

ODIRLEY RODRIGUES CAMPOS

**CINÉTICA DE LIBERAÇÃO DE NITROGÊNIO E DE
VOLATILIZAÇÃO DE AMÔNIA DE FERTILIZANTES À BASE DE
UREIA**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas, para obtenção do título de *Doctor Scientiae*.

VIÇOSA
MINAS GERAIS – BRASIL
2016

**Ficha catalográfica preparada pela Biblioteca Central da Universidade
Federal de Viçosa - Câmpus Viçosa**

T

C198c
2016
Campos, Odirley Rodrigues, 1984-
Cinética de liberação de nitrogênio e de volatilização de
amônia de fertilizantes à base de ureia / Odirley Rodrigues
Campos. – Viçosa, MG, 2016.
ix, 46f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Orientador: Edson Marcio Mattiello.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Viçosa.

Inclui bibliografia.

1. Ureia como fertilizante. 2. Uréia - Hidrólise. 3. Enxofre.
4. Amônia como fertilizante. 5. Fertilizantes nitrogenados.

I. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de Solos.
Programa de Pós-graduação em Solos e Nutrição de Plantas.

II. Título.

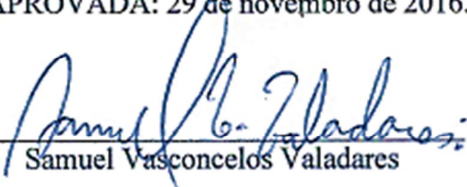
CDD 22 ed. 631.841

ODIRLEY RODRIGUES CAMPOS

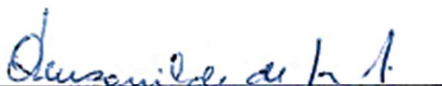
**CINÉTICA DE LIBERAÇÃO DE NITROGÊNIO E DE
VOLATILIZAÇÃO DE AMÔNIA DE FERTILIZANTES À BASE DE
UREIA**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas, para obtenção do título de *Doctor Scientiae*.

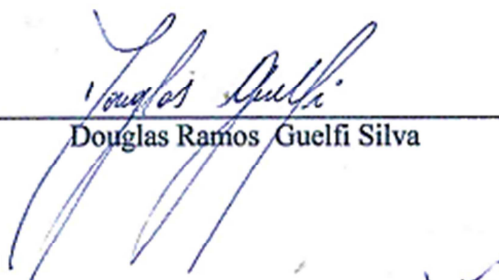
APROVADA: 29 de novembro de 2016.



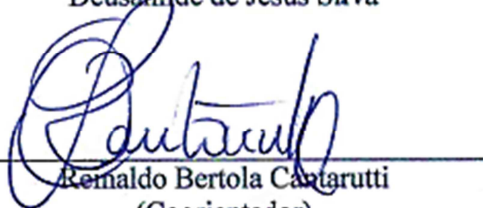
Samuel Vasconcelos Valadares




Deusanilde de Jesus Silva



Douglas Ramos Guelfi Silva



Remaldo Bertola Cantarutti
(Coorientador)



Edson Marcio Mattiello
(Orientador)

Aos meus pais Gilmar e Anália, aos meus irmãos Fabrício e Gilmara pelo apoio incondicional.

DEDICO

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, a Deus, por tudo.

À Universidade Federal de Viçosa e ao Departamento de Solos pela oportunidade de realização do curso de Doutorado.

À coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo auxílio financeiro.

Ao professor Edson Marcio Mattiello, ao professor Reinaldo Bertola Cantarutti e demais professores pelas orientações e ensinamentos.

Ao professor Richard Bell, da universidade de Murdoch na Austrália, pelas correções e orientação na redação do trabalho.

Aos funcionários do Departamento de Solos, secretárias e laboratoristas pela ajuda e pronta disponibilidade.

Aos colegas do Grupo de Estudos em Fertilizantes (GeFert), especialmente Gabriela Braga, Rafael Coca, Felipe Peres e Felipe Oliveira pela ajuda na condução dos trabalhos.

A Prof^a Ângela Andrade da UFMG pela disponibilização de material para o experimento do segundo capítulo da tese.

A Produquímica Indústria e Comércio Ltda pelo apoio aos projetos aqui conduzidos.

BIOGRAFIA

ODIRLEY RODRIGUES CAMPOS, filho de Gilmar José Rodrigues e Anália Maria Campos Rodrigues, nasceu em 7 de abril de 1984, em Bom Despacho-MG. Formou-se como Engenheiro Agrônomo em janeiro de 2011 pela Universidade Federal de Viçosa. Iniciou naquele mesmo ano o Mestrado em Solos e Nutrição de plantas pela UFV e o concluiu em março de 2013. Após a conclusão do Mestrado iniciou o Doutorado, também em Solos e Nutrição de Plantas, sob a orientação do Professor Edson Marcio Mattiello e o concluiu em 29 de novembro de 2016.

SUMÁRIO

RESUMO GERAL	vi
GENERAL ABSTRACT	viii
INTRODUÇÃO GERAL.....	1
REFERÊNCIAS	4
CAPÍTULO 1	7
The combination of powdered elemental sulfur with urea does not decrease the volatilization of ammonia	7
Abstract	7
Resumo.....	8
Introduction	9
Material and methods.....	10
Results	13
Discussion	18
Conclusions	21
References	22
CAPÍTULO 2	25
Avaliação do composto ureia-vidro na volatilização de amônia	25
Resumo.....	25
Abstract	27
Introdução.....	28
Material e métodos.....	30
Resultados	34
Discussão.....	38
Conclusões.....	40
Referências	42
CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	46

RESUMO GERAL

CAMPOS, Odirley Rodrigues, Dr.Sc., Universidade Federal de Viçosa, Novembro de 2016. **Cinética de liberação de nitrogênio e de volatilização de amônia à base de ureia.** Orientador: Edson Marcio Mattiello. Coorientador: Reinaldo Bertola Cantarutti.

A ureia é o fertilizante nitrogenado sólido de maior concentração de nitrogênio (N) e de menor custo deste nutriente. Apesar do baixo custo, perdas de amônia (NH_3) por volatilização contribuem para diminuição da eficiência da ureia. Para reduzir as perdas podem ser utilizadas substâncias hidrofóbicas, na forma de revestimento dos grânulos ou na própria matriz do fertilizante. O enxofre elementar (S°) tem carácter hidrofóbico e, além disso, fornece sulfato (SO_4^{2-}) às plantas e acidez na forma de H^+ após sua oxidação no solo. A acidez gerada pode ser vantajosa, pois a hidrólise da ureia consome H^+ e o NH_4^+ formado não é estável em meio alcalino e pode ser perdido na forma de $\text{NH}_3(\text{g})$. Além do S° , substâncias orgânicas e inorgânicas também podem ser utilizadas junto aos fertilizantes. O tetraetóxido de silício ($\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$) é um composto que permite a obtenção de compósitos de Si, chamados de vidros, através da técnica sol-gel. Com o uso desta técnica a formação da matriz do vidro ocorre pela substituição dos grupos etóxi por monômeros de $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si-O}^-$, processo que pode ser realizado em temperatura menor do que aquela da fusão da ureia ($<134^\circ\text{C}$), permitindo insirir o fertilizante na matriz do vidro. Conduziram-se três experimentos, sendo que o primeiro teve como objetivo verificar se a aplicação de S° juntamente com a ureia diminui as perdas de NH_3 e ou mantém maior concentração de NH_4^+ no solo; o segundo teve como objetivo verificar se a solubilidade de ureia é diminuída com sua associação ao vidro e; o terceiro teve como objetivo verificar se a volatilização de NH_3 da ureia é diminuída pela associação do fertilizante com o vidro. No primeiro experimento

verificou-se que a aplicação de S⁰ junto a ureia não diminui a volatilização acumulada de NH₃, pois há um assincronismo entre o consumo de H⁺ pela hidrólise da ureia e a geração de H⁺ pela oxidação do S⁰. A aplicação de microrganismos oxidantes do S⁰, como o *Acidithiobacillus thiooxidans*, acelera sua oxidação, porém, é insuficiente para neutralizar a alcalinidade promovida pela rápida hidrólise da ureia. No segundo e terceiro experimentos verificou-se que a associação da ureia ao vidro não alterou a velocidade de dissolução do fertilizante ou reduziu as perdas por volatilização de NH₃.

GENERAL ABSTRACT

CAMPOS, Odirley Rodrigues, Dr.Sc., Universidade Federal de Viçosa, November, 2016. **Kinetics of nitrogen release and volatilization of ammonia from urea.** Adviser: Edson Marcio Mattiello. Co-advisor: Reinaldo Bertola Cantarutti.

Urea is the solid nitrogenous fertilizer with highest concentration of nitrogen (N) and lower cost of this nutrient. Despite the low cost, ammonia (NH_3) losses by volatilization contribute to reduction of fertilizer efficiency. To reduce losses, hydrophobic substances are used as coating of granules or in the fertilizer matrix. The elemental sulfur (S°) has hydrophobic character and, in addition, provides SO_4^{2-} to plants and acidity in form of H^+ after its oxidation in the soil. The acid generated might be advantageous, because the urea hydrolysis consumes H^+ and NH_4^+ formed is not stable in alkaline medium, and as a result of that N is lost as $\text{NH}_{3(g)}$. Besides S° , organic and inorganic substances might be used associated at the urea. The tetraethoxysilane ($\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$) is a silicon compound through which we can obtain glass by the sol-gel technique. To obtain the glass ethoxy groups in TEOS are replaced by monomer $(\text{CH}_5\text{O})_3\text{Si-O}^-$ during the condensation. Advantageously, through the sol-gel-technique, this process can be performed at a lower temperature than that of the urea melting ($<134^\circ\text{C}$), allowing to insert urea in the glass matrix. Here three essays were conducted, as follows: the first was to verify if the S° application with urea decrease NH_3 losses and maintains a larger concentration of NH_4^+ in the soil; the second was to verify the solubility of urea-glass pastilles; the third was to verify if the association of urea with glass decrease NH_3 volatilization or maintains a larger concentration of NH_4^+ in the soil. On the first experiment we found that the application of S° with urea does not decrease the NH_3 volatilization because there is an asynchrony between the consumption of H^+ by urea

hydrolysis and the generation of H^+ by S^0 oxidation. The application of S^0 oxidizing microorganisms, such as *Acidithiobacillus thiooxidans*, accelerates oxidation, but it is still insufficient to neutralize the alkalinity promoted by the urea hydrolysis. On the second essay we found that urea-glass pastilles does not have lower dissolution rate. These results were corroborated by those obtained in the third essay, in which we observed that the urea association with glass did not incur a lesser loss of NH_3 .

INTRODUÇÃO GERAL

A ureia é o fertilizante nitrogenado sólido mais utilizado no mundo, sendo também o de maior concentração de nitrogênio (N) e de menor custo deste nutriente. Apesar do baixo custo, sob condições ambientais favoráveis as perdas de NH_3 por volatilização podem chegar até 77% do N aplicado (Cabezas et al. 2008). Uma das estratégias para diminuir as perdas é a utilização de substâncias hidrofóbicas no revestimento dos grânulos ou na matriz do fertilizante (Trenkel 2010).

O enxofre elementar (S°) é uma substância de carácter hidrofóbico e, além disso, é fonte de sulfato (SO_4^{2-}) para as plantas e acidez (H^+) após sua oxidação mediada por microrganismos do solo, como as bactérias do gênero *Acidithiobacillus thiooxidans* (Lindmann et al. 1991). A geração de acidez pode ser vantajosa, pois a hidrólise da ureia consome H^+ e o NH_4^+ é instável em meio alcalino, sendo perdido na forma de $\text{NH}_{3(g)}$.

O S° é utilizado na forma de revestimento dos grânulos de ureia ou aderido aos grânulos na forma de pó. Normalmente o revestimento com apenas S° é susceptível a trincas e rachaduras, sendo utilizada uma segunda camada de polímeros hidrofóbicos (Hays 1987). Apesar dessa segunda camada de polímero dar maior proteção contra danos mecânicos e contra a penetração de água (Hays 1987; Trenkel 2010), ela também diminui o acesso dos microrganismos do solo ao S° (Yasmin et al. 2007).

