

**ESTUDO DO ENXOFRE EM DIVERSOS SOLOS DA
REGIÃO DE PIRACICABA-SP E AVALIAÇÃO DE MÉTODOS
DE EXTRAÇÃO DO ENXOFRE DISPONÍVEL
USANDO ³⁵S**

JOSÉ LUIS RUEDA CALVET
Engenheiro Agrônomo
Dirección General de Energía Nuclear (Guatemala)

Orientador : Dr. TAKASHI MURAOKA

Dissertação apresentada à Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Mestre em Agronomia. Área de concentração: Energia Nuclear na Agricultura.

PIRACICABA
Estado de São Paulo - Brasil
Janeiro - 1986

À meus pais,
meus irmãos e familiares

OFEREÇO

À Ginna e
Zé Luis,
com amor

DEDICO

A G R A D E C I M E N T O S

Expresso minha sincera gratidão às Instituições ou pessoas que, direta ou indiretamente, permitiram a realização deste trabalho e, em especial:

- . Dirección General de Energía Nuclear (Guatemala); Agência Internacional de Energia Atômica; Comissão Nacional de Energia Nuclear; Centro de Energia Nuclear na Agricultura (CENA) e Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz" que possibilitaram minha participação no Curso de Pós-Graduação
- . Ao Dr Takashi Muraoka, pela sugestão do assunto, orientação desta pesquisa e sobretudo, amizade.
- . A João Odemir Salvador; Marileuza A. Bassi; Sandra T. P. dos Santos; Sandra G. Nicoletti; José R. Martins e Dacir Bortoleto, pelo auxílio na condução do experimento e análises efetuadas.
- . Ao Eng. Agr. Quirino A. de Camargo Carmello, Departamento de Química-Setor de Nutrição Mineral de Plantas-ESALQ/USP, pela colaboração nas análises efetuadas com a resina trocadora de íons.
- . Ao Prof. Humberto Kliemann pelas sugestões nas análises turbidimétricas e discussões analíticas.
- . À Eng. Agr. Raffaella Rossetto pelas correções feitas na redação do presente trabalho.
- . Ao Convênio FINEP-FEALQ, pelo auxílio financeiro prestado na execução deste trabalho.
- . À Maria A.C. Soares, pelo trabalho datilográfico.

Í N D I C E

| | PÁGINA |
|--|------------|
| RESUMO..... | <i>x</i> |
| SUMMARY..... | <i>xii</i> |
| 1. INTRODUÇÃO..... | 1 |
| 2. REVISÃO DE LITERATURA..... | 3 |
| 2.1. Fontes de S Disponível às Plantas..... | 3 |
| 2.1.1. Enxofre orgânico do solo..... | 3 |
| 2.1.1.1. Enzimas sulfatadas (sulfatases) dos solos..... | 6 |
| 2.1.2. Enxofre inorgânico do solo..... | 7 |
| 2.1.3. Enxofre atmosférico..... | 10 |
| 2.2. Determinação de Enxofre em Solos..... | 12 |
| 2.2.1. Enxofre total..... | 12 |
| 2.2.2. Sulfato-S extraível (disponível)..... | 14 |
| 2.2.3. Enxofre orgânico total..... | 20 |
| 2.3. Determinação de Enxofre em Plantas..... | 21 |
| 2.3.1. Enxofre total..... | 21 |
| 2.4. Técnicas Analíticas Utilizadas para Determina- ção do Enxofre..... | 23 |
| 2.4.1. Turbidimetria..... | 24 |
| 2.5. Uso dos Isótopos de Enxofre..... | 29 |
| 2.5.1. Isótopos estáveis de S..... | 29 |
| 2.5.2. Isótopo radioativo de S..... | 32 |
| 3. MATERIAL E MÉTODOS..... | 37 |
| 3.1. Material..... | 37 |
| 3.1.1. Solos..... | 37 |
| 3.1.2. Planta teste..... | 39 |
| 3.1.3. Adubos..... | 39 |
| 3.1.4. Solução radioativa..... | 39 |
| 3.1.5. Solução cintiladora..... | 39 |

| | |
|---|----|
| 3.2. Métodos..... | 40 |
| 3.2.1. Análises químicas e físicas dos solos antes da incubação..... | 40 |
| 3.2.2. Análises químicas dos solos após incu bação..... | 40 |
| 3.2.3. Condução do experimento..... | 42 |
| 3.2.3.1. Trabalho em casa de vegeta- ção..... | 42 |
| 3.2.3.2. Trabalho em laboratório..... | 43 |
| 3.2.4. Cálculos das atividades específicas.... | 46 |
| 3.2.5. Análise estatística..... | 47 |
| 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO..... | 48 |
| 4.1. Análise do solo..... | 48 |
| 4.2. Dados em ppm de $S-SO_4^{-2}$ "Disponível" do Solo nas Diferentes Metodologias de Extração Uti lizadas..... | 54 |
| 4.3. Dados de Atividade Específica de Enxofre pa ra as Soluções Extratoras e nas Diferentes Espécies Vegetais Utilizadas..... | 63 |
| 5. CONSIDERAÇÕES FINAIS..... | 73 |
| 6. BIBLIOGRAFIA..... | 75 |
| 7. APÊNDICE..... | 93 |

LISTA DE QUADROS

| QUADRO | PÁGINA |
|--------|---|
| 1 | Determinação de $S-SO_4^{=}$ disponível no solo... 16 |
| 2 | Características químicas e físicas dos solos estudados..... 38 |
| 3 | Métodos de extração utilizados..... 45 |
| 4 | Análise química efetuada após 50 dias de incubação dos solos..... 50 |
| 5 | Equações de regressão e coeficientes de correlação entre S total no solo e outros parâmetros analisados..... 53 |
| 6 | Teores de $S-SO_4^{-2}$ (ppm) extraídos dos solos pelas diferentes soluções estudadas (médias de 4 repetições)..... 56 |
| 7 | Coefficientes de correlação simples (r) entre os teores de $S-SO_4^{-2}$ obtidos para os diferentes solos com soluções extratoras e os valores de S-total para milho e feijão..... 62 |

| QUADRO | | PÁGINA |
|--------|--|--------|
| 8 | Atividades específicas do S (cpm/ μ g) convertidas a $\sqrt{x+0,5}$, extraídas dos solos pelas diferentes metodologias estudadas (médias de 4 repetições)..... | 65 |
| 9 | Coefficientes de correlação simples (r) entre as atividades específicas (cpm/ μ g) do S obtidas com soluções extratoras para os solos e as atividades específicas (cpm/ μ g) de S para o milho e feijão..... | 68 |

LISTA DE TABELAS

| TABELA | | PÁGINA |
|--------|--|--------|
| 1 | Valores de $S-SO_4^{-2}$ (ppm) "disponível" do solo, extraído com $CaCl_2$ 0,15%, para os diferentes solos..... | 94 |
| 2 | Valores de $S-SO_4^{-2}$ (ppm) "disponível" do solo, extraído com CH_3COONH_4 0,5N + HOAc 0,25N, para os diferentes solos..... | 94 |
| 3 | Valores de $S-SO_4^{-2}$ (ppm) "disponível" do solo, extraído com $CH_3COONa.3H_2O$ + HOAc pH 4,8, para os diferentes solos..... | 95 |
| 4 | Valores de $S-SO_4^{-2}$ (ppm) "disponível" do solo, extraído com $Ca(H_2PO_4)_2.H_2O$ para os diferentes solos..... | 95 |
| 5 | Valores de $S-SO_4^{-2}$ (ppm) "disponível" do solo, extraído com $Ca(H_2PO_4)_2.HOAc$, para os diferentes solos..... | 96 |
| 6 | Valores de $S-SO_4$ (ppm) ⁻² "disponível" do solo, extraído com NaCl 1% + calor, para os diferentes solos..... | 96 |

| TABELA | PÁGINA | |
|--------|---|-----|
| 7 | Valores de $S-SO_4^{-2}$ (ppm) "disponível do solo, extraído com resina trocadora de íons, para os diferentes solos..... | 97 |
| 8 | Teores de S-total (mg/2 plantas), na cultura de milho, 40 dias após a semeadura..... | 98 |
| 9 | Teores de S-total (mg/2 plantas), na cultura de feijão, 40 dias após a semeadura..... | 98 |
| 10 | Atividades específicas (cpm/ μ g) do S para solos 1 (LV), 2 (LVa) e 3 (LE) extraídos com diferentes soluções..... | 99 |
| 11 | Atividades específicas (cpm/ μ g) do S para solos 4 (LE _g) e 6 (LR), extraídos com diferentes soluções..... | 100 |
| 12 | Atividades específicas (cpm/ μ g) do S para solos 7 (LR-258); 8 (LR-Broa); 9 (TE) e 10 (PVp)..... | 101 |
| 13 | Atividades específicas de S (cpm/ μ g) para as culturas de milho e feijão..... | 102 |

ESTUDO DO ENXOFRE EM DIVERSOS SOLOS DA REGIÃO DE
PIRACICABA-SP E AVALIAÇÃO DE MÉTODOS DE EXTRAÇÃO
DO ENXOFRE DISPONÍVEL USANDO ^{35}S

JOSÉ LUIS RUEDA CALVET

- Autor -

DR. TAKASHI MURAOKA

- Orientador -

RESUMO

As pesquisas sobre o enxofre no solo são escassas no Brasil, sendo que a necessidade do conhecimento das formas em que o mesmo se encontra e a avaliação de sua disponibilidade, torna-se cada vez mais importante. O objetivo deste trabalho foi, portanto, determinar S total, S orgânico, capacidade de retenção de S, relações C/S e N/S, e avaliar diferentes metodologias de extração do S-SO₄⁻² "dispo nível" usando ^{35}S : (CaCl₂ 0,15%; NH₄OAc 0,5N - HOAc 0,25N; NaCl 1% +calor; NaHCO₃ 0,5M, pH 8,5; H₂O e resina trocadora de íons).

Foram utilizados dez tipos diferentes de so los da região de Piracicaba-SP, onde se aplicou uma solução

radioativa $\text{H}_2^{35}\text{SO}_4$ livre de carregador, de 1,295 MBq (35 μCi) ^{35}S /vaso (3 kg terra), deixando-os em incubação por 50 dias. Posteriormente, foram feitas amostragens de 200 g de terra/vaso, para as análises de enxofre e procedeu-se semeadura de milho (*Zea mays* L.) e feijão (*Phaseolus vulgaris* L.) para comparação com os extratores.

Os resultados obtidos evidenciaram que: a) o teor médio de S total foi 169 ppm e de S orgânico foi de 149 ppm, observando-se que o enxofre dos solos estudados é constituído principalmente por S orgânico. As médias para as relações C/S e N/S foram de 119 e 9, respectivamente. b) Existe uma correlação significativa entre o S total e o C orgânico, S total e N total e a capacidade de retenção do S-SO_4^{2-} dos solos com o teor extraído. c) Os extratores que mostraram correlação significativa nas atividades específicas com as culturas estudadas foram: NH_4OAc 0,5N - HOAc 0,25N; $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{HOAc}$; CaCl_2 0,15% NaCl 1% + calor e resina trocadora de íons; sendo necessário outros estudos para a calibração dos métodos, preferencialmente para os fosfatados, devido à capacidade do ânion fosfato em deslocar o sulfato presente nos solos brasileiros e a resina, que já foi oficialmente adotado no Estado de São Paulo para extração de P, K, Ca e Mg, por ter mostrado a melhor correlação.

A STUDY ON SULPHUR IN DIFFERENTS SOILS FROM PIRACICABA - SP
AND AN EVALUATION OF EXTRACTIONS METHODS
FOR AVAILABLE SULPHUR USING ^{35}S

JOSÉ LUIS RUEDA CALVET

- Author -

DR. TAKASHI MURAOKA

- Adviser -

SUMMARY

Research works characterizing soil sulphur in Brazil, are scarce, therefore a knowledge of the forms of sulphur in the soil and evaluation of the availability of the sulphur to plants is important.

The purpose of this work was to study total sulphur, organic sulphur, sulphur retention and C/S-N/S ratios in 10 soils from Piracicaba-SP, and to evaluate several extraction methods for available sulphur using ^{35}S (CaCl_2 0.15%; NH_4OAc 0.5N-HOAc 0.25N; NaOAc 10%-HOAc 3% pH, 4.8; $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{HOAc}$; NaCl 1% + heat treatment; NaHCO_3 0.5M, pH 8.5; H_2O and ion-exchange resin). Corn (*Zea mays*, L.) and bean (*Phaseolus vulgaris*, L.) were used as test crops.

The soils received 1.295 MBq (35 μ Ci) / pot (3 kg soil), of carrier free H₂³⁵SO₄ solution, and were incubated for 50 days. After this period 200 g of soil/pot was separated for sulphur analysis, and then, the corn and bean were sown and the sulphur uptake by the plants was evaluated after 40 days.

The results indicated that: a) The mean value for total sulphur was 169ppm and for organic sulphur, 149ppm, so, the majority of the sulphur in these soils is in the organic form. b) The mean values of C/S and N/S ratios were 119 and 9, respectively. c) The total S content in the soils was correlated significantly with total N and, there was also good correlation between retention of S-SO₄⁻² and extracted sulphate-S. d) The extractants that showed significant correlation with the test plants were: CaCl₂ 0.15%; NH₄OAc 0.5N-HOAc 0.25N; Ca(H₂PO₄)₂.H₂O; Ca(H₂PO₄)₂.HOAc; NaCl 1% + heat treatment and ion-exchange resin. For these extractants it is necessary to make sulphur response calibrations, for phosphate solutions preferably by the capacity of phosphate anions to displace the sulphate in our soils and for the resin method, already adopted in São Paulo state for extraction of P, K, Ca and Mg, which showed the best correlation.

1. INTRODUÇÃO

Embora o enxofre seja um dos principais nutrientes da planta, sua determinação no solo foi negligenciada por muitos anos, em parte porque sua importância não era suficientemente reconhecida, e em parte devido a dificuldades analíticas.

As primeiras tentativas de se analisar solos quanto ao teor de enxofre estiveram limitadas à determinação do íon sulfato; mais tarde, foram feitas análises quanto ao enxofre total e o enxofre orgânico, sendo este obtido pela diferença entre enxofre total e sulfato-S. Essa é mais ou menos a situação nestes últimos anos, exceto que os métodos analíticos foram aperfeiçoados.

No Brasil, poucos trabalhos têm sido feitos no sentido de estudar as formas de enxofre no solo, bem como as relações destas com outros parâmetros analíticos. Além dis

so, a necessidade de métodos químicos para avaliar o estado do S, nos solos se tornou mais aparente, conforme foram sendo descobertas novas áreas com deficiência aguda ou potencial de enxofre. Devido à mobilidade do íon sulfato, análises rotineiras de enxofre "disponível" do solo deveriam incluir esta forma do elemento.

Atualmente, utilizam-se no mundo todo, uma ampla variedade de extratores que medem o enxofre solúvel prontamente disponível no solo; o enxofre solúvel mais alguma parte de sulfato-S adsorvido, e há outros que também incluem um pouco do S orgânico do solo.

Pelo exposto anteriormente, é importante o conhecimento dos extratores mais empregados e, encontrar os mais adequados, avaliando-os nos solos da região. Este estudo pretendeu alcançar esta finalidade, utilizando uma técnica de análise altamente precisa, mediante o uso do traçador, o radioisótopo ^{35}S ; bem como, procurou-se encontrar as formas de S no solo e as relações C/S e N/S.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. Fontes de S para às Plantas

2.1.1. Enxofre orgânico do solo

Na maior parte dos solos aráveis e não salinos, principalmente nas camadas superficiais, o S orgânico compõe 90% ou mais do S total. Em diversos solos de Iowa acima de 95% do S foi observado como sendo em forma orgânica (TABATABAI e BREMNER, 1972a) e, para solos brasileiros, coletados de camadas superficiais, NEPTUNE *et alii* (1975), encontraram o teor de S orgânico variando de 77 a 95% do conteúdo total.

Embora uma grande diversidade de compostos contendo S, esteja presente no solo, o enxofre orgânico do solo é composto principalmente de duas frações:

a. Enxofre não ligado ao carbono, tais como sulfatos de éster que podem ser reduzidos a H_2S , por tratamento com ácido iodídrico (S reduzível por HI) onde o átomo de enxofre está separado do átomo de carbono por um átomo de oxigênio

(C-O-S), ou formando sulfamatos (C-N-S) e,

b. enxofre ligado diretamente ao carbono (C-S) e não reduzível por HI (FRENEY e STEVENSON, 1966).

A mineralização do S orgânico é considerada como sendo executada principalmente por microrganismos (FRENEY e SWABY, 1975). No entanto, embora a mineralização tenha sido demonstrada em experimentos de incubação (WILLIAMS, 1967; WILLIAMS e STENBERGS, 1959; 1964; WHITE, 1959) e, mineralização lenta tenha sido observada em condições de cultivo (McLAREN e SWIFT, 1977) concorda-se de maneira geral que a mineralização do S a partir da matéria orgânica do solo é inadequada para preencher as necessidades de culturas de alta produção ou mesmo de pastagens (HARWARD *et alii*, 1962).

A reação inversa, imobilização do S-inorgânico aplicado, em formas orgânicas, ocorre também no solo (WILLIAM e DONALD, 1957; FRENEY *et alii*, 1971; FRENEY e SWABY, 1975). Enxofre marcado radioativamente foi incorporado em ambas as formas de S orgânico, mas preferencialmente na fração reduzível por HI, (FRENEY *et alii*, 1971).

O ciclo microbiano de mineralização-imobilização de S apresenta grande semelhança com o do N e, têm sido assumido que o N e S são mineralizados aproximadamente nas mesmas proporções em que encontram-se na matéria orgânica. Esta afirmação, no entanto, contradiz diversos resultados em

que a proporção N/S mineralizados foram maiores ou bem menores que a da matéria orgânica (WILLIAM, 1967; TABATABAI e BREMNER, 1972b; NELSON, 1964).

McGILL e COLE (1981), propuseram um modelo conceitual na ciclagem de C, N, S e P orgânicos através de matéria orgânica do solo, no qual conceituam que o C e N são estabilizados (imobilizados) juntos e, mineralizados através de "mineralização biológica", enquanto que o P orgânico e ésteres de sulfato são estabilizados independentemente e são mineralizados através de "mineralização bioquímica". Enxofre ligado diretamente ao carbono, aparece como sendo mineralizado da mesma forma que o N. A mineralização biológica é definida como liberação de formas inorgânicas de N e S de materiais orgânicos durante a oxidação de C, por organismos do solo, impulsionados pela busca de energia. Já a mineralização bioquímica é definida como liberação de íons inorgânicos de P e S da forma orgânica, através da catálise enzimática externa à membrana celular, sendo fortemente controlada pelo fornecimento e necessidade da liberação do elemento ao invés de usá-la como fonte de energia.

Diversos trabalhos tem sido efetuados concordando ou discordando com este modelo. Para McLAREN *et alii* (1985), o modelo parece ajustar-se às mudanças nas duas frações de S orgânico a longo prazo, mas há necessidade de se fazer mais observações a respeito das mudanças a curto pra

zo embora considere que há um acentuado desenvolvimento do S reduzível em HI, nas transformações do S orgânico do solo a curto prazo.

