira física, diminuindo a evaporação, principalmente na estação chuvosa, com redução das emissões de  $N_2O$ .

Além disso, o período do pico de emissão observado para o esterco diferiu dos picos obtidos na urina, sendo para o primeiro no 5º, 15º e 25º dia após aplicação do resíduo no solo nas estações de verão, outono e inverno, respectivamente (Figura 4), e para a U os picos ocorreram no 5º, 8º e 12º dias após aplicação no solo nas três estações (Figura 3), o que pode ser explicado pela rapidez com que o N é disponibilizado no solo pela U, diferente do ocorrido para o E, onde a liberação do N ocorre de uma forma mais lenta, de tal modo que, o período em que o pico é observado é retardado.

Diferente de nossos resultados, Mazzeto (2014) não encontrou diferença significativa nas emissões de  $N_2O$  entre o esterco e o controle (solo). O autor encontrou, inclusive, fluxos negativos para esterco, o que indica que a baixa quantidade de N mineral no solo e a relativa alta relação C:N do esterco tenha contribuído para estes fluxos negativos. Um mecanismo possível para explicar a absorção de  $N_2O$  observada é que não havia nitrato disponível suficiente no solo, levando as bactérias desnitrificantes a usarem o  $N_2O$  como receptor de elétrons.

O fator de emissão médio obtido para urina e esterco de 0,07% e 0,30% respectivamente (Tabela 4), está muito abaixo do valor estimado pelo IPCC para emissão de  $N_2O$  em dejetos bovinos em pastagem (Sordi et al., 2012; De Klein, 2013; Lessa, 2014). A partir disso, vê-se a necessidade da utilização de fatores de emissão específicos para urina e esterco, além do padrão definido pelo IPCC.

Bol et al. (2004) estudando a emissão de  $N_2O$  em pastagem após a deposição de urina de bovino leiteiro na Dinamarca no período de outono, encontrou valores de fator de emissão de 0,002 % muito inferior também ao fator default sugerido pelo IPCC de 2%. O autor sugere que neste processo foi predominante a nitrificação, uma vez que a PPA a 0-5 cm de profundidade não excedeu os 60% em nenhum momento, inibindo o processo de desnitrificação (Linn & Doran, 1984; Anger et al., 2003).

O uso de DCD no esterco mostrou eficiência apenas no inverno (Tabela 4), com aplicação na forma misturada, uma vez que a pulverização do mesmo gerou maior taxa de emis-

são, sugerindo que o produto não tem eficácia definida na redução da emissão de  $N_2O$  no esterco. Este comportamento pode estar relacionado com o fato da emissão de  $N_2O$  no esterco já ser relativamente baixa comparada à urina, tornando menor a chance de atuação do produto sobre este tipo de dejetos.

## 5 CONCLUSÕES

O fator de emissão direta de  $N_2O$  em dejetos bovinos sob pastagem em condições de subtropical é inferior aos 2% indicados pelo IPCC, com valores médios encontrados no presente estudo de 0,30% para urina e 0,11% para esterco. Além disso, nota-se a necessidade de se considerar separadamente os fatores de emissão para urina e esterco, uma vez que ambos emitem quantidades discrepantes de  $N_2O$  para a atmosfera, sendo o esterco aproximadamente três vezes inferior à urina.

O uso da dicianodiamida foi eficiente na redução do fator de emissão de  $N_2O$  nas estações de outono e inverno com 79% e 55%, respectivamente quando aplicado na forma misturada à urina. Quando aplicado na forma pulverizada sob a urina, o DCD foi eficiente na estação de outono com uma redução de 45% da emissão de  $N_2O$ , o que comprova sua eficiência no subtropical.

Para o esterco o uso de DCD foi significativo apenas no inverno e na forma misturada ao dejetos, o que pode estar relacionado com a baixa emissão de  $N_2O$  verificada a partir do esterco, com menor influência, portanto, do produto sobre o mesmo.

## 6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A emissão de óxido nitroso é bastante variável no tempo e no espaço, além de ser altamente influenciada por condições externas de clima, solo e manejo. Isto leva a compreensão da necessidade de intensificar pesquisas relacionadas à emissão deste gás, assim como, a relação com os fatores que influenciam neste processo.