O pó de S° tem oxidação mais rápida no solo devido a sua alta superfície específica (Chapman 1989; Friesen 1996), mas o S° na forma de pó aderido aos grânulos não funciona como barreira física a penetração de água. Apesar disso, a estratégia de aderir o S° em pó aos grânulos de ureia, além de diminuir os custos de aplicação do S° ,

mantém condições mais favoráveis a sua oxidação. No entanto, há pouca informação na literatura a respeito dos efeitos da acidez gerada da oxidação do S^o na volatilização de NH₃ da ureia, quando esses são aplicados conjuntamente.

Polímeros de silício, com carácter hidrofóbico ou com capacidade de retenção de íons, tem sido estudados para fabricação de medicamentos de liberação lenta, (Andrade et al. 2006; El-Toni et al. 2012) no recobrimento de peças metálicas contra a corrosão (Aparicio et al. 2016) ou no recobrimento de partículas danosas aos tecidos humanos, as quais precisam ser ingeridas para realização de exames clínicos (Ferreira et al. 2009; Andrade et al. 2012). Neste sentido, a imersão da ureia em uma matriz de polímeros hidrofóbicos também é utilizada para produção de fertilizantes de liberação controlada (Trenkel 2010).

O método do sol-gel permite a obtenção de polímeros derivados de compostos de Si associados a radicais orgânicos (Jitianu et al. 2003; Aparicio et al. 2016). Como vantagem deste método, a polimerização pode ocorrer em temperaturas abaixo daquela da fusão da ureia (134 C^o), possibilitando inserir o fertilizante em uma matriz do polímero. No entanto, a polimerização em baixas temperaturas incorre na manutenção de radicais orgânicos que diminuem a rigidez da estrutura (Ouis et al. 2010), mas que contribuem para o carácter hidrofóbico do polímero (Wang et al. 2010; Aparicio et al. 2016). Além disso, durante o processo de condensação da ureia com o polímero de Si, podem ser formadas ligações de H do tipo $\equiv\text{Si-OH}\cdots\text{O}=\text{C}$ ou $\text{OSiO}\cdots\text{HN}$ (Arafa et al. 2004), as quais podem formar camadas hidrofóbicas de polímeros de Si sobre as micropartículas de ureia. No entanto, pouco se sabe sobre o efeito da associação da ureia-polímero de Si na dissolução e perdas de NH₃.

Os objetivos dos trabalhos foram: verificar se a associação da ureia ao enxofre elementar diminui as perdas de NH_3 por volatilização ou permitem maior concentração de NH_4^+ no solo e; verificar se a associação da ureia com o polímero de Si diminui a sua dissolução e as perdas de NH_3 por volatilização.

REFERÊNCIAS

- Andrade AL, Fabris JD, Pereira MC, et al (2012) Preparation of composite with silica-coated nanoparticles of iron oxide spinels for applications based on magnetically induced hyperthermia. *Hyperfine Interact* 218:71–82. doi: 10.1007/s10751-012-0681-9
- Andrade ÂL, Manzi D, Domingues RZ (2006) Tetracycline and propolis incorporation and release by bioactive glassy compounds. *J Non-Cryst Solids* 352:3502–3507. doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2006.03.083
- Aparicio M, Jitianu A, Rodriguez G, et al (2016) Corrosion protection of AISI 304 stainless steel with melting gel coatings. *Electrochimica Acta* 202:325–332. doi: 10.1016/j.electacta.2015.12.142
- Arafa IM, Fares MM, Barham AS (2004) Sol–gel preparation and properties of interpenetrating, encapsulating and blend silica-based urea-formaldehyde hybrid composite materials. *Eur Polym J* 40:1477–1487. doi: 10.1016/j.eurpolymj.2004.02.014
- Cabezas WARL, Rodrigues CR, Oliveira SM de, E. N. Borges (2008) Utilização de ureia em misturas com sulfato de amônio ou com gesso na cultura de milho. *Rev Bras Ciênc Solo* 32:2343–2353.
- Chapman SJ (1989) Oxidation of micronized elemental sulphur in soil. *Plant Soil* 116:69–76. doi: 10.1007/BF02327258

- El-Toni AM, Khan A, Ibrahim MA, et al (2012) Fabrication of mesoporous silica shells on solid silica spheres using anionic surfactants and their potential application in controlling drug release. *Molecules* 17:13199–13210. doi: 10.3390/molecules171113199
- Ferreira RV, Pereira ILS, Cavalcante LCD, et al (2009) Synthesis and characterization of silica-coated nanoparticles of magnetite. *Hyperfine Interact* 195:265–274. doi: 10.1007/s10751-009-0128-0
- Friesen DK (1996) Influence of co-granulated nutrients and granule size on plant responses to elemental sulfur in compound fertilizers. *Nutr Cycl Agroecosystems* 46:81–90. doi: 10.1007/BF00210226
- Hays JT (1987) Controlled release nitrogen fertilizers. In: *Manual of fertilizer processing*. F. N. Nielsson, New York, pp 421–435
- Jitianu A, Britchi A, Deleanu C, et al (2003) Comparative study of the sol–gel processes starting with different substituted Si-alkoxides. *J Non-Cryst Solids* 319:263–279. doi: 10.1016/S0022-3093(03)00007-3
- Lindmann WC, Aburto JJ, Haffener WM, Bono AA (1991) Effect of sulfur source on sulfur oxidation. *Soil Sci Soc Am J* 55:85–90.
- Ouis MA, Ghoneim NA, ElBatal HA, Shedeed SI (2010) Evaluation of the suitability of agriglasses containing ZnO for plant fertilization. *Silicon* 4:61–71. doi: 10.1007/s12633-010-9060-9

Trenkel ME (2010) Slow- and controlled-release and stabilized fertilizers: An option for enhancing nutrient efficiency in agriculture, 2th edn. International Fertilizer Industry Association (IFA), Paris, France

Wang G, Yang J, Shi Q (2010) Preparation of transparent ultrahydrophobic silica film by sol-gel process. *J Coat Technol Res* 8:53–60. doi: 10.1007/s11998-010-9270-5

Yasmin N, Blair G, Till R (2007) Effect of elemental sulfur, gypsum, and elemental sulfur coated fertilizers, on the availability of sulfur to rice. *J Plant Nutr* 30:79–91. doi: 10.1080/01904160601055004

CAPÍTULO 1

The combination of powdered elemental sulfur with urea does not decrease the volatilization of ammonia

Abstract

Urea is the most concentrated solid nitrogen (N) fertilizer and has the lowest cost per unit of N. However, losses by volatilization of NH_3 decrease its efficiency. To reduce losses, urea granules are coated with hydrophobic substances, such as polymers and elemental sulfur (S°). By contrast, this study investigated the effect of powdered S° added with urea, applied 12 d before or jointly with urea, in presence or absence of *Acidithiobacillus thiooxidans*, and compared the effects on pH, SO_4^{2-} and NH_4^+ in soil and $\text{NH}_{3(g)}$ over a 19 day incubation compared to a controlled release fertilizer with polymer and S° coating urea (CRU). Applying S° before urea and the inoculation with bacteria had highest S° oxidation rates. The greater decrease in soil pH (1.7 units) occurred with early S° application and higher dose which decreased NH_3 volatilization at 83% up to 4 days after urea application. However, the decrease in soil pH did not increase the NH_4^+ concentration in soil and did not decrease the accumulated NH_3 over the time. There is an asynchrony between the generation and consumption of H^+ in the soil due to slow oxidation of S° . Applying *A. thiooxidans* accelerates the S° oxidation process, but it is insufficient to counteract the consumption of H^+ for urea hydrolysis. Therefore the S° application with urea does not offer chemical protection against the loss of NH_3 through the stabilization of NH_4^+ in soil.

Keywords: hydrolysis, ammonia, sulphur oxidation, soil acidification

A associação de pó de enxofre elementar à ureia não diminui a volatilização de amônia

Resumo

A ureia é o fertilizante de nitrogenado sólido mais concentrado e com menor custo por unidade nitrogênio (N). No entanto, as perdas por volatilização da amônia podem diminuir a sua eficiência agrônômica. Para reduzir as perdas, os grânulos de ureia podem ser revestidos com substâncias hidrofóbicas, tais como polímeros orgânicos e ou enxofre elementar (S°). Este estudo teve como objetivo verificar se a aplicação da ureia juntamente com o pó de S°, diminui as perdas de NH₃ através da estabilização do NH₄⁺ no solo pela acidez gerada da oxidação do S°. A dose de S° (0,86 ou 2,29 g kg⁻¹), a antecipação da aplicação do S° e de uma suspensão com *Acidithiobacillus thiooxidans*, também foram avaliadas. A aplicação do S° antes da ureia, juntamente com a inoculação com bactérias, apresentou as maiores taxas de oxidação do S°. A maior diminuição do pH do solo (1,7 unidades) ocorreu com aplicação antecipada de S° e a dose mais elevada de S° (2,29 g kg⁻¹), o que diminuiu a volatilização de NH₃ em 83% até 4 dias após a aplicação da ureia. No entanto, a diminuição do pH do solo não aumentou a concentração de NH₄⁺ no solo e não diminuiu a perda de NH₃ acumulada até o 19º dia de incubação. Tal fato se deve a assincronia entre a geração de H⁺ pela oxidação lenta do S° e o rápido consumo de H⁺ pela hidrólise da ureia no solo. A aplicação de *A. thiooxidans* acelera o processo de oxidação do S°, mas é insuficiente para satisfazer a demanda de H⁺ da hidrólise da ureia. Por consequência, a aplicação de pó de S° com ureia não oferece proteção química contra a perda de NH₃ através da estabilização do NH₄⁺ no solo.

Introduction

Urea is the solid nitrogenous fertilizer with highest concentration of N (46%) and lowest cost per unit of nutrient. Nevertheless, N losses by ammonia (NH₃) volatilization decrease its agronomic efficiency. In soil, urea is hydrolyzed to NH₃ and CO₂ (Zavaschi et al. 2014), and NH₃ can be lost to the atmosphere as gas. The acidity around the granule application region is a key driver of volatilization (Longo and Melo 2005; Viero et al. 2014), because if there is sufficient H⁺ in the medium the NH₃ is converted to NH₄⁺ which is more stable in soil than ammonia. Hence, the application of acidifying substances together with urea might lower emission of NH₃ and temporarily increase NH₄⁺ concentration in soil (Trenkel 2010). Furthermore, it is interesting that those acidic substances are also sources of nutrients for plants and not decrease to much the percentage of N on fertilizers.

Elemental sulfur (S^o) is a high-purity sulfur source (> 98%), because this a small mass of that product would be required to satisfy the ideal H⁺ demand of the N hydrolysis in a granule of urea. However, the form of sulfur absorbable by plants is the sulfate (SO₄²⁻). Oxidation of S^o is mediated by soil microbes, such as bacteria of the genus *Acidithiobacillus*, which produce H₂SO₄ that is readily dissociated in soil solution as SO₄²⁻ and H⁺ (Lindmann et al. 1991; Li et al. 2005). If we consider the hypothetical reaction $\text{CO}(\text{NH}_3)_2 + \text{S}^\circ + 3/2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{SO}_4^{2-}$, the oxidation of one mole of S should neutralize the alkalinity produced from the hydrolysis of one mole of urea, hence the ideal mass ratio of S/N is 1.145. In controlled release urea, S^o is used together with polymers as a coating on urea granules to retard the granule dissolution due to the hydrophobic nature of those substances (Hays 1987; Trenkel 2010). However, although

the polymer layer improves the granule coating quality, it limits the action of microorganisms in the S⁰ oxidation (Zhao et al. 2016).