2.1.1.1. Enzimas sulfatadas (sulfatases) dos solos

Somente nesta última década, foram detectadas e estudadas as sulfatases nos solos. Sulfatases são enzimas que hidrolizam ésteres sulfatados orgânicos ($R.O.SO_3^- + H_2O \rightleftharpoons ROH + H^+ + SO_4^{2-}$) e foram detectadas em plantas, animais e microrganismos. Como 50-70% do enxofre orgânico de alguns solos encontravam-se na forma de ésteres sulfato, sugere-se que as sulfatases desempenham um papel importante nos processos de mineralização do S orgânico do solo, tornando-o disponível para o crescimento das plantas (TABATABAI e BREMNER, 1970).

Na natureza ocorrem diversos tipos de sulfatases. Elas foram classificadas conforme o tipo de ésteres sulfatados orgânicos que hidrolizam, com o reconhecimento principal dos seguintes grupos: arilsulfatases, alkilsulfatases, sulfatases esteróides, glucosulfatases, condrosulfatases e microsulfatases (TABATABAI e BREMNER, 1970). As arilsulfatases hidrolizam ésteres sulfatados com um radical aromático (ésteres fenólicos de ácido sulfúrico) e foram originalmente

descritos como fenol-sulfatases. Elas foram as primeiras sulfatases a serem detectadas na natureza e, têm recebido mais atenção que os outros grupos de sulfatases.

2.1.2. Enxofre inorgânico do solo

As plantas absorvem a maior parte do enxofre como íon sulfato e, embora essa forma normalmente compreenda menos que 10% do total nos solos, sua mobilidade e reações com a fase sólida são de importância principal na produção agrícola e avaliação de disponibilidade de S do solo. A pequena quantidade de sulfato na solução do solo está em equilíbrio com formas da fase sólida. É a quantidade, índice de renovação e a distribuição das formas solúveis de S no solo, que dominam o estado de S das culturas.

A mobilidade do sulfato dentro dos solos é influenciada principalmente por sua concentração na solução de solo, suas reações com componentes da fase sólida e a quantidade de água do solo. As interações do sulfato no solo são importantes na nutrição de S das plantas, e têm recebido considerável atenção em anos recentes. Embora as relações sejam complexas, HARWARD e REISENAUER (1966), resumiram uma série de fenômenos:

- a. A maioria dos solos têm alguma capacidade de reter sulfato e, os subsolos comumente contem maiores quantidades de sul-

fato adsorvido que os solos superficiais. Essa diferença pode ser devido a um menor pH no subsolo, ou a saturação das áreas de adsorção nos solos de superfície com fosfatos e outros ânions.

- b. Há uma forte dependência da retenção de sulfato com o equilíbrio de pH, a retenção aumenta conforme diminui o pH.
- c. As caulinitas retêm mais sulfato que as montmorilonitas.
- d. Óxidos hidratados de ferro e alumínio têm uma marcada tendência para reter sulfato.
- e. A quantidade de sorção é dependente da concentração, e o sulfato sorvido está em equilíbrio cinético com o sulfato em solução.
- f. A força de retenção de ânions pelos solos segue a ordem: hidroxil > fosfato > molibdato > sulfato = acetato > nitrato = cloreto. O fosfato desloca ou reduz a sorção de sulfato, mas o sulfato tem pouco efeito na sorção de fosfato.
- g. A quantidade de sulfato retido é influenciada pelo cátion associado quando adicionado com um sal e pelos cátions trocáveis do solo. O efeito está na mesma direção da série liotrópica catiônica e, é maior que o efeito de pH.

METSON (1979) fez uma série de considerações importantes sobre adsorção do S no solo, discutindo a distribuição deste nutriente no perfil do solo, influência da mine

ralogia do solo, os mecanismos de adsorção, efeitos do pH e isoterma de adsorção.

O sulfato adsorvido têm dois desempenhos significantes na nutrição de S pelas plantas. É uma fonte de S disponível para as plantas e, retarda o índice de movimento do sulfato dentro do solo, reduzindo assim as perdas por lixiviação e modificando a distribuição do elemento dentro do perfil. A perda de S nos solos por lixiviação varia de quantidades insignificantes a até 320 kg S/ha por ano (HAWARD e REISENAUER, 1966).

Deficiências de S, atribuídas principalmente, a perdas por lixiviação, são encontradas com frequência em solos quase neutros, de textura grossa, após períodos de chuvas pesadas. Águas percolantes, frequentemente diminuem o teor de sulfato nos solos de superfície, principalmente nos que foram adubados com fosfato (BARDSLEY e KILMER, 1963).

O sulfato é removido com menos rapidez nos subsolos que nos solos de superfície (Berg e Thomas, 1959, citados por REISENAUER *et alii*, 1973). O índice de lixiviação é influenciado pelas reações de adsorção e pelos efeitos dos índices de movimento da água. O sulfato do subsolo, como o nitrato, é utilizado pelas plantas.

O enxofre também ocorre em solos como sais de sulfeto levemente solúveis e como gesso. A redução do sulfato

e dos compostos de S inorgânico não completamente oxidados a sulfatos é de importância na cultura de arroz (AOMINE,1962). Ele também está envolvido na formação de Na_2CO_3 nos solos (WHITTING e JANITZKY,1963) e pode ser de importância na redução da disponibilidade do sulfato em solos mal drenados de textura pesada. Sob condições aeróbicas normais, apenas pequenas quantidades de compostos de S inorgânico reduzidos são encontradas nos solos (FRENEY,1961). Como resultado, esse aspecto do S do t^o solo recebido pouca atenção. A solubilidade do gesso domina o comportamento do sulfato em solos de regiões áridas. O sal ocorre precipitado, sozinho ou com CaCO_3 e em ambas as formas é prontamente disponível às plantas.

2.1.3. Enxofre atmosférico

A predição da reação da planta à adubação com S é complicada pelo fato de que quantidades variáveis de gases de S e compostos solúveis de S estão presentes na atmosfera e, podem ser devolvidos ao solo. Já se relatou adições anuais pela chuva de até 234kg de S/ha, mas também de apenas 2,2kg S/ha (Eriksson,1960, citado por REISENAUER *et alii*,1973). No Brasil, segundo MALAVOLTA (1980), os valores correspondem a 5-30kg S/ha. Além disso, tanto plantas como solos absorvem SO_2 , e provavelmente outros gases de S, diretamente pelas folhas (Alway *et alii*, 1937 e Fried,1947, citados por REISENAUER *et alii*,1973). As quantidades de S fornecidos através da absorção direta não são comumente avaliadas,

elas podem entretanto, ser de magnitude considerável em áreas industriais e apreciável em áreas rurais.

O S atmosférico vem principalmente da combustão carvão de e outros materiais, decomposição anaeróbica de materiais orgânicos, atividade vulcânica, partículas de poeira de áreas gipsíferas e brisa marinha.

A importância das adições de S atmosférico no preenchimento das necessidades das plantações é evidente com parando-se mapas generalizados de áreas com respostas a S (Jordan e Reisenauer, 1957, citados por REISENAUER *et alii*, 1973), com mapas indicando a atividade industrial. As respostas à adubação com S têm sido relatadas como infrequentes em áreas fortemente industrializadas, áreas áridas e irrigadas do Oeste dos Estados Unidos, e regiões mais úmidas do Sudoeste dos Estados Unidos. O sulfato contido nas águas de irrigação é na maioria das vezes adequado para satisfazer as necessidades da plantação (MARTIN, 1958). Jordan *et alii*, (1960) citados por REISENAUER *et alii* (1973) avaliaram quantitativamente a participação das fontes atmosféricas no abastecimento das necessidades das plantações no Sudoeste. Foram obtidas respostas à adubação com S em experimentos de campo em áreas com adição anual por precipitação de 6,0 kg S/ha, mas não em áreas com adição de 14,6 kg S/ha. Em contraste, MCKELL e WILLIAMS (1960) e HOEFT *et alii* (1972) obtiveram significantes aumentos de produção com adubação de S em solos arenosos quase neutros em áreas recebendo anualmente acima de 15 kg S/ha

por precipitação. Esse resultado aparentemente anômalo pode ser atribuído à rápida lixiviação do sulfato nas condições particulares do solo e clima naqueles locais. Isso também ilustra as complexidades em se predizer a resposta ao S.

2.2. Determinação de Enxofre em Solos

2.2.1. Enxofre total

O conteúdo de enxofre total dos solos indica as reservas desse elemento que podem ser convertidas por ação química ou bacteriana em sulfato, a forma mais prontamente disponível às plantas. O total de S nos solos pode variar de perto de zero a acima de 0,06% (BURNS, 1965), enquanto, em solos orgânicos, pode ser acima de 0,5%. A maioria dos solos, entretanto, contém entre 0,01 e 0,05%.

O enxofre está presente no solo em muitas formas diferentes, tanto orgânicas quanto inorgânicas. Para se determinar a quantidade total é necessário mudar todo o enxofre desses compostos em uma forma que possa então ser analisada. Isto é feito normalmente, através da oxidação a sulfato ou através da redução a sulfeto. A técnica utilizada neste estudo foi por oxidação.

A oxidação a sulfato têm sido obtida por vãrios reagentes e técnicas, e com variados graus de eficiên-cia. Um procedimento comumente usado é a fusão do solo num cadinho de platina ou níquel com agentes oxidantes. Entre os

primeiros métodos está a fusão do solo com carbonato de sódio (EVANS e ROST, 1945), mas esta fusão simples não têm sido geralmente considerada satisfatória. BARDSLEY e LANCASTER (1960), porém, usando esse método, obtiveram resultados tão bons quanto a fusão com bicarbonato de sódio, relatando que o enxofre orgânico foi oxidado e retido por ambos os reagentes. ROBINSON (1945) usou uma fusão com carbonato de sódio e nitrato de sódio e STEINBERGS *et alii* (1962), fundiram com bicarbonato de sódio misturado com óxido de prata. MANN (1955) fundiu o solo apenas com peróxido de sódio e LOWE e DeLONG (1961) obtiveram resultados satisfatórios ao fundir com peróxido de sódio numa bomba Parr.

BUTTERS e CHENERY (1959) investigaram a eficiência de peróxido de sódio e de nitrato de magnésio (recomendado por SWANSON e LATLAW, 1922) para a oxidação do enxofre e acharam peróxido inútil e o nitrato um pouco melhor. Eles mostraram, entretanto, que a falha da fusão de nitrato de magnésio foi devido à falta de pureza do sal comercialmente disponível, e ao prepararem seu próprio reagente a partir de magnésio "Specpure" eles obtiveram resultados bons e reproduzíveis. O coeficiente médio de variação foi 3,1%. CHAUDHRY e CORNFIELD (1966) descobriram que aquecimento a 550°C durante 3 horas com uma mistura de nitrato de potássio-ácido nítrico produzia recuperação satisfatória do enxofre total e, foi este método o testado neste trabalho.

A análise do sulfato formado na oxidação é frequentemente realizada pela precipitação como sulfato de bário e determinação da quantidade desse precipitado ou gravimetricamente ou turbidimetricamente. Embora o primeiro passo na determinação total de enxofre possa ser prontamente realizado usando a fusão e outros métodos adequados de oxidação, as medições do sulfato de bário precipitado são geralmente tediosas ou difíceis de reproduzir devido a deficiência nos métodos analíticos, pelo que, deve-se ter muito cuidado.

2.2.2. Sulfato-S extraível (disponível)

A análise de solo para o diagnóstico das necessidades de S das plantas também têm seus problemas. Embora se concorde que o sulfato solúvel e o adsorvido forme a principal fonte de S para a absorção pelas plantas, existe menos concordância quanto aos métodos de extração.

Numerosos procedimentos têm sido propostos para a avaliação da disponibilidade do S dos solos. Os procedimentos incluem extração com água, extração com vários sais e ácidos, liberação de enxofre em incubação, crescimento microbial e crescimento e decomposição de plantas, incluindo determinação do valor "A".

O S removido por esses extratores tendem a cair nos seguintes grupos:

- a. Sulfato prontamente solúvel;
- b. Prontamente solúveis e porções de sulfato adsorvido;
- c. Prontamente solúveis , porções de sulfato adsorvido e porções de S orgânico.

Devido à importância do sulfato, índices químicos do enxofre disponível no solo deveriam incluir esta forma do elemento. Alguns métodos para medir o enxofre disponível podem se correlacionar bem com a reação da planta, muito embora pouco seja conhecido quanto à natureza do enxofre medido.

No Quadro 1 apresenta-se um resumo dos vários extratores usados para medir sulfato - enxofre extraível do solo. Os métodos utilizados para a determinação do enxofre nos extratos também são indicados.

Os extratores mais amplamente usados para caracterizar o estado do S dos solos são: água, solução de Morgan (acetato de sódio e ácido acético), solução de Bardsley e Lancaster (acetato de amônia e ácido acético), solução fosfato monopotássico de Ensminger com concentração de 500ppm de P, várias concentrações de ácido clorídrico, solução de 0,5M de bicarbonato de sódio recomendada por KILMER e NEARPASS (1960) e soluções de cloreto de cálcio em várias concentrações. Numerosos outros extratores também têm sido experimentados, como indicado no Quadro 1.

QUADRO 1*- Determinação de $S-SO_4^{=}$ disponível no solo

| Extratores | | Técnica Analítica |
|--|--------------------------|--|
| 1. ÁGUA (fria) | | Titrimétrico Titrimétrico Colorimétrico (azul de metileno) Colorimétrico (cloranilato de bário) Conductométrico Gravimétrico Nefelométrico Turbidimétrico |
| Água (quente) | | Colorimétrico (azul de metileno) Iodimétrico (cromato de bário) |
| 2. ACETATOS | | |
| acetato de amônio | 0,1N | Colorimétrico (cloranilato de bário) Colorimétrico (azul de metileno) |
| | pH 4,65 | Titrimétrico Turbidimétrico Turbidimétrico |
| + ácido acético | 0,5N | |
| acetato de sódio | 0,25N | Colorimétrico (azul de metileno) |
| | pH 4,8 | Turbidimétrico Turbidimétrico |
| + ácido acético (solução de Morgan) | pH 7 | Colorimétrico (azul de metileno) Iodimétrico Turbidimétrico |
| 3. CARBONATOS | | |
| carbonato de amônio | 1N | Titrimétrico (acidimétrico) |
| carbonato de cálcio | | Colorimétrico (azul de metileno) |
| bicarbonato de sódio | 0,25M 0,5 M | Colorimétrico (azul de metileno) Colorimétrico (azul de metileno) |
| 4. CLORETOS | | |
| cloreto de amônio | 1N | Gravimétrico |
| cloreto de cálcio | 0,005M | Colorimétrico (cromato de bário) Turbidimétrico |
| | 0,15% ; 0,20% e 0,01M | Colorimétrico (azul de metileno) |
| cloreto de lítio | 0,1M | Colorimétrico (azul de metileno) |
| cloreto de magnésio | 0,005M | Raio-X fluorescente |
| cloreto de sódio | 0,2% | Colorimétrico (azul de metileno) |
| | 1,0% | Colorimétrico (azul de metileno) |
| (auto-clave) | 1,0% | Turbidimétrico |
| | 6,0% | Colorimétrico (azul de metileno) |
| | 1,0N | Colorimétrico (azul de metileno) Iodimétrico (cromato de bário) |
| 5. FOSFATOS | | |
| fosfato monocálcico | 0,1M | Colorimétrico (azul de metileno) Turbidimétrico |
| 500 ppm P | | |
| fosfato monopotássico | | Turbidimétrico |
| 100 ppm P | | Colorimétrico (azul de metileno) |
| 500 ppm P | | Colorimétrico (azul de metileno) |
| 0,2% e 0,15M | | Colorimétrico (azul de metileno) |
| fosfato de sódio | 0,5M e pH 7 | Colorimétrico (azul de metileno) |
| citrato de amônio | 0,2M e pH 4,0 | Turbidimétrico |
| hidróxido de sódio | 0,1N | Colorimétrico (azul de metileno) |
| ácido hidrocloreídrico | 1% | Gravimétrico |
| | 0,001N | Colorimétrico (azul de metileno) Conductométrico Titrimétrico (cloreto de bário) Titrimétrico Turbidimétrico |
| + fluoreto de amônio (solução Bray) | 0,1N | Colorimétrico (azul de metileno) Gravimétrico Turbidimétrico |
| | 0,2N | Colorimétrico (azul de metileno) Gravimétrico |
| | 1N | Titrimétrico (cloreto de bário) Colorimétrico (cloranilato de bário) Colorimétrico (azul de metileno) Turbidimétrico |
| 6. RESINAS DE TROCA ANIÔNICA | | Colorimétrico (azul de metileno) |

* Quadro adaptado de BEATON *et alii*, 1968.

As duas técnicas analíticas mais frequentemente usadas parecem ser o método azul de metileno colorimétrico e o método turbidimétrico. A estimativa gravimétrica também é comumente utilizada, mas não na mesma intensidade que os dois métodos anteriores. Vários métodos titrimétricos também têm sido usados, assim como métodos de espectrometria de massa e fluorescência de raios-X.

Parece que a escolha dos extratores pelos vários autores pode ter alguma relação com a quantidade e tipo de sulfato "disponível" presente nos solos considerados. Assim, uma série de pesquisadores (ENSMINGER e FRENEY, 1966 ; REISENAUER, 1967), tem tentado categorizar as frações de enxofre extraído pelas várias soluções. Sulfato prontamente solúlvel e quantidades pequenas variáveis de enxofre orgânico são extraídos com água (BURD, 1925; FRENEY, 1958), 0,1M cloreto de lítio (ARKLEY, 1961; ROBERTS e KOEHLER, 1968), cloreto de cálcio diluído (BARROW, 1961) e cloreto de sódio (BARROW , 1960). Cloreto de cálcio e cloreto de sódio extraem menos sulfato que a água. Extração de solo com solução 0,15% de cloreto de cálcio foi preferido por BARROW (1961) e WILLIAMS e STEINBERGS (1959) porque, quando essa solução era usada, a matéria orgânica não interferia com a precipitação do sulfa - to. Acreditava-se que a maior extração de sulfato pela água era principalmente devido à liberação de sulfatos orgânicos.

Sulfato solúvel mais uma fração do sulfato ad

sorvido foi extraído por soluções de fosfato (ENSMINGER, 1954; FOX *et alii*, 1964), suspensões de carbonato de cálcio (WILLIAMS e STEINBERGS, 1962), acetato de amônia neutro (BARDSLEY e LANCASTER, 1960) e solução de Morgan (CHESNIN e YIEN, 1950). FOX *et alii* (1964) usaram fosfato monocálcico por ter encontrado valores semelhantes ao fosfato monopotássico e também eliminaram o problema de extratos turvos. Íons de fosfato deslocam o sulfato adsorvido e íons de cálcio diminuem a extração de matéria orgânica do solo, eliminando em parte, a contaminação do enxofre orgânico extraível. O uso de soluções de fosfato podem trazer dificuldades em solos com alto conteúdo de gipsita (SPENCER e FRENEY, 1960). As partículas de gipsita aparentemente ficam cobertas com fosfato de cálcio inibindo assim sua dissolução. Sharpee (1968) citado por BEATON *et alii* (1968), relatou valores excessivamente altos de sulfato em extratos de fosfato monocálcico não-acidificados, provavelmente devido à co-precipitação de fosfato com o precipitado de sulfato de bário.

