

DISPONIBILIDADE DE ENXOFRE EM SOLOS BRASILEIROS. III. AVALIAÇÃO DO ENXOFRE-SULFATO DISPONÍVEL POR EXTRATORES QUÍMICOS*.

*Huberto José Kliemann***
*Eurípedes Malavolta****

RESUMO

Conduziu-se um experimento em casa de vegetação com amostras superficiais de 12 solos, provenientes dos Estados de São Paulo, Minas Gerais e Goiás (Brasil), com teores de carbono variando entre 0,5 e 3,03%, de enxofre entre 0,014 e 0,0319% e de argila entre 8 e 60%. Avaliou-se o $S-SO_4^-$ disponível por 4 extratores químicos, $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ -500 ppm P em ácido acético 2,0 N, NH_4OAc 0,5 N em ácido acético 0,25 N, $CaCl_2$ 0,15% e HCl 0,05 M. Os solos foram submetidos a 2 cultivos sucessivos com milho (*Zea mays* L.) com os tratamentos: 3 doses de gesso (0, 20 e 40 ppm S), na ausência e presença de calagem. Dentre os extratores estudados, $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ -500 ppm P em ácido acético 2,0 N apresentou o melhor desempenho tanto em termos operacionais quanto na correlação com a absorção de enxofre pelo milho. O extrator HCl 0,01M revelou-se inadequado por não se terem obtido extratos límpidos para a determinação turbidimétrica de $S-SO_4^-$. Os níveis críticos de $S-SO_4^-$ nos solos foram: a) $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ -500 ppm P em ácido acético 2,0 N: 11 ppm; b) NH_4OAc 0,5 N em ácido acético 0,25 N: 17 ppm; c)

* Parte do trabalho de tese de Doutorado (ESALQ/USP) do primeiro autor. Entregue para publicação em dezembro de 1993.

** Docente da Escola de Agronomia da Universidade Federal de Goiás, C.P. 131. CEP 74001-970- Goiânia-GO.

*** Pesquisador do Centro de Energia Nuclear na Agricultura (CENA/USP), Piracicaba-SP.

CaCl₂ 0,15%: 19 ppm. Os níveis críticos de S-SO₄⁻ disponíveis são superestimados quando avaliados pela absorção relativa de enxofre. A determinação turbidimétrica de S-SO₄⁻ apresenta pequena sensibilidade em baixas concentrações de sulfatos nos solos. Sugere-se o refinamento das técnicas de determinação analítica de sulfatos em solos, incluindo várias relações solo/solução de extratores.

INTRODUÇÃO

Os métodos de avaliação da disponibilidade de nutrientes nos solos são baseados na idéia de que os extratores químicos extrairiam teores proporcionais aos absorvidos pelas plantas. Para o caso do enxofre, os estudos têm-se dirigido para a extração e determinação analítica de S-SO₄⁻, uma vez que o S total ou qualquer outra forma orgânica ou mineral não tem dado boas estimativas de disponibilidade (ESMINGER & FRENEY, 1966).

O enxofre removido do solo por extratores químicos, segundo REISENAUER *et al.* (1973), reúne-se em três grupos: a) S-SO₄⁻ prontamente solúvel e extraível com LiCl₂ e CaCl₂, cujos ânions não são capazes de deslocar o S-SO₄⁻ adsorvido; b) S-SO₄⁻ solúvel e parte do adsorvido, extraíveis com soluções básicas de fosfatos de potássio e cálcio; c) S-SO₄⁻ solúvel mais fração do S-orgânico, extraíveis com bicarbonato de sódio e soluções de fosfatos em ácido acético.

Os maiores problemas encontrados com a avaliação do enxofre-sulfato disponível nos solos referem-se à amostragem e ao manuseio das amostras e técnicas analíticas (BLAIR, 1979). COOPER (1968) considera que, por causa da lixiviação do enxofre-sulfato, qualquer programa de avaliação de enxofre disponível no solo deve incluir sua distribuição vertical.

A natureza lábil dos ésteres sulfatados dos solos implica o manuseio cuidadoso das amostras antes da extração química. WILLIAMS & STEINBERGS (1964) observaram aumentos variáveis de 0 a 12,1 ppm de enxofre extraível quando os solos foram secados ao ar a 17-19°C. O problema foi, aparentemente, contornado por PEVERILL *et al.* (1975) com o acréscimo de carvão ativado à solução extratora de fosfato de cálcio, reduzindo a variação resultante do armazenamento e da secagem a níveis insignificantes.

Por causa da grande diversidade de solos, os extratores não são suficientemente seletivos para extrair o enxofre efetivamente disponível às plantas. As soluções mais usadas são as de fosfato de cálcio, que tiveram maior aceitação porque o Ca divalente não causa a dispersão da argila e da matéria orgânica. Por outro lado, a vantagem competitiva do fosfato de cálcio sobre o sulfato está nos extratores usados. Sais e ácidos não especificamente adsorvidos (Cl^- e NO_3^-) extraem essencialmente o S-SO_4^- solúvel em água (WILLIAMS & STEINBERGS, 1964). O fosfato e outros ânions especificamente adsorvidos (hidroxilas e fluoretos) são usados para dessorver o S-SO_4^- do complexo de adsorção. Todavia, a forte afinidade de alguns solos pelo fosfato rapidamente remove esse ânion da solução, diminuindo, assim, a sua concentração e eficiência (BARROW, 1967; METSON & BLAKEMORE, 1978).

FONTES (1979), em solos de Minas Gerais, obteve alta correlação entre a percentagem de recuperação de S-SO_4^- , extraído com fosfato de cálcio (500 ppm de P) em ácido acético 2.0 N, e a produção relativa ($r = 0,943$ a $0,993^{***}$).

A solução de acetato de amônio N em ácido acético foi utilizada por Mc CLUNG *et al.* (1959), em latossolos fase cerrado de São Paulo e Goiás, por FREIRE *et al.* (1974) em solos de Minas Gerais e por NASCIMENTO & MORELLI (1980) em solos do Rio Grande do Sul.

O extrator CaCl_2 0,15% foi empregado por WILLIAMS & STEINBERGS (1959), proporcionando estreita correlação entre o S-SO_4^- extraído e a absorção de enxofre pela aveia em solos da Austrália. KOWALENKO & LOWE (1975) obtiveram estreita correlação entre o S-SO_4^- extraído pelo método e a evolução de CO_2 e a mineralização de S-SO_4^- . Segundo ESMINGER & FRENEY (1966) e KOWALENKO & LOWE (1975), o cloreto de cálcio extrai muito pouca matéria orgânica e não é eficiente na recuperação do S-SO_4^- adsorvido.

ISLAM & PONNAMPERUMA (1982) propuseram a solução diluída de HCl 0,05 M como extrator de S-SO_4^- em condições de solos inundados. Embora o extrator não se correlacione bem com os componentes da produção de arroz, os autores acham-no merecedor de mais estudos, devido a sua simplicidade e ao poder de extrair simultaneamente boro, cobre e zinco.