Estudos voltados para a quantificação da emissão de gases ainda são incipientes no Brasil, tornando necessário um maior foco e aprimoramento nos fatores condizentes com nossa região, podendo assim, contribuir com inventários nacionais e diminuindo a dependência de valores utilizados como padrão mundial.

Entre os atributos necessários para o esclarecimento do comportamento do N no sistema solo-planta-atmosfera estão:

- A avaliação do fluxo de  $N_2O$  e perda de  $NO_3^-$  em diferentes profundidades do solo;
- Determinação do movimento do N no sistema, através do uso de isótopos estáveis, relacionando o quanto entrou com o quanto saiu do sistema nas direntes formas de N;
- Avaliação da atividade microbiológica do solo, uma vez que, a mesma influencia diretamente nos processos de nitrificação e desnitrificação que ocorrem no solo;
- Avaliação de fatores como temperatura e umidade em condições controladas para determinar o ambiente mais propício para a formação e liberação de  $N_2O$ ;
- Quantificação de perdas de N em outras formas gasosas, como a  $NH_3^+$ , principal forma gasosa liberada deste elemento no solo.

## 7 LITERATURAS CITADAS

AITA, C.; GIACOMINI, S.J.; HÜBNER, J.P. Nitrificação do nitrogênio amoniacal de dejetos líquidos de suínos em solo sob sistema de plantio direto. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, Brasília, v.42, p. 95-102, 2007.

ALLEN, A. G.; JARVIS, S. C.; HEADON, D. M. Nitrous oxide emissions from soil due to inputs of nitrogen from excreta return by livestock on grassland in the U.K. *Soil Biology & Biochemistry*, v. 28, p. 597- 607, 1996.

AMBERGER, A. Potentials of nitrification inhibitors in modern N-fertilizer management. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, New York, v. 149, p.469-484, 1986.

AMBERGER, A. Research on dicyandiamide as a nitrification inhibitor and future outlook. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, v. 20, n. 19 e 20, p. 1933-1955, 1989.

ASING, J. Assessment of nitrogen losses from urea and an organic manure with and without nitrification inhibitor, dicyandiamide, applied to lettuce under glasshouse conditions. *Australian Journal of Soil Research*, v.46, p.535-541, 2008.

BALL, B.C. 2013. Soil structure and greenhouse gas emissions: A synthesis of 20 years of experimentation. *European Journal Soil Science*, v.10, p.111-118, 2013.

BARNEZE, A.S. N<sub>2</sub>O emission from soil due to urine deposition by grazing cattle and potential mitigation. 2013. Dissertação (Mestrado em Química na Agricultura e no Ambiente) - Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2013. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/64/64135/tde-19092013-163347/>>. Acesso em: 2015-01-24.

BARNEZE, A.S.; MAZZETTO, A.M.; ZANI, C.F.; MISSELBROOK, T.; CERRI, C.C. Nitrous oxide emissions from soil due to urine deposition by grazing cattle in Brazil. *Atmospheric Environment*, Amsterdam, v.92, p. 394-397, 2014.

BOL, R.T.; ROCKMANN, M.; BLACKWELL, and YAMULKI, S. Influence of flooding on  $\delta^{15}\text{N}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta^{15}\text{N}$  and  $\delta^{15}\text{N}$  signatures of  $\text{N}_2\text{O}$  released from estuarine soils - A laboratory experiment using tidal flooding chambers, *Rapid Commun. Mass Spectrom*, v. 18, p. 1561- 1568,2004.

BRASIL. Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação. Estimativas anuais de emissões de gases de efeito estufa no Brasil. 2ª ed. Contém informações sobre o segundo Inventário Brasileiro de Emissões Antrópicas de Gases de Efeito Estufa. 2013. Relatórios de Referência: Emissões de Óxido Nitroso de Solos Agrícolas e Manejo de Dejetos. Disponível em: <http://www.mct.gov.br/index.php/content/view/310922.html>. Acesso em 10/01/2015.

BRISTOW, A.W.; WHITEHEAD, D.C.; COCKBURN, J.E. Nitrogenous constituents in the urine of cattle, sheep, and goats. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, v. 59, p. 387-394, 1992.

CARTER, M.S. Contribution of Nitrification and Denitrification to  $\text{N}_2\text{O}$  Emissions from Urine Patches. *Soil Biology & Biochemistry*, v. 39, p.2091 – 2102, 2007.