Fine particles of S⁰ have more rapid oxidation in soil because their high specific surface (Chapman 1989; Friesen 1996). But the application of powdered S⁰ results in losses by wind and poor distribution, and it might cause irritation in the human airway (Boswell and Friesen 1993). Alternatively, adherent substances are used to secure the S⁰ on the urea granules, decreasing the segregation of the mixture and maintaining the large surface of S⁰ particles, which is a condition more favorable to the S⁰ oxidation. Moreover, applying S⁰ together with urea, rather than separately, reduces the costs of application of the fertilizers. But there is little information about the effect of this association in acidity and stability of NH₄⁺ in the soil. The objective of this study was to verify whether the application of powdered S⁰ on urea reduces loss of NH₃ and increases NH₄⁺ concentration in soil.

Material and methods

The experiment was conducted using a forced air flow system adapted to capture NH₃ volatilized. We tested: urea (45% N) with or without application of powdered elemental sulfur (S⁰), the early application of S⁰ and *Acidithiobacillus thiooxidans*, and a commercial controlled release urea containing S⁰ and polymer as coating. The soil was an Ustox Oxisol, sieved through a 1 mm sieve, containing 190 g kg⁻¹ of clay, 40 g kg⁻¹ of silt, 770 g kg⁻¹ of sand, 160 g kg⁻¹ of maximum water retention, 12 g kg⁻¹ of organic matter, 12.7 mg dm⁻³ of S and 4.8 cmol_c dm⁻³ of cation exchange capacity and pH 5.6.

The twelve treatments are described on table 1, where ten was obtained from the combination of two S⁰ doses (0.86 and 2.29 g dm⁻³) in powder form (<0.053 mm), early

S° application (12 d) or S°-urea joint application, one commercial controlled release urea containing S° and polymer as coating (37% N and 16% S), in presence or absence of *A. thiooxidans*; and two treatments that corresponded to the application of urea only and one control without application of fertilizer. The N dose was 2 g kg⁻¹, corresponding at S/N ratio equal to 0.43 and 1.15 for the S° doses 0.86 and 2.29 g kg⁻¹, respectively. Elemental sulfur and urea were applied at 0.5 cm soil depth as well 140 µL of a suspension containing 10⁹ mL⁻¹ cells of *A. thiooxidans*. Soil samples were collected immediately before N-urea application and 4, 9, 15 and 19 after N application. A completely randomized experimental design was used. Sixty experimental units were obtained from the combination of the twelve treatments (Table 1) with the five sampling times, and we had three replications per experimental unit.

Table 1: Composition of treatments: type of urea, dose and S° application time and application of *Acidithiobacillus thiooxidans*

Treatments	S°	ID ⁽²⁾
	g dm ⁻³	
Control	0	Control
Urea	0	U
Urea + early S° application ⁽¹⁾	0.86	U + S° <i>e</i>
Urea + early S° and <i>A. thiooxidans</i> application ⁽¹⁾	0.86	U + S° <i>ei</i>
Urea + S°	0.86	U + S°
Urea + S° + <i>A. thiooxidans</i>	0.86	U + S° <i>i</i>
Controlled release urea	0.86	CRU
Controlled release urea + <i>A. thiooxidans</i>	0.86	CRU <i>i</i>
Urea + early S° application ⁽¹⁾	2.29	U + S° <i>e</i>
Urea + early S° and <i>A. thiooxidans</i> application ⁽¹⁾	2.29	U + S° <i>ei</i>
Urea + S°	2.29	U + S°
Urea + S° + <i>A. thiooxidans</i>	2.29	U + S° <i>i</i>

⁽¹⁾Early application of the S° and the suspension of *Acidithiobacillus thiooxidans* occurred 12 d before urea-N application. ⁽²⁾Treatment identification.

The experimental units consisted of Falcon tubes (50 mL) containing 45 cm³ of soil. Five tubes of same treatment were grouped and put into the volatilization chambers. Soil moisture was maintained between 85-100% of the water capacity, by monitoring of the weight of experimental units, and room temperature was 25 ± 2 °C.

The volatilization chambers were closed glass pots with approximately 1.5 L of internal volume, which were connected to an air inlet tube (6.25 cm³ min⁻¹) and an air outlet pipe connected to Erlenmeyer flasks (125 mL) containing 25 mL of boric acid (20 g L⁻¹) and methyl red and bromocresol green as color indicator for collecting NH_{3(g)}. To avoid potential contamination with NH₃ from the atmosphere, the air flow inlet system was filtered through a phosphoric acid solution (pH < 3.6).

Ammonia collected in boric acid solution was titrated with HCl 0.005 mol L⁻¹. Volatilization chambers were quickly opened to collect one tube at each time of incubation for soil analysis. Soil was air dried for the determination of pH and electrical conductivity in a soil suspension: water (ratio 1:2.5), NH₄⁺-N (Kempers and Zewers 1986), NO₃⁻-N (Cataldo et al. 1975) and SO₄²⁻-S (Hoefst et al. 1973).

The results were submitted to analysis of variance, the treatments were compared in each time by the Tukey test at 5% of probability, and we calculated the linear correlation coefficients of Pearson for the variables NH₄⁺, pH, SO₄²⁻, accumulated NH₃ and rate of NH₃ volatilization using the software R version 3.2.0. We adjusted equations through linear and nonlinear models for accumulated of NH₃ using the package Stats of the software R.

Results

NH₃-N volatilization

The NH₃ accumulated up to 19 d corresponded to 65% of the N applied for the urea without S° (U), 56% for urea combined with the application of powdered S° regardless the time of application of S° or its dose, and 3% for the slow release urea. On average, NH₃ volatilization was 95% lower for the controlled release urea than conventional urea.

The maximum percentage of NH₃ loss estimated by sigmoidal and linear models ranged from 63 (U) to 49% (U + S°e; 0.86 g kg⁻¹ S°) of N applied (Table 2, Figure 1). The highest rates of NH₃ volatilization was 7.3 g kg⁻¹d⁻¹ for U + S°ei and the lowest was 4.4 g kg⁻¹d⁻¹ for U + S° (Table 2).

Table 2: Adjustment of sigmoidal and linear equations for percentage of accumulated NH₃-N (\hat{y}) as a function of incubation time (t)

Treatments	Dose of ES (g dm ⁻³)	Equations	Estimated parameters			R ²
			<i>n</i>	<i>b</i>	<i>t</i> _{50%}	
U	0		62.78	2.513	6.5	0.98
U + S°ei	0.86	$\hat{y} = \frac{n}{1 + \left(\frac{1}{10}\right)^{\frac{1}{b}(t - t_{50\%})}}$	57.63	2.072	6.8	0.99
U + S°e	0.86		49.38	2.007	6.0	0.99
U + S°i	0.86		54.62	2.022	5.2	0.98
U + S°	0.86		57.09	2.297	6.3	0.99
CRU	0.86		$\hat{y} = bt$	0.04235 ^(0.10)		0.72
CRU	0.86	0.10758 ^{**}		0.69		
U + S°ei	2.29	$\hat{y} = \frac{n}{1 + \left(\frac{1}{10}\right)^{\frac{1}{b}(t - t_{50\%})}}$	55.76	1.365	7.8	0.99
U + S°e	2.29		53.99	1.947	6.6	0.99
U + S°i	2.29		52.38	2.149	6.0	0.96
U + S°	2.29		54.87	1.971	6.0	0.98

For sigmoidal equations: NH₃-N maximum (*n*); maximum rate of NH₃ volatilization (1/*b*) at dag kg⁻¹ d⁻¹; days for 50% of NH₃-N maximum (*t*_{50%}). For linear equations: (**), ^(0.10) indicate significance at 1 or 10% by t test.

The application of S° (0.86 or 2.29 g kg^{-1}) and urea at the same time, regardless of inoculation, had no significant effect on NH_3 volatilization. However, when S° (2.29 g kg^{-1}) was applied before urea and inoculated with *A. thiooxidans*, early NH_3 volatilization was significantly reduced by 83% compare to urea treatment (Figure 1b).

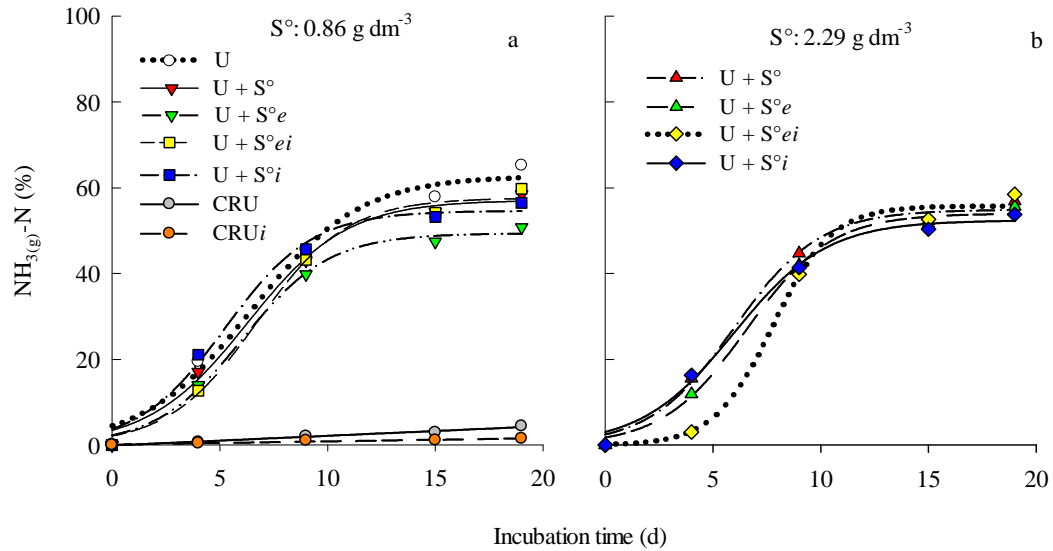


Figure 1: Accumulated $\text{NH}_3\text{-N}$, as percentage of urea-N applied, estimated by sigmoidal and linear equations. Treatments: urea (U); urea + application of elemental sulfur ($U + S^{\circ}$); urea + early application of elemental sulfur at 12 d ($U + S^{\circ}e$); urea + early application of elemental sulfur and *A. thiooxidans* at 12 d ($U + S^{\circ}ei$); urea + application of elemental sulfur and *A. thiooxidans* ($U + S^{\circ}i$); controlled release urea (CRU) or controlled release urea + application of *A. thiooxidans* (CRUi).

$\text{NH}_4^+\text{-N}$ in soil

The protected urea (CRU e CRUi) had a more gradual release and hydrolysis, consequently the concentration of NH_4^+ in soil was 50% lower than for other treatments up to the 9th day after N application (Figure 2). But the concentration of NH_4^+ in soil gradually increased until the 19th day when there were no differences for NH_4^+ concentration on soil.

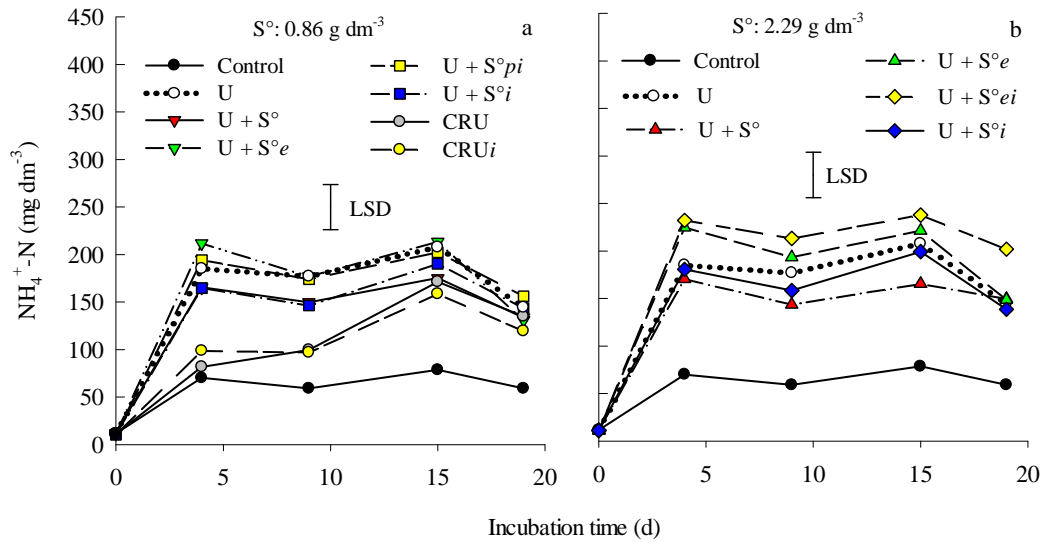


Figure 2: Concentration of $\text{NH}_4^+\text{-N}$ in soil. Treatments: control without fertilizer application; urea (U); urea + application of elemental sulfur ($\text{U} + \text{S}^0$); urea + early application of elemental sulfur at 12 d ($\text{U} + \text{S}^0e$); urea + early application of elemental sulfur and *A. thiooxidans* at 12 d ($\text{U} + \text{S}^0ei$); urea + early application of elemental sulfur and *A. thiooxidans* ($\text{U} + \text{S}^0i$); urea protected with elemental sulfur and polymer coating (CRU) or urea protected with elemental sulfur and polymer coating + application of *A. thiooxidans* (CRUi). Vertical bars indicate Least Significant Difference (LSD=47.54) between treatments (Tukey test, $p \leq 0.05$).