Uma grande parte do enxofre está na forma orgânica e uma fração desta é solúvel em água. Por isso, alguns pesquisadores acham possível que uma parte adicional da fração orgânica seja liberada por hidrólise suave. WILLI-

AMS & STEINBERGS (1959) estudaram o enxofre extraído por água fria e por aquecimento a seco. Concluíram que o calor é o principal responsável pela liberação adicional de enxofre, obtendo correlação significativa com a absorção de enxofre pela aveia.

A solução alcalina de bicarbonato de sódio a pH 8,5, comumente usada como extratora de fósforo disponível, foi experimentada por BARDSLEY & KILMER (1963) para avaliar o enxofre disponível. O extrator é problemático para a determinação turbidimétrica de $S-SO_4^-$, por causa da dispersão da matéria orgânica pelo sódio.

O objetivo desse experimento é correlacionar a produção de matéria seca e a absorção de enxofre pelo milho em vasos com o $S-SO_4^-$ extraído por acetato de amônio 0,5 N em ácido acético 0,25 N, por fosfato de cálcio (500 ppm de P) em ácido acético 2,0 N, por cloreto de cálcio 0,15% e por ácido clorídrico 0,05 M e estabelecer os respectivos níveis críticos de $S-SO_4^-$ nos solos.

MATERIAL E MÉTODOS

Utilizaram-se amostras de solos provenientes dos Estados de São Paulo, Minas Gerais e Goiás. As análises químicas de rotina foram feitas segundo CATANI & JACINTHO (1974) e as físicas segundo EMBRAPA (1979); o carbono, pelo método Walkley-Black (ALLISON, 1965), e o nitrogênio mineral, segundo BREMNER (1965). As características físicas e químicas dos solos encontram-se na Tabela I.

As técnicas de cultivo no experimento de casa de vegetação, dados de produção de matéria seca, teores de enxofre total nas plantas e teores de $S-SO_4^-$ disponível no solo estão discriminadas em KLIEMANN (1987).

Avaliou-se o enxofre disponível pelos seguintes extratores: a) acetato de amônio 0,5 N em ácido acético 0,25 N (BARDSLEY & LANCASTER, 1965), com modificações de VITTI & SUZUKI (1978); b) fosfato de cálcio (500 ppm de P) em ácido acético 2,0 N (HOEFT *et al.*, 1973); c) cloreto de cálcio a 0,15% (WILLIAMS & STEINBERGS, 1959); d) ácido clorídrico 0,05 M (ISLAM & PONNAMPERUMA, 1982).

Na filtração dos extratos, em vez de papel-filtro quantitativo, utilizou-se o qualitativo, de filtração rápida (tipo FRAMA). Devido à presença de enxofre-sulfato, lavou-se o papel-filtro por duas vezes com HCl 0,1 N e a

seguir com o próprio extrator, deixando-se o papel secar no funil, para ser usado no dia seguinte. Após a agitação das amostras, a mistura solo/solução foi passada para o funil e o extrato foi refiltrado por duas a três vezes no mesmo funil, até se mostrar completamente límpido.

Tabela I - Características gerais das amostras de terra⁽¹⁾ usadas no experimento (média de 3 repetições)

Solo (local e classificação)	Areia	Silte	Argila	Dg ⁽²⁾	C E ³	C	N	S	P	K	Ca+Mg	H+Al	pH	NC ⁽⁴⁾
	%			g.cm ⁻³	%			ppm	meq/100g		em água	t/ha		
Anhembi-SP, LVm	77,9	5,0	17,1	1,339	33,2	0,99	0,064	0,0113	6	87	1,28	3,72	5,4	1,658
São Pedro-SP, AQd	89,1	2,8	8,1	1,511	25,8	0,85	0,080	0,0141	5	47	1,36	1,31	5,0	0,374
Assis-SP, LEem	84,2	2,6	13,2	1,423	26,5	0,50	0,084	0,0104	11	13	0,52	2,13	4,4	1,388
Pirassununga1-SP, LEem(terr)	74,6	3,0	22,4	1,344	31,6	1,10	0,062	0,0114	1	13	0,24	2,58	5,6	1,326
Pirassununga2-SP, LVm(terr)	66,2	4,4	29,3	1,273	36,8	0,79	0,068	0,0114	4	20	0,61	2,96	5,2	1,856
Botucatu1-SP, LVm	81,2	2,4	16,4	1,385	29,7	1,18	0,092	0,0194	3	53	1,04	3,72	4,7	1,730
Botucatu2-SP, LR	35,6	6,2	58,2	1,207	43,4	1,87	0,116	0,0307	6	140	4,88	5,51	5,1	1,760
Malão-SP, LEem(terr)	77,9	5,0	17,1	1,292	34,5	1,51	0,116	0,0244	3	77	0,90	1,98	6,0	0,430
Catalão-GO, LEed(terr)	30,9	15,0	54,1	1,156	50,2	2,48	0,150	0,0260	8	40	1,22	7,07	4,1	4,406
S.S. Paraíso1-MG, LE	64,9	16,3	19,1	1,261	41,5	1,90	0,156	0,0078	1	67	2,72	4,06	6,5	1,520
S.S. Paraíso2-MG, LE	40,8	23,8	35,4	1,516	40,0	1,61	0,130	0,0137	2	47	0,08	4,96	5,4	2,283
Rio Paranaíba-MG, LVd(terr)	22,4	17,4	60,2	1,154	56,4	1,03	0,164	0,0319	2	37	0,28	7,84	5,1	4,340

⁽¹⁾ Amostras superficiais coletadas de 0 a 20 cm de profundidade

⁽²⁾ Densidade global (densidade aparente)

⁽³⁾ Necessidade de calagem por saturação de bases a 70 %, segundo QUAGGIO (1983)

⁽⁴⁾ Capacidade de embebição

A determinação analítica de $S-SO_4^-$ disponível extraído foi feita segundo modificação de VITTI & SUZUKI (1978) para os quatro extratores empregados.

As análises de correlação e regressão, para avaliar a disponibilidade de enxofre e de "calibração" de análises químicas de $S-SO_4^-$ disponível, referem-se aos extratores acima discriminados *versus* produção absoluta e relativa da matéria seca e absorção absoluta e relativa de enxofre pelo milho, usando os

modelos: a) polinomial (1º e 2º graus); b) $Y = a + bx + c.1/x$, onde Y é a produção e x a dose de nutrientes. Para a calibração das análises químicas de $S-SO_4^{=}$ disponível e a determinação dos níveis críticos nos solos pelos extratores, transformaram-se os valores absolutos de produção de matéria seca e absorção de enxofre pela parte aérea do milho, para valores relativos a partir de curva de resposta à adubação sulfatada. Quando as equações mostraram máximos de produção de matéria seca e/ou absorção de enxofre pelo milho dentro da faixa dos níveis de enxofre estudado (0, 20 e 40 ppm de S), esses valores foram tomados como denominadores das relações

$$P R = (\text{Produção observada})/(\text{Produção máxima esperada}) \times 100$$

e

$$A R = (\text{Absorção observada})/(\text{Absorção máxima esperada}) \times 100,$$

onde $P R$ e $A R$ representam, respectivamente, produção relativa e absorção relativa.