COSTA, A.R. da; MADARI, B.E.; RAMOS, M.L.; CARVALHO, G.D.; CORRÊA, R.S. Emissão de óxido nitroso originária de excretas bovina em pastagem sob integração lavoura-pecuária. In: ENCONTRO BRASILEIRO DE SUBSTÂNCIAS HÚMICAS, 10., 2013, Santo Antônio de Goiás. Matéria orgânica e qualidade ambiental: anais. Brasília, DF: Embrapa, 2013.

COOKSON, W.R. & CORNFORTH, I.S. Dicyandiamide slows nitrification in dairy cattle urine patches: effects on soil solution composition, soil pH and pasture yield. *Soil Biology & Biochemistry*, v. 34, p. 1461-1465, 2002.

DE KLEIN, C. A. M.; BARTON, L.; SHERLOCK, R. R.; LI, Z.; LITTLEJOHN, R. P. Estimating a nitrous oxide emission factor for animal urine from some New Zealand pastoral soil. *Australian Journal of Soil Research*, v. 41, p. 381- 399, 2003.

DE KLEIN, C.A.M. & Ledgard, S.F. Nitrous oxide emissions from New Zealand agriculture-key sources and mitigation strategies. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, v.72, p.77–85, 2005.

DE KLEIN, C.A.M.; ECKARD, R.J. Targeted Technologies for nitrous oxide abatement from animal agriculture. *Australian Journal of Experimental Agriculture*, East Melbourne, v. 48, p. 14-20, 2008.

DI, H.J.; CAMERON, K.C. Nitrate leaching and pasture production from different nitrogen sources on a shallow stony soil under flood irrigated dairy pasture. *Australian Journal of Soil Research*, Melbourne, v. 40, p. 317-334, 2002.

DI, H.J.; CAMERON, K.C. Mitigation of nitrous oxide emissions in spray-irrigated grazed grassland by treating the soil with dicyandiamide, a nitrification inhibitor. *Soil Use and Management*, New York, v.19, p. 284-290, 2003.

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

DI, H.J & CAMERON, K.C. Treating grazed pasture soil with a nitrification inhibitor, eco-n, to decrease nitrate leaching in a deep sandy soil under spray irrigation - a lysimeter study. *New Zealand Journal of Agricultural Research*, v. 47, p. 351-361, 2004.

DI, H.J & CAMERON K.C. Reducing environmental impacts of agriculture by using a fine particle suspension nitrification inhibitor to decrease nitrate leaching from grazed pastures. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, v. 109, p. 202-212, 2005.

DI, H.J & CAMERON, K.C. Nitrous oxide emissions from two dairy pasture soil as affected by different rates of a fine particle suspension nitrification inhibitor, dicyandiamide. *Biology and Fertility of Soils*, Berlin, v. 42, p. 472-480, 2006.

DI, H.J. & CAMERON, K.C. Nitrate leaching losses and pasture yields as affected by different rates of animal urine nitrogen returns and application of a nitrification inhibitor - a lysimeter study. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, v. 79, p. 281-290, 2007.

DI, H.J.; CAMERON, K.C.; SHERLOCK, R.R. Comparison of the effectiveness of a nitrification inhibitor, dicyandiamide, in reducing nitrous oxide emissions in four different soils under different climatic and management conditions. *Soil Use and Management*, New York, v. 23, p. 1-9, 2007.

DOBBIE, K.E.; SMITH, K.A. The effects of temperature, water-filled pore space and land use on N<sub>2</sub>O emissions from an imperfectly drained Gleysol. *European Journal of Soil Science*, v.52, p.667-673, 2001.

EDMEADES, D.F (2004). Nitrification and urease inhibitors: A review of the national and international literature on their effects on nitrate leaching, greenhouse gas emissions and ammonia volatilisation from temperate legume-based systems. *Environment Waikato Technical Report 2004/22*. ISSN: 1172-4005 17 p.

FRYE, W. Nitrification inhibition for nitrogen efficiency and environment protection. In "Proceedings of the IFA International Workshop on Enhanced-Efficiency Fertilizers". Frankfurt, Germany, 28–30 June 2005.

FUCK, R.A. Geologia da Folha de Piraquara. Curitiba: Comissão da Carta Geológica do Paraná, 1967. 1 mapa: 55 x 82 cm. Escala 1: 50.000.