$\text{SO}_4^{2-}\text{-S}$ in soil

The concentration of $\text{SO}_4^{2-}\text{-S}$ in soil, reaching 51 and 167 mg dm^{-3} for $\text{U} + \text{S}^0ei$ at 0.86 and 2.29 g dm^{-3} S^0 , respectively, under previous S^0 application and inoculation with *A. thiooxidans*. The extracted $\text{SO}_4^{2-}\text{-S}$ values correspond to 6 and 7% of the applied S^0 for low and high S^0 rates, respectively.

For other treatments containing S^0 , there was no significant increase in the concentration of $\text{SO}_4^{2-}\text{-S}$ in soil, even under the inoculation with *A. thiooxidans* (Figure 3).

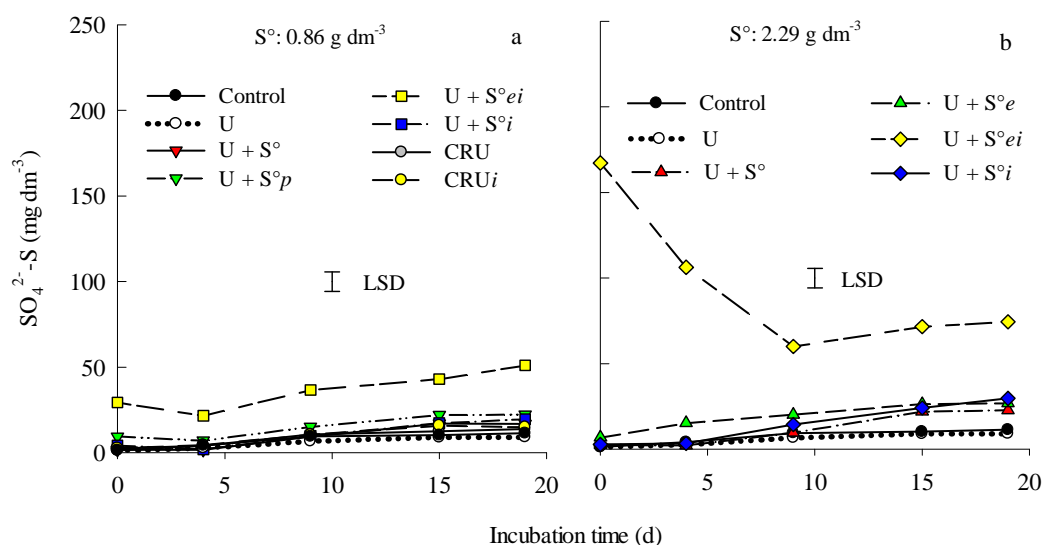


Figure 3: Concentration of $\text{SO}_4^{2-}\text{-S}$ in soil. Treatments: control without fertilizer application; urea (U); urea + application of elemental sulfur (U + S^0); urea + early application of elemental sulfur at 12 d (U + S^0e); urea + early application of elemental sulfur and *A. thiooxidans* at 12 d (U + S^0ei); urea + early application of elemental sulfur and *A. thiooxidans* (U + S^0i); urea protected with elemental sulfur and polymer coating (CRU) or urea protected with elemental sulfur and polymer coating + application of *A. thiooxidans* (CRUi). Vertical bars indicate Least Significant Difference (LSD=11.4) between treatments (Tukey test, $p \leq 0.05$).

pH

The previous S^0 application and the inoculation with bacterial suspension decreased pH for both S^0 doses. The pH values decreased from 6 to 5.3 and 6 to 4 when S^0 was applied at doses of 0.86 and 2.29 g dm^{-3} (Figure 4). However, when urea was applied, the soil pH increased for all fertilizer treatments, but it was still lower in previous S^0 application and highest dose compare to others urea treatments.

The soil pH reached maximum values of 6.36 for the control; 7.49 for urea; 6.85; 7.01; 7.60; 7.68; 7.73 and 8.01 when we used the dose 0.86 g kg^{-1} of S^0 for CRU; CRUi; U+ S^0ei ; U+ S^0i ; U+ S^0 and U+ S^0e , respectively. When we used 2.29 g kg^{-1} of S^0 ,

the maximum pH values were 7.01; 7.76; 7.90 and 8.15 for U+S^{°ei}; U+S^{°i}; U+S^{°e} and U+S[°], respectively.

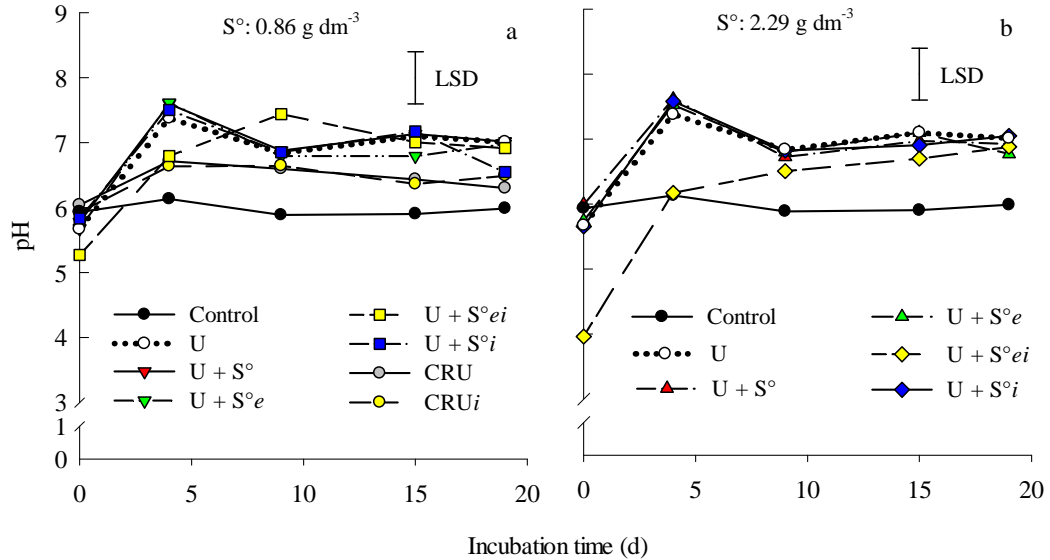


Figure 4: pH of soil:water (1:2.5) suspension. Treatments: control without fertilizer application; urea (U); urea + application of elemental sulfur (U + S[°]); urea + early application of elemental sulfur at 12 d (U + S^{°e}); urea + early application of elemental sulfur and *A. thiooxidans* at 12 d (U + S^{°ei}); urea + early application of elemental sulfur and *A. thiooxidans* (U + S^{°i}); urea protected with elemental sulfur and polymer coating (CRU) or urea protected with elemental sulfur and polymer coating + application of *A. thiooxidans* (CRUi). Vertical bars indicate Least Significant Difference (LSD=0.83) between treatments (Tukey test, $p \leq 0.05$).

NO₃⁻-N in soil

There was no significant difference in NO₃⁻ concentration in soil between control and urea treatments, except for controlled release urea that had higher values of nitrate in soil from 9 days after its application (Figure 5a).

Correlation between variables

There was a significant positive correlation between NH₄⁺ and accumulated NH₃ (0.64**), volatilization rate of NH₃ (0.59**) or pH (0.74**), but not with SO₄²⁻-S (0.15^{ns}).

Between pH and accumulated NH_3 the correlation was 0.55^{***} . Furthermore, there was no correlation between SO_4^{2-} and accumulated NH_3 (0.10^{ns}).

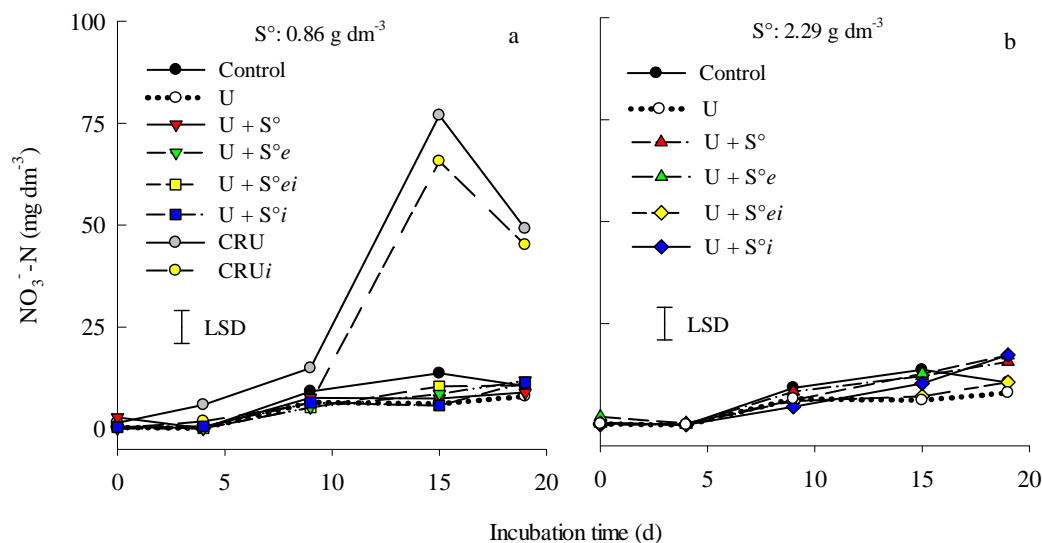


Figure 5: Concentration of NO_3^- -N in soil. Treatments: control without fertilizer application; urea (U); urea + application of elemental sulfur (U + S°); urea + early application of elemental sulfur at 12 d (U + S°_e); urea + early application of elemental sulfur and *A. thiooxidans* at 12 d (U + S°_{ei}); urea + early application of elemental sulfur and *A. thiooxidans* (U + S°_i); urea protected with elemental sulfur and polymer coating (CRU) or urea protected with elemental sulfur and polymer coating + application of *A. thiooxidans* (CRU*i*). Vertical bars indicate Least Significant Difference (LSD=8.03) between treatments (Tukey test, $p \leq 0.05$).

Discussion

The oxidation of S° induces soil acidification, but it is not enough to reduce ammonia volatilization from urea fertilizer. Our results showed that even the previous application of powdered S° (2.29 g dm^{-3}) in soil and inoculation with *A. thiooxidans* delayed by only one day the time to reach 50% of the maximum NH_3 volatilization. Moreover, there were not differences between those powdered S° -urea treatments on NH_3 accumulated up to 19th day. Elemental sulfur oxidation is a very slow process

while the dissolution of the urea granules and its hydrolysis are very fast reactions in soil. Hence, there is an asynchrony of these reactions after addition to the soil. Therefore, the H^+ generated by S^0 oxidation in soil was insufficient and quickly consumed by urea hydrolysis. Consequently, the NH_3 volatilization was reduced only up to the 9th day after application of urea (Figure 1 b), even under suitable conditions for S^0 oxidation, such as higher S/N ratio (1.1:1), early S^0 application and inoculation with *A. thiooxidans*. Furthermore, there was no chemical effect of the acid generated from the oxidation S^0 on stability of NH_4^+ in soil. Although S^0 be a hydrophobic substance, the simple mixture with urea does not change urea granule dissolution and dynamic of N in soil. On the other hand, controlled release urea, coated by S^0 and polymers slowed dissolution and reduced N volatilization over time.