Em adição ao sulfato solúvel, frações de formas adsorvidas e orgânicas de enxofre foram extraídas por solução de 0,5M de bicarbonato de sódio a pH 8,5 (BARDSLEY e KILMER, 1963; WILLIAMS e STEINBERGS, 1959); solução neutra de acetato de amônia (McCLUNG *et alii*, 1959) e, tratamento de calor seguido por extração com solução de cloreto de sódio (FOX *et alii*, 1964; WILLIAMS e STEINBERGS, 1959).

O sulfato adsorvido está em equilíbrio cinético com o sulfato em solução e, pode ser substituído por outros ânions de maior força de adsorção de acordo com a série: hidroxil > fosfato > molibdato > sulfato = acetato > nitrato = cloreto (BINGHAM *et alii*, 1965; CHAO *et alii*, 1964).

Todo o sulfato adsorvido será geralmente extraído por soluções contendo 500ppm fósforo. Alguns solos requerem 2.000ppm fósforo e uma proporção solo-solução de 1:20 ao invés de 1:5 para extrair todo o sulfato adsorvido. O acetato não é um forte substituto do sulfato em soluções neutras e é duvidoso, que ele desloque todo o sulfato adsorvido sob condições ácidas (FRENEY, 1961).

SPENCER e FRENEY (1960) compararam uma série de métodos de extração e descobriram que a quantidade de sulfato extraído aumentava na seguinte ordem: solúvel em água quente > solúvel em calor > fosfato > água > acetato de amônio. ENSMINGER (1954) mostrou que soluções ácidas-tamponadas e soluções de sal neutro extraem mais sulfato solúvel que a água particularmente de horizontes de subsolo ácido.

A quantidade de enxofre extraído foi mostrado por REISENAUER (1967), como sendo influenciado pelo equilíbrio de pH, a natureza do ânion e a quantidade de matéria orgânica presente. Dentro dos limites 5,5 a 7,2 o pH não teve influência na quantidade de enxofre extraído. Abaixo de pH 5 a quantidade extraída caiu verticalmente.

Sharpee em 1968 (citado por BEATON *et alii* 1968), testou a extração de sulfatos do solo com citrato de amônio, acetato de amônio, fosfato monocálcico, EDTA, fluoreto de amônio e água. Os extratores mais eficazes foram soluções de citrato de amônio pH 4,0 e fosfato monocálcico.

Os extratores que removem o enxofre prontamente solúvel, as porções do adsorvido e parte do S orgânico fornecem as melhores predições de respostas a experimentos de campo. Eles incluem um ácido forte (HOAc 2N) contendo fosfato (500ppm), empregados por COOPER (1968) e HOEFT *et alii* (1973), e a solução de NaHCO₃ usada por BRADSLEY e KILMER (1963) e COOPER (1968). Entretanto, nos estudos de Bryne e Hanley em 1969 (citados por REISENAUER *et alii*, 1973), o S extraído por NaHCO₃ não foi uma estimativa do S disponível tão boa quanto a solução de Morgan.

2.2.3. Enxofre orgânico total

Já que boa parte do S no solo está presente como S orgânico, sugeriu-se que o S orgânico deva ser considerado na determinação do estado de disponibilidade de S dos solos (BEATON *et alii*, 1968). Muito embora, a taxa de mineralização do S em solos deficientes tenha sido mostrado como sendo insuficiente para as necessidades das plantas (COWLING e JONES, 1970), uma estimativa do S orgânico pode dar uma indicação da capacidade do solo em fornecer S, principalmente

porque a taxa de liberação de sulfato é correlacionada com o S total em solos de superfície (TABATABAI e BREMNER, 1972a).

O enxofre orgânico é mais facilmente determinado após a conversão em sulfato pela oxidação (BARDSLEY e LANCASTER, 1965). Deve-se tomar cuidado para que a oxidação seja completa, que outras formas de enxofre não estejam incluídas na determinação e, que as perdas por volatilização ou extração incompleta sejam mínimas.

Dos vários procedimentos propostos para a determinação do conteúdo de enxofre orgânico dos solos, neste trabalho utilizou-se o método de BARDSLEY e LANCASTER (1965).

2.3. Determinação de Enxofre em Plantas

2.3.1. Enxofre total

O enxofre é um nutriente essencial às plantas e ocorre em formas diferentes em muitos compostos. Portanto, é necessário um procedimento confiável para medir a quantidade total desse elemento no tecido vegetal. O enxofre ocorre nas plantas em compostos tais como sulfato, coenzima A, metionina, cisteína, tiamina, biotina, tiocinatos, alcalóides e outros (ALLAWAY e THOMPSON, 1966), assim como nos intermediários associados com a formação dessas substâncias na planta. Na maioria das plantas, metionina e cisteína representam cerca de 90% do enxofre total (ALLAWAY e THOMPSON, 1966).

Uma indicação do estado do S na planta pode ser obtida comparando-se a concentração de enxofre das amostras da planta com concentrações críticas confiáveis relacionadas para aquela planta particular (EATON, 1966; ENSMINGER e FRENEY, 1966). Os valores de enxofre total também são usados para determinar se existe uma condição real de deficiência de enxofre como definido por Dijkshoorn *et alii* (1960) citados por BEATON *et alii* (1968).

O total de enxofre encontrado na matéria seca das plantas, geralmente varia de 0,10 a 1,5% (CHAPMAN e PRATT, 1961). Para forrageiras, os valores extremos do conteúdo sulfuroso variaram de 0,02 a 2,11%, mas sob condições agrícolas normais fica geralmente dentro de uma variação de 0,20 a 0,45% (Whitehead, 1966, citado por BEATON *et alii*, 1968).

Entre os métodos frequentemente usados para liberar o enxofre presente no tecido da planta e oxidá-lo a sulfato tem-se: cinzas secas com nitrato de magnésio, digestão úmida com ácidos nítrico e perclórico, ignição na presença de oxigênio e combustão numa bomba. Outros procedimentos populares incluem o forno de indução; bicarbonato de sódio mais óxido de prata; carbonato de sódio mais bicarbonato de sódio; permanganato de potássio e nitrato de sódio e fluorescência de raios-X.

De acordo com Johnson e Ulrich (1959) citados por BEATON *et alii* (1968), a combustão úmida de material vegetal é superior à combustão seca para determinação de todos os elementos exceto B e Cl, principalmente porque não há perigo de perda dos elementos, uma vez que a temperatura do preparado não pode exceder o ponto de ebulição do ácido perclórico ou seja 230°C. Digestão úmida com ácido nítrico e perclórico mostrou dar resultados precisos e corretos para o enxofre (CHAPMAN e PRATT, 1961; SHAW, 1959). É este método que foi utilizado neste trabalho.

2.4. Técnicas Analíticas Utilizadas para Determinação do Enxofre

Muito tempo e esforço tem sido devotado ao desenvolvimento de procedimentos quantitativos satisfatórios para a determinação do sulfato. A determinação do sulfato é especialmente importante porque o enxofre em várias outras formas é frequentemente convertido em íon sulfato e quantitativamente estimado como tal. Entre as várias técnicas atualmente disponíveis para a determinação do S extraído encontram-se: gravimetria, turbidimetria e nefelometria, titrimetria, colorimetria, fluorescência de raios X, espectrometria de absorção atômica, sendo as quatro primeiras as mais comuns para se medir o sulfato.

Dentre esses métodos, a determinação turbidi

métrica do sulfato como BaSO_4 , é o mais amplamente usado, devido à necessidade nesta técnica de equipamentos simples como o espectrofotômetro ou colorímetro. Por esta razão, adotou-se esta metodologia neste trabalho.

2.4.1. Turbidimetria

O procedimento turbidimétrico baseia-se na redução da intensidade de luz que passa através de uma solução contendo partículas suspensas de sulfato de bário. Neste método, o sulfato é precipitado em solução aquosa pela adição de cloreto de bário, sendo finalmente dividido, o precipitado de sulfato de bário permanece suspenso na solução e seu efeito por turvidez na transmissão da luz através da solução é medido por meio de um colorímetro ou espectrofotômetro. As leituras de transmissão de luz são comparadas com as obtidas em soluções com concentração de sulfato conhecida.

Geralmente, o método turbidimétrico é rápido e sensível, mas apresenta alguns sérios inconvenientes. Ele é sujeito a muitas interferências e a formação de suspensões de sulfato de bário reproduzíveis sob condições uniformes de precipitação é extremamente difícil.

Altas concentrações de Na, K, Ca, Mg, NO_3 , PO_4 e SiO_2 podem interferir na determinação turbidimétrica do sulfato (ROSSUM e VILLARRUZ, 1961). BUTTERS e CHENERY

(1959) relataram que na prática apenas grandes quantidades de cálcio são prováveis causas de interferência. Extratos livres de toda matéria coloidal são essenciais. Matéria orgânica coloidal leva a resultados errôneos de duas maneiras (HESSE, 1957b): Agindo como um colóide protetor em soluções que contenham pequenas quantidades de sulfato (0 a 10ppm de enxofre) resultando valores menores e; em concentrações mais altas de sulfato, a matéria orgânica sendo co-precipitada com o sulfato de bário, o que o torna mais volumoso e provoca superestimativas.

Cátions interferentes podem ser removidos através de tratamento com resinas de troca de cátions (Samuelson, 1963, citado por BEATON *et alii*, 1968), enquanto que argila e colóides orgânicos podem ser eliminados passando-se os extratos através de um filtro de Seitz (FRENEY, 1958) ou funis de filtragem a pressão (KHAN e WEBSTER, 1968). Matéria orgânica coloidal tem sido co-precipitada com hidróxido férrico e subsequentemente removida por filtragem antes da precipitação do sulfato de bário (HESSE, 1957a). Lowe 1968, citado por BEATON *et alii* (1968) indicou que baixos valores foram obtidos quando essa técnica de co-precipitação foi usada com extratos diluídos de sulfato. O uso de resinas de troca de ânion, embora eficaz, é tedioso para remover colóides orgânicos de grandes números de amostras. Cloreto de sódio tem sido usado para clarear extratos de água turvos antes da deter

minação do sulfato (WILLIAMS e STEINBERGS, 1959). Uma maneira óbvia de destruir completamente a matéria orgânica coloidal é através da oxidação e não pode ser usada quando houver enxofre não sulfato presente, porque parte deste, pode também ser oxidado (LITTLE, 1953).

Extratos de solo com pH maior que 7,5-8,0 ficam fortemente coloridos por matéria orgânica dissolvida (REISENAUER, 1967). Tratamento com carvão ativado aparentemente remove essa interferência em algumas amostras. Quantidades de material coloidal problemático em soluções de amostra são relacionados ao tipo de extrator utilizado (BARDSLEY e LANCASTER, 1960; BARTLETT e NELLER, 1960). Extração de enxofre-sulfato em solo com solução de cloreto de cálcio de 0,15% foi recomendada, porque os extratos não eram excessivamente coloridos pela matéria orgânica coloidal (WILLIAMS e STEINBERGS, 1959).

É essencial que condições de precipitação uníformes sejam utilizadas para se obter resultados reproduzíveis com o procedimento turbidimétrico (ROSSUM e VILLARRUZ, 1961). Quantidade e tamanho dos cristais de cloreto de bário, concentração de ácido, tempo e velocidade da reação, temperatura e volume do frasco, são fatores que influenciam a medição turbidimétrica do sulfato. BUTTERS e CHENERY (1959) também mostraram que a medição turbidimétrica do sulfato era influenciada por uma série de variáveis operacionais, incluindo

o tamanho do cristal do cloreto de bário, variação do conjunto de cristais de cloreto de bário, tipo e concentração de ácido, tempo de permanência e escolha do filtro ótico.

STEINBERGS (1955) demonstrou que leituras turbidimétricas reproduzíveis podem ser garantidas utilizando-se cloreto de bário "semeado". Essas suspensões são preparadas adicionando-se pequenas quantidades de sulfato de potássio. Os pequenos cristais de sulfato de bário de tamanho uniforme presentes no cloreto de bário, agem como núcleos ou cristais de semente. Quando o cloreto de bário contendo a "semente" era utilizado, suspensões reproduzíveis de pequenos cristais de sulfato de bário de tamanho uniforme eram produzidos. A estabilidade da turbidimetria era realçada colocando-se a suspensão "semente" em frascos calibrados e deixando - a permanecer pelo menos 2 1/2 horas ou de um dia para o outro antes da precipitação do sulfato de bário. MASSOUMI e CORNFIELD (1963) também observaram que o procedimento turbidimétrico era melhorado usando-se uma suspensão diluída de semente de sulfato de bário.

A maioria dos métodos prescreve um estabilizante como gelatina (DODGSON, 1961), goma acácia (MASSOUMI e CORNFIELD, 1963), ou glicerol (STEINBERGS, 1955), para fornecer uma maior reprodutividade das suspensões de sulfato de bário. Foi relatado que uma mistura de glicol dipropileno e álcool melhora grandemente a estabilidade da suspensão (TOEN

NIES e BAKAY, 1953). Rains (1960) citado por BEATON *et alii* (1968), descobriu que quantidades em microgramas de sulfato poderia ser determinada com sucesso seguindo a formação de uma suspensão finamente dividida de sulfato de bário numa solução aquosa de glicerina, cloreto de sódio e ácido clorídrico. O cloreto de sódio e o ácido clorídrico são adicionados antes de ser feita a precipitação de modo a inibir o crescimento de micro-cristais de sulfato de bário. A glicerina estabiliza a suspensão.

Alguns pesquisadores usando o método turbidimétrico para a determinação do sulfato acrescentaram a solução de goma acácia estabilizante, antes de acrescentar o cloreto de bário. Esta prática é indesejável já que quantidades consideráveis de matéria orgânica coloidal é assim introduzida. Se o mesmo procedimento for seguido na preparação da curva padrão, os erros podem ser menos apreciáveis, mas o procedimento não levaria em conta o teor coloidal variável dos extratores do solo. MASSOUMI e CORNFIELD (1963) recuperaram apenas 2µg de sulfato-S dos solos, mas como rotina, é mais seguro acrescentar na solução, goma acácia, imediatamente após a precipitação. No método dado por BARDSLEY e LANCASTER (1965), as soluções estabilizantes de goma são simplesmente omitidas após a precipitação com o objetivo de ganhar precisão na leitura de baixos teores de $\bar{S}^2\text{SO}_4$. No método dado por Bardsley e Lancaster, recomenda-se agitar o extrato de solo com carvão e filtrá-lo antes de adicionar cloreto de bário de modo a remover a cor e o material coloidal.

2.5. Uso dos Isótopos de Enxofre

2.5.1. Isótopos estáveis de S

O enxofre tem quatro isótopos estáveis e suas abundâncias aproximadas são:

$^{32}\text{S} = 95,02\%$; $^{33}\text{S} = 0,75\%$, $^{34}\text{S} = 4,21\%$, $^{36}\text{S} = 0,02\%$. A composição isotópica é expressa pela notação $\delta^{34}\text{S}$, que é definida da como:

$$\delta^{34}\text{S} = \frac{\frac{^{34}\text{S}}{^{32}\text{S}} \text{ amostra} - \frac{^{34}\text{S}}{^{32}\text{S}} \text{ padrão}}{\frac{^{34}\text{S}}{^{32}\text{S}} \text{ padrão}} \times 10^3$$

O padrão é o enxofre na troilita (FeS) do meteorito férrico "Canyon Diablo" cuja razão $^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$ é 22,22.

Variações na composição isotópica do enxofre foram primeiramente reportados por THODE *et alii* (1949) e são causados por dois tipos de processos:

1. Redução de íons sulfato a sulfeto de hidrogênio por certas bactérias anaeróbicas que resultam no enriquecimento do sulfeto de hidrogênio em ^{32}S .

2. Reações de troca isotópica entre íons, moléculas e sólidos portadores de S, nos que ^{34}S é geralmente concentrado em compostos com altos estados de oxidação ou fortemente ligados (BACHINSKI, 1969).

A composição isotópica de enxofre é usualmente medida em SO_2 (gás) usando espectrômetro de massa equipado com duplo coletor. Sulfetos são convertidos a SO_2 por reações com CuO , V_2O_5 ou O_2 a temperaturas acima de 1000°C . Sulfatos são primeiramente reduzidos a sulfetos que são precipitados como CdS e então convertidos a SO_2 (gás). Detalhes destes procedimentos têm sido discutidos por HOET e ENGELKEMEIR (1970) e PUCHELT *et alii* (1971).

A principal causa para variações na composição isotópica do S na natureza é a redução de íons de sulfato por bactérias anaeróbicas como *Desulfovibrio desulfurificans* que vivem em sedimentos depositados nos oceanos e lagos. Esta bactéria separa o oxigênio dos íons sulfato e despreende H_2S que é enriquecido em ^{32}S em relação ao sulfato. A extensão do fracionamento é variável e depende de diferentes passos ocorridos nas reações em que o S é metabolizado.

Em sistemas inorgânicos, a extensão do fracionamento isotópico durante a redução do íon sulfato a sulfeto de hidrogênio é devido às diferentes proporções em que ligações S-O são quebrados. HARRISON e THODE (1957) demonstraram

experimentalmente que ligações de $^{32}\text{S}-\text{O}$ são quebradas mais facilmente que ligações $^{34}\text{S}-\text{O}$. Como resultado, o primeiro H_2S produzido por redução inorgânica de SO_4^{2-} é enriquecido em ^{32}S em aproximadamente 22% comparado com o sulfato.

Redução de sulfato pelas bactérias na natureza enriquece o sulfeto de hidrogênio em ^{32}S por 50% ou mais comparado com o sulfato. A magnitude do enriquecimento depende de uma variedade de fatores, como a taxa de redução, a temperatura, natureza e disponibilidade do suprimento e o tamanho do reservatório de sulfato.

Sulfato em solução no Mar Negro tem um $\delta^{34}\text{S} = +19,2\%$ comparado com a triolita do Canyon de Diablo, no entanto, o H_2S dissolvido tem um $\delta^{34}\text{S} = -31,9\%$.

Estes dados mostram uma diferença de 50 a 60% entre os valores de $\delta^{34}\text{S}$, sendo devido à ação redutora da bactéria. No entanto, o $\delta^{34}\text{S}$ do sulfeto dissolvido é modificado posteriormente, pela precipitação da pirita (FeS_2) que concentra ^{34}S .

O uso desta técnica em estudos do ciclo global de S em solos, processos como decomposição e imobilização de S, requerem uma boa base científica, experiência e equipamento sofisticado como o espectrometro de massa.

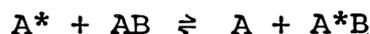
2.5.2. Isótopo radioativo de S

Existindo a facilidade de usar o radioisótopo de enxofre (^{35}S), mais trabalhos têm sido efetuados usando-o como traçador.