GOMES, J.; BAYER, C.; COSTA, F.S.; PICCOLO, M.C.; ZANATTA, J.A.; VIEIRA, F.C.B. & SIX, J. Soil nitrous oxide emissions in long-term cover crops-based rotations under subtropical climate. *Soil & Tillage Research*, v. 106, p. 36-44, 2009.

HAYNES, R. J.; WILLIAMS, P.H. Nutrient cycling and soil fertility in the grazed pasture ecosystem. *Advances in Agronomy*, v. 49, p. 119-199, 1993.

HEINZMANN, F.X.; MIYAZAWA, M. & PAVAN, M.A. Determinação de nitrato em extratos de solos ácidos por espectrofotometria de absorção ultravioleta. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v. 8, p. 159-163, 1984.

HOUGHTON, Y.; DING, D. J.; GRIGGS, M.; NOGUER, P. J.; VAN DER LINDEN, J. T. & D. XIAOSU. *The Scientific Basis*. United Kingdom: Climate Change, IPCC, 2001.

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. *Censo Agropecuário*. Rio de Janeiro, 2010.

IPCC. Intergovernmental Panel on Climate Change. Revised 2006 IPCC Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories, Chapter 11. N<sub>2</sub>O Emissions from Managed Soil, and CO<sub>2</sub> Emissions from Lime and Urea Application. Reference Manual. (IPCC/OECD/IEA: Paris), 2006.

IPCC. *The physical sciences basis*. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC). Cambridge. Cambridge University Press, 2007.

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

KRAEMER, G. B. Variabilidade espacial dos Atributos do Solo na delimitação das Unidades de mapeamento. 2007. 101 p. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo – Pedologia e Manejo do Solo) - Curso de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2007.

LESSA, A. C. R.; MADARI, B. E.; PAREDES, D. S.; BODDEY, R. M.; URQUIAGA, S.; JANTALIA, C. P.; ALVES, B. J. R. (in press). Bovine urine and dung deposited on Brazilian savannah pastures contribute differently to direct and indirect soil nitrous oxide emissions. *Agriculture, Ecosystems and Environmental*, Amsterdam. Aceito 6 jan. 2014.

LINN, D. M. & DORAN, J. W. 1984. 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, p. 1267-1272.

LUO, J.; VAN DER WEERDEN, T.; HOOGENDOORN, C.; DE KLEIN, C. Determination of the N<sub>2</sub>O emission factor for animal dung applied in late autumn in three regions of New Zealand. Prepared for MAF, p. 26, 2009.

MAZZETTO, A. M. Greenhouse gas emission on Brazilian beef production: from experimental data to farm-scale modeling. 2014. Tese (Doutorado em Química na Agricultura e no Ambiente) - Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2014. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/64/64135/tde-04112014-102157/>>. Acesso em: 2015-01-19.

MOIR, J.L.; CAMERON, K.C.; DI, H.J. Effects of the nitrification inhibitor dicyandiamide on soil mineral N, pasture yield, nutrient uptake and pasture quality in a grazed pasture system. *Soil Use and Management*, v.23, n.2, p.111-120, 2007.

MOREIRA, F. S. & SIQUEIRA, J. O. (2006). “Microbiologia Bioquímica do Solo,” 2/Ed. Editora UFLA, Lavras, MG, Brasil.

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

MULVANEY, R.L. Nitrogen – Inorganic forms. In: BARTELS, J.M.; BIGHAM, J.M.; SPARKS, D.L.; PAGE, A.L.; HELMKE, P.A.; LOEPPERT, R.H.; SOLTAMPAM, P.N.; TABATAI, M.A.; JOHNSON, C.T. & SUMMER, M.E. Eds. *Methods of soil analysis. Part 3 - Chemical methods*. 5 ed. Madison, Soil Science Society of American Book Series, p. 1123-1184, 1996.

OENEMA, O.; VELTHOF, G.L.; YARNULK, S. I.; JARVIS, S.C. Nitrous oxide emissions from grazed grassland. *Soil Use and Management*, v. 13, p. 288-295, 1997.

PARKIN, T.; MOSIER, A.; SMITH, J.; VENTEREA, R.; JOHNSON, J.; REICOSKY, D.; DOYLE, G.; MCCARTY, G. & BAKER, J. Chamber-based trace gas flux measurement protocol. USDA-ARS GRACE net, 2003.