Nitrogen fertilizers such as $(NH_4)_2SO_4$ or NH_4NO_3 have less NH_3 volatilization (Cabezas et al. 2008; Oliveira et al. 2014) because of their acid reaction in soil. On the other hand, urea hydrolysis causes the formation of CO_2 , water and NH_3 (Zavaschi et al. 2014). Such reaction tends to increase soil pH (less H^+ to convert NH_3 to NH_4^+) around the point of its application and the losses by volatilization are intensified (Longo and Melo 2005; Behera et al. 2013). Subsequently, H^+ is produced again in the soil by nitrification.

The previous S^0 application and inoculation with *A. thiooxidans*, especially in the higher proportion of $S^0:N$ (1.1:1), increased the SO_4^{2-} concentration in the soil. Even though the increased concentration of SO_4^{2-} -S is an indicator of S^0 oxidation, the extractable S in the soil may be underestimate of total oxidation as our results suggest because immobilization of sulfate-S and adsorption by soil colloids (Zhao et al. 1996). S^0 oxidation rate in the soil is influenced by the particle size and S^0 dose (Chapman

1989; Boswell and Friesen 1993; Friesen 1996), consequently the use of the S° powdered in the higher dose (2.29 g dm^{-3}) produced more H^{+} compared to dose of 0.86 g dm^{-3} .

Although inoculating S° with *A. thiooxidans* suspension may accelerate the S° oxidation in soil, the amount of H^{+} was insufficient to counteract the urea hydrolysis reactions in terms of H^{+} consumption. Moreover, we obtained low correlation coefficients between SO_4^{2-} and NH_3 or between SO_4^{2-} and NH_3 volatilization rate. Interestingly, NH_4^{+} and pH were positively correlated, suggesting that the effect of hydrolysis on the increase of soil pH is more predominant than the acidity due S° oxidation.

Analyzing nitrate concentration in soil during the evaluation time, data show that the nitrification does not had important contributions to soil acidification. However, controlled release urea treatments had more nitrate in soil compare to other fertilized treatments possibly because nitrification was inhibited under high NH_3 concentration and low acidity in soil ($pH > 7.7$) (Maharjan and Venterea 2013; Katipoglu-Yazan et al. 2015). Hydrolysis reactions tend be less intense with CRU because of the controlled release of urea from granules, leading to lower pH around the fertilizer application point compared to fast release urea fertilizers. The controlled release urea has a double physical barrier which temporarily prevents the dissolution of the granule (Trenkel 2010). Less dissolved urea in soil solution reduces the urease activity and consequently NH_4^{+} concentration in soil and NH_3 volatilization are reduced.

The S° in controlled release urea is less accessible for S-oxidizing microorganisms (Yasmin et al. 2007; Zhao et al. 2016) and therefore these fertilizers have little value as a source of SO_4^{2-} in the first year of application (Boswell and Friesen 1993; Solberg et

al. 2007). Our study show that inoculating *A. thiooxidans* in a controlled release urea has no influence in S° oxidation during the experimental time.

This study demonstrates that the chemical effects from oxidation of S° in soil are negligible in terms of stabilization of NH_4^+ when S° is applied in mixture with urea or as coating in a controlled release urea. However, applying S° in N fertilizers can be a cheapest strategy to supply sulfur to plant in medium and long term, because its slow oxidation in soil.

Conclusions

This study demonstrates that the application of S° with urea has little effect on the chemical stability of the NH_4^+ -N in the soil due to the asynchrony between the reactions of S° oxidation and hydrolysis of urea. Although the application of *Acidithiobacillus thiooxidans* accelerates the acidity production through S° oxidation, the extra H^+ was consumed by urea hydrolysis when they are applied in a localized manner. The physical barrier in controlled release urea had less dissolved urea in soil and reduced NH_3 volatilization losses.

References

- Behera SN, Sharma M, Aneja VP, Balasubramanian R (2013) Ammonia in the atmosphere: a review on emission sources, atmospheric chemistry and deposition on terrestrial bodies. *Environ Sci Pollut Res* 20:8092–8131. doi: 10.1007/s11356-013-2051-9
- Boswell C, Friesen D (1993) Elemental sulfur fertilizers and their use on crops and pastures. *Fertil Res* 35:127–149. doi: 10.1007/BF00750226
- Cabezas WARL, Rodrigues CR, Oliveira SM de, E. N. Borges (2008) Utilização de ureia em misturas com sulfato de amônio ou com gesso na cultura de milho. *Rev Bras Ciênc Solo* 32:2343–2353.
- Cataldo DA, Haroon M, Schrader LE, Youngs VL (1975) Rapid colorimetric determination of nitrate in plant tissue by nitrate of salicylate. *Commun Soil Sci Plant Anal* 6:71–80.
- Chapman SJ (1989) Oxidation of micronized elemental sulphur in soil. *Plant Soil* 116:69–76. doi: 10.1007/BF02327258
- Friesen DK (1996) Influence of co-granulated nutrients and granule size on plant responses to elemental sulfur in compound fertilizers. *Nutr Cycl Agroecosystems* 46:81–90. doi: 10.1007/BF00210226
- Hays JT (1987) Controlled release nitrogen fertilizers. In: *Manual of fertilizer processing*. F. N. Nielsson, New York, pp 421–435

- Hoefl RG, Walsh LM, Keeney DR (1973) Evaluation of various extractants for available soil sulfur. *Soil Sci Soc Am J* 37:401–404.
- Katipoglu-Yazan T, Ubay Cokgor E, Orhon D (2015) Modeling sequential ammonia oxidation kinetics in enriched nitrifying microbial culture. *J Chem Technol Biotechnol* 90:72–79. doi: 10.1002/jctb.4287
- Kempers AJ, Zewers WL (1986) Ammonium determination in soil extracts by salicylate method. *Commun Soil Sci Plant Anal* 17:715–723.
- Li S, Lin B, Zhou W (2005) Effects of previous elemental sulfur applications on oxidation of additional applied elemental sulfur in soils. *Biol Fertil Soils* 42:146–152. doi: 10.1007/s00374-005-0003-3
- Lindmann WC, Aburto JJ, Haffener WM, Bono AA (1991) Effect of sulfur source on sulfur oxidation. *Soil Sci Soc Am J* 55:85–90.
- Longo RM, Melo WJ (2005) Atividade da urease em Latossolos sob influência da cobertura vegetal e da época de amostragem. *Rev Bras Ciênc Solo* 29:645–650.
- Maharjan B, Venterea RT (2013) Nitrite intensity explains N management effects on N₂O emissions in maize. *Soil Biol Biochem* 66:229–238. doi: 10.1016/j.soilbio.2013.07.015
- Oliveira JA de, Stafanato JB, Goulart R de S, et al (2014) Volatilization of ammonia from urea compacted with sulfur and bentonite in a controlled environment. *Rev Bras Ciênc Solo* 38:1558–1564.

- Solberg ED, Malhi SS, Nyborg M, et al (2007) Crop response to elemental S and sulfate-S sources on S-deficient soils in the parkland region of Alberta and Saskatchewan. *J Plant Nutr* 30:321–333. doi: 10.1080/01904160601118216
- Trenkel ME (2010) Slow- and controlled-release and stabilized fertilizers: An option for enhancing nutrient efficiency in agriculture, 2th ed. International Fertilizer Industry Association (IFA), Paris, France
- Viero F, Bayer C, Fontoura SMV, Moraes RP de (2014) Ammonia volatilization from nitrogen fertilizers in no-till wheat and maize in southern Brazil. *Rev Bras Ciênc Solo* 38:1515–1525. doi: 10.1590/S0100-06832014000500017
- Yasmin N, Blair G, Till R (2007) Effect of elemental sulfur, gypsum, and elemental sulfur coated fertilizers, on the availability of sulfur to rice. *J Plant Nutr* 30:79–91. doi: 10.1080/01904160601055004
- Zavaschi E, Faria L de A, Vitti GC, et al (2014) Ammonia volatilization and yield components after application of polymer-coated urea to maize. *Rev Bras Ciênc Solo* 38:1200–1206. doi: 10.1590/S0100-06832014000400016
- Zhao C, Degryse F, Gupta V, McLaughlin MJ (2016) Low effective surface area explains slow oxidation of co-granulated elemental sulfur. *Soil Sci Soc Am J* 80:911–918. doi: 10.2136/sssaj2015.09.0337
- Zhao FJ, Loke SY, Crosland AR, McGrath SP (1996) Method to determine elemental sulphur in soils applied to measure sulphur oxidation. *Soil Biol Biochem* 28:1083–1087. doi: 10.1016/0038-0717(96)00073-9

CAPÍTULO 2

Avaliação do compósito ureia-vidro na volatilização de amônia

Resumo

A associação da ureia a substâncias hidrofóbicas ou de alta capacidade de retenção de cátions, como o NH_4^+ , pode reduzir as perdas gasosas de NH_3 . O silício é um dos elementos mais abundantes na natureza e, através do método do sol-gel é possível obter compósitos deste elemento frequentemente chamados de vidros. Neste caso, o caráter hidrofóbico do vidro seria dado pela manutenção de radicais orgânicos na sua estrutura e, além disso, a presença de grupos $-\text{SiO}^-$ permitiria a adsorção de cátions. Para este estudo produziram-se quatro fertilizantes provenientes da associação da ureia-vidro, sendo UP31 (31% de N), UP33 (33% de N), UP37 (37% de N) e UP39 (39% de N). Em um primeiro experimento avaliou-se a dissolução em água do compósito ureia-vidro até 120 min, comparada com apenas ureia (U44) ou com a ureia de liberação controlada revestida com polímero hidrofóbico e S° (CRU). Em um segundo experimento, de até 7 dias de duração, avaliou-se as perdas de NH_3 , a concentração de NH_4^+ e o pH do solo após aplicação de ureia-vidro, de U44 ou de sulfato de amônio(SA). A CRU apresentou as menores taxas de dissolução (0,40 cg/g/min), porém a associação da ureia ao vidro não diminuiu a dissolução do fertilizante, excessão ao UP37 cuja taxa máxima de dissolução (4,74 cg/g/min) foi menor que a da U44 (6,97 cg/g/min) até o 6° min. Possivelmente, em virtude do caráter alcalino dos compósitos ureia-vidro houve um aumento das perdas acumuladas de NH_3 , sendo em média um acréscimo de 67% para UP31, UP33 e UP39 e de 23% para o UP37 comparadas a U44. Além disso, não se observou maior concentração do N- NH_4^+ no solo pela associação da ureia ao vidro. Por

outro lado, devido ao caráter acidificante do sulfato de amônio (SA), a aplicação de SA permitiu as menores perdas de amônia do solo.

Palavras chave: volatilização, hidrólise, método sol-gel

Evaluation of the urea-polymer of silicon in the volatilization of ammonia

Abstract

The association of urea to hydrophobic substances or substances with high cation retention capacity, such as NH_4^+ , can reduce gaseous NH_3 losses and increase their agronomic efficiency. Silicon is one of the most abundant elements in nature and the sol-gel method allows obtaining composites of this element that are called glasses. In this case, the hydrophobic character of the glass would be given by the maintenance of organic radicals in its structure and, in addition, the presence of groups $-\text{SiO}^-$ would allow the adsorption of cations. Here, four composites of urea-glass were produced from the urea association with glass, being UP31 (31% N), UP33 (33% N), UP37 (37% N) and UP39 (39% N). In a first assay the dissolution in water of the urea-glass was evaluated up to 120 min, it was compared to only urea (U44) or the controlled release urea coated with hydrophobic polymer and S° (CRU). In a second assay, up to 7 d of duration, we measured NH_3 losses, NH_4^+ concentration and soil pH after application of urea-glass, U44 or ammonium sulfate (SA). The CRU had the lowest dissolution rates (0.40 cg/g/min), but the association of urea-glass did not decrease the fertilizer dissolution, except to UP37 which the dissolution rate (4.74 cg/g/min) was lower than that of U44 (6.97 cg/g/min) up to 12th min. Possibly, due to the alkaline character of the composite of urea-glass, there was an increase in accumulated losses of NH_3 , at mean 67% for UP31, UP33 and UP39 and 23% for UP37 compared to U44. On the other hand, due to the acidifying character of the SA, the application of SA allowed the lowest loss of soil ammonia.