A produção de matéria seca e absorção de enxofre máximas foram estimadas isoladamente para cada solo e cada cultivo, na ausência e presença de calagem. Quando as equações de regressão acusaram máximos fora da faixa de doses de enxofre estudadas, tomou-se como denominador para as relações acima o valor máximo de produção de matéria seca e absorção de enxofre pelo milho, em cada caso.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O enxofre-sulfato extraído foi determinado por turbidimetria. De acordo com BARDSLEY & LANCASTER (1965), é essencial que os extratos estejam absolutamente límpidos, sem o que está seriamente comprometida a linearidade da curva de calibração. Foram feitas curvas de calibração para os

quatro extratores utilizados, cujos parâmetros se encontram na Tabela II, usando papel-filtro quantitativo e qualitativo.

Tabela II - Parâmetro das curvas de calibração de $S-SO_4^-$ para os extratores NH_4OAc 0,5 N em $HOAc$ 0,25 N, $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ - 500 ppm P em $HOAc$ 2,0 N, $CaCl_2$ 0,15% e HCl 0,05 M

Extratores	Papel-filtro					
	Qualitativo			Quantitativo		
	$a^{(1)}$	b	r	a	b	r
NH_4OAc 0,5 N	0,0071	0,0008	0,9991	0,0070	0,0008	0,9983
$Ca(H_2PO_4)_2$	0,0086	0,0006	0,9954	0,0084	0,0006	0,9941
$CaCl_2$ 0,15%	0,0062	0,0008	0,9990	0,0060	0,0008	0,9993
HCl 0,005 M	0,0094	0,0007	0,9983	0,0082	0,0008	0,9989

⁽¹⁾ Os parâmetros das curvas de calibração foram calculados a partir da média de três repetições por ponto da curva

Verifica-se que a técnica usada para remover os sulfatos do papel-filtro qualitativo é adequada, pois os interceptos e os coeficientes angulares das equações de regressão, para cada extrator em particular, não diferem significativamente entre si. Assim, o papel-filtro qualitativo pode substituir o quantitativo, com menores custos e sem prejuízo para a exatidão dos resultados analíticos.

Independentemente do papel-filtro utilizado, a limpidez dos extratos (observação visual) apresentou sensíveis diferenças entre os extratores. O acetato de amônio e o fosfato de cálcio não apresentaram extratos límpidos sem a adição de carvão ativado, optando-se, então, pelo seu uso sistemático em todas as extrações. Para o extrator $CaCl_2$ 0,15% não foi necessário o emprego do carvão ativado, pois com 2 a 3 filtrações sucessivas os extratos já se mostraram bem claros. O HCl 0,05 M mostrou comportamento bem diferente: os extratos obtidos, com ou sem carvão ativado, não se apresentaram límpidos, mostrando-se mais turvos nos latossolos de textura arenosa e média. As baixas correlações obtidas entre a produção de matéria seca (e absorção de enxofre) *versus* $S-SO_4^-$ extraído por HCl 0,05 M (r entre 0,033 e 0,376) justificam-se pelos problemas analíticos encontrados na extração (KLIEMANN, 1987).

Devido à variação entre o comportamento dos solos, notou-se grande dispersão dos pontos nos gráficos de absorção de enxofre *versus* $S-SO_4^-$ extraído com acetato de amônio, fosfato de cálcio e cloreto de cálcio a 0,15%, como se pode observar pelos gráficos das Figuras I a VI. Verifica-se que a capacidade de extração diminui sensivelmente nos solos argilosos, para os três extratores usados, à semelhança do que ocorre com os extratores de fósforo disponível. Por essa razão, optou-se pelo agrupamento dos solos, isto é, argilosos (com teores de carbono maiores que 1,2%) e arenosos.

Na Figura I, observa-se o diagrama de dispersão de pontos da absorção de enxofre pelo milho *versus* $S-SO_4^-$ extraído por $CaCl_2$ 0,15%, com as respectivas equações de regressão:

a) solos com teores de carbono menores que 1,2% :

$$Y = 18,37 + 1,86X - 68,88.1/X \quad R = 0,769^{***} \quad (n = 72);$$

b) solos com teores de carbono maiores que 1,2% :

$$Y = 48,86 + 2,90X - 158,88.1/X \quad R = 0,662^{***} \quad (n = 72).$$

Os coeficientes de determinação das duas equações mostram que nos solos argilosos houve maior dispersão de pontos. Segundo HOEFT *et al.* (1973), as soluções diluídas de cloretos de lítio e cálcio extraem apenas o $S-SO_4^-$ prontamente solúvel em água, pois o ânion Cl^- não é capaz de deslocar o $S-SO_4^-$ adsorvido aos colóides do solo. Assim, é possível atribuir à dessorção e à mineralização da matéria orgânica os teores mais elevados de $S-SO_4^-$ extraídos pelos $CaCl_2$ 0,15% (WILLIAMS & STEINBERGS, 1964; MARTINI & MUTTERS, 1984). Em experimento de mineralização de incubação aberta, KLIEMANN (1987) também constatou maiores quantidades de $S-SO_4^-$ por lixiviação na presença de calagem.

As correlações obtidas entre a absorção de enxofre e o $S-SO_4^-$ extraível em $CaCl_2$ a 0,15%, nas condições desse experimento, aproximaram-se bastante daquelas obtidas por outros pesquisadores (WILLIAMS & STEINBERG, 1959; KOWALENKO & LOWE, 1975).

Um aspecto que deve ser observado são as quantidades de $S-SO_4^-$ extraídas pelo cloreto de cálcio: nas condições deste experimento, elas, em geral, são mais elevadas que as encontradas por outros pesquisadores (WILLIAMS & STEINBERGS, 1959 e 1964; BEATON & FOX, 1971). Como na extração não se usou o carvão ativado para auxiliar no clareamento dos

extratos, aventa-se a possibilidade de que a secagem tenha aumentado as quantidades de $S-SO_4^-$ extraível, segundo observações de PEVERILL *et al.* (1975).