O enxofre-35 apresenta meia vida de 87,2 dias é emissor de partículas β^- com energia máxima 0,167 MeV, prestando-se muito bem para estudos de nutrição de plantas e fertilidade do solo.

Todos os métodos utilizados nos estudos das reações de troca isotópica são aplicações da lei de diluição isotópica. A análise por diluição isotópica foi introduzida por Hevesy em 1920 e revivida por Hevesy e Hofe, 1934 e Rittemberg e Foster, 1940, citados por NEPTUNE e MURAOKA (1978). Desde então, inúmeras investigações têm sido realizadas com traçadores isotópicos.

O princípio da diluição isotópica baseia-se, na reação entre dois átomos ou moléculas de mesmo número atômico, porém com diferentes números de massa, que se substituem mutuamente.



Quando o equilíbrio dessa reação de troca é atingido, a atividade específica do átomo A e do composto AB

são iguais.

Este fato permitiu que fosse proposto um método analítico de diluição isotópica que consiste na adição de uma quantidade conhecida de um isótopo radioativo ou estável de abundância natural muito pequena, a um sistema em equilíbrio, que contenha esse elemento com composição isotópica natural, cuja concentração se deseja conhecer. Atingido o equilíbrio, é possível calcular-se a concentração do elemento no sistema em equilíbrio.

FRIED e DEAN (1952) introduziram o conceito de valor "A": "quando uma planta está em presença de duas fontes de nutriente no solo, ela absorverá o nutriente em proporção direta de cada uma das fontes igualmente disponíveis".

Na determinação do valor "A" não deve existir troca isotópica de tal maneira que se possa distinguir na planta, o nutriente proveniente do fertilizante e aquele proveniente do solo.

LARSEN (1952) introduziu o valor "L", sendo definido como: "valor L de um nutriente, a quantidade desse elemento que é trocável com o elemento quimicamente idêntico adicionado no solo, medido por uma planta cultivada no sistema".

RUSSEL *et alii* (1954) definiu o valor "E" como sendo: "valor E de um nutriente é a quantidade desse elemento na superfície do solo e na solução do solo que é trocá

vel com o elemento quimicamente idêntico adicionado na solução."

LOPEZ e GRAHAM (1970) definiram o conceito do "pool lábil de nutriente do solo", que seria: "a quantidade de um elemento (x) na solução do solo e fase sólida medida por equilíbrio químico ou absorvido pela planta, utilizando troca isotópica, o qual torna-se disponível às plantas durante o desenvolvimento das mesmas".

Alguma confusão existe na literatura, no que diz respeito ao uso dos valores "L" e "A". Como estes índices foram originalmente utilizados para estudar a disponibilidade do fósforo no solo, as aplicações em experimentos com outros nutrientes devem considerar as diferenças básicas definidas por FRIED (1964) e LARSEN (1967). No começo de um experimento o $^{35}\text{SO}_4^{-2}$ adicionado e SO_4^{-2} inorgânico presente no solo, atingem o equilíbrio isotópico depois de um período relativamente curto de tempo. É reconhecido que o valor "L" pode mudar com o tempo, como resultado da mineralização do S orgânico. Isto é contrário ao conceito de LARSEN (1967) sobre o equilíbrio isotópico, mas reflete uma situação mais realista para nutrientes como N, P e S e, não anula o uso do conceito do valor "L" para relacionar a disponibilidade de enxofre entre vários solos. Numa situação onde não exista o sulfato adsorvido uma troca no valor L com o tempo deve apresentar mudanças na disponibilidade de S orgânico. Isto é uma

aplicação do valor "L" que tem sido utilizada em estudos de mineralização de S (BETTANY *et alii*, 1974).

JORDAN e BAKER (1959) foram os primeiros pesquisadores a utilizar gesso marcado, sulfato de amônio, sulfato ferroso, enxofre elementar e adubo verde com ^{35}S , para avaliá-los como fontes de S para as plantas.

O movimento de fertilizantes contendo S, também tem sido estudado, marcando-os com ^{35}S . GREGG e GOH (1979) em experimento de campo com solos de Nova Zelândia, estudaram os efeitos da chuva e do manejo, no movimento de fertilizantes sulfurosos nos solos.

Tem-se usado técnicas isotópicas também nos estudos de adsorção de sulfatos. CHAO *et alii* (1962) usando gesso marcado com ^{35}S , descobriram que solos ricos em ferro livre e óxidos de alumínio e com muito alumínio extraível podem fixar o sulfato mais fortemente que outros solos.

Usando técnicas de incubação, McLAREN *et alii* (1985) com o objetivo de ter uma noção global das transformações e formas de S orgânico do solo, estudaram a ciclagem entre formas orgânicas e inorgânicas. ^{35}S foi usado para seguir o fluxo do S dentro do solo. Esta técnica tem sido utilizada com sucesso para examinar diferentes aspectos do ciclo do S no solo (FRENEY *et alii*, 1971; GOH e TSUJI, 1979; SAGGAR

et alii, 1981).

Na avaliação de índices químicos de disponibilidade de S deveria-se incluir sulfato solúvel na determinação entretanto, qualquer método pelo qual um alto grau de correlação for obtido com a reação da planta pode ser útil. Utilizando ^{35}S para encontrar o valor "A" usando plantas jovens de algodão, uma correlação de 0,89 foi obtida entre S extraível por NaHCO_3 e valor "A" (KILMER e NEARPASS, 1960).

AURORA e SEKHON (1977) avaliando diferentes testes de solo para a estimação de enxofre disponível, em experimento com aveia em casa de vegetação, encontraram altos coeficientes de correlação entre as estimativas de S disponível usando NaHCO_3 0,5M; 1% NaCl após aquecimento, acetato de amônio-ácido acético e valor "A" com a reação na produção e os consumos de S pela aveia.

Técnicas de diluição isotópica têm sido usadas para medir o "pool" do S disponível às plantas. Os valores "E" e "L" têm sido encontrados frequentemente relacionados com outras estimativas do enxofre disponível (HARWARD *et alii*, 1962; FOX *et alii*, 1964; BETTANY *et alii*, 1974; PROBERT 35 1976). Em estudos de campo usando gesso marcado com S, TILL e MAY (1971) e Gregg, 1976 (citado por GOH e TSUJI, 1979) mostraram que enxofre extraído com fosfato foi o precursor do S disponível.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. Material

3.1.1. Solos

Foram utilizados dez diferentes solos da região de Piracicaba-SP, coletando-se a camada superficial (0-25cm). Determinou-se as principais características físicas e químicas (Quadro 2). As unidades de solo utilizadas, de acordo com a COMISSÃO DE SOLOS (1960) foram:

Solo 1 - Latossol Vermelho Amarelo-Orto (LV)

Solo 2 - Latossol Vermelho Amarelo-fase arenosa (LVa)

Solo 3 - Latossol Vermelho Escuro-Orto (LE)

Solo 4 - Latossol Vermelho Escuro-fase arenosa (com pasto)
(LE_g¹)

Solo 5 - Latossol Vermelho Escuro-fase arenosa (LE_g)

Solo 6 - Latossol Roxo (LR)

Solo 7 - Latossol Roxo (LR-258)

Solo 8 - Latossol Roxo - var. Broa (LR-Broa)

QUADRO 2. Características químicas e físicas dos solos estudados.

a. Análise Química

| Solo | pH (H ₂ O) | C % | PO ₄ ⁻³ | K ⁺ | Ca ²⁺ | Mg ²⁺ | Al ³⁺ | H ⁺ |
|-----------------------------------|--------------------------|--------|-------------------------------|----------------|------------------|------------------|------------------|----------------|
| | | | | | | | | |
| 1 (LV) | 5,40 | 0,436 | 0,10 | 0,65 | 0,89 | 0,35 | 0,23 | 0,42 |
| 2 (LVa) | 4,65 | 1,236 | 0,023 | 2,17 | 0,96 | 0,78 | 0,61 | 0,77 |
| 3 (LE) | 5,90 | 1,007 | 0,028 | 0,54 | 7,83 | 1,60 | 0,09 | 0,35 |
| 4 (LE _s ¹) | 5,35 | 0,293 | 0,112 | 0,14 | 1,06 | 0,22 | 0,19 | 0,34 |
| 5 (LE _s) | 5,35 | 0,581 | 0,058 | 0,25 | 2,61 | 0,69 | 0,12 | 0,41 |
| 6 (LR) | 5,50 | 0,563 | 0,076 | 0,62 | 6,26 | 3,05 | 0,10 | 0,48 |
| 7 (LR-258) | 6,25 | 0,782 | 0,048 | 0,27 | 8,34 | 2,39 | 0,07 | 0,34 |
| 8 (LR-Broa) | 6,45 | 0,919 | 0,030 | 0,22 | 6,98 | 1,56 | 0,06 | 0,38 |
| 9 (TE) | 5,20 | 0,913 | 0,033 | 0,11 | 0,80 | 0,26 | 0,93 | 0,43 |
| 10 (PVp) | 5,05 | 0,779 | 0,020 | 0,06 | 0,23 | 0,07 | 0,41 | 0,40 |

b. Análise Física

| Solo | Areia% | Limo% | Argila% |
|-----------------------------------|--------|-------|---------|
| 1 (LV) | 38,2 | 45,8 | 16,0 |
| 2 (LVa) | 51,0 | 26,4 | 22,6 |
| 3 (LE) | 16,3 | 31,5 | 52,2 |
| 4 (LE _s ¹) | 38,5 | 43,1 | 18,4 |
| 5 (LE _s) | 17,5 | 32,3 | 50,2 |
| 6 (LR) | 16,2 | 53,8 | 30,0 |
| 7 (LR-258) | 27,0 | 35,9 | 37,1 |
| 8 (LR-Broa) | 21,3 | 36,4 | 42,3 |
| 9 (TE) | 18,7 | 23,9 | 57,4 |
| 10 (PVp) | 13,7 | 26,9 | 59,4 |

Solo 9 - Terra Roxa estruturada (TE)

Solo 10 - Podzólico Vermelho Amarelo -var.Piracicaba (PVp)

3.1.2. Planta teste

O trabalho foi realizado com duas plantas teste, sendo estas: Milho (*Zea mays*, L.) e feijão cultivar Costa Rica (*Phaseolus vulgaris*, L.).

3.1.3. Adubos

Foram utilizados adubos livres de enxofre:

- . Fosfato monoamônico (MAP) = 390 kg/ha
- . Uréia (46% N) = 160 kg/ha
- . KCl (60% K₂O) = 200 kg/ha

3.1.4. Solução radioativa

Foi utilizado ácido sulfúrico marcado com o radioisótopo ³⁵S (livre de carregador), ou seja H₂³⁵SO₄, aplicando-se 1,295 MBq (35μCi)/vaso.

3.1.5. Solução cintiladora

Para as leituras dos extratos de terra e planta, no Cintilador Líquido Beckman LS-230, foi preparada a

seguinte solução cintiladora:

- . Em 667ml de tolueno, foram adicionadas 4g de PPO e 100mg de dimethyl POPOP, que depois de dissolvidos, agregou-se 333ml de Triton X 100. Usando-se 10ml desta solução por ml de extrato analisado.

3.2. Métodos

3.2.1. Análises químicas e físicas dos solos antes da incubação

Para caracterizar os solos, os métodos utilizados nas análises químicas, quanto ao pH, PO_4^{3-} , K^+ , Ca^{+2} , H^+ , Mg^{+2} e Al^{+3} foram os descritos em CATANI e JACINTHO (1974), o carbono total foi determinado pelo método de combustão seca usando um carmógrafo 12-A H.Wösthoff KG, Bockum, e as texturas dos solos foram determinadas pelo método de pipeta (KILMER e ALEXANDER, 1949).

3.2.2. Análises químicas dos solos após incubação

O enxofre "disponível" extraído pelas diferentes metodologias testadas, foi determinado pelo método turbidimétrico de BARDSLEY e LANCASTER (1965), sendo os seguintes extratores:

- a. Cloreto de cálcio 0,15% (WILLIAM e STEINBERGS, 1959)

- b. Acetato de amônio 0,5N - ácido acético 0,25N (BARDSLEY e LANCASTER, 1960).
- c. Solução de Morgan, acetato de sódio - ácido acético pH=4,8 (CHESNIN e YIEN, 1950).
- d. Fosfato monocálcico contendo 500ppm de P, dissolvido em água (FOX *et alii*, 1964).
- e. Fosfato monocálcico contendo 500ppm de P, dissolvido em ácido acético 2N (HOEFT *et alii*, 1973).
- f. Cloreto de sódio 1% + tratamento quente (WILLIAMS e STEINBERGS, 1959).
- g. Resina trocadora de íons (RAIJ e QUAGGIO, 1983).
- h. Água (ENSMINGER, 1954).
- i. Bicarbonato de sódio 0,5N, pH=8,5 (KILMER e NEARPASS, 1960)

A medida de retenção de S pelos solos foi feita pela técnica desenvolvida no Centro de Investigación Agrícola de Ruakura, MAF, Hamilton, Nova Zelândia (GOH e TSUJI, 1979), na qual duas amostras de 10 gramas de solo seco ao ar (< 2mm) foram agitadas durante 12 horas, uma com 50ml de 0,01M CaCl_2 e outra com 50ml de 0,01M de CaCl_2 contendo 50ppm de S. A porcentagem do sulfato adicionado que é adsorvido, depois da correção pelo sulfato extraído com CaCl_2 , proporciona a medida da retenção de sulfato.

O enxofre total do solo foi extraído pelo método de CHAUDHRY e CORNFIELD (1966) e, determinado gravimetricamente (MALAVOLTA, 1951), já que não foi possível fazer lei

turas turbimétricas, pois embora tenha-se utilizado carvão ativado, os extratos obtidos eram coloridos e turvos.

O enxofre orgânico foi determinado pelo método de BARDSLEY e LANCASTER (1965).

O nitrogênio total foi determinado pelo procedimento de semi-micro Kjeldahl segundo BREMNER (1965).

O carbono total foi determinado pelo método descrito no item anterior.

3.2.3. Condução do experimento

O presente estudo constou de duas partes distintas: Trabalho em casa de vegetação e Trabalho em laboratório.

3.2.3.1. Trabalho em casa de vegetação

Utilizaram-se vasos plásticos, com capacidade para 3,5 kg, onde foram colocados 3 kg de terra com 4 repetições para cada tipo de solo, sendo dez solos e duas culturas, perfazendo um total de oitenta vasos.

Cada vaso com o solo seco e peneirado a 1mm, foi marcado com ^{35}S , aplicando-se 1,295 MBq (35 μCi).

Os vasos com solos já marcados, foram deixados em incubação por 50 dias mantendo-se a umidade à capacidade de campo, durante todo o tempo.

Após incubação, foram tomadas amostras de 200 g/vaso, procedendo-se posteriormente à semeadura das culturas de milho e feijão, 3 sementes/vaso, com a finalidade de deixar 2 plantas/vaso.

Desde a semeadura até a colheita foram realizados os tratamentos culturais normais, tendo-se o cuidado de aplicar fertilizantes e defensivos, livres de enxofre.

A colheita foi feita simultaneamente para as duas culturas, antes do florescimento do feijoeiro, ou seja, aproximadamente 40 (quarenta) dias e, coletadas ao nível do solo.

3.2.3.2. Trabalho em laboratório

a. Solo

As amostras obtidas (200 g/vaso), após incubação foram secas ao ar e passadas por peneira de 1mm, para posterior análise.

O procedimento extrativo de $S-SO_4^{2-}$ "disponível" consistiu, em todos os métodos, exceto para resina, em agitar 5g de terra já peneirada a 0,5mm com 25ml de solução

extratora durante 30 minutos, adicionando-se 1g de carvão ativado livre de enxofre, agitando por mais 5 minutos. As amostras, foram filtradas através de papel Whatman nº 42 , livre de enxofre.

Um resumo dos extratores utilizados, é apresentado no Quadro 3. No caso da resina trocadora de íons, foi utilizada a metodologia do Instituto Agronômico de Campinas, desenvolvida por RAIJ e QUAGGIO (1983) e uma modificação desta, que consistiu em utilizar 5 cm³ de terra ao invés de 2,5 cm³, acrescentar 5 cm³ de resina ao invés de 2,5 cm³ e, transferir a resina da peneira para o frasco de 100ml com 25ml da solução 1N em NaCl e 0,1N em HCl ao invés de 50ml , as demais condições foram mantidas.

Procedeu-se a esta modificação, para manter as mesmas proporções de terra e extrator, utilizadas nas outras metodologias.

Sub-amostras contendo 1ml de cada extrato de terra e 10ml de solução cintiladora, foram levadas, para leitura em cintilador líquido. Nestas amostras também foram feitas análises de pH, C, S total, N total, S orgânico e retenção de S com CaCl₂ 0,15%.

QUADRO 3. Métodos de Extração Utilizados

| Método | Designação | Sal ou ácido | Solvente |
|--|---|--|------------------|
| Cloreto de cálcio 0,15% | CaCl ₂ 0,15% | CaCl ₂ 0,15% | H ₂ O |
| Acetato de amônio - ácido acético | NH ₄ OAc 0,5N - HOAc 0,25N | CH ₃ COONH ₄ 0,5N | HOAc 0,25N |
| Solução de Morgan (acetato de sódio-ácido acético) | NaOAc-HOAc pH 4,8 | CH ₃ COONa.3H ₂ O 10% | HOAc 3% |
| Fosfato monocalcico (500ppm P) | Ca (H ₂ PO ₄) ₂ .H ₂ O | Ca (H ₂ PO ₄) ₂ .H ₂ O (500ppm P) | H ₂ O |
| Fosfato monocalcico (500ppm P)-ácido acético | Ca (H ₂ PO ₄) ₂ .HOAc | Ca (H ₂ PO ₄) ₂ .H ₂ O (500ppm P) | HOAc 2N |
| Cloreto de sódio 1% + calor | NaCl 1% + calor | NaCl 1% | H ₂ O |
| Bicarbonato de sódio | NaHCO ₃ 0,5M-pH 8,5 | NaHCO ₃ 0,5M | H ₂ O |
| Água | H ₂ O | - | H ₂ O |
| Resina trocadora de íons | Resina em meio aquoso | NaCl 1% | HCl 0,1N |

b. Planta

As plantas depois de colhidas foram lavadas com água desmineralizada, secas ao ar durante um dia e em estufa à temperatura de 60-70°C, pesadas e moídas.

As amostras (1g) foram então digeridas com ácidos nítrico e perclórico, pelo método de JOHNSON e ULRICH (1959), sendo que o extrato obtido foi diluído a 50ml, para determinação de S total pelo método turbidimétrico em fluxo contínuo (KRUG *et alii*, 1977).

Foi tomado 1ml de cada extrato de planta obtido, adicionando-se 10ml de solução cintiladora, para leitura no cintilador líquido.

