

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
FACULDADE DE AGRONOMIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DO SOLO

**OXIDAÇÃO E EFICIÊNCIA AGRONÔMICA DO ENXOFRE ELEMENTAR EM
SOLOS DO BRASIL**

**Nelson Horowitz
(Tese de Doutorado)**

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
FACULDADE DE AGRONOMIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DO SOLO

**OXIDAÇÃO E EFICIÊNCIA AGRONÔMICA DO ENXOFRE ELEMENTAR EM
SOLOS DO BRASIL**

NELSON HOROWITZ
Engenheiro Agrônomo (UFRGS)

Tese apresentada como
um dos requisitos à obtenção do
Grau de Doutor em Ciência do Solo

Porto Alegre (RS) Brasil
Agosto de 2003

NELSON HOROWITZ
Engenheiro Agrônomo - UFRGS
Mestre em Ciência do Solo - UFRGS

TESE

Submetida como parte dos requisitos
para obtenção do Grau de

DOUTOR EM CIÊNCIA DO SOLO

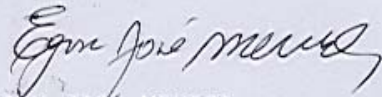
Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo

Faculdade de Agronomia

Universidade Federal do Rio Grande do Sul

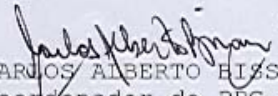
Porto Alegre (RS), Brasil

Aprovado em: 28.08.2003
Pela Banca Examinadora

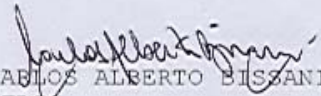


EGON JOSÉ MEURER
Orientador-PPG-Ciência do Solo

Homologado em: 13.10.2003
Por



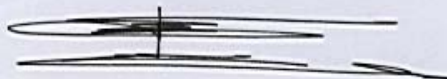
CARLOS ALBERTO BISSANI
Coordenador do PPG Ciência
do Solo



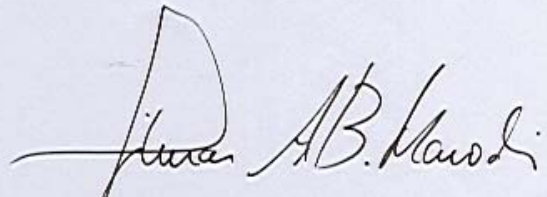
CARLOS ALBERTO BISSANI
UFRGS



PEDRO A V ESCOSTEGUY
UPF



LUIS IGNÁCIO PROCHNOW
ESALQ



GILMAR ARDUINO B MARODIN
Diretor da Faculdade
de Agronomia

Dedicado à Renata, ao Marcel e à Juliana

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Egon José Meurer pela orientação e amizade no decorrer do programa de doutorado.

Aos Professores Clésio Gianello e Pedro Selbach pelo apoio no desenvolvimento da tese.

A todos os Professores do Departamento de Solos da Faculdade de Agronomia da UFRGS pela minha formação profissional.

Às Professoras do Instituto de Química da UFRGS, Tânia Mara Pizzolato e Maria do Carmo Ruaro Peralba e a Miguel Ferri pelo auxílio nas análises cromatográficas.

A Roberto Lindemann pelo incentivo ao início do curso e por me ensinar que os paradigmas apenas existem em nossas mentes.

Ao presidente, diretores e colegas da Adubos Trevo/Norsk Hydro pelo apoio moral, material e financeiro para a continuidade do curso.

Ao presidente, diretores e colegas da Roullier Brasil pelo incentivo ao término do curso.

A José Ferreira da Silva pela ajuda na condução dos experimentos na