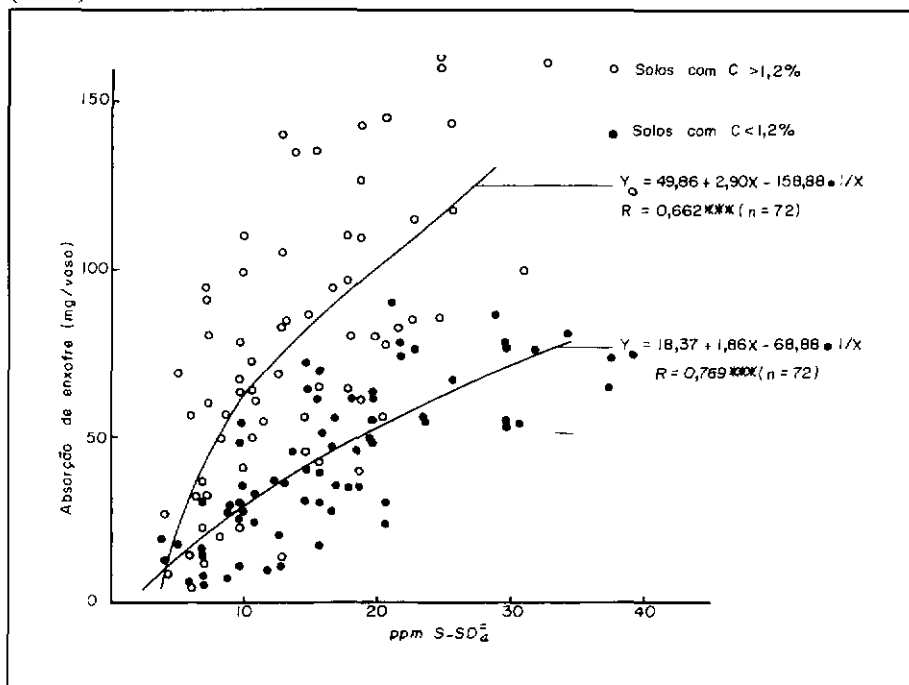


Figura I - Absorção de enxofre pelo milho em função do $S-SO_4^-$ extraível por $CaCl_2$ 0,15%, referente aos dois cultivos dos solos

Na Figura II observam-se os diagramas de dispersão de pontos da absorção de enxofre pelo milho *versus* $S-SO_4^-$ extraído por acetato de amônio 0,5 N. Para os solos argilosos (carbono > 1,2%) obteve-se a equação de regressão:

$$Y = 25,79 + 7,62X - 0,173X^2 \quad R = 0,637^{***} \quad (n = 72)$$

e para os solos arenosos (carbono < 1,2%) a equação:

$$Y = - 6,68 + 6,12X - 0,125X^2 \quad R = 0,814^{***} \quad (n = 72).$$

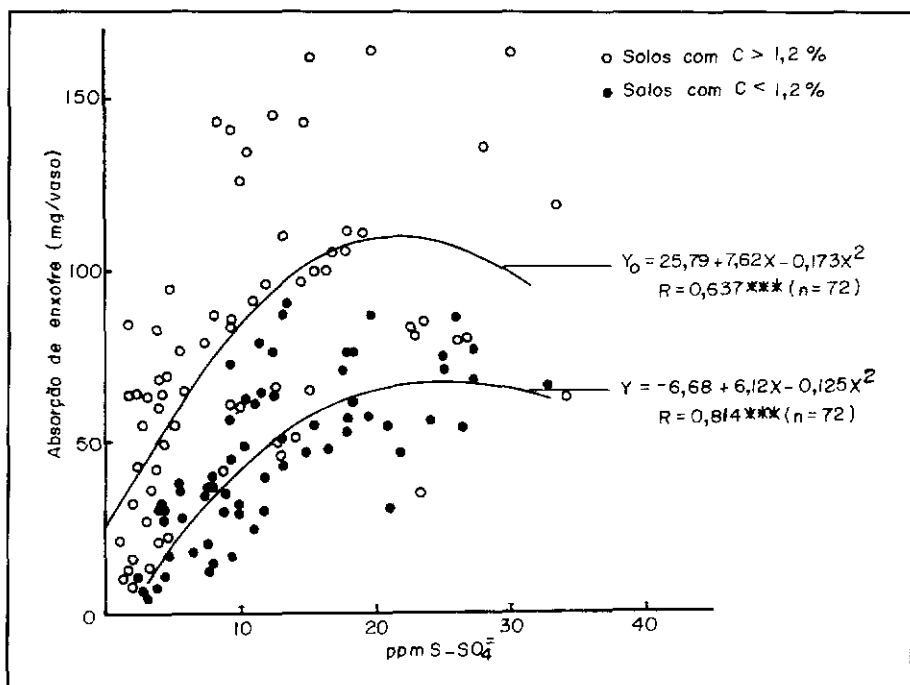


Figura II - Absorção de enxofre pelo milho em função do S-SO₄²⁻ extraível por NH₄OAc 0,5 N em HOAc 0,25 N, referente aos dois cultivos dos solos

As Figuras mostram que a capacidade de extração de S-SO₄²⁻ pelo acetato de amônio 0,5 N, é menor nos solos mais argilosos, de modo semelhante ao que ocorre com os outros extratores estudados. REISENAUER *et al.* (1973), comentam que o extrator acetato de amônio 1,0 N desloca o S-SO₄²⁻ solúvel em água e parte do adsorvido. Mc CLUNG *et al.* (1959) consideram que em solos previamente tratados com adubos contendo altos teores de enxofre, o S-SO₄²⁻ adsorvido (principalmente no subsolo) pode ser uma importante fonte de enxofre para as plantas. Na Figura II, nota-se que a calagem tem influência menos marcante na extração de S-SO₄²⁻ por acetato de amônio 0,5 N, do que a constatada para o CaCl₂ 0,15%. Em solos argilosos e muito ácidos, como o de Catalão, o S-SO₄²⁻ extraído pelo acetato de amônio é maior na presença de calagem, provavelmente pela dessorção causada pela calagem. No solo de Rio Paranaíba a calagem teve influência significativa na

extração de $S-SO_4^-$ somente na dose mais elevada de adubação sulfatada (40 ppm de S). Em experimento de mineralização em condições de incubação aberta KLIEMANN (1987) verificou que em solos argilosos houve aumento significativo dos potenciais de mineralização de nitrogênio e enxofre, o que explica o aumento da extração de $S-SO_4^-$ em função da calagem.

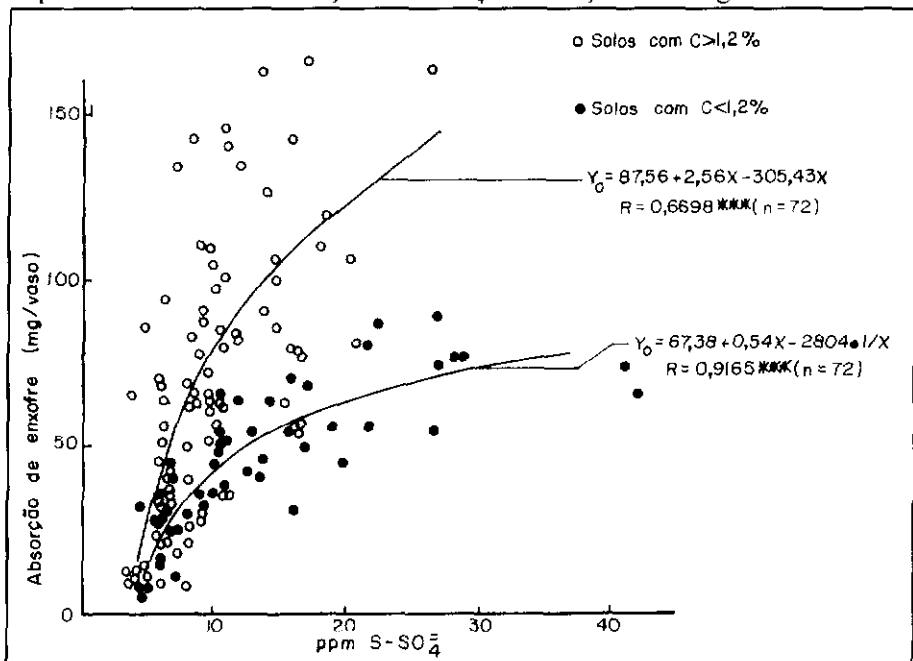


Figura III - Absorção de enxofre pelo milho em função do $S-SO_4^-$ extraível por $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O - 500$ ppm P em HOAc 2,0 N em HOAc 0,25 N, referente aos dois cultivos dos solos