3.2.4. Cálculos das atividades específicas

A quantidade de radioatividade por unidade de peso do S total presente, ou seja, as atividades específicas do S "disponível" para as diferentes metodologias extratoras e para o S encontrado nas plantas, é expressa em:

$$\frac{\text{cpm}}{\mu\text{g S}}$$

cpm = contagem por minuto

$\mu\text{g S}$ = micrograma de enxofre

3.2.5. Análise estatística

O estudo foi avaliado, segundo o delineamento em blocos casualizados, com 7 (sete) tratamentos (soluções extratoras) e quatro repetições, separadamente para cada solo (10 classes) e cada cultura (2 culturas). Foram feitas correlações simples entre os diferentes parâmetros obtidos na análise de solos e, também entre os resultados das plantas e as extrações de S do solo para todas as metodologias avaliadas.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Análise do Solo

Foi mencionado em Material e Métodos que o S total tinha sido extraído pelo método de CHAUDHRY e CORNFIELD (1966) e determinado gravimetricamente, devido à dificuldade de fazê-lo por turbidimetria segundo BARDSLEY e LANCASTER (1965), já que obtiveram-se extratos coloridos e turvos, mesmo tendo sido tratados com carvão ativado. Os dados obtidos para as primeiras amostras com várias repetições, foram completamente divergentes entre si e fora do esperado, motivo pelo qual abandonou-se o método.

Para a determinação de S total optou-se pelo método proposto por BARDSLEY e LANCASTER (1960), que considera como "enxofre do solo" a combinação de S orgânico, S inorgânico oxidável e sulfato solúvel. Uma vez que este método não envolve fusão, compostos de sulfato

insolúvel como BaSO_4 podem não ser determinados, mas segundo análise de S total em solos da região, têm-se comprovado que os solos apresentam entre 75-95% de seu S total como S orgânico (NEPTUNE *et alii*, 1975), sendo muito pouco encontrados, os sulfatos insolúveis. Estas variações foram as mesmas encontradas para os solos deste estudo (Quadro 4).

Os dados de S total (Quadro 4) estão compreendidos entre 0,0075 a 0,0230% (75-230ppm) faixa que está incluída entre os teores encontrados por MALAVOLTA (1952) para solos do Estado de São Paulo e por NEPTUNE *et alii* (1975) para solos dos Estados de São Paulo e Paraná.

A média de S total encontrada para solos de superfície da região leste do Canadá por BAILEY (1985) foi de 440ppm; TABATABAI e BREMNER (1972a) encontraram 238ppm para solos da Austrália e REHM e CALDWELL (1968) 501ppm para solos de Minnesota. Neste estudo, o S total apresentou uma média de 170ppm, sendo o valor mais baixo 75ppm, encontrado no solo 1 (LV) e solo 4 (LE_g), enquanto o valor mais alto 230ppm, no solo 3 (LE). Os baixos teores de S total encontrados, são devidos provavelmente aos baixos teores de matéria orgânica.

Os teores de S orgânico (Quadro 4), que apresentam média de 90% do S total, tem em média 149ppm, sendo o teor mais baixo 58ppm, para o solo 1 (LV) e o teor mais alto 216ppm, para o solo 8 (LR-Broa). Esses dados estão dentro da faixa de teores encontrados por McCLUNG *et alii* (1959), em solos do Estado de São Paulo, que apresentaram como valores extremos 10 e 247ppm.

QUADRO 4. Análise química efetuada após 50 dias de incubação dos solos

| Solo | pH (H ₂ O) | C (%) | N total (%) | S total (%) | S org. (%) | S org. (%S total) | C/N | C/S total | N/S total | S-SO ₄ ⁻² CaCl ₂ 0,15% (ppm) | % reten- ção de S |
|-------------|--------------------------|----------|----------------|----------------|---------------|----------------------|-----|--------------|--------------|---|-------------------------|
| 1 (LV) | 5,40 | 1,03 | 0,0718 | 0,0075 | 0,0058 | 77 | 14 | 137 | 10 | 19 | 9 |
| 2 (LVa) | 4,90 | 3,01 | 0,2180 | 0,0200 | 0,0152 | 76 | 14 | 150 | 11 | 18 | 9 |
| 3 (LE) | 6,15 | 2,42 | 0,2070 | 0,0230 | 0,0209 | 91 | 12 | 105 | 9 | 23 | 12 |
| 4 (LEs) | 5,00 | 0,73 | 0,0505 | 0,0075 | 0,0065 | 87 | 14 | 97 | 7 | 18 | 9 |
| 5 (LEs) | 5,30 | 1,36 | 0,1011 | 0,0150 | 0,0126 | 84 | 13 | 91 | 7 | 11 | 6 |
| 5 (LR) | 5,90 | 2,63 | 0,1915 | 0,0200 | 0,0191 | 95 | 14 | 131 | 10 | 26 | 12 |
| 7 (LR-258) | 6,70 | 1,88 | 0,2021 | 0,0210 | 0,0189 | 90 | 9 | 90 | 10 | 34 | 15 |
| 8 (LR-Broa) | 6,60 | 2,52 | 0,2234 | 0,0226 | 0,0216 | 95 | 11 | 111 | 10 | 20 | 10 |
| 9 (TE) | 5,40 | 2,60 | 0,1500 | 0,0158 | 0,0130 | 82 | 17 | 164 | 9 | 13 | 8 |
| 10 (PVP) | 5,50 | 1,93 | 0,1117 | 0,0165 | 0,0153 | 93 | 17 | 117 | 7 | 7 | 5 |
| \bar{x} | | 2,011 | 0,1527 | 0,0169 | 0,0149 | 88 | 13 | 119 | 9 | 19 | 9 |

As relações C/S total, apresentaram como valor mais alto 164 para o solo 9 (TE), sendo a média de 119. Conforme FASSBENDER (1975) a relação C/S pode chegar até 600 ou 700, em casos extremos, mas a média está em torno de 100, ou seja, um pouco abaixo da média encontrada nos solos estudados. As relações N/S total apresentaram uma média de 9, valor que está dentro da faixa encontrada por FASSBENDER (1975) para uma série de solos de diferentes regiões; NEPTUNE *et alii* (1975) encontraram para solos do Estado de São Paulo uma relação de 7.

No Quadro 4, pode-se observar o $S-SO_4^{-2}$ extraído com $CaCl_2$ 0,15% e % de retenção de S para cada solo estudado. Nota-se que a tendência foi a maior % de retenção de S, quando o teor de $S-SO_4^{-2}$ extraído com $CaCl_2$ 0,15% foi maior, levando este fato a considerar, que os solos como LE_S e PVp (solo 5 e solo 10, respectivamente) que apresentam de 5 e 6% de retenção de enxofre, perdem mais facilmente o $S-SO_4^{-2}$ adsorvido e em solução por lixiviação, apresentando menores teores de $S-SO_4^{-2}$ "disponível" como foi o caso (11 e 7ppm). Resultado similar foi encontrado por BARROW (1967) em solos do Oeste da Austrália, demonstrando que a quantidade de sulfato extraível ($CaCl_2$ 0,01M) presente no solo, foi altamente correlacionado com a habilidade do mesmo em adsorver o ânion. Em relação ao

pH, não foi encontrada nenhuma correlação com $S-SO_4^{2-}$ "disponível" e % de retenção de S, discordando com os resultados obtidos por VITTI (1979).

No Quadro 5, apresentam-se as correlações entre formas de enxofre e entre estas e outras propriedades do solo. Observa-se que o S total apresentou boas correlações com o carbono, podendo-se esperar altos valores de S total sempre que houver alto teor de matéria orgânica no solo. Observa-se que houve boa correlação entre S total e N total. Altas correlações foram também obtidas por TABATABAI e BREMNER (1972a); MALAVOLTA (1951), NASCIMENTO e MORELLI (1980).

Deve-se ter cautela ao considerar a mineralização de S tomando como base o teor de matéria orgânica ou a relação C/S e N/S. Pela estreita relação na conversão microbiana do N e S, tem sido assumido que as taxas relativas à mineralização destes dois elementos na matéria orgânica do solo, poderiam ser similares. Assim, supõe-se que N e S seriam mineralizados aproximadamente na mesma proporção como se encontram na matéria orgânica.

No entanto, resultados de vários estudos demonstram que a relação N/S na mineralização foram maiores que os encontrados na matéria orgânica (WILLIAMS, 1967; TABATABAI e BREMNER, 1972a); outros estudos mostraram que a relação N/S na mineralização foi menor que a relação na matéria orgânica (NELSON, 1964). Há poucos estudos em que o N foi mineralizado sem qualquer despreendimento do S durante a incubação (HESSE, 1957; BARROW, 1961).

QUADRO 5. Equações de regressão e coeficientes de correlação entre S total no solo e outros parâmetros analisados

| y | x | Equação | Correlação |
|---------|---|---|------------------------|
| S total | C | $1/Y = 10,1729 + 96,1746/x$ | 0,9134** |
| S total | N | $1/Y = 19,9521 + 5,7062/x$ | 0,9552** |
| S total | S-SO ₄ ⁻² em Ca(H ₂ PO ₄) ₂ ·H ₂ O | $y^2 = 5,7801 \times 10^{-6} - 2,8788 \times 10^{-8}/x$ | -0,244 ₂ ns |
| S total | S-SO ₄ ⁻² em CaCl ₂ 0,15% | $\ln y = 6,7140 + 548,1779 x^2$ | 0,2429ns |
| S total | S-SO ₄ ⁻² em Ca(H ₂ PO ₄) ₂ ·HOAC | $1/Y = 519,3721 + 285653,65 x^2$ | 0,2519ns |
| S total | S-SO ₄ ⁻² em NaCl 1% + calor | $y^2 = 2,23 \times 10^{-6} + 0,0101 x^2$ | 0,4027ns |
| S total | S-SO ₄ ⁻² em resina | $y = 3,57 \times 10^{-3} - 1,52 \times 10^{-5}/x$ | -0,4083ns |

** significativo ao nível de 1% de probabilidade

ns= não significativo ao nível de 5% de probabilidade

A mineralização e a imobilização estão ocorrendo contínua e simultaneamente no solo, no que se refere ao S, na maioria das ocasiões envolvendo uma pequena proporção do "pool" de S orgânico (3-6%) sendo predominantemente S redutível em HI (enxofre orgânico na forma de ésteres) a forma de S orgânico envolvida nos processos de mineralização NEPTUNE *et alii* (1975) encontraram nos solos do Estado de São Paulo, de 20 a 65% do S orgânico na forma de ésteres, 5 a 12% ligados ao carbono e 24 a 59% em forma orgânica não identificadas.

Neste estudo não foi encontrada correlação significativa entre o S total e enxofre "disponível" extraído pelas diferentes metodologias (Quadro 5). Isso indica que é difícil esperar uma mineralização do S orgânico proporcional ao seu teor no solo.

4.2. Dados em ppm de $S-SO_4^{-2}$ "Disponível" do Solo nas Diferentes Metodologias de Extração Utilizadas.

Nas Tabelas 1 a 7 são apresentados os teores de $S-SO_4^{-2}$ "disponível" do solo, para cada extrator.

Em Material e Métodos, embora tenha-se descrito que foram avaliadas 9 metodologias de extração, não foi possível considerar o $S-SO_4^{-2}$ extraído com água e $NaHCO_3$, pois

os extratos obtidos eram turvos e coloridos, mesmo tratando-os com carvão ativado, a diferentes tempos de agitação, não foi possível conseguir eliminar a turvidez e cor, motivo pelo qual, obteve-se os resultados de 7 extratores.

As quantidades médias de enxofre disponível dos solos (Quadro 6) variaram para cada extrator da seguinte maneira:

CaCl₂ 0,15% : Esta solução extraiu quantidades pequenas de enxofre, compreendidas entre 7-27ppm de S-SO₄⁻². Este extrator é amplamente utilizado e, é considerado como removedor de S solúvel em água, prontamente disponível às plantas. HARWARD e REISENAUER (1966), relataram que água ou sais de cloreto não deslocam o sulfato adsorvido de solos ácidos.

CH₃COONH₄ 0,5N + HOAc 0,25N : Solução extratora, usada por BARDSLEY e LANCASTER (1960), considerada como extratora de S prontamente solúvel e porções de sulfato adsorvido. Extraiu-se quantidades de 9 a 49ppm de S-SO₄⁻².

CH₃COONa.3H₂O + HOAc, pH=4,8 : A solução de Morgan, é considerada como um extrator de S prontamente solúvel e porções de sulfato adsorvido. Extraiu-se quantidades que variaram amplamente de 2 a 64ppm de S-SO₄⁻²

Ca(H₂PO₄)₂.H₂O : ENSMINGER (1954), utilizou uma solução de

QUADRO 6. Teores de $S-SO_4^{2-}$ (ppm) extraídos dos solos pelas diferentes soluções estudadas (médias de 4 repetições).

| Solo | pH (H ₂ O) | Soluções Extratoras ¹ | | | | Resina | Teste F | dms | | |
|-------------|--------------------------|----------------------------------|----|----|----|--------|------------|-----|-----------|------|
| | | a | b | c | d | | | | e | f |
| 1 (LV) | 5,40 | 17 | 18 | 8 | 15 | 21 | 20 | 21 | 52,36** | 2,97 |
| 2 (LVa) | 4,90 | 49 | 19 | 64 | 35 | 29 | 37 | 46 | 2309,24** | 1,61 |
| 3 (LE) | 6,15 | 21 | 17 | 30 | 20 | 14 | 34 | 38 | 318,41** | 2,34 |
| 4 (LEs) | 5,00 | 10 | 11 | 12 | 12 | 15 | 14 | 13 | 7,98** | 3,00 |
| 5 (LEs) | 5,30 | 24 | 11 | 32 | 25 | 18 | 24 | 21 | 241,60** | 2,02 |
| 6 (LR) | 5,90 | 8 | 11 | 2 | 10 | 12 | 10 | 11 | 30,74** | 2,96 |
| 7 (LR-258) | 6,70 | 21 | 27 | 4 | 17 | 23 | 24 | 30 | 294,74** | 2,28 |
| 8 (LR-Broa) | 6,60 | 10 | 16 | 4 | 10 | 14 | 20 | 19 | 237,56** | 1,77 |
| 9 (TE) | 5,40 | 28 | 13 | 40 | 23 | 23 | 23 | 34 | 454,36** | 1,95 |
| 10 (PVp) | 5,50 | 12 | 7 | 25 | 13 | 9 | 11 | 21 | 128,96** | 2,66 |
| X | | 20 | 15 | 22 | 18 | 18 | 22 | 25 | | |

** - significativo ao nível de 1% de probabilidade
dms- Teste Tukey ao nível de 5% de probabilidade

¹Soluções Extratoras: a- CH_3COONH_4 0,5N + HOAc 0,25N; b- $CaCl_2$ 0,15%; c- $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ + HOAc pH4,8; d- $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$; e- $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot HOAc$; f- $NaCl$ 1% + calor.

KH_2PO_4 , contendo 500ppm de P, obtendo a mesma quantidade de S extraível que uma solução neutra de acetato de sódio, demonstrou também que alguns solos lixiviados, são ricos em sulfato, que é extraível com fosfato.

FOX *et alii* (1964), utilizaram a mesma solução de KH_2PO_4 e, uma segunda solução de $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ contendo também 500ppm de P, apresentando a primeira solução valores de S-SO_4^{-2} um pouco maiores que a segunda solução por outro lado, a solução de fosfato de cálcio, mostrou-se mais conveniente, que a solução de KH_2PO_4 , mesmo para solos arenosos. A filtração do extrato é mais rápida e os extratos turvos são menos frequentes.

Estas soluções contendo fosfato, são consideradas como extratoras de S prontamente solúvel e S-SO_4^{-2} adsorvido. O $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ apresentou valores entre 10 e 35ppm de S-SO_4^{-2} .

$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{HOAc}$: HOEFT *et alii* (1973), encontraram como melhor extrator para os solos de Wisconsin com pH compreendido entre 6 e 7, o HOAc 2N contendo 500ppm de P como $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Esta solução extrai o S prontamente solúvel, S-SO_4^{-2} adsorvido e porções de enxofre orgânico. É geralmente, aceito que o S orgânico torna-se disponível às plantas principalmente através da conversão microbiana em sulfatos (JORDAN e BARDLEY, 1958). Uma vez que ele representa um suprimento poten

cial de S disponível, o S orgânico deveria ser levado em consideração.

Os extratores que removem o enxofre prontamente solúvel e porções de S adsorvido e orgânico, têm fornecido melhores predições de respostas a experimentos de campo. O $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{HOAc}$ apresentou teores compreendidos entre 9 e 30ppm de S-SO_4^{-2} .

NaCl 1% + calor : WILLIAMS e STEINBERGS (1959) descobriram , que o simples aquecimento a seco, da amostra de solo seca ao ar levava a um aumento na quantidade de enxofre extraída por cloreto de sódio 1%. O fato de que boa parte do enxofre do solo está presente em formas orgânicas e, também que uma fração desse S orgânico é facilmente solúvel em água, sugere que este método libere o S prontamente solúvel, porções de S-SO_4^{-2} adsorvido e porções de S orgânico. Por meio desta extração , obtiveram-se valores compreendidos entre 10 e 37ppm de S-SO_4^{-2} .

Resina : RAIJ e QUAGGIO (1983), introduziram no laboratório de rotina do Instituto Agrônomo de Campinas (IAC), a extração de fósforo, cálcio, magnésio e potássio do solo por uma mistura de resinas trocadoras de cátions e ânions, em meio aquoso e após agitação durante 16 horas. Decorrido este periodo, o solo é separado da resina, que é extraída com uma solução ácida de cloreto de sódio. Este procedimento foi avaliado para determinar o teor de S-SO_4^{-2} presente na solução, obu

tendo-se valores de 11-46ppm.

Segundo dados obtidos, acredita-se que o S extraído seja o S prontamente disponível, $S-SO_4^{2-}$ adsorvido e porções de S orgânico.

Os dados obtidos para cada solo foram agrupados, segundo os valores das diferentes soluções extratoras, analisados em um desenho de blocos ao acaso, com 7 tratamentos (soluções extratoras) e quatro repetições.

De acordo com o Quadro 6, observa-se que os resultados foram altamente significativos pelo teste F, para tratamentos (soluções extratoras) em todos os solos. Sendo que existiu diferenças reais entre eles.

Para o solo número 1 (LV), pode-se observar que os valores de enxofre disponível foram similares para $CaCl_2$ 0,15%, resina, NaCl 1% e $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot HOAc$ (18-21ppm) sendo o menor valor obtido com $CH_3COONa \cdot 3H_2O - HOAc$ pH=4,8 (8ppm).

Para o solo número 2 (LVa), todos os valores de S foram diferentes, sendo o maior obtido com acetato de sódio-ácido acético (64ppm) e o menor com cloreto de cálcio 0,15% (19ppm).

Para o solo número 3 (LE), os teores de enxofre foram também diferentes, exceto para acetato de amônio ácido acético e fosfato monocálcico em água que foram iguais o maior valor obtido com resina (38ppm) e o menor com fosfato de cálcio em ácido acético (14ppm).

No solo número 4 (LE_g), praticamente todos os valores apresentados foram iguais, sendo os valores compreendidos entre 10 e 15ppm.

Acetato de sódio-ácido acético, deu o maior valor para o solo número 5 (LE_g), 32ppm, sendo o fosfato monocálcico em água, fosfato monocálcico em ácido acético, resina, acetato de amônio-ácido acético e cloreto de sódio+calor, iguais. O menor valor foi para o cloreto de cálcio (11ppm).