PEREIRA, J.; FANGUEIRO, D.; CHADWICK, D.R.; MISSELBROOK, T.H.; COUTINHO, J.; TRINDADE, H. Effect of cattle slurry pre-treatment by separation and addition of nitrification inhibitors on gaseous emissions and N dynamics: A laboratory study. *Chemosphere*, v. 79, p. 620-627, 2010.

PETERSEN, S.O.; LIND, A.-M.; SOMMER, S.G. Nitrogen and organic matter losses during storage of cattle and pig manure. *J. Agric. Sci. Cambr*, v. 130, p. 69-79, 1998.

POGGEMANN, S.; WEISSBACH, F.; KUNTZEL, U. Reduction of N surpluses and release of N<sub>2</sub>O-emission from pasture. *Berichte Uber Landwirtschaft*, v. 77, p. 21-34, 1999.

QIU, W.; DI, H.J.; CAMERON, K.C.; HU, C. Nitrous oxide emissions from animal urine as affected by season and a nitrification inhibitor dicyandiamide. *Journal of Soils and Sediments, Landsberg*, v. 10, n.7, p. 1229-1235, 2010.

RAJBANSHI, S.S.; BENCKISER, G.; OTTOW, J.C.G. Effects of concentration, incubation temperatures, and repeated application on degradation kinetics of dicyandiamide (DCD) in model experiments with a silt loam soil. *Biology and Fertility of Soils*, v.13, p. 61-64, 1992.

SAGGAR, S.; BOLAN, N.; BHANDRAL, R.; HEDLEY, M.; LUO, J. A review of emissions of methane, ammonia, and nitrous oxide from animal excreta deposition and farm effluent application in grazed pastures. *New Zealand Journal of Agricultural Research, Wellington*, v.47, p.513-544, 2004.

SINGH, A.K.; ELVITIGALA, T.; BHATTACHARYYA-PAKRASI, M.; AURORA, R.; GHOSH, B.; PAKRASI, H.B. Integration of carbon and nitrogen metabolism with energy production is crucial to light acclimation in the cyanobacterium *Synechocystis*. *Plant Physiology*, v. 148, p. 467-478, 2008.

SMITH, K.A.; CRICHTON, I. J.; MCTAGGART, I. P.; LANG, R. W. Inhibitor of nitrification by dicyandiamide in cool temperate conditions. In: HANSEN, J.A.; HENRIKSEN, K. (Ed.). Nitrogen in organic wastes applied to soils. London, UK: Academic Press, p. 289-303, 1989.

SMITH, K.A.; BALL, T.; CONEN, F.; DOBBIE, 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.

SMITH, L.C.; DE KLEIN, C.A.M.; CATTO, W.D. Effect of dicyandiamide applied in a granular form on nitrous oxide emissions from a grazed dairy pasture in Southland, New Zealand. *New Zealand Journal of Agricultural Research*, Wellington, v.51, p. 387-396, 2008.

SORDI, A.; DIECKOW, J.; BAYER, C.; ALBURQYERQUE, M.A.; PIVA, J.T.; ZANATTA, J.A.; TOMAZI, M.; ROSA, C.M. & MORAES, A. Nitrous oxide emission factors for urine and dung patches in subtropical Brazilian pastureland. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 2013.

STÜKER, F. Dicianodiamida (DCD) como inibidor da nitrificação do nitrogênio amoniacal de dejetos líquidos de suínos no solo/ Dissertação (mestrado) – 77f.; il.; 30 cm. Universidade Federal de Santa Maria, Centro de Ciências Rurais, Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, RS, 2010.

TAO, X.; MATSUNAKA, T. & SAWAMOTO, T. Dicyandiamide application plus incorporation into soil reduces N<sub>2</sub>O and NH<sub>3</sub> emissions from anaerobically digested cattle slurry. *Australian Journal of Experimental Agriculture*, v. 48, p. 169-174, 2008.

UCHIDAM, Y.; CLOUGH, T. J.; KELLIHER, F. M.; HUNT, J. E.; SHERLOCK R. R. Effects of bovine urine, plants and temperature on N<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> emissions from a sub-tropical soil. *Plant Soil*, v. 345, p.171-186, 2011.

VAN DER WEERDEN, T. J.; LUO, J.; DE KLEIN, C.A.M.; HOOGENDOORN, C.J.; LITTLEJOHN, R.P.; RYS, G.J. Disaggregating nitrous oxide emission factors for ruminant

urine and dung deposited onto pastoral soils. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, Amsterdam, v.141, p. 426-436, 2011.