Introdução

As perdas gasosas de amônia derivada da ureia podem chegar a quase 80% do N aplicado no solo (Cabezas et al. 2008), contribuindo para a diminuição da eficiência agronômica daquele fertilizante. Para reduzir as perdas por volatilização de NH_3 novas tecnologias têm surgido e apresentam mecanismos distintos de ação, sendo a associação com substâncias de alta capacidade de retenção de cátions, como o NH_4^+ , ou o revestimento com substâncias hidrofóbicas que diminuem a dissolução dos grânulos (Trenkel 2010). Uma das alternativas para a obtenção destas substâncias é a utilização do método sol-gel empregado para a produção de compósitos de Si denominados de vidros.

Depois do trabalho inicial de Stober e colaboradores, em 1968, um grande número de estudos foram realizados nessa área (Arafa et al. 2004, Andrade et al. 2006, Ferreira et al. 2010, El-Toni et al. 2012, Barany e Strelko 2013, Aparicio et al. 2016). Hoje sabe-se, por exemplo, que as reações que ocorrem para até a polimerização podem ocorrer à temperatura ambiente, sob leve aquecimento (80-150 °C) para eliminação de água e solventes mais voláteis, ou sob altas temperaturas (> 600°), para eliminação dos compostos orgânicos menos voláteis.

O tratamento térmico a temperaturas maiores que 600 °C eliminando água, solventes formados na síntese e a fração orgânica dos polímeros (Jitianu et al. 2002), dá origem a uma matriz rígida, rica em Si e ligações do tipo Si-O e Si-O-Si (Ouis et al. 2010). A temperatura necessária para a volatilização/decomposição dos compostos orgânicos é variável, dependendo dos grupamentos orgânicos presentes. Além da rigidez, segundo Ouis e colaboradores, (2010) a imersão de fontes solúveis de K^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} em uma matriz silicatada, ausente de compostos orgânicos, permite a liberação mais lenta dos

cátions em relação às fontes solúveis. No entanto, a ureia funde a partir de 134 °C e, portanto, a síntese de polímeros em temperatura ambiente, ou leve aquecimento, são alternativas possíveis para a produção de fertilizante nitrogenado a base de ureia associado ao vidro de Si.

Vidros também têm sido estudados na fabricação de medicamentos de liberação lenta (Andrade et al. 2006; El-Toni et al. 2012), no revestimento de partículas usadas em exames clínicos as quais são danosas aos tecidos humanos (Ferreira et al. 2009; Andrade et al. 2012), no recobrimento de peças metálicas e de componentes eletroeletrônicos para evitar a corrosão (Aparicio et al. 2016), e na produção de colunas para cromatografia líquida de alta performance com intuito de reter moléculas de baixa polaridade (Banyan 2006).

Além disso, a manutenção de radicais orgânicos pode ser de interesse, pois estes poderão proporcionar caráter hidrofóbico ao polímero (Aparicio et al. 2016). Normalmente, radicais alifáticos, com maior número de carbonos são mais efetivos no incremento da hidrofobicidade do vidro (Mahltig e Böttcher 2003; Wang et al. 2010), pois podem recobrir grupamentos Si-OH e evitar o contato destes com a água. Neste sentido, se é de interesse produzir polímeros hidrofóbicos, deverá ser dada preferência aos radicais alifáticos apolares (Wang et al. 2010). Adicionalmente, com a aproximação dos monômeros de Si às moléculas superficiais das micropartículas de ureia, podem ocorrer ligações de H do tipo $\equiv\text{Si-OH}\cdots\text{O}=\text{C}$ ou $\text{OSiO}\cdots\text{HN}$ e, posteriormente, durante a condensação, forma-se uma camada de vidro sobre as micropartículas de ureia (Arafa et al. 2004). Portanto, é possível que as camadas hidrofóbicas de Si-O-CH₂CH₃ na superfície das micropartículas possam diminuir a dissolução da ureia. Além disso, grupos silanois (SiOH) tem carga dependente de pH (Andrade et al. 2004; Barany e

Strelko 2013) e, portanto, podem adsorver cátions (Andrade et al. 2004; Khamova et al. 2006) ou espécies aniônicas como OH^- (Andrade et al. 2004), apesar disso a adsorção de cátions, como o NH_4^+ , não é relatada na literatura.

A alta solubilidade da ureia em água permite seu rápido contato com os constituintes do solo, favorecendo sua hidrólise rápida e formação de NH_4^+ o qual é instável nas condições de alta alcalinidade gerada da hidrólise da ureia. A diminuição da dissolução dos grânulos de ureia pela associação com materiais de baixa solubilidade em água, ou sua associação com materiais com capacidade de adsorção de cátions, poderá desfavorecer as perdas de NH_3 . O objetivo deste trabalho foi verificar se a associação de ureia-vidro, produzidos pelo método sol-gel, diminui a dissolução da ureia e as perdas de amônia por volatilização.

Material e métodos

Produção da ureia-polímero

O compósito ureia-vidro foi preparado usando o método sol-gel. Para isso, tetraetóxido de silício (TEOS) foi adicionado a uma solução aquosa acidificada (HCl - pH 1,5) e etanol em uma relação molar de $\text{H}_2\text{O}:\text{TEOS}:\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ de 6:1:4. Essa solução foi agitada magneticamente até ficar viscosa. Depois disso, a ureia foi adicionada em diferentes quantidades. A mistura foi seca em uma estufa a 37 °C durante sete dias e o diâmetro de partículas obtido foi menor que 1 mm. Após a secagem determinou-se o teor de N dos compósitos (MAPA 2013). Os compósitos com 31, 33, 37 e 39% receberam os nomes UP31, UP33, UP37, e UP39, respectivamente.

Experimento 1

O compósito ureia-vidro foi pastilhado utilizando-se uma prensa hidráulica e uma placa metálica com furos de 4 e 2 mm de diâmetro e profundidade, respectivamente.

Utilizaram-se aproximadamente 69 mg do composto/fertilizante por furo da placa e a compactação das pastilhas foi realizada com pressão de 500 psi, sendo esta pressão mantida por, no máximo, 30 s para evitar o derretimento das pastilhas.

A dissolução das pastilhas de ureia-vidro foi avaliada num sistema “stirred flow” (Termo Scientific, Bomba UltiMate 3000) acoplado a um coletor automático de frações (Gilson, FC 2038). Utilizou-se uma câmara com dois compartimentos separados por papel de filtragem lenta (\emptyset de poros de 45 μm) para evitar a passagem de fertilizante não dissolvido. No primeiro compartimento foi colocada a pastilha contendo o fertilizante a ser avaliado. Utilizou-se água deionizada como líquido de arraste com um fluxo de 1 mL min^{-1} . Coletaram-se as amostras com intervalos de 2 min (para as dez primeiras coletas); intervalos de 4 min (para as dez coletas seguintes) e intervalos de 10 min (para as seis últimas coletas). Após a coleta, determinou-se o N total nas amostras por destilação Kjeldhal (Bremmer e Mulvaney 1982). Avaliou-se quatro fontes de ureia-vidro (UP31, UP33, UP37 e UP39), uma ureia de liberação controlada revestida com S^o e polímero, sendo 37% de N(CRU) e uma ureia pastilhada, sendo 44% de N(U44).

As seis fontes de N foram avaliadas em 26 tempos de coleta. O delineamento foi o de blocos casualizados, sendo três repetições, totalizando 468 unidades experimentais. Os resultados foram submetidos a análise de variância e as médias dentro de cada tempo de coleta comparadas pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade utilizando-se o programa R versão 3.2.0.

Experimento 2

Conduziu-se o ensaio em um sistema de fluxo forçado de ar através de câmaras de incubação preparadas para a coleta de NH₃ volatilizada. O ar de entrada do sistema de fluxo foi filtrado em solução com H₂SO₄ 0,005 mol L⁻¹, sendo o pH mantido abaixo de

3,6 e a solução substituída diariamente. Dentro de cada câmara de incubação de 1,5 L colocou-se um feixe com três tubos de acrílico de 20 mL contendo 5 cm³ de solo com umidade na capacidade de campo (160 g kg⁻¹). Dentro de um mesmo feixe de tubos de acrílico aplicou-se apenas uma fonte de N. Utilizou-se as fontes de N ureia-vidro, ureia pó (U44) ou pó de sulfato de amônio (SA), conforme a Tabela 1. Manteve-se um tratamento controle sem aplicação de fertilizante.

Tabela 1: Fertilizantes, percentagem de N, dose de fertilizante aplicada e pH dos fertilizantes em água numa relação 1:5 (m/m)

Fertilizante	N(%)	Fonte	Dose de	pH _{Fert}
			fertilizante mg/tubo	
Ureia + vidro	31	UP31	15,9	5,82
Ureia + vidro	33	UP33	15,0	6,64
Ureia + vidro	37	UP37	14,2	5,28
Ureia + vidro	39	UP39	13,2	6,63
Ureia	44	U44	11,8	6,28
Sulfato de amônio	21	SA	24,2	5,69

A dose de N foi 1 g dm⁻³ de solo, sendo o coeficiente de variação igual a 4,72%.

Para captura da NH₃ volatilizada, o ar de saída das câmaras de incubação foi borbulhado em elenmeyers com uma solução de H₃BO₄ (20 g L⁻¹) com indicador vermelho de metila e azul de brocresol. Determinou-se diariamente o N-NH₃ com um titulador automático Toledo 2.0 e solução de HCl 0,05 mol L⁻¹. Após 1, 3 e 7 d de incubação retirou-se um dos tubos com solo de cada câmara. Nestes foram determinados o pH em água, numa relação(v/v) solo:água (1:1,2) e a concentração de N-NH₄⁺ por colorimetria (Kempers e Zewers 1986) após extração com KCl 1 mol L⁻¹.

Utilizou-se um Latossolo Vermelho Amarelo, com 190 g kg⁻¹ de argila, 20 g kg⁻¹ de silte, 790 g kg⁻¹ de areia, 32,4 mg L⁻¹ de P-rem, 11 g kg⁻¹ de MO, 3,99 cmol_c dm⁻³ de

CTC e pH_{H_2O} 5,8. Antes da aplicação de N manteve-se o solo na capacidade máxima de retenção de água por 3 d, a 25°C, para estimular o crescimento microbiando.

O arranjo fatorial foi $(6 + 1) \times 3$, sendo as seis fontes de N, um controle sem aplicação de N e três tempos de incubação. O delineamento foi o de blocos ao acaso, sendo três repetições. A percentagem de N-NH₃ e de N-NH₄⁺ recuperada do solo foi calculada pelas equações:

$$NH_3(\%) = \left(\frac{NH_3_{tratamento} - NH_3_{controle}}{N_{aplicado}} \right) \times 100$$

$$NH_4^+(\%) = \left(\frac{NH_4^+_{tratamento} - NH_4^+_{controle}}{N_{aplicado}} \right) \times 100$$

Onde:

$NH_3_{tratamento}$: massa de N-NH₃ para o tratamento avaliado

$NH_3_{controle}$: massa de N-NH₃ para o tratamento controle

$NH_4_{tratamento}$: massa de N-NH₄ para o tratamento avaliado

$NH_4_{controle}$: massa de N-NH₄ para o tratamento controle

$N_{aplicado}$: massa de N aplicado para o tratamento avaliado

Os dados foram submetidos a análise de variância e posteriormente as médias comparadas pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade dentro de cada tempo utilizando-se o programa R versão 3.2.0.