No solo número 6 (LR), os tratamentos foram iguais, exceto para o acetato de sódio com ácido acético que apresentou o menor valor (2ppm). A faixa para estes, esteve entre 9-12ppm.

No solo número 7 (LR-258), os teores obtidos foram diferentes, sendo o maior valor para resina (30ppm) e o menor para acetato de sódio com ácido acético (4ppm).

Resina e cloreto de sódio + calor, extraíram mais no solo número 8 (LR-Broa), 20ppm, sendo o menor valor de novo para acetato de sódio com ácido acético (4ppm).

Para os solos número 9 (TE) e número 10 (PVp) o acetato de sódio com ácido acético, apresentou os maiores valores (40 e 25ppm respectivamente), seguido da resina (34

e 21ppm) sendo os demais praticamente iguais, e o menor valor foi obtido com cloreto de cálcio, para os 2 solos (13 e 7ppm).

Nestes resultados não foi encontrada nenhuma tendência quanto ao pH do solo e tipo de solução utilizada, quer seja, solução salina, ácida ou neutra.

Nas Tabelas 8 e 9 apresentam-se os valores de S total tanto para a cultura de milho como feijão. Para estes valores foram feitas correlações simples com $S-SO_4^{-2}$ do solo, em cada extrator, para se estimar a dependência entre essas variáveis (Quadro 7).

Verifica-se inicialmente que na maioria dos casos, não houve correlação entre os teores de S-total das culturas com valores de $S-SO_4^{-2}$ apresentados pelas soluções extratoras. A explicação para tais fatos é que os solos estudados não apresentaram níveis críticos (Quadro 6) nos teores de $S-SO_4^{-2}$ onde as plantas desenvolveram-se normalmente. Em solos brasileiros McCLUNG *et alii* (1959) verificaram que quando o teor de $S-SO_4^{-2}$ (acetato de amônio) no solo era acima de 6-7ppm, não ocorria resposta à aplicação de S no milho, FREIRE *et alii* (1974), estabeleceram como níveis críticos para cultura de milho de 3,1 a 4,5ppm de $S-SO_4^{-2}$ (acetato de amônio) no solo, em condições de casa de vegetação. Neste estudo a média de $S-SO_4^{-2}$ encontrada pelo acetato de amônio foi de 20ppm de $S-SO_4^{-2}$ sendo o menor valor de 8ppm.

QUADRO 7. Coeficientes de correlação simples (r) entre os teores de $S-SO_4^{-2}$ obtidos para os diferentes solos com soluções extratoras e os valores de S-total para milho e feijão.

| Extratores | S total milho | S total feijão |
|--|----------------------|----------------------|
| | $S-SO_4^{-2}$ e solo | $S-SO_4^{-2}$ e solo |
| CaCl ₂ 0,15% | 0,58* | 0,52 ^{ns} |
| CH ₃ COONH ₄ 0,5N-HOAc 0,25N | 0,27 ^{ns} | 0,48 ^{ns} |
| CH ₃ COONa.3H ₂ O-HOAc pH 4,8 | 0,02 ^{ns} | 0,12 ^{ns} |
| Ca (H ₂ PO ₄) ₂ .2H ₂ O | 0,30 ^{ns} | 0,49 ^{ns} |
| Ca (H ₂ PO ₄) ₂ .HOAc | 0,40 ^{ns} | 0,21 ^{ns} |
| NaCl 1% + calor | 0,43 ^{ns} | 0,50 ^{ns} |
| Resina | 0,32 ^{ns} | 0,20 ^{ns} |

* - significativo ao nível de 5% de probabilidade

ns - não significativo ao nível de 5% de probabilidade

Existiu apenas uma baixa correlação simples e significativa para a cultura do milho e os valores de CaCl_2 0,15%.

A explicação para este fato é que a solução de cloreto de cálcio 0,15% extrai o S prontamente solúvel quantidade que é rapidamente disponível às plantas, ele representa um suprimento de S para uso imediato e é particularmente importante para as plantas novas. Neste experimento colheu-se as culturas aos 40 dias após a semeadura, absorvendo o S prontamente solúvel. Em tal sentido, observa-se que o coeficiente de correlação para o feijão de ciclo vegetativo mais curto, foi de 0,52 (não significativo), e para o milho de ciclo mais longo, foi de 0,58 (significativo). Isto concorda com os conceitos de JORDAN e BARDSLEY (1958) e ENSMINGER (1958).

4.3. Dados de Atividade Específica de Enxofre para as Soluções Extratoras e nas Diferentes Espécies Vegetais Utilizadas.

Os resultados das atividades específicas de S obtidas pelas soluções extratoras para cada solo podem ser observadas nas Tabelas 10, 11 e 12.

Estes valores foram analisados num desenho estatístico de blocos ao acaso, transformando todos os valores

a $\sqrt{x+0,50}$ (Quadro 8). Obteve-se resultados altamente significativos para tratamento (soluções extratoras) pelo teste F, em todos os solos, sendo que existiu diferenças reais entre eles.

Fazer uma análise com o objetivo de procurar justificativas das diferenças encontradas nas atividades específicas apresentadas pelas diferentes extrações, quando não se tem um seguimento das mudanças destas, através do período de incubação é arriscado, sendo que também não foi objetivo deste trabalho estudar as transformações nas frações de S do solo durante a incubação, no entanto, usando os valores encontrados de uma maneira global e consultando a pouca literatura existente utilizando esta técnica, pode-se fazer algumas observações aos resultados obtidos.

GOH e TSUJI (1979) trabalhando com solos de Nova Zelândia incubaram com gesso marcado com ^{35}S numa câmara de crescimento sem planta, até que a ciclagem do S entre os diferentes "pools" tivesse alcançado um "aparente estado de equilíbrio". Frações de S orgânico e inorgânico extraídos por 6 métodos foram avaliados durante a incubação, encontrando o "aparente estado de equilíbrio", depois de 50-70 dias de incubação.

Neste estudo, os solos foram deixados em incubação durante 50 dias, para que se atingisse o "aparente estado de equilíbrio", entre as formas de S solúvel, S adsorvido e frações de S orgânico.

QUADRO 8. Atividades específicas do S (cpm/ μ g) convertidas a $\sqrt{x+0,5}$, extraídas dos solos pelas diferentes metodologias estudadas (médias de 4 repetições).

| Solo | Extratores ¹ | | | | | | Resina | Teste F | dms |
|----------------------|-------------------------|-------|-------|-------|------|-------|--------|----------|------|
| | a | b | c | d | e | f | | | |
| 1 (LV) | 8,98 | 11,51 | 9,68 | 11,52 | 9,44 | 10,12 | 9,90 | 162,22** | 0,77 |
| 2 (LVa) | 5,60 | 5,72 | 2,91 | 6,47 | 5,55 | 5,03 | 5,77 | 107,23** | 0,47 |
| 3 (LE) | 6,26 | 7,97 | 3,53 | 7,95 | 7,65 | 6,44 | 6,80 | 149,01** | 0,62 |
| 4 (LE _S) | 8,39 | 11,47 | 5,56 | 10,12 | 8,42 | 9,37 | 10,50 | 67,86** | 1,08 |
| 5 (LE _S) | 6,15 | 8,65 | 3,85 | 8,22 | 8,02 | 7,80 | 9,05 | 501,77** | 0,40 |
| 6 (LR) | 7,97 | 11,41 | 13,61 | 9,26 | 8,12 | 12,95 | 11,91 | 84,77** | 1,66 |
| 7 (LR-258) | 7,04 | 8,83 | 9,25 | 9,31 | 7,55 | 8,25 | 7,52 | 77,98** | 0,98 |
| 8 (LR-Broa) | 7,36 | 11,02 | 8,80 | 10,70 | 7,93 | 7,55 | 7,60 | 152,77** | 0,81 |
| 9 (TE) | 5,11 | 7,15 | 3,14 | 7,94 | 6,30 | 6,21 | 6,63 | 321,37** | 0,37 |
| 10 (PVp) | 4,56 | 11,06 | 4,10 | 10,56 | 8,92 | 8,01 | 8,73 | 158,95** | 0,99 |

** - significativo ao nível de 1% de probabilidade

dms - Teste Tukey ao nível de 5% de probabilidade

¹Extratores - a- CaCl₂ 0,15%; b- CH₃COONH₄ 0,5N + HOAc 0,25N; c- CH₃COONa . 3H₂O +

HOAc pH 4,8; d- Ca(H₂PO₄)₂ H₂O ; e- Ca(H₂PO₄)₂ . HOAc; f - NaCl 1%

+ calor.

No estudo de GOH e TSUJI (1979) as atividades específicas dos extratos, diminuíram até 50-70 dias depois da incubação. Esta diminuição indicou que a diluição isotópica do sulfato marcado do gesso foi causado pelo sulfato nativo do solo. Isto não necessariamente indica que a diluição isotópica ocorreu em todo o "pool" do S orgânico nativo do solo, primeiramente porque tanto o S adicionado como o S nativo foram simultaneamente deslocados pelos extratores e em segundo, pequenas mudanças nas atividades específicas no "pool" de S orgânico como a fração S reduzível-HI, foram observados.

MCLAREN *et alii* (1985) usando ^{35}S estudaram as transformações do S em solos do Sudeste da Escócia e constataram que durante a incubação a atividade específica do S-SO_4^{-2} extraído com $\text{CaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ diminuiu no solo. Somente a imobilização do sulfato-S em formas orgânicas não foi a causa da diminuição na atividade específica desde que ^{32}S e ^{35}S foram incorporados a taxas similares. O decréscimo na atividade específica foi devido à mineralização do ^{32}S nativo do S orgânico do solo.

Observa-se no Quadro 8, que para a maioria dos solos, as atividades específicas de S apresentadas por acetato de amônio-ácido acético e por fosfato monocálcico em água, apresentaram os valores mais altos, sendo o mesmo observado por GOH e TSUJI (1979) para a extração com $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Isto pode ser devido a que estas duas soluções extraem

principalmente o S prontamente solúvel e o S-adsorvido, que depois da incubação provavelmente ficaram marcados em sua totalidade. O CaCl_2 0,15% apresentou na maioria dos solos a atividade específica mais baixa, sendo o mesmo encontrado no trabalho de GOH e TSUJI (1979) que atribuíram que mais sulfato marcado foi distribuído dentro da forma adsorvida que na fração solúvel em água, principalmente no último período de incubação, devido ao decréscimo no pH pela nitrificação. Neste trabalho, a maioria dos solos apresentam a um pH com tendência acidez.

Quanto as atividades específicas dos demais extratores obteve-se tanto valores altos como baixos, podendo ser devido à extração além do S solúvel e S adsorvido marcado, o S orgânico que estava marcado ou sem marcar.

Os valores das atividades específicas do S para os extratos de solos foram comparados com as atividades específicas do S obtidas para o milho e feijão (Tabela 13) por meio de correlações simples (Quadro 9). Com exceção para acetato de sódio-ácido acético e cloreto de sódio + calor, todos os demais extratores mostraram correlação significativa com as culturas testadas, sendo que com o feijão a maior correlação foi para cloreto de cálcio ($r=0,72^{**}$) seguida de acetato de amônio em ácido acético, fosfato monocálcico em água, fosfato monocálcico em ácido acético (todos com $r=0,70^{**}$) e resina ($r=0,61^*$). Com o milho, a maior correlação foi também

QUADRO 9. Coeficientes de correlação simples (r) entre as atividades específicas (cmp/ μ g) do S obtidas com soluções extratoras para os solos e as atividades específicas (cpm/ μ g) de S para o milho e feijão.

| Extratores | AE milho | AE feijão |
|---|--------------------|--------------------|
| | e AE solo | e AE solo |
| CaCl ₂ 0,15% | 0,79** | 0,72** |
| NCH ₃ COONH ₄ 0,5N-HOAc 0,25N | 0,70* | 0,66* |
| CH ₃ COONa.3H ₂ O-HOAc pH 4,8 | 0,14 ^{ns} | 0,35 ^{ns} |
| Ca(H ₂ PO ₄) ₂ .2H ₂ O | 0,70* | 0,65* |
| Ca(H ₂ PO ₄) ₂ .HOAc | 0,66* | 0,65* |
| NaCl 1% + calor | 0,54 ^{ns} | 0,51 ^{ns} |
| NaCl 1%+calor (sem solo 6-LR) | 0,75** | 0,80** |
| Resina | 0,65* | 0,61* |
| Resina (sem solo 6-LR) | 0,82** | 0,92** |

AE = Atividade Específica

* e ** = significativo respectivamente aos níveis de 5 e 1% de probabilidade

ns = Não significativo ao nível de 5% de probabilidade

para cloreto de cálcio ($r=0,79^{**}$) seguido de acetato de amônio em ácido acético, fosfato monocálcico em água (ambos com $r=0,70^*$) e fosfato monocálcico em ácido acético, resina (ambos com $r=0,66^{**}$). Os resultados obtidos neste estudo coincidem com os resultados encontrados na literatura, sendo que o uso de extratos que incorporam o ânion Cl^- fracamente (não especificamente) adsorvido, tem sido utilizado com sucesso por vários pesquisadores (WILLIAMS e STEINBERGS, 1959; 1962; CHAO, 1964; ROBERTS e KOEHLER, 1968; CARSON *et alii*, 1972; TABATABAI e BREMNER, 1972b; WESTERMANN, 1974), sendo assim também para os extratos contendo o ânion fosfato ($H_2PO_4^-$), tem-se apresentado como deslocadores do sulfato sorvido, e na maioria dos trabalhos que têm sido testados, encontrou-se altas correlações com as reações da planta na produção e seu consumo de S (ENSMINGER, 1954; BARDSLEY e LANCASTER, 1960; FOX *et alii*, 1964; BARROW, 1967; BLAKEMORE *et alii*, 1968; HOEFT *et alii*, 1973; PROBERT, 1976; PROBERT e JONES, 1977).

Foi importante observar que o solo 6 (LR) apresentou as maiores atividades específicas com os tratamentos NaCl 1% + calor e resina (Tabela 11) quando comparadas com as outras extrações sendo que especificamente para este solo, não concordaram com as atividades específicas apresentadas pelas duas culturas (Tabela 11), pois era de se esperar também as maiores atividades específicas. Uma explicação para este fato, está em que 95% do enxofre total deste solo, encontra-se

como S orgânico (Quadro 4) e os teores de $S-SO_4^{-2}$ extraídos pelas diferentes metodologias foram baixos (Tabelas 1 a 7). Considerando-se que tanto o NaCl 1% + calor como a resina extraem porções de S orgânico, obtem-se altas atividades, que ao serem divididas pelos baixos conteúdos de S, podem superestimar as atividades específicas. Devido a essa divergência optou-se por fazer a análise de correlação sem o solo número 6 (LR), para melhor comparar os resultados dos demais extratos. Assim, a melhor correlação foi então obtida para o feijoeiro, com a resina ($r = 0,92^{**}$) e com NaCl 1% + calor ($r = 0,80^{**}$). Para o milho a maior correlação foi também obtida com a resina ($r = 0,82^{**}$) e NaCl 1%+calor ($r=0,75^{**}$).

ARORA e SEKHON (1977) avaliando diferentes metodologias de extração de S "disponível" encontraram que os maiores coeficientes de correlação com os consumos de S pela aveia, foram obtidos com valor "A", cloreto de sódio 1% + calor e acetato de amônio em ácido acético, como pode-se inserir as metodologias avaliadas que foram encontradas com coeficientes de correlação significativos, tem estado de acordo com a informação existente, no entanto, pouco se sabe com respeito ao uso de resina como extratora de S "disponível".

Dentro da pouca informação encontrada tem-se que Grant *et alii* (1965) citados por BEATON *et alii* (1968), usou resina trocadora de ânions para extração de $S-SO_4^{-2}$ "disponível" dos solos; resinas quelatadas têm sido utilizadas para extração de frações de S orgânico (METSON, 1979)

e, ultimamente tem-se investigado o uso de discos de papel saturados com resina, usando espectrometria por fluorescência de raios X, para determinação de enxofre. Os valores de $S-SO_4^{2-}$ extraídos, tem sido iguais ou maiores às obtidas por extratores contendo fosfato, como $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$, o que indica ser uma boa metodologia de extração.

Mencionou-se em Material e Métodos que foi a valuada a resina usando-se o método desenvolvido por RAIJ e QUAGGIO (1983) e uma modificação deste, com o objetivo de manter as mesmas proporções de terra e solução utilizadas nas demais metodologias. Os resultados obtidos foram praticamente os mesmos, tanto para a quantidade de ppm de $S-SO_4^{2-}$ como para as atividades específicas, demonstrando ser um bom método de extração, no entanto, os coeficientes de variação foram maiores para as leituras turbidimétricas no método original. Este fato foi devido às altas proporções de terra-resina e solução ácida de cloreto de sódio, foram utilizadas sendo o fator de correção para obter ppm de $S-SO_4^{2-}$ muito pequeno, pelo que ao fazer-se as leituras turbidimétricas, a diferença de um número na escala do espectrofotômetro, origina grande variação que chega a 12ppm.

Embora os extratos obtidos por meio desta metodologia sejam limpos e claros, sendo ideal para a leitura turbidimétrica, é difícil que os laboratórios que adotaram

esta técnica de extração para fósforo, cálcio, magnésio e potássio, mudem as proporções utilizadas para a determinação de enxofre, sendo mais prático investigar outra técnica de determinação do $S-SO_4^{2-}$ presente na solução extraída da resina. Uma alternativa, poderia ser a determinação indireta de sulfato via espectrometria de absorção, determinando o bário.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Verificou-se que existe uma correlação positiva e significativa entre o S total e o C orgânico, S total e N total, e a capacidade de retenção de $S-SO_4^{-2}$ dos solos com o teor extraído; por outro lado, não houve correlação entre o pH do solo e as diferentes formas de S do solo.

O teor médio de S encontrado foi de 169ppm e de 149ppm para o S orgânico, observando-se que o enxofre dos solos estudados estão constituídos principalmente por S orgânico. As médias para as relações C/S total e N/S total foram de 119 e 9, respectivamente.

Com respeito às diferentes metodologias de avaliação do S "disponível", os seguintes extratores mostraram correlação significativa com as culturas testadas: 0,15% $CaCl_2$ CH_3COONH_4 0,5N-HOAc 0,25N; $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$; $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot HOAc$; NaCl 1% + calor e resina. Há necessidade, porém, de mais estu

dos com esses extratores, em diversos solos, com uma ampla variação de níveis de enxofre, desde deficiente até teores altos para se poder fazer uma calibração dos métodos. Dentre estes, seriam recomendados testar principalmente os fosfatos e a resina.

Os primeiros, pela capacidade do ânion fosfato em deslocar o $S-SO_4^{2-}$ presente em nossos solos, e a resina cujo método já foi oficialmente adotado pelo Estado de São Paulo, para extração de P, K, Ca e Mg, por ter mostrado a melhor correlação.

6. BIBLIOGRAFIA

ALLAWAY, W.H. e J.F. THOMPSON, 1966. Sulphur in the Nutrition of Plants and Animals. *Soil Science*, Baltimore, 101(4):240-247.