Os coeficientes de correlação encontrados por diversos pesquisadores mostram valores aproximadamente iguais, usando o extrator acetato de amônio 0,5 N ou 1,0 N. KANG *et al.* (1981), usando o milho como planta-teste em experimento de casa de vegetação com solos da Nigéria, obtiveram correlação muito significativa entre a adsorção de enxofre e o $S-SO_4^-$ extraído por acetato de amônio N pH 7,0 ($r = 0,739***$). Para solos do Rio Grande do Sul, NASCIMENTO & MORELLI (1980) não obtiveram correlação significativa entre produção relativa de alfafa e o extrator acima citado ($r = 0,526$ ns).

É digno de nota o fato de os extratores acetato de amônio e cloreto de cálcio terem o inconveniente de não poder ser guardados à temperatura ambiente por prazos superiores a 4 ou 5 dias.

Na figura III, tem-se o diagrama de dispersão de pontos da absorção de enxofre *versus* $S-SO_4^-$ extraído por fosfato de cálcio (500 ppm de P), em ácido acético 2,0 N. Para os solos argilosos (carbono > 1,2%) obteve-se a seguinte equação de regressão:

$$Y = 87,56 + 2,56X - 305,43.1/X \quad R = 0,6698^{***} \quad (n = 72)$$

e para os solos arenosos (carbono < 1,2%) a equação:

$$Y = 67,38 + 0,54X - 280,40.1/X \quad R = 0,840^{***} \quad (N = 72).$$

Os gráficos da Figura III mostram grande dispersão de pontos pelas mesmas razões já apontadas para os outros dois extratores estudados. REISENAUER *et al.* (1973) consideram que o sulfato solúvel, o adsorvido e mais uma fração do enxofre orgânico são extraíveis com $NaHCO_3$ e com as soluções de fosfatos em ácido acético. Nas condições deste experimento foram feitos pré-testes com bicarbonato de sódio, porém o método foi abandonado após infrutíferas tentativas de clareamento dos extratos com carvão ativado.

Nos solos argilosos, a capacidade de extração de $S-SO_4^-$ pelo fosfato de cálcio (500 ppm P), em ácido acético 2,0 N, é significativamente menor do que nos solos arenosos. SEARLE (1979) atribui essa menor capacidade de extração à fixação do fosfato da solução extratora por óxidos de ferro e alumínio. Para contornar o problema, sugere-se o aumento da relação solo/solução.

Apesar das restrições acima apontadas, a solução fosfatada em ácido acético foi a que apresentou o melhor desempenho, pois os extratos mostraram-se completamente límpidos, não se notando aparecimento de fungos, mesmo depois de armazenados em temperatura ambiente pelo período de seis meses. As correlações entre a absorção de enxofre e o $S-SO_4^-$, extraído pela solução de fosfato de cálcio em ácido acético 2,0 N, verificadas neste experimento, para os solos arenosos ($R = 0,850^{***}$), também foram encontradas por HOEFT *et al.* (1973), FONTES (1979) e KANG *et al.* (1981).

Para se obterem correlações mais estreitas entre a absorção de enxofre *versus* $S-SO_4^-$ extraível por fosfato em ácido acético, em solos brasileiros, sugere-se que sejam testadas diversas relações solo/solução e o agrupamento de solos em grupos homogêneos. Acredita-se que um dos critérios mais viáveis

de agrupamento de solos seja o potencial de mineralização de enxofre, como foi verificado por KLIEMANN (1987). O critério de agrupamento de solos pelo seu teor de carbono pode não ser o mais adequado, porque altos teores de carbono não correspondem, necessariamente, a altos teores de enxofre disponível e vice-versa. Entretanto, o critério de agrupamento de solos pelos seus potenciais de mineralização torna-se viável somente quando se dispõe dessa informação a partir de um número elevado de solos.

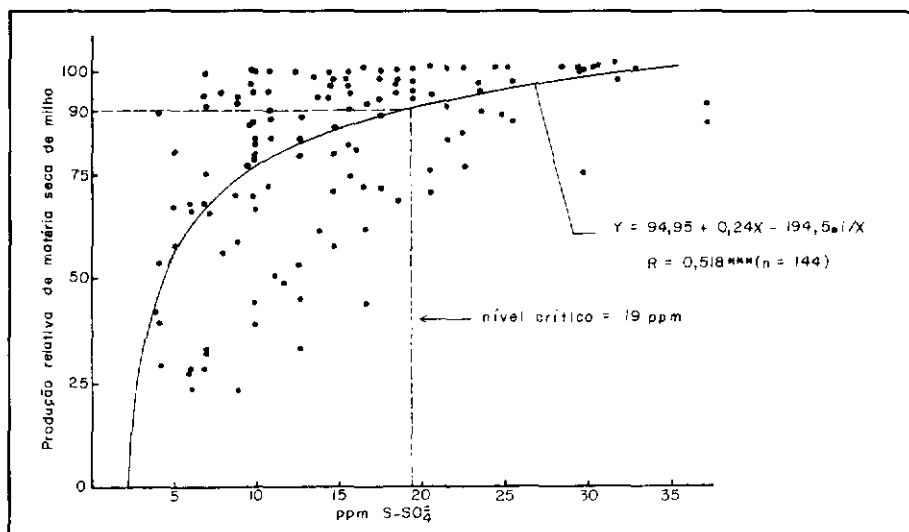


Figura IV - Produção de matéria seca de milho em função do S-SO₄²⁻ extraível por CaCl₂ 0,15%, referente aos dois cultivos dos solos

Devido ao alto custo de experimentação no campo, as tentativas de se fazer a "calibração" de análises de solos, em caráter exploratório, com dados de experimentos de casa de vegetação são válidas.

Como os solos estudados neste experimento apresentaram grande variação com referência à disponibilidade de enxofre, transformaram-se os dados de produção de matéria seca em valores relativos, utilizando-se o conceito de percentagem de suficiência ou produção relativa (TISDALE & NELSON, 1975; RAIJ, 1981).