Resultados

Experimento 1

A taxa de liberação máxima de N foi de 6,97 cg/g/min para a U44; 0,40 para a CRU; 7,35 para UP31; 6,85 para UP33; 4,74 para UP37; 6,11 para UP39. Os fertilizantes apresentaram taxa máxima de liberação de N 1 ou 2 min após iniciado o fluxo com líquido de arraste. Porém para UP37 ocorreu a manutenção da taxa de liberação entre 4,74 e 4,29 cg/g/min até 10 min de arraste (Figura 1). A CRU foi o fertilizante com taxa de liberação praticamente constante de 2 a 120 min, sendo em média de 0,32 cg/g/min .

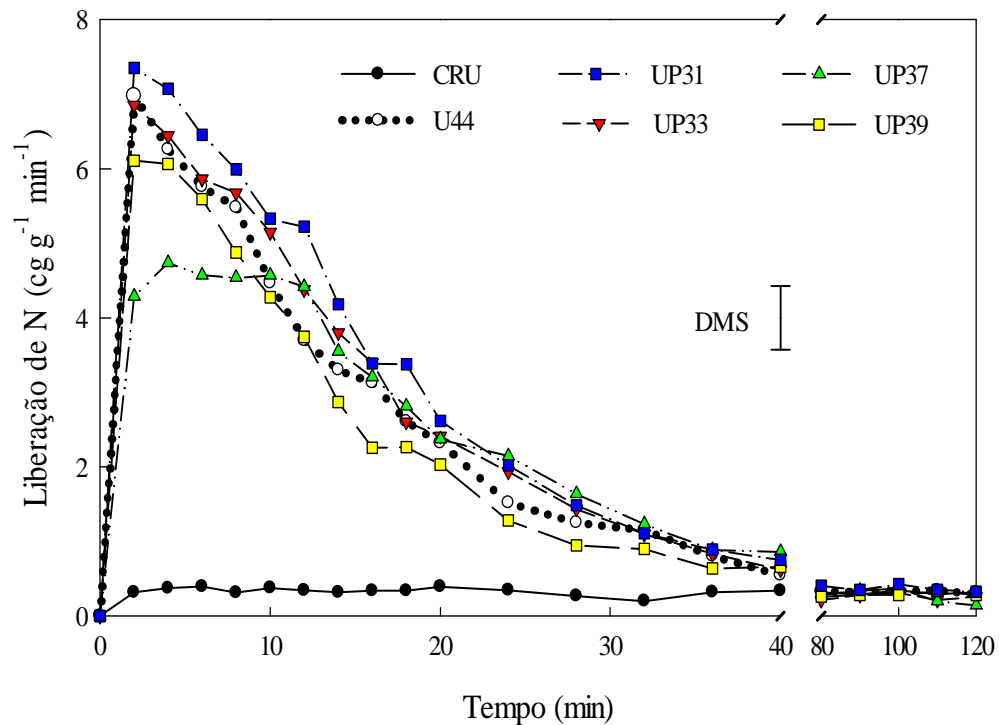


Figura 1: Liberação de N de ureia de liberação controlada (CRU); de ureia pastilhada com 44% de N (U44), ureia pastilhada com polímero de silício (UP) em diferentes concentrações de N: UP31 (N: 31%); UP33 (N: 33%); UP37 (N: 37%); UP39 (N: 39%). Barra vertical (DMS= 0,85) compara as fontes, dentro dos níveis de tempo de 2 a 120 min, pelo teste de Tukey a 5%.

Experimento 2

Volatilização

As perdas acumuladas de $\text{NH}_3(\text{g})$ com aplicação do sulfato de amônio foram 97% inferiores em relação à ureia.

Para os fertilizantes associados ao vidro, independentemente da concentração de N, observou-se em média, um aumento de cerca de 50% nas perdas acumuladas de amônia. Entre as fontes de N contendo ureia e vidro, aquela com 37% de N apresentou incremento de 23% na volatilização acumulada de NH_3 comparada a ureia. As fontes amídicas de menor concentração de N (UP31 e UP33), ou de maior concentração de vidro, apresentaram, um incremento de 67% nas perdas de $\text{NH}_3(\text{g})$, comparadas a ureia (Figura 2).

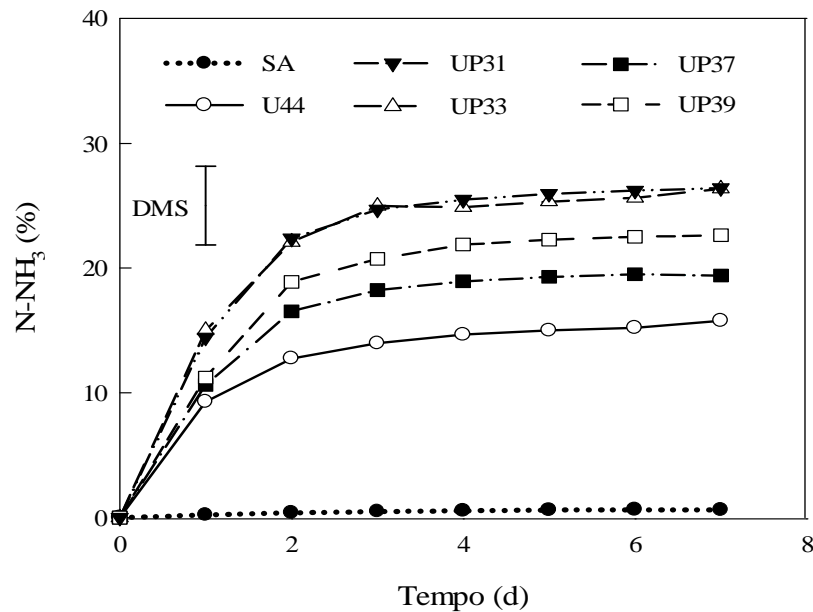


Figura 2: volatilização de NH_3 derivada de sulfato de amônio (SA); de ureia com 44% de N (U44) ou ureia-vidro com diferentes concentrações de N: UP31 (N: 31%); UP33 (N: 33%); UP37 (N: 37%); UP39 (N: 39%). Barra vertical (DMS= 6,31) compara as fontes pelo teste de Tukey a 5%.

Amônio

A recuperação do N na forma de NH_4^+ variou de 74 a 58% do primeiro ao sétimo dia quando utilizado o sulfato de amônio. Esses valores foram muito superiores àqueles das fontes contendo ureia. Não foram observadas diferenças na concentração de N-NH_4^+ no solo entre as fontes contendo ureia e polímero de Si dentro de cada nível de tempo (Figura 3). Na média das fontes de N associadas a polímero de silício, recuperou-se 30, 12 e 9% do N, após 1, 3 e 7 d de incubação, respectivamente.

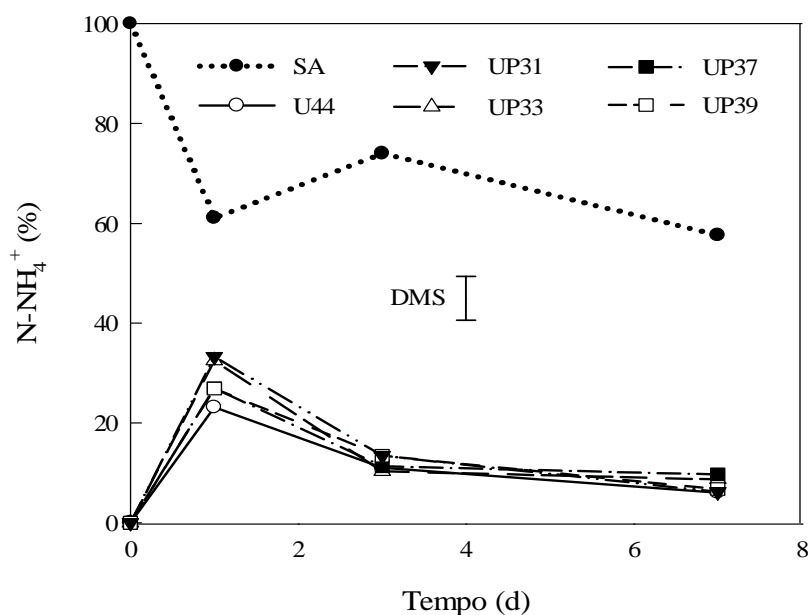


Figura 3: Percentagem de N-NH_4^+ do solo após a aplicação de sulfato de amônio (SA); de ureia com 44% (U44) ou ureia-vidro com diferentes concentrações de N: UP31 (N: 31%); UP33 (N: 33%); UP37 (N: 37%); UP39 (N: 39%). Barra vertical (DMS= 8,79) compara as fontes dentro de cada tempo pelo teste de Tukey a 5%.

pH do solo

A aplicação de ureia, associada ou não a polímero de silício, independentemente do tempo, aumentou o pH do solo de 7,4 para cerca de 8,6. Não observou-se diferenças no pH do solo entre as fontes de ureia utilizadas. Porém, independentemente do tempo, o

sulfato de amônio diminuiu o pH do solo de 7,4 para 6,6, sendo esse último 23% inferior a média de pH para as fontes contendo ureia (Tabela 1).

Durante os sete dias de incubação, o pH variou de 7,5 a 7,3 para o tratamento sem aplicação de N. A aplicação de sulfato de amônio permitiu a diminuição do pH do solo em relação àquele do controle e àqueles das fontes contendo ureia. Com a aplicação de ureia ou de ureia-vidro obteve-se valores de pH entre 8,3 e 9,1 ao longo do tempo, mas dentro de cada tempo não existiram diferenças entre a ureia e aqueles fertilizantes associados ao vidro (Figura 4).

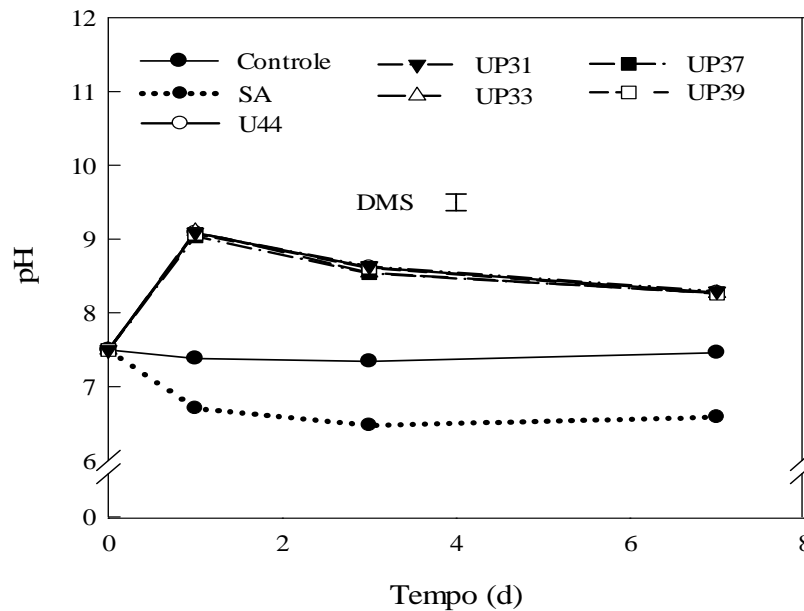


Figura 4: pH do solo após a aplicação de sulfato de amônio (SA); de ureia com 44% de N (U44) ou ureia-vidro com diferentes concentrações de N: UP31 (N: 31%); UP33 (N: 33%); UP37 (N: 37%); UP39 (N: 39%). Barra vertical (DMS= 0,229) compara as fontes dentro de cada tempo pelo teste de Tukey a 5%.

Discussão

Experimento 1

Os resultados demonstram a efetividade da proteção contra a dissolução dos grânulos de ureia proporcionada pelo revestimento com S^o e polímero de carácter hidrofóbico, tal como sugerido por outros autores (Trenkel 2010; Bortoletto-Santos et al. 2016). Porém, não se verificou comportamento semelhante para a ureia associada ao vidro.