VELTHOF, G. L.; JARVIS, S. C.; STEIN, A.; ALLEN, A. G.; OENEMA, O. Spatial variability of nitrous oxide fluxes in mown and grazed grassland on a poorly clay soil. *Soil, Biology & Biochemistry*, v. 28, p.1215-1225, 1996.

WELTEN, B.G.; LEDGARD, S.F.; SCHIPPER, L.A.; WALLER, J.E.; KEAR, M.J.; DEXTER, M.M. Effects of prolonged oral administration of dicyandiamide to dairy heifers on excretion in urine and efficacy in soil. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, v. 173, p. 28-36, 2013.

WHITEHEAD, D.C. 1970. "The role of nitrogen in grassland productivity: A review of information from temperate regions. Commonwealth Bureaux of Pastures and Field Crops: Bulletin 48". Commonwealth Agricultural Bureaux, Bucks, England.

WRAGE, N.G.L.; VELTHOF, M.L.; VAN BEUSICHEM, O.; OENEMA, O. 2001. Role of nitrifier denitrification in the production of nitrous oxide. *Soil Biology and Biochemistry*, v. 33, p. 1723-1732.

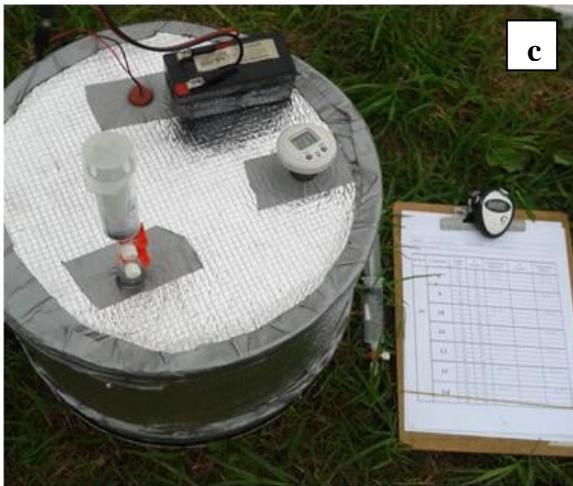
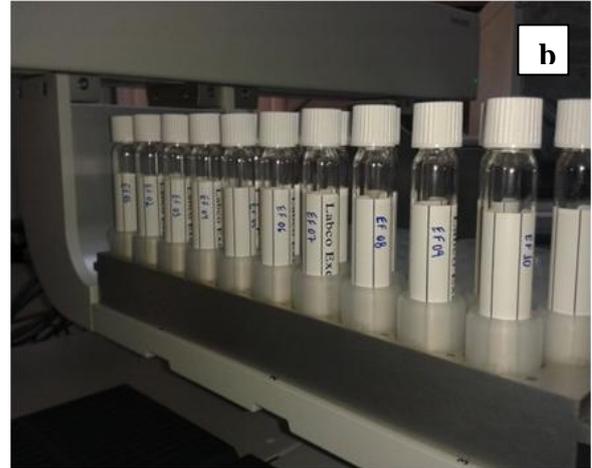
YAMULKI, S.; JARVIS, C.S. & OWEN, P. Nitrous oxide emissions from excreta applied in a simulated grazing pattern. *Soil Biology Biochemical*, v. 30, p.491-500, 1998.

ZAMAN, M. & BLENNERHASSETT, J. D. Effects of the different rates of urease and nitrification inhibitors on gaseous emissions of ammonia and nitrous oxide, nitrate leaching and pasture production from urine patches in an intensive grazed pasture system. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, v.136, n.3-4, p.236-246, 2009.

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

**8 APÊNDICE**

APÊNDICE 1. Área experimental com bases instaladas (a). Vacas leiteiras no estábulo antes da ordenha para coleta de esterco (b). Esterco aplicado na base (c). Câmaras dispostas frente às bases para início da coleta de gás (d).



APÊNDICE 2. Leitura de  $\text{N-NO}_3^-$  e  $\text{N-NH}_4^+$  em espectrofotometria de absorção ultravioleta (a). Frascos Exetainers (Labtec) em cromatógrafo para leitura dos gases (b). Câmara coletora de gás com termômetro, bateria para ventilação e seringa para coleta do gás (c), Amostras indeformadas para determinação da densidade do solo (d).