Na Figura IV, observa-se, igualmente, grande dispersão de pontos, computando-se todos os solos, na ausência e presença de calagem e nos dois cultivos. A equação de regressão:

$$Y = 94,95 + 0,24X - 194,51.1/X \quad R = 0,518^{***} \quad (n = 144)$$

mostra um coeficiente de determinação altamente significativo a 1% de probabilidade. Por interpolação do gráfico da Figura IV, verifica-se que, para obter 90% da produção máxima, a análise de solo deve acusar 19 ppm de $S-SO_4^-$ extraível por solução de $CaCl_2$ 0,15%. Esse valor aproxima-se bastante da produção máxima, podendo, assim, ser considerado como o nível crítico, acima do qual existe reduzida probabilidade de se obter resposta para a adubação sulfatada. Na literatura mundial, os níveis críticos de $S-SO_4^-$, extraído pelo cloreto de cálcio são significativamente menores do que o encontrado nas condições deste experimento. WALKER & DOORNENBAL (1972)

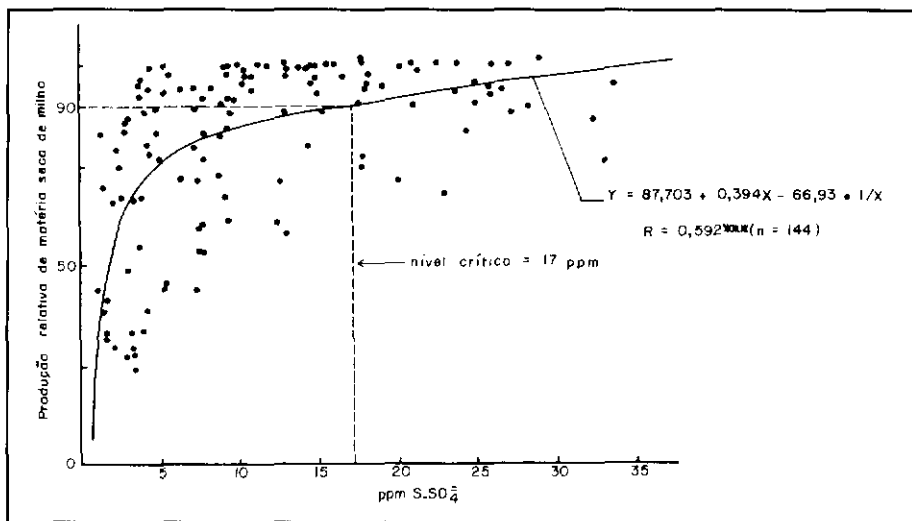


Figura V - Produção de relativa de matéria seca de milho em função do $S-SO_4^-$ extraível por NH_4OAc 0,5 N em $HOAc$ 0,25 N, referente aos dois cultivos dos solos

em pastagens de leguminosas do Canadá, estabeleceram o nível crítico de 3 ppm de $S-SO_4^-$ extraível por $CaCl_2$ 0,15% e BEATON & FOX (1971) encontraram o nível crítico de 6 ppm de $S-SO_4^-$ extraído por $CaCl_2$ 0,01 M.

Na Figura V, também se observa a acentuada dispersão de pontos na relação da produção da matéria seca de milho com o $S-SO_4^-$ extraído por acetato de amônio 0,5 N, nas mesmas condições dos outros extratores pesquisados. A equação de regressão:

$$Y = 87,70 + 0,39X - 66,93.1/X \quad R = 0,592^{***} \quad (n = 144)$$

permite a interpolação de 90% da produção máxima em 17 ppm de $S-SO_4^-$, extraído com o acetato de amônio. Esse valor também difere bastante dos dados da literatura mundial. Em solos de cerrado de São Paulo e Goiás (Brasil), usando o milheto como planta-teste, Mc CLUNG *et al.* (1959) determinaram o nível crítico de 6 a 7 ppm. Para alfafa, HARWARD *et al.* (1962) encontraram o nível crítico de 12 ppm. Trabalhando com repolho, que é uma cultura com alta demanda de enxofre, PALASKAR & GHOSH (1981) obtiveram o nível crítico de 30 ppm de $S-SO_4^-$ extraído com acetato de amônio, para alcançar 85% da produção relativa máxima em solos da Índia.

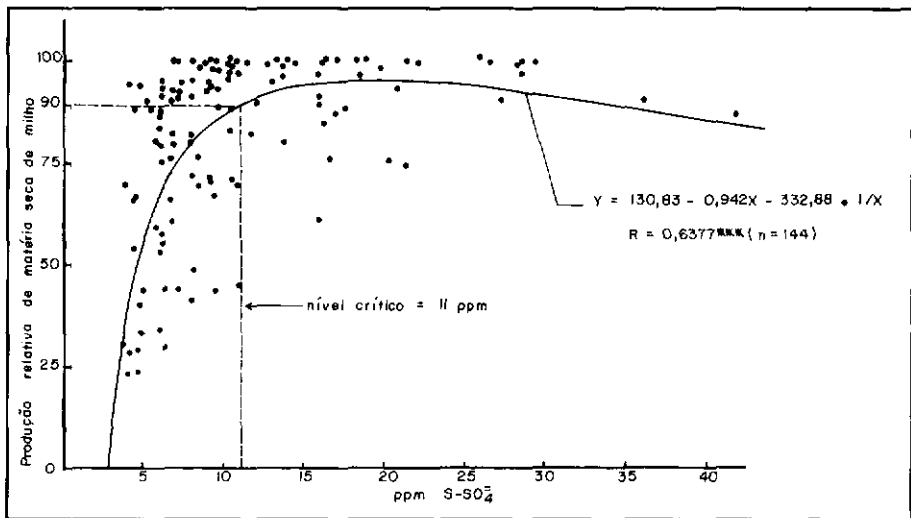


Figura VI - Absorção de enxofre pelo milho em função do $S-SO_4^-$ extraível por $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ -500 ppm P em HOAc 2,0 N em HOAc 0,25 N, referente aos dois cultivos dos solos

Na figura VI, tem-se a equação de regressão:

$$Y = 130,83 + 0,94X - 332,88X_2 \quad R = 0,6377^{***} \quad (n = 144)$$

com um coeficiente de correlação altamente significativo a 1% de probabilidade. Por interpolação, 11 ppm de $S-SO_4^-$ extraídos por $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ -500 ppm P em ácido acético 2,0 N correspondem a 90% da produção relativa máxima. Esse valor aproxima-se dos encontrados por HOEFT *et al.* (1973), em solos de Wisconsin (EUA). Em solos de Minas Gerais, FONTES (1979) encontrou níveis críticos de 4 a 12 ppm de $S-SO_4^-$ para o extrator em questão, considerando cada solo individualmente. O extrator NaH_2PO_4 em ácido acético 2 N, de comportamento provavelmente similar ao fosfato de cálcio, foi estudado por COOPER (1968) em pastagens da Nova Zelândia, obtendo o nível crítico de 10 ppm de $S-SO_4^-$.