AOMINE, S., 1962. A Review of Research on Redox Potentials of Paddy Soils in Japan. *Soil Science*, Baltimore, 94:6-13.

ARKLEY, T.H., 1961. Sulphur Compounds of Soil Systems. PhD Thesis, California University, Berkeley.

ARORA, B.R., G.S. SEKHON, 1977. Evaluation of Soil Testes for the Estimation of Available Sulphur. *J. Agric. Sci., Cambridge*, 88:203-206.

BACHINSKI, D.J., 1969. Bond Strength and Sulphur Isotopic Fractionation in Coexisting Sulfides. *Econ. Geol.*, 64:56 - 65.

- BAILEY, L.D., 1985. The Sulphur Status of Eastern Canadian Prairie Soils: The Relationship of Sulphur, Nitrogen and Organic Carbon. *Can. J. Soil Sci.*, Ottawa, 65:179-186.
- BARDSLEY, C.E. e V.J. KILMER, 1963. Sulphur Supply of Soils and Crop Yields in the Southeastern United States. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, Madison, 27:197-199.
- BARDSLEY, C.E. e J.D. LANCASTER, 1960. Determination of Reserve Sulphur and Soluble Sulphates in Soils. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, Madison, 24:265-268.
- BARDSLEY, C.E. e J.D. LANCASTER, 1965. Sulphur. Chapter 79, Methods of Soil Analysis, edited by C.A. Black. Am. Soc. Agron. Monograph. 9, Part 2. Chemical and Microbiological Properties. *Am. Soc. Agron.*, Madison, Wisc.
- BARROW, N.J., 1960. Stimulated Decomposition of Soil Organic Matter During the Decomposition of Added Organic Materials. *Australian J. Agr. Res.*, Melbourne, 11(3):331-338.
- BARROW, N.J., 1961. Studies on Mineralization of Sulphur from Soils Organic Matter. *Australian J. Agr. Res.*, Melbourne, 12:306-319.

- BARROW, N.J., 1967. Studies on the Extraction and on Availability to Plants of Adsorption plus Soluble Sulphate. *Soil Science*, Baltimore, 104:242-249.
- BARTLETT, F.D. e J.R. NELLER, 1960. Turbidimetric Determination of Sulphate Sulphur in Soil Extracts. *Soil Science*, Baltimore, 90:201-204.
- BEATON, J.D.; G.R. BURNS e J. PLATOU, 1968. Determination of Sulphur in Soils and Plant Material. The Sulphur Institute. *Tech. Bull.* 14.
- BETTANY, J.R.; J.W. STEWART e E.H. HALSTEAD, 1974. Assessment of Available Soil Sulphur in an ^{35}S Growth Chamber Experiment. *Can. J. Soil Sci.*, 54:309-315.
- BINGHAM, F.T.; J.R. SIMS e A.L. PAGE, 1965. Retention of Acetate by Montmorillonite. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, Madison, 29:670-672.
- BLAKEMORE, L.C.; T.W. COLLIE e A.J. METSON, 1968. N.Z. Bureau Bulletin 26(2):103-9.
- BREMNER, J.M., 1965. Monog. *Am. Soc. Agron.*, 9.
- BURD, J.S., 1925. Relation of Biological Processes to Cation Concentrations in Soils. *Soil Sci.*, Baltimore, 20:269-283.

- BURNS, G.R., 1965. Oxidation of Sulphur in Soils. *Tech.Bull.* 13. The Sulphur Institute, Washington, D.C.
- BUTTERS, B. e E.M. CHENERY, 1959. A Rapid Method for the Determination of Total Sulphur in Soils and Plants. *Analyst*, Londres, 84:239-245.
- CARSON, J.A.; J.M. CRESPIE e P. NEMUNIS-SIUGZDINIS, 1972. A Sulphate-Sulphur Method Used to Delineate the Sulphur Status of Soils. *Canadian Journal of Soil Science*, 52:278-81.
- CATANI, R.A. e A.O. JACINTHO, 1974. Avaliação da Fertilidade do Solo: Métodos de Análise. Piracicaba, *Livroceres*, 61p.
- CHAO, T.T., 1964. Anionic Effects on Sulphate Adsorption by Soils. *Ibid.* 28:581-3.
- CHAO, T.T.; M.E. HARWARD e S.C. FANG, 1962a. Adsorption and Desorption Phenomena of Sulphate in Soils. *Ibid.* 26:234-7.
- CHAO, T.T.; M.E. HARWARD e S.C. FANG, 1964. Iron or Aluminium Coatings in Relation to Sulphate Adsorption by Soils. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, Madison, 28:632-635.
- CHAPMAN, H.D. e P.F. PRATT, 1961. Sulphur, Chapter 21. Methods of Analysis for Soils, Plant and Waters. University

of California, pp 184-196.

CHAUDHRY J.A. e A.H. CORNFIELD, 1966. The Determination of Total Sulphur in Soil and Plant Material. *Analyst*, Londres 91(1085):528-530.

CHESNIN , L. e C.H. YIEN, 1950. Turbidimetric Determination of Available Sulphates. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, Madison 15:149-151.

COMISSÃO DE SOLOS, 1960. Rio de Janeiro. Levantamento e Reconhecimento de Solos do Estado de São Paulo. Rio de Janeiro. C.N.E.P.A., SNPA, 634p. (Boletim 12).

COOPER, M., 1968. A Comparison of Five Methods for Determining the Sulphur Status of New Zealand Soils. *Int. Congr. of Soil Sci.*, Trans. 9th (Adelaide, Aust.) II:263-71.

COWLING, D.W. e L.H.P. JONES, 1970. A Deficiency in Soil Sulphur Supplies for Perennial Ryegrass in England. *Soil Sci.*, Baltimore, 110:346-354.

DODGSON, K.S., 1961. Determination of Inorganic Sulphate in Studies on the Enzymic Hydrolysis of Carbohydrate and Other Sulphate Esters. *Biochem. J.*, 78:312-319.

- EATON, F.M., 1966. Sulphur. Diagnostic Criteria for Plants and Soils. Edited by Homer D. Chapman. University of California, pp.444-75.
- ENSMINGER, L.E., 1954. Some Factors Affecting the Adsorption of Sulphate by Alabama Soils. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, Madison, 18:259-264.
- ENSMINGER, L.E., 1958. Sulphur in Relation to Soil Fertility. *Alabama Agricultural Experiment Station, Bulletin 312*, 19p.
- ENSMINGER, L.E. e J.R. FRENEY, 1966. Diagnostic Techniques for Determining Sulphur Deficiencies in Crops and Soils *Soil Sci.*, Baltimore, 101(4):283-290.
- EVANS, C.A. e C.O. ROST, 1945. Total Organic Sulphur and Humus Sulphur of Minnesota Soils. *Soil Science*, Baltimore, 59:125-137.
- FOX, R.L.; R.A. OLSON e H.F. THOADES, 1964. Evaluating the Sulphur Status of Soils by Plant and Soil Tests. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, Madison, 28(2):243-46.

- FREIRE, J.C.; R. MATTOS; J.J. de SOUZA e F.G.F.T. de BAHIA , 1974. Resposta a Níveis de Enxofre em Solos de Baixada Vale do Sapucaí - Minas Gerais. *AGROS*, 4(1):30-44.
- FRENEY, J.R., 1958. Determination of Water-Soluble Sulphate in Soils. *Soil Sci.*, Baltimore, 86(5):241-244.
- FRENEY, J.R., 1961. Some Observations on the Nature of Organic Sulphur Compounds in Soil. *Australian J. Agr. Res.* , Melbourne, 12:424-432.
- FRENEY, J.R.; G.E. MELVILLE e C.H. WILLIAMS, 1971. Organic Sulphur Fractions Labelled by Addition of ^{35}S -Sulphate to Soil. *Soil Biology and Biochemistry*, Oxford, 3:133-141.
- FRENEY, J.R. e F.J. STEVENSON, 1966. Organic Sulphur Transformation in Soils. *Soil Science*, Baltimore, 101:307-316.
- FRENEY, J.R. e R.J. SWABY, 1975. Sulphur Transformations in Soils. *In: Sulphur in Australasian Agriculture.* (K.D. McFACHLAN, Ed.). pp.31-39. Sydney University Press.
- FRIED, M., 1964. "E", "L", and "A" values, *Trans. 8th Int. Congr. Soil Sci. IV* 29.
- FRIED, M. e L.A. DEAN, 1952. A Concept Concerning The Measurement of Available Soils Nutrients. *Soil Science*, Baltimore, 73:263-271.

- GOH, K.M. e T. TSUJI, 1979. Changes in Soil Sulphur Fractions During Incubation With and Without Added Sulphur. *N.Z. Journal of Agricultural Research*, 22:585-594.
- GREGG, P.E.H. e K.M. GOH, 1978. Field Studies with Radioactive Sulphur-Labelled Gypsum Fertilizer. *N.Z. Journal Agricultural Research*, 22:425-429.
- HARRISON, A.G. e H.G. THODE, 1957. The Kinetic Isotope Effect in the Chemical Reduction of Sulphate. *Trans. Faraday Soc.* 53:1-4.
- HARWARD, M.E.; T.T. CHAO e S.C. FANG, 1962. The Sulphur Status and Sulphur-Supplying Power of Oregon Soils. *Agronomy Journal*, 54:101-6.
- HARWARD, M.E. e H.M. REISENAUER, 1966. Reactions and Movement of Inorganic Soil Sulphur. *Soil Science*, Baltimore, 101 (4):326-335..
- HESSE, P.R., 1957a. The Distribution of Sulphur in the Muds Water and Vegetation of Lake Victoria. *Hydrobiologia*, 21 (1):29-39.

- HESSE, P.R., 1957b. The Effect of Colloidal Organic Matter on the Precipitation of Barium Sulphate and a Modified Method for Determining Soluble Sulphate in Soils. *Analyst*, London, 82:710-712.
- HESSE, P.R., 1971. A Textbook of Soil Chemical Analysis. London, John Murray (Publishers) Ltda. Chapter 13. 520p.
- HOEFT, R.G.; L.M. WALSH e D.R. KEENEY, 1973. Evaluation of Various Extractants for Available Soil Sulphur. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, Madison, 37:401-405.
- HOET, B.D. e A.G. ENGELKEMEIR, 1970. The Thermal Decomposition of Barium Sulphate to Sulphur Dioxide for Mass Spectrometric Analysis. *Anal. Chem.*, 42:1451-1453.
- JOHNSON, C.M. e A. ULRICH, 1959. Analytical Methods for Use in Plant Analysis. *Calif. Agr. Exp. Sta. Bull.* 766.
- JORDAN, H.V. e C.E. BARSDLEY, 1958. Response of Crops to Sulphur in Southeastern Soils. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, Madison, 22:254-56.
- JORDAN, J.V. e G.O. BAKER, 1959. Sulphur Studies in North Idaho Soils Using Radiosulphur. *Soil Science*, Baltimore, 88:1-6.

- KEATTCH, C.J., 1964. Estimation and Determination of Sulphate in Soils and Various Other Siliceous and Calcareous Materials. *J. Appl. Chem.*, 14(5):218-220.
- KHAN, S.V. e G.R. WEBSTER, 1968. An electrometric Method for Determining Water-Extractable Sulphate in Soils. *Soil Sci.*, Baltimore, 105(2):87-91.
- KILMER, V.J. e D.C. NEARPASS, 1960. The Determination of Available Sulphur in Soils. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, Madison, 24(5):337-340.
- KRUG, F.J.; H. BERGAMIN Fº; E.A.G. ZAGATTO e S.S. JORGENSEN, 1977. Rapid Determination of Sulphate in Natural Waters and Plant Digest by Continuous Flow Injection Turbidimetric. *Analyst*, 102:503-508.
- LARSEN, S., 1952. The Use of ^{32}P in Studies on the Uptake of Phosphorus by Plants. *Plant and Soil*. The Hague, IV:1-10.
- LARSEN, S., 1967. Isoionic Exchange of Phosphate in Paddy Soils. *Plant and Soil*, The Hague, XXVII, 3:401-407.
- LITTLE, R.C., 1953. Sulphur in Soils. I. Determination of Readily Soluble Sulphates in Soil. *J. Sci. Food Agr.*, Washington, 4:336-345.
- LOPES, P.L. e E.R. GRAHAM, 1970. Isotopic Exchange Studies of Micronutrients in Soils. *Soil Science*, Baltimore, 110:24-30.

- LOWE, L.E. and W.A. DELONG, 1961. Aspects on the Sulphur Status of Three Quebec Soils. *Can. J. Soil Sci.*, 41:141-146.
- MALAVOLTA, E., 1951. Estudo Sobre o Enxofre. Piracicaba, ESALQ/USP, 93p. (Tese de Livre Docência).
- MALAVOLTA, E., 1952. Estudos Químico-Agrícolas Sobre Enxofre. *Anais Esc. Sup. Agric. "Luiz de Queiroz"*, Piracicaba, 9:40-135.
- MALAVOLTA, E., 1979. Potássio, Magnésio e Enxofre nos Solos e Culturas Brasileiras. YAMADA, T., Ed., *Instituto da Potassa & Fosfato (EUA-Suíça) Boletim Técnico nº 4*. 92p.
- MANN, H.H., 1955. Variation of Sulphur in Soils Under a Continuous Grain Crop. *J. Soil Sci.*, Oxford, 6:241-247.
- MARTIN, W.E., 1958. Sulphur Deficiency Widespread in California Soils. *Calif. Agr.*, 12:10-12.
- MASSOUMI, A. e A.H. CÖRNFIELD, 1963. A Rapid Method for Determining Sulphate in Water Extracts of Soils. *Analyst*, London, 88:321-322.
- McCLUNG, A.C.; L.M. de FREITAS e W.L. LOTT, 1959. Analyses of Several Brazilian Soils in Relation to Plant Responses to Sulphur. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, Madison, 23(3):221-224.

- McGILLI, W.B. e C.V. COLE, 1981. Comparative Aspects of Cycling of Organic C, N, S and P Through Soil Organic Matter. *Geoderma*, 26:267-286.
- McLAREN, R.G.; J.I. KEER e R.S. Swift, 1985. Sulphur Transformations in Soils Using Sulphur-35 Labelling. *Soil Biol. Biochem.*, Oxford, 17:73-79.
- McLAREN, R.G. e R.S. Swift, 1977. Changes in Soil Organic Sulphur Fractions Due to the Long Term Cultivation of Soils. *Journal of Soil Science*, Oxford, 28:445-453.
- METSON, A.J., 1979. Sulphur in New Zealand Soils. *N.Z. Journal of Agricultural Research*, 22:95-114.
- NASCIMENTO, J.A.L. e M. MORELLI, 1980. Enxofre em Solos do Rio Grande do Sul. I. Formas no Solo. *Rev. bras. Ci. Solo* Campinas, 4(3):131-135.
- NELSON, L.E., 1964. Status and Transformation of Sulphur in Mississippi Soils. *Soil Science*, Baltimore, 97:300-306.
- NEPTUNE, A.M.L. e T. MURAOKA, 1978. Uso de Isótopos em Química e Fertilidade do Solo. Revisão. *Rev. Bras. Ci. Solo*, Campinas, 2:151-163.

- NEPTUNE, A.M.L.; M.A. TABATABAI e J.J. HANWAY, 1975. Sulphur Fractions and Carbon - Nitrogen - Phosphorus - Sulphur Relationships in Some Brazilian and Iowa Soils. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, Madison, 39(1):51-55.
- PROBERT, M.E., 1976. Studies of "Available" and Isotopically Exchangeable Sulphur in Some North Queensland Soils. *Plant and Soil*, The Hague, 45:461-475.
- PROBERT, M.E. e R.K. JONES, 1977. The Use of Soil Analysis for Predicting the Response to Sulphur of Pasture Legumes in the Australian Tropics. *Australian Journal of Soil Research*, 15:137-146.
- PUCHELT, H.; B.R. SABELS e T.C. HOERING, 1971. Preparation of Sulphur Hexafluoride for Isotope Geochemical Analysis. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 35:625-628.
- RAIJ, B. van e J.A. QUAGGIO, 1983. Métodos de Análise de Solo para Fins de Fertilidade. *Instituto Agronômico, Campinas, Boletim Técnico nº 81, 31p.*
- REHM, G.W. e A.C. CALDWELL, 1968. Sulphur Supplying Capacity of Soils and the Relationship to Soil Type. *Soil Science*, Baltimore, 105(5):355-369.

- REISENAUER, H.M., 1967. Availability Assays for the Secondary and Micronutrient Anions. Soil Testing and Plant Analysis. Part I. Soil Testing. *Soil Science Society of America Special Publication n^o 2.*, Madison, Wisc. pp.71-80.
- REISENAUER, H.M.; L.M. WALSH e R.G. HOEFT, 1973. Testing Soils for Sulphur, Boron, Molybdenum and Chlorine. In: Walsh, L. M. e Beaton, J.D. Soil Testing and Plant Analysis. *Soil Sci. Soc. Am. Inc.*, Madison, Wisconsin, 12:173-200.
- ROBINSON, W.O., 1945. The Fusion Analysis of Soils, Determination of Si, Ti, Al, Fe, Mn, Ca, Mg, K, Na and S. *Soil Science*, Baltimore, 59:7-11.
- ROBERTS, S. e F.E. KOEHLER, 1968. Extractable and Plant Available Sulphur in Representative Soils of Washington. *Soil Science*, Baltimore, 106(1):53-59.
- ROSSI, N., 1967. Monthly Changes of Available P₂O₅ , Available S and Exchangeable K₂O Contents of the Soil. *Agrochimica*, 12:78-88.
- ROSSUM, J.R. e P.A. VILLARRUZ, 1961. Suggested Method for Turbidimetric Determination of Sulphate in Water. *J. Am. Waterworks Assoc.*, 53(7):873-876.

- RUSSELL, R.S.; J.B. RICKSON e S.N. ADAMS, 1954. Isotopic Equilibrium Between Phosphates in Soil and their Significance in the Assessment of Fertility by Tracer Methods. *J. Soil Sci.*, Oxford, 5:85-105.
- SAGGAR, S.; J.R. BETTANY e J.W.B. STEWART, 1981. Sulphur Transformations in Relation to Carbon and Nitrogen in Incubated Soils. *Soil Biol. Biochem.*, Oxford, 13:499-511.
- SHAW, W.M., 1959. Nitric-perchloric Acid Oxidation for Sulphur in Plant and Animal Tissues. *J. Agr. Food Chem.* 7 (12):843-847.
- SPENCER, K. e J.R. FRENEY, 1960. A Comparison of Several Procedures for Estimating the Sulphur Status of Soils. *Australian J. Agr. Res.*, Melbourne, 2(6):948-959.
- STEINBERGS, A., 1955. A Method for the Determination of total Sulphur in Soils. *Analyst*, Londres, 80:457-461.
- STEINBERGS, A.; O. Iismaa; J.R. FRENEY e N.J. BARROW, 1962. Determination of Total Sulphur in Soil and Plant Material. *Anal. Chim. Acta*, 27:158-64.

TABATABAI, M.A. e J.M. BREMNER, 1970. Arylsulphatase Activity of Soils. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, Madison, 34:225-229.