No presente trabalho, as fontes utilizadas possuíam abundância de N-ureia (sendo N>31%, m/m) sugerindo que uma grande parte da ureia não estava associada ao vidro. Apesar disso, mesmo camadas finas de vidro podem ser barreiras a penetração da água, tal como ocorre com polímeros hidrofóbicos (Bortoletto-Santos et al. 2016) e, por consequência, poderiam diminuir a dissolução da ureia. No entanto não observou-se tal efeito (Figura 1), excessão a UP37, cuja dissolução foi diminuída até o 6^o min, quando comparada a ureia.

O incremento no teor de vidro (ou decréscimo no teor de N) não incorreu em menor velocidade de dissolução. Ao contrário, os fertilizantes com 37 e 39% de N apresentaram solubilidade mais lenta do que aquela da ureia com 31% de N, sugerindo que além da quantidade de vidro empregado, outros fatores como o pH do fertilizante e o pH do meio de condensação do vidro, tem influência na taxa de dissolução das pastilhas.

Os grupamentos orgânicos são responsáveis pelo carácter hidrofóbico do vidro (Jitianu et al. 2009) e o pH de condensação tem efeito na organização destes grupos orgânicos na superfície do vidro de Si (Hayrapetyan e Khachatryan 2004). Portanto, é provável que o tratamento ácido do polímero, o qual refletiu em menor pH do fertilizante UP37 (Tabela 1), tenha proporcionado condições menos favoráveis a

penetração de água, diminuindo a dissolução das pastilhas de ureia ao menos até o 6^o min.

Nas condições de pH do líquido de arraste utilizado (água) predominam cargas negativas (Si-O⁻) no polímero de Si, pois esse tem o pH do ponto isoelétrico igual a dois (Andrade et al. 2012) e os grupamentos funcionais silanois (Si-OH) são capazes de protonar em pH>3 (Barany e Strelko 2013). A ureia, por sua vez, é uma molécula de alta polaridade, podendo ser seu dipolo δ^+ associado a grupamentos funcionais presentes no vidro, contribuindo para manutenção do composto na pastilha. Porém, observou-se a dissolução total das pastilhas e liberação da ureia para o meio aquoso, sugerindo a predominância do efeito da associação da ureia as moléculas de água, as quais também são polares.

Experimento 2

O sulfato de amônio permitiu a menor perda de amônia e a maior manutenção do NH₄⁺ no solo do que a ureia (U44). Por outro lado, o uso do vidro junto a ureia não incorreu em maior concentração de NH₄⁺ no solo e além disso incrementou a volatilização de NH₃.

O uso de fontes amoniacais oferece substrato (NH₄⁺) prontamente disponível para oxidação no solo a NO₃⁻ (Ghiberto et al. 2015), processo o qual aumenta a acidez do solo (Longo e Melo 2005; Soares et al. 2012) tal como observado para a aplicação de sulfato de amônio. Além disso, a maior atividade de H⁺ no meio favorece a manutenção da forma catiônica (NH₄⁺) no solo em detrimento das perdas de NH₃.

A associação da ureia com materiais de carácter hidrofóbico como o S^o e ou polímeros diminui a dissolução dos fertilizantes (Trenkel 2010; Bortoletto-Santos et al. 2016), mas a associação da ureia ao vidro, tal como no presente trabalho, não oferece

proteção física a pastilha/grânulo de ureia. Apesar do método sol-gel, através do uso TEOS, poder formar materiais de baixa solubilidade em água (Hayrapetyan e Khachatryan 2004), canais formados da dissolução da ureia, inicialmente na superfície da matriz ureia-vidro, podem ter permitido a entrada de água e dissolução do restante do fertilizante. Além disso, é provável que a menor perda de NH_3 do fertilizante UP37 (Figura 2), comparado aos demais com vidro, tenha sido em virtude da menor solubilidade daquele compósito, já que o pH inicial (5,28) não incorreu em maior concentração de NH_4^+ no solo (Figura 3).

Os vidros podem proporcionar uma superfície com predomínio de cargas negativas, sendo estas capazes de adsorver cátions como Ca^{2+} (Andrade et al. 2004), e de modo similar o NH_4^+ . Porém, íons OH^- também podem ser adsorvidos (Andrade et al. 2004) ou estar presentes como remanescentes do processo de condensação do vidro. Como a estabilidade do NH_4^+ no solo é dependente do pH na região de aplicação do fertilizante, então, sob abundância de OH^- , a presença e o incremento na concentração do vidro favoreceu a formação de NH_3 pela aproximação das espécies iônicas envolvidas na reação $\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \rightarrow \uparrow\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$. Para a UP37, a menor solubilidade do fertilizante (Tabela 1), possivelmente, permitiu menor concentração dos substratos (ureia e NH_4^+) na região de aplicação, no período anterior a 1 d, garantido menor alcalinidade e menor perda acumulada de NH_3 que aquelas dos fertilizantes UP31 e UP33, porém ainda maiores que aquelas da U44.

Conclusões

A ureia de liberação controlada retarda a liberação do nutriente dos grânulos, mas o mesmo não foi observado para a ureia-vidro.

As perdas acumuladas de NH_3 seguem a ordem: sulfato de amônio < ureia (N 44%) < ureia-vidro (N 31-39%).

A aplicação de sulfato de amônio mantém menor pH do solo e, apesar da alta concentração de NH_4^+ , as perdas de NH_3 são menores que aquelas da ureia.

Referências

- Andrade AL, Fabris JD, Pereira MC, et al (2012) Preparation of composite with silica-coated nanoparticles of iron oxide spinels for applications based on magnetically induced hyperthermia. *Hyperfine Interact* 218:71–82. doi: 10.1007/s10751-012-0681-9
- Andrade ÂL, Ferreira JMF, Domingues RZ (2004) Zeta potential measurement in bioactive collagen. *Mater Res* 7:631–634.
- Andrade ÂL, Manzi D, Domingues RZ (2006) Tetracycline and propolis incorporation and release by bioactive glassy compounds. *J Non-Cryst Solids* 352:3502–3507. doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2006.03.083
- Aparicio M, Jitianu A, Rodriguez G, et al (2016) Corrosion protection of AISI 304 stainless steel with melting gel coatings. *Electrochimica Acta* 202:325–332. doi: 10.1016/j.electacta.2015.12.142
- Arafa IM, Fares MM, Barham AS (2004) Sol–gel preparation and properties of interpenetrating, encapsulating and blend silica-based urea-formaldehyde hybrid composite materials. *Eur Polym J* 40:1477–1487. doi: 10.1016/j.eurpolymj.2004.02.014
- Banyan LS (2006) Packing for high-performance liquid chromatography based on microspheric particles of (urea-formaldehyde resin)-silica gel composite. *Russ J Appl Chem* 79:56–59. doi: 10.1134/S1070427206010113

- Barany S, Strelko V (2013) Laws and mechanism of adsorption of cations by different ion-exchange forms of silica gel. *Adsorption* 19:769–776. doi: 10.1007/s10450-013-9516-5
- Bortoletto-Santos R, Ribeiro C, Polito WL (2016) Controlled release of nitrogen-source fertilizers by natural-oil-based poly(urethane) coatings: The kinetic aspects of urea release. *J Appl Polym Sci* n/a-n/a. doi: 10.1002/app.43790
- Bremmer JM, Mulvaney CS (1982) Nitrogen-Total. In: *Methods of soil analysis. Part 2. Chemical and microbiological properties*, 2nd edn. Page et al., Madison, pp 595–624
- Cabezas WARL, Rodrigues CR, Oliveira SM de, E. N. Borges (2008) Utilização de ureia em misturas com sulfato de amônio ou com gesso na cultura de milho. *Rev Bras Ciênc Solo* 32:2343–2353.
- El-Toni AM, Khan A, Ibrahim MA, et al (2012) Fabrication of mesoporous silica shells on solid silica spheres using anionic surfactants and their potential application in controlling drug release. *Molecules* 17:13199–13210. doi: 10.3390/molecules171113199
- Ferreira RV, Pereira ILS, Cavalcante LCD, et al (2010) Synthesis and characterization of silica-coated nanoparticles of magnetite. *Hyperfine Interact* 195:265–274. doi: 10.1007/s10751-009-0128-0
- Ghiberto PJ, Libardi PL, Trivelin PCO (2015) Nutrient leaching in an Ultisol cultivated with sugarcane. *Agric Water Manag* 148:141–149. doi: 10.1016/j.agwat.2014.09.027

- Hayrapetyan SS, Khachatryan HG (2004) Effect of colloidal silica on the porous structure parameters of microspheres prepared from urea formaldehyde resin and silica gel. *Colloid J* 66:400–403. doi: 10.1023/B:COLL.0000037443.51990.ac
- Jitianu A, Britchi A, Deleanu C, et al (2003) Comparative study of the sol–gel processes starting with different substituted Si-alkoxides. *J Non-Cryst Solids* 319:263–279. doi: 10.1016/S0022-3093(03)00007-3
- Jitianu A, Crisan M, Meghea A, et al (2002) Influence of the silica based matrix on the formation of iron oxide nanoparticles in the $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ system, obtained by sol–gel method. *J Mater Chem* 12:1401–1407. doi: 10.1039/B110652J
- Jitianu A, Doyle J, Amatucci G, Klein LC (2009) Methyl modified siloxane melting gels for hydrophobic films. *J Sol-Gel Sci Technol* 53:272–279. doi: 10.1007/s10971-009-2087-y
- Kempers AJ, Zewers WL (1986) Ammonium determination in soil extracts by salicylate method. *Commun Soil Sci Plant Anal* 17:715–723.
- Khamova TV, Shilova OA, Golikova EV (2006) Investigation of the structuring in the sol-gel systems based on tetraethoxysilane. *Glass Phys Chem* 32:448–459. doi: 10.1134/S1087659606040092
- Longo RM, Melo WJ (2005) Atividade da urease em Latossolos sob influência da cobertura vegetal e da época de amostragem. *Rev Bras Ciênc Solo* 29:645–650.
- Mahltig B, Böttcher H (2003) Modified silica sol coatings for water-repellent textiles. *J Sol-Gel Sci Technol* 27:43–52. doi: 10.1023/A:1022627926243

MAPA (2013) Manual de métodos analíticos oficiais para fertilizantes e corretivos.
Disponível em: www.agricultura.gov.br/sislegis

Ouis MA, Ghoneim NA, ElBatal HA, Shedeed SI (2010) Evaluation of the suitability of agriglasses containing ZnO for plant fertilization. *Silicon* 4:61–71. doi: 10.1007/s12633-010-9060-9

Soares JR, Cantarella H, Menegale ML de C (2012) Ammonia volatilization losses from surface-applied urea with urease and nitrification inhibitors. *Soil Biol Biochem* 52:82–89. doi: 10.1016/j.soilbio.2012.04.019

Stöber W, Fink A, Bohn E (1968) Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. *J Colloid Interface Sci* 26:62–69.

Trenkel ME (2010) Slow- and controlled-release and stabilized fertilizers: An option for enhancing nutrient efficiency in agriculture, 2th edn. International Fertilizer Industry Association (IFA), Paris, France

Wang G, Yang J, Shi Q (2010) Preparation of transparent ultrahydrophobic silica film by sol–gel process. *J Coat Technol Res* 8:53–60. doi: 10.1007/s11998-010-9270-5

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Existe um assincronismo entre as reações de hidrólise da ureia e a oxidação de enxofre elementar no solo quando fertilizantes ureia-enxofre elementar são aplicados localizadamente, como consequência não há efeito na estabilização química de amônio no solo ou na redução da volatilização de amônia. No entanto, o revestimento da ureia com enxofre elementar juntamente com polímero hidrofóbico é efetivo na redução da dissolução dos grânulos e na redução das perdas de amônia por volatilização.

A associação da ureia com polímero de silício não se mostrou efetiva na diminuição da dissolução da ureia ou na diminuição das perdas de NH_3 por volatilização. Para futuros estudos, poderão ser consideradas mudanças no processo de produção da ureia-polímero de silício as quais permitam o menor pH do fertilizante. Neste sentido, deverá ser dada maior atenção ao tratamento ácido da ureia-polímero de silício durante a fase de condensação.