Tabela III - Equações de regressão descritivas da relação entre a absorção relativa de enxofre pelo milho *versus* $S-SO_4^-$ extraível por três extratores e respectivos níveis críticos que estimam 90% da absorção relativa máxima

Extrator	% C no solo	Equações de regressão	R	NC ⁽¹⁾ $S-SO_4^-$
X_1 ⁽²⁾	< 1,2%	$Y = 68,06 + 1,13X - 196,16.1/X$	0,640 ^{***} (3)	26
	> 1,2%	$Y = 79,00 + 0,81X - 186,75.1/X$	0,535 ^{*(3)}	24
X_2	< 1,2%	$Y = 94,49 + 0,45X - 230,56.1/X$	0,798 ^{**}	18
	> 1,2%	$Y = 89,44 + 0,10X - 85,58.1/X$	0,659 ^{**}	30
X_3	< 1,2%	$Y = 126,89 - 0,61X - 448,17.1/X$	0,783 ^{**}	17
	> 1,2%	$Y = 150,27 + 1,67X - 506,70.1/X$	0,776 ^{**}	14

⁽¹⁾ NC - nível crítico de $S-SO_4^-$ nos solos pelo extrator considerado para estimar 90% da absorção máxima relativa

⁽²⁾ X_1 - extrator $CaCl_2$ 0,15%

X_2 - extrator NH_4OAc 0,5 N em $HOAc$ 0,25 N

X_3 - $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ -500 ppm P em $HOAc$ 2,0 N

⁽³⁾ * e * - significativo ao nível de 1 e 5% de probabilidade, respectivamente, com 72 pares de observações

Os trabalhos de experimentação em vasos têm como inconveniente principal o crescimento restrito do sistema radicular, como mostram dados de Mc CLUNG *et al.* (1959). Essa restrição se traduz em produção reduzida de

matéria seca, porém sem maiores reflexos na absorção de um nutriente, no caso, do enxofre pelo milho. Por outro lado, SIMON-SYLVESTRE (1960) considera que não ocorre consumo de luxo de enxofre, como da maioria dos nutrientes. Trabalhos mais recentes parecem contrariar essas afirmações, principalmente em culturas com altos índices de produtividade, o que em muitos casos é sinônimo de capacidade de resposta a altas doses de nitrogênio.

Nas condições deste experimento, as elevadas adubações nitrogenadas "forçaram" a absorção de enxofre, elevando os níveis críticos de enxofre total na parte aérea do milho. Da mesma forma, os níveis críticos de $S-SO_4^-$ extraível pelos três extratores estudados são substancialmente majorados se, em vez da produção relativa de matéria seca, for usada a absorção relativa de enxofre *versus* extratores, como se observa na Tabela III. Apesar de os coeficientes de correlação serem mais elevados do que os referentes à produção relativa de matéria seca de milho, o nível crítico de $S-SO_4^-$ nos solos é superestimado sistematicamente para os três extratores. Pelo critério da matéria seca, o nível crítico de $S-SO_4^-$ nos solos pelo acetato de amônio 0,5 N é de 17 ppm (considerando-se todos os solos), enquanto que pelo critério da absorção de enxofre, estimaram-se níveis críticos de 18 ppm para os solos arenosos (com carbono < 1,2%) e de 30 ppm de $S-SO_4^-$ para os solos argilosos. Para o extrator CaCl 0,15%, pelo critério da matéria seca o nível é de 19 ppm de $S-SO_4^-$, enquanto que pelo critério da absorção de enxofre o nível crítico médio (englobando todos os solos) é de 25 ppm. A menor discrepância entre os dois critérios foi observada com o extrator $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ -500 ppm P em ácido acético 2,0 N: pela matéria seca o nível crítico é de 11 ppm, contra um valor médio (com todos os solos) de 15 ppm de $S-SO_4^-$ para a absorção de enxofre.

Uma explicação adicional para a superestimativa do nível crítico de $S-SO_4^-$ disponível, independentemente do extrator usado, pode ser buscada no cultivo exaustivo dos solos, em condições de alta temperatura e alto evapotranspiração e nenhuma perda de $S-SO_4^-$ por lixiviação, ao contrário do que ocorre em condições de campo.

CONCLUSÕES

Dentre os extratores estudados, o $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ -500 ppm P em ácido acético 2,0 N demonstrou o melhor desempenho, tanto em termos operacionais

de laboratório quanto na correlação com a produção de matéria seca e absorção de enxofre pelo milho.

O extrator HCl 0,05 M revelou-se totalmente inadequado, por não se terem obtido extratos límpidos para a determinação turbidimétrica de $S-SO_4^-$.

Os extratores NH_4OAc 0,5 N em ácido acético 0,25 N e $CaCl_2$ 0,15% correlacionaram-se significativamente com a absorção de enxofre, mas apresentam o inconveniente da necessidade de determinação imediata do $S-SO_4^-$ dos extratos, ou de seu armazenamento em refrigerador para evitar o desenvolvimento de fungos.

Os níveis críticos de $S-SO_4^-$ nos solos para obtenção de 90% da produção máxima relativa de matéria seca foram: a) $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ - 500 ppm P em ácido acético 2,0 N: 11 ppm; b) NH_4OAc 0,5 N em ácido acético 0,25 N: 17 ppm; c) $CaCl_2$ 0,15%: 19 ppm.

Os níveis críticos de $S-SO_4^-$ nos solos são superestimados se avaliados pela absorção relativa do enxofre.

A técnica de determinação turbidimétrica de $S-SO_4^-$ apresenta pequena sensibilidade em baixas concentrações de sulfatos nos extratos dos solos. Sugere-se o aprimoramento de técnicas de determinação analítica de sulfatos em solos, estudando inclusive diversas relações solo/solução.

ABSTRACT

SULPHUR AVAILABILITY IN BRAZILIAN SOILS. III. AVAILABLE SULPHATE-SULPHUR EVALUATION BY CHEMICAL EXTRACTANTS.

A greenhouse experiment was carried out with surface samples of 12 soils from States of São Paulo, Minas Gerais and Goiás (Brazil), with carbon contents ranging from 0.5 to 3.03%, sulphur from 0.0104 to 0.0319% and clay from 8 to 60%. The available $S-SO_4^-$ was evaluated by four chemical extractants: $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ -500 ppm P in 2.0 N acetic acid; 0.5 N ammonium acetate in 0.25 N acetic acid; $CaCl_2$ 0.15% and 0.05 M HCl. Corn (*Zea mays* L.) was grown in two successive crops in the presence of three rates of S (0, 20 and 40 ppm S), in absence and presence of liming. Among the chemical extractants, calcium phosphate in 2.0 N acetic acid provided the best performance both in operational terms and with respect to correlation with dry matter yield and S uptake. Dilute 0.05 M HCl proved to be thoroughly inadequate due to the impossibility of giving clear uncolored extracts suitable for the turbidimetric determination of $S-SO_4^-$ thereof. The critical levels were, in ppm of S: a) $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ -500 ppm P in 2.0 N