TABATABAI, M.A. e J.M. BREMNER, 1972a. Distribution of Total and Available Sulphur in Selected Soils and Soil Profiles. *Agronomy Journal*, Madison, 64:40-44.

TABATABAI, M.A. e J.M. BREMNER, 1972b. Forms of Sulphur and Carbon, Nitrogen and Sulphur Relationships in Iowa Soils. *Soil Science*, Baltimore, 114:380-6.

THODE, H.G.; J. MACNAMARA e C.B. COLLINS, 1949. Natural Variations in the Isotopic Content of Sulphur and their Significance. *Can. J. Res.*, B-27, 361-373.

TILL, A.R. e P.F. MAY, 1971. Nutrient Cycling in Grazed Pastures. IV. The Fate of Sulphur-35 Following its Application to a Small Area in a Grazed Pasture. *Austr. J. Agric. Res.*, Melbourne, 22:391-400.

TOENNIES, G. e B. BAKAY, 1953. Photonephelometric Microdetermination of Sulphate and Organic Sulphur. *Anal. Chem.* 25: 160-165.

- VITTI, G.C., 1979. Efeito do Valor pH na Disponibilidade do Enxofre em Latossolos do Município de Jaboticabal. Jaboticabal, F.M.V.A.J. 75p. (Dissertação de Mestrado).
- WASH, L.M. e J.D. BEATON, 1973. Testing and Plant Analysis. *Soil Sci. Soc. Am. Inc.*
- WESTERMANN, D.T., 1974. Indexes of Sulphur Deficiency in Alfafa. I. Extractable Soil SO_4-S . *Agronomy Journal*, Madison, 66:578-81.
- WHITE, J.G., 1959. Mineralization of Nitrogen and Sulphur in Sulphur-Deficient Soils. *N.Z. Journal Agricultural Research*, 2:255-8.
- WHITTING, L.D. e P. JANITZKY, 1963. Mechanisms of Formation of Sodium Carbonate in Soils. I. *J. Soil Sci.*, Oxford, 14:322-333.
- WILLIAMS, C.H., 1967. Some Factors Affecting the Mineralization of Organic Sulphur in Soils. *Plant and Soil*, The Hague, 26:205-33.

WILLIAMS, C.H. e C.M. DONALD, 1957. Changes in Organic Matter and pH in a Podzolic Soil as Influenced by Subterranean Clover and Superphosphate. *Australian Journal of Agricultural Research*, Melbourne, 8:179-89.

WILLIAMS, C.H. e A. STEINBERGS, 1959. Soil Sulphur Fractions as Chemical Indices of Available Sulphur in Some Australian Soils. *Australian Journal of Agricultural Research*, Melbourne, 10(1):340-352.

WILLIAMS, C.H. e A. STEINBERGS, 1962. The Evaluation of Plant Available Sulphur in Soils. I: The Chemical Nature of Sulphate in Some Australian Soils. *Plant and Soil*, The Hague 17(3):279-294.

7. APÉNDICE

TABELA 1. Valores de $S-SO_4^{2-}$ (ppm) "disponível" do solo, extraído com $CaCl_2$ 0,15%, para os diferentes solos.

| S O L O | Repetições | | | |
|----------------|------------|----|-----|----|
| | I | II | III | IV |
| 1 (LV) | 16 | 22 | 22 | 18 |
| 2 (LVa) | 19 | 19 | 18 | 19 |
| 3 (LE) | 19 | 16 | 18 | 17 |
| 4 (LE_S^1) | 11 | 14 | 11 | 11 |
| 5 (LE_S) | 14 | 9 | 11 | 11 |
| 6 (LR) | 14 | 19 | 9 | 12 |
| 7 (LR-258) | 29 | 27 | 25 | 27 |
| 8 (LR-Broa) | 19 | 16 | 16 | 17 |
| 9 (TE) | 11 | 11 | 13 | 13 |
| 10 (PVp) | 8 | 6 | 8 | 7 |

TABELA 2. Valores de $S-SO_4^{2-}$ (ppm) "disponível" do solo, extraído com CH_3COONH_4 0,5N + HOAc 0,25N, para os diferentes solos.

| S O L O | Repetições | | | |
|----------------|------------|----|-----|----|
| | I | II | III | IV |
| 1 (LV) | 17 | 10 | 16 | 16 |
| 2 (LVa) | 48 | 44 | 52 | 50 |
| 3 (LE) | 21 | 21 | 24 | 23 |
| 4 (LE_S^1) | 13 | 9 | 6 | 10 |
| 5 (LE_S) | 24 | 24 | 20 | 25 |
| 6 (LR) | 6 | 9 | 9 | 8 |
| 7 (LR-258) | 24 | 20 | 17 | 21 |
| 8 (LR-Broa) | 9 | 6 | 9 | 10 |
| 9 (TE) | 24 | 28 | 31 | 28 |
| 10 (PVp) | 13 | 10 | 13 | 12 |

TABELA 3. Valores de $S-SO_4^{-2}$ (ppm) "disponível" do solo, extraído com $CH_3COONa \cdot 3H_2O + HOAc$ pH 4,8, para os diferentes solos.

| S O L O | Repetições | | | |
|-----------------------------------|------------|----|-----|----|
| | I | II | III | IV |
| 1 (LV) | 8 | 5 | 11 | 9 |
| 2 (LVa) | 72 | 89 | 63 | 68 |
| 3 (LE) | 33 | 33 | 29 | 29 |
| 4 (LE _s [!]) | 15 | 11 | 8 | 12 |
| 5 (LE _s) | 29 | 33 | 33 | 32 |
| 6 (LR) | 2 | 2 | 1 | 2 |
| 7 (LR-258) | 2 | 5 | 2 | 1 |
| 8 (LR-Broa) | 4 | 3 | 4 | 1 |
| 9 (TE) | 40 | 37 | 40 | 39 |
| 10 (PVp) | 26 | 29 | 25 | 24 |

TABELA 4. Valores de $S-SO_4^{-2}$ (ppm) "disponível" do solo, extraído com $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ para os diferentes solos.

| S O L O | Repetições | | | |
|-----------------------------------|------------|----|-----|----|
| | I | II | III | IV |
| 1 (LV) | 16 | 13 | 14 | 14 |
| 2 (LVa) | 29 | 30 | 35 | 34 |
| 3 (LE) | 22 | 22 | 19 | 21 |
| 4 (LE _s [!]) | 10 | 10 | 11 | 12 |
| 5 (LE _s) | 23 | 24 | 23 | 25 |
| 6 (LR) | 10 | 9 | 10 | 8 |
| 7 (LR-258) | 16 | 19 | 17 | 16 |
| 8 (LR-Broa) | 10 | 10 | 13 | 7 |
| 9 (TE) | 22 | 23 | 19 | 22 |
| 10 (PVp) | 13 | 12 | 10 | 13 |

TABELA 5. Valores de $S-SO_4^{-2}$ (ppm) "disponível" do solo, extraído com $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot HOAc$, para os diferentes solos.

| S O L O | Repetições | | | |
|----------------|------------|----|-----|----|
| | I | II | III | IV |
| 1 (LV) | 24 | 21 | 18 | 20 |
| 2 (LVa) | 30 | 27 | 27 | 29 |
| 3 (LE) | 12 | 13 | 12 | 14 |
| 4 (LE_S^1) | 15 | 14 | 15 | 16 |
| 5 (LE_S) | 18 | 21 | 18 | 18 |
| 6 (LR) | 12 | 9 | 9 | 12 |
| 7 (LR-258) | 24 | 21 | 21 | 23 |
| 8 (LR-Broa) | 15 | 12 | 12 | 14 |
| 9 (TE) | 24 | 21 | 23 | 24 |
| 10 (PVp) | 9 | 9 | 10 | 9 |

TABELA 6. Valores de $S-SO_4^{-2}$ (ppm) "disponível" do solo, extraído com $NaCl$ 1% + calor, para os diferentes solos.

| S O L O | Repetições | | | |
|----------------|------------|----|-----|----|
| | I | II | III | IV |
| 1 (LV) | 20 | 17 | 23 | 19 |
| 2 (LVa) | 40 | 37 | 30 | 34 |
| 3 (LE) | 33 | 37 | 35 | 35 |
| 4 (LE_S^1) | 14 | 17 | 15 | 15 |
| 5 (LE_S) | 24 | 27 | 24 | 25 |
| 6 (LR) | 11 | 9 | 10 | 9 |
| 7 (LR-258) | 20 | 25 | 27 | 25 |
| 8 (LR-Broa) | 20 | 27 | 23 | 22 |
| 9 (TE) | 20 | 23 | 23 | 23 |
| 10 (PVp) | 11 | 11 | 10 | 11 |

TABELA 7. Valores de $S-SO_4^{-2}$ (ppm) "disponível" do solo, extraído com resina trocadora de íons, para os diferentes solos.

| S O L O | Repetições | | | |
|-----------------------------------|------------|----|-----|----|
| | I | II | III | IV |
| 1 (LV) | 21 | 37 | 21 | 37 |
| 2 (LVa) | 50 | 37 | 37 | 50 |
| 3 (LE) | 37 | 37 | 37 | 37 |
| 4 (LE _S [!]) | 21 | 6 | 6 | 21 |
| 5 (LE _S) | 21 | 21 | 21 | 21 |
| 6 (LR) | 21 | 6 | 6 | 21 |
| 7 (LR-258) | 37 | 21 | 37 | 21 |
| 8 (LR- Broa) | 21 | 6 | 21 | 21 |
| 9 (TE) | 37 | 21 | 37 | 37 |
| 10 (PVp) | 21 | 6 | 6 | 21 |

TABELA 8. Teores de S-total (mg/2 plantas), na cultura de milho, 40 dias após a semeadura.

| S O L O | Repetições | | | |
|-----------------------------------|------------|-----------|-----------|-----------|
| | I | II | III | IV |
| 1 (LV) | 27 (0,15)* | 24 (0,15) | 25 (0,15) | 38 (0,15) |
| 2 (LVa) | 22 (0,22) | 27 (0,21) | 32 (0,22) | 22 (0,22) |
| 3 (LE) | 38 (0,22) | 32 (0,15) | 21 (0,15) | 25 (0,15) |
| 4 (LE _s ¹) | 33 (0,22) | 20 (0,15) | 18 (0,17) | 18 (0,15) |
| 5 (LE _s) | 20 (0,15) | 25 (0,22) | 19 (0,15) | 23 (0,22) |
| 6 (LR) | 18 (0,15) | 18 (0,15) | 24 (0,15) | 34 (0,15) |
| 7 (LR-258) | 33 (0,22) | 21 (0,15) | 20 (0,15) | 25 (0,22) |
| 8 (LR-Broa) | 20 (0,15) | 20 (0,15) | 22 (0,15) | 23 (0,15) |
| 9 (TE) | 14 (0,15) | 21 (0,20) | 14 (0,15) | 12 (0,15) |
| 10 (PVp) | 12 (0,15) | 9 (0,15) | 12 (0,15) | 9 (0,22) |

* número entre parêntesis, expressam S-total em % de matéria seca.

TABELA 9. Teores de S-total (mg/2 plantas), na cultura de feijão, 40 dias após a semeadura.

| S O L O | Repetições | | | |
|-----------------------------------|------------|-----------|-----------|-----------|
| | I | II | III | IV |
| 1 (LV) | 12 (0,22)* | 17 (0,28) | 20 (0,28) | 15 (0,28) |
| 2 (LVa) | 17 (0,22) | 20 (0,22) | 16 (0,28) | 24 (0,35) |
| 3 (LE) | 20 (0,22) | 20 (0,22) | 19 (0,22) | 20 (0,22) |
| 4 (LE _s ¹) | 17 (0,22) | 17 (0,27) | 19 (0,28) | 17 (0,22) |
| 5 (LE _s) | 21 (0,22) | 18 (0,22) | 18 (0,22) | 15 (0,28) |
| 6 (LR) | 30 (0,35) | 25 (0,28) | 33 (0,41) | 24 (0,28) |
| 7 (LR-258) | 19 (0,28) | 17 (0,22) | 18 (0,22) | 18 (0,22) |
| (LR-Broa) 9 | 16 (0,22) | 18 (0,22) | 21 (0,22) | 20 (0,22) |
| (TE) | 10 (0,22) | 11 (0,22) | 13 (0,23) | 14 (0,23) |
| 10 (PVp) | 10 (0,28) | 12 (0,22) | 12 (0,22) | 10 (0,26) |

* número entre parêntesis, expressam S-total em % de matéria seca.

TABELA 10. Atividades específicas (cpm/ μ g) do S para solos 1 (LV), 2 (LVa), 3 (LE) extraídos com diferentes soluções.

| Extratores | Solo 1 (LV) | | | | Solo 2 (LVa) | | | | Solo 3 (LE) | | | |
|---------------------------------------|-------------|-----|-----|-----|--------------|----|-----|----|-------------|----|-----|----|
| | Repetição | | | | Repetição | | | | Repetição | | | |
| | I | II | III | IV | I | II | III | IV | I | II | III | IV |
| Cloreto de cálcio | 75 | 81 | 78 | 86 | 19 | 18 | 25 | 23 | 40 | 46 | 33 | 39 |
| Acetato de amônio + ácido acético | 131 | 146 | 122 | 132 | 28 | 40 | 30 | 29 | 62 | 70 | 55 | 63 |
| Acetato de sódio + ácido acético | 100 | 81 | 92 | 93 | 8 | 8 | 7 | 10 | 15 | 16 | 12 | 10 |
| Fosfato de cálcio em água | 125 | 147 | 132 | 127 | 37 | 49 | 38 | 53 | 61 | 72 | 65 | 63 |
| Fosfato de cálcio em ácido acético | 93 | 89 | 88 | 89 | 27 | 36 | 29 | 31 | 56 | 64 | 55 | 57 |
| Cloreto de sódio 1% + calor | 100 | 110 | 93 | 102 | 23 | 25 | 26 | 25 | 42 | 47 | 39 | 41 |
| Resina | 112 | 90 | 84 | 98 | 34 | 39 | 30 | 33 | 49 | 45 | 49 | 46 |

TABELA 11. Atividades específicas (cpm/ μ g) do S para solos 4 (LE_S); 5 (LE_S) e 6 (LR), extraídos com diferentes soluções.

| Extratores | Solo 4 (LE _S) | | | | Solo 5 (LE _S) | | | | Solo 6 (LR) | | | |
|------------------------------------|---------------------------|-----|-----|-----|---------------------------|----|-----|----|-------------|-----|-----|-----|
| | Repetição | | | | Repetição | | | | Repetição | | | |
| | I | II | III | IV | I | II | III | IV | I | II | III | IV |
| Cloreto de cálcio 0,15% | 74 | 90 | 67 | 70 | 44 | 43 | 32 | 37 | 56 | 91 | 65 | 64 |
| Acetato de amônio + ácido acético | 136 | 137 | 126 | 133 | 75 | 73 | 74 | 74 | 116 | 115 | 200 | 132 |
| Acetato de sódio + ácido acético | 33 | 42 | 28 | 31 | 16 | 13 | 15 | 14 | 198 | 210 | 168 | 188 |
| Fosfato de cálcio em água | 102 | 112 | 67 | 103 | 70 | 62 | 63 | 67 | 92 | 75 | 124 | 89 |
| Fosfato de cálcio em ácido acético | 72 | 80 | 71 | 71 | 65 | 68 | 64 | 62 | 60 | 121 | 37 | 94 |
| Cloreto de sódio 1% + calor | 91 | 87 | 61 | 88 | 63 | 60 | 58 | 60 | 131 | 200 | 178 | 168 |
| Resina | 108 | 94 | 141 | 111 | 81 | 85 | 78 | 82 | 137 | 137 | 100 | 159 |

TABELA 12. Atividades específicas (cpm/ μ g) do S para solos 7 (LR-258); 8 (LR-Broa); 9 (TE) e 10 (PVP).

| Extratores | Solo 7 (LR-258) | | | | Solo 8 (LR-Broa) | | | | Solo 9 (TE) | | | | Solo 10 (PVP) | | | |
|------------------------------------|-----------------|-----|-----------|-----|------------------|-----|-----------|-----|-------------|----|-----------|----|---------------|-----|-----|-----|
| | Repetição | | Repetição | | Repetição | | Repetição | | Repetição | | Repetição | | Repetição | | | |
| | I | II | III | IV | I | II | III | IV | I | II | III | IV | I | II | III | IV |
| Cloreto de cálcio 0,15% | 51 | 45 | 65 | 50 | 60 | 46 | 62 | 54 | 22 | 25 | 27 | 26 | 22 | 20 | 16 | 20 |
| Acetato de amônio + ácido acético | 99 | 62 | 75 | 78 | 127 | 139 | 97 | 122 | 48 | 52 | 50 | 51 | 132 | 123 | 98 | 122 |
| Acetato de sódio + ácido acético | 86 | 107 | 94 | 86 | 63 | 86 | 75 | 77 | 9 | 10 | 11 | 8 | 17 | 16 | 13 | 16 |
| Fosfato de cálcio em água | 74 | 103 | 87 | 102 | 127 | 86 | 113 | 114 | 58 | 56 | 67 | 63 | 121 | 83 | 113 | 112 |
| Fosfato de cálcio em ácido acético | 48 | 66 | 57 | 57 | 69 | 77 | 47 | 63 | 38 | 37 | 40 | 39 | 79 | 77 | 84 | 79 |
| Cloreto de sódio 1% + calor | 88 | 59 | 80 | 68 | 43 | 63 | 56 | 57 | 35 | 38 | 45 | 38 | 71 | 60 | 82 | 55 |
| Resina | 63 | 53 | 44 | 57 | 73 | 46 | 39 | 58 | 45 | 49 | 47 | 43 | 86 | 72 | 75 | 77 |

TABELA 13. Atividades específicas de S (cpm/ μ g) para as culturas de milho e feijão.

| S O L O | MILHO | | | | FEIJÃO | | | |
|----------------------|-----------|----|-----|----|-----------|----|-----|----|
| | Repetição | | | | Repetição | | | |
| | I | II | III | IV | I | II | III | IV |
| 1 (LY) | 38 | 69 | 52 | 49 | 52 | 28 | 30 | 36 |
| 2 (LVa) | 14 | 20 | 25 | 21 | 15 | 15 | 13 | 14 |
| 3 (LE) | 19 | 28 | 25 | 27 | 14 | 19 | 20 | 18 |
| 4 (LE _g) | 34 | 48 | 41 | 41 | 52 | 55 | 50 | 49 |
| 5 (LE _s) | 24 | 21 | 15 | 26 | 23 | 21 | 25 | 23 |
| 6 (LR) | 22 | 26 | 40 | 40 | 33 | 21 | 29 | 28 |
| 7 (LR-258) | 19 | 29 | 30 | 24 | 23 | 25 | 18 | 23 |
| 8 (LR-Broa) | 27 | 28 | 27 | 31 | 28 | 21 | 30 | 25 |
| 9 (TE) | 26 | 21 | 31 | 30 | 17 | 23 | 16 | 18 |
| 10 (PVp) | 22 | 33 | 22 | 20 | 34 | 20 | 22 | 24 |