acetic acid - 11; b) 0.5 N NH_4OAc in 0.25 N acetic acid - 17; c) CaCl_2 0.15% - 19. The critical levels of available S-SO_4^- in soils would be overestimated if evaluated by relative uptake of available sulphur. Turbidimetric determinations of S-SO_4^- have small sensibility in low concentrations of sulphates in soil extracts. One suggest the refining of analytical techniques for sulphates, including several soil/solution ratios.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALLISON, L.E. Organic carbon. In: BLACK, C.A. *et al.* (ed.) *Methods of soil analysis; chemical and microbiological properties*. Madison, ASA, 1965, cap.90, p.1367-78. (Agronomy, 9).
- BARDSLEY, C.E.; LANCASTER, J.D. In: BLACK, C.A. *et al.* (ed.) *Methods of soil analysis; chemical and microbiological properties*. Madison, ASA, 1965, cap.79, p.1103-16. (Agronomy, 9).
- BARDSLEY, C.E.; KILMER, V.J. Sulphur supply of soils and crop yields in the Southwestern United States. *Soil Sci. Soc.Am. Proc.*, Madison, v.27, n.2, 1963, p.197-9.
- BARROW, N.J. Studies on extraction and availability to plants of adsorbed plus soluble sulphate. *Soil Sci.*, Baltimore, v.104, n.4, 1967, p.242-9.
- BEATON, J.D.; FOX, R.L. Production, marketing and use of sulphur products. In: OLSON, R.A. *et al.* (ed.) *Fertilizer technology and use*. 2.ed. Madison, SSSA, 1971, p.335-79.
- BLAIR, G. *Sulphur in the tropics*. Muscle Shoals, Alabama, IFDC, 1979, 69p. (Boletim técnico, T-12).
- BREMNER, J.M. Total nitrogen. In: BALCK, C.A. *et al.* (ed.) *Methods of soil analysis; chemical and microbiological properties*. Madison, ASA, 1965, cap.83, p.1149-78. (Agronomy, 9).

- CATANI, R.A.; JACINTHO, O. *Avaliação da fertilidade do solo; métodos de análise*. Piracicaba, SP. ESALQ/USP, 1974. 57p. (mimeo).
- COOPER, M. A. Comparison of five methods for determining the sulphur status of New Zealand soils. In: INTERNATIONAL CONGRESS OF SOIL SCIENCE, 9. Adelaide, *Transactions...*, Amsterdam, Elsevier, 1968.
- EMBRAPA. Serviço Nacional de Levantamento e Conservação de Solos. *Manual de métodos de análises de solos*. Rio de Janeiro, EMBRAPA, 1979. (mimeo).
- ESMINGER, L.E.; FRENEY, J.R. Diagnostic techniques for determining sulfur deficiencies in crops and soils. *Soil Sci.*, Baltimore, v.102, n.2, 1966, p.283-90.
- FONTES, M.P.F. Disponibilidade de enxofre em diferentes extratores químicos em alguns latossolos do Estado de Minas Gerais, Viçosa, MG, 1979. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Viçosa. 63p.
- FREIRE, J.C.; MATTOS, R.; SOUZA, J.J.de; BAHIA, F.G.F.F.C. Resposta a níveis de enxofre em solos de baixada, Vale do Sapucaí, Minas Gerais. *Agros, Lavras*, v.4, n.1, 1984, p.30-44.
- HARWARD, M.E.; CHAO, T.T.; FANG, S.C. The sulphur status and sulphur supplying power of Oregon soils. *Agr. J.*, Madison, v.54, n.1, 1962, p.101-6.
- HOEFT, R.G.; WALSH, L.M.; KEENEY, D.R. Evaluation of various extractants for available sulfur. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, Madison, v.37, n.2, 1973, p.401-4.
- ISLAM, H.H.; PONNAMPERUMA, F.N. Soil and plant tests for available sulfur in wetland rice soils. *Plant & Soil*, The Hague, v.68, n.1, 1982, p.97-113.

- KANG, B.T.; OKORO, E.; OSINAME, O.A. Sulfur status of some Nigerian soils, from the savannah and forest zones. *Soil Sci.*, Baltimore, v. 132, n.3, 1981, p.220-7.
- KLIEMANN, H.J. 1987. Contribuição ao estudo da disponibilidade de enxofre em solos brasileiros. Tese de Doutorado. ESALQ/USP). Piracicaba, SP. 231p
- KOWALENKO, C.G.; LOWE, L.E. Evaluation of several extraction a closed incubation for soil sulfur mineralization. *Can. J. Soil Sci.*, Ottawa, v.23, n.2, 1975, p.221-4.
- MARTINI, J.A.; MUTTERS, R.G. Effect of liming and fertilization on sulfur availability, mobility and uptake in cultivated soils of South Carolina. *Soil Sci.*, Baltimore, v.138, n.6, 1984, p.403-10.
- Mc CLUNG, A.C.; FREITAS, L.M.M. de; LOTT, W.L. Analysis of several brazilian soils in relation to plants responses to sulfur. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, v.23, n.2, 1959, p.221-4.
- METSON, A.J.; BLAKEMORE, L.C. Sulphate retention of New Zealand soils in relation to the competitive effect of phosphate. *N.Z.J. Agr. Res.*, Wellington, v.22, n.1, 1978, p.95-114.
- NASCIMENTO, J.A.L. do; MORELLI, M. Enxofre em solos do Rio Grande do Sul. II. Disponibilidade. *Rev. Bras. Ci. Solo*, Campinas, v.4, n.3, 1980, p.135-8.
- PALASKAR, M.S.; GHOSH, B.A. Evaluation of some soil test methods in available sulphur using cabbage as a test crop. *J. Nucl. Agr. Biol.*, New Delhi, v.10, n.1, 1981, p.88-91.
- PEVERILL, K.I.; BRINER, G.P.; WALBRAN, W.T. Problems associated with soil testing for sulphur. In: INTERNATIONAL CONGRESS SOIL SCIENCE, 10, Moscou. *Transactions...*, Amsterdam, Elsevier, 1975, v.2, p.174-80.

- RAIJ, B. VAN. *Avaliação de fertilidade do solo*. Piracicaba, POTAFOS - Instituto da Potassa (EUA), 1981, 142p.
- REISENAUER, H.M.; WALSH, L.M.; HOEFT, R.G. Testing soils for sulphur, boron, molybdenum and chlorine. In: WALSH, L.M. & BEATON, J.D., (ed.). *Soil testing and plant analysis*, Madison, ASA, 1973, cap.12, p.173-99.
- SEARLE, P.L. Measurement of adsorbed sulphate in soils - effects of varying soil:extractant ratios and methods of measurement. *N. Z. J. Agr. Res.*, Wellington, v.22, n.2, 1979, p.287-90.
- SIMON-SYLVESTRE, G. Les composés du soufre du sol et leur révolution-raportes avec la microflore, utilization par les plantes. *Ann. Agron.*, Paris, v.3, 1960, p.311-32.
- TISDALE, S.; NELSON, W. *Soil fertility and fertilizers*. 3.ed. London, Mc Millan, 1975, 694 p.
- VITTI, G.C.; SUZUKI, J. *A determinação do enxofre-sulfato pelo método turbidimétrico*. Jaboticabal, Fac. Vet. Agr.-UNESP. 13p. (mimeo).
- WALKER, D.R.; DOORNENBAL, G. Soil sulphate. II. As an index of the sulphur available to legumes. *Can. J. Soil Sci.*, Ottawa, v.52, 1972, p.261-6.
- WILLIAMS, C.H.; STEINBERGS, A. Soil sulphur fractions as chemical indices of available sulphur in some Australian soils. *Austr. J. Soil Sci.*, Melbourne, v.10, n.2, 1959, p.340-53.
- WILLIAMS, C.H.; STEINBERGS, A. The evaluation of plant sulphur in soils. II. The availability of adsorbed and insoluble sulphates. *Plant & Soil*, The Hague, v.21, n.1, 1964, p.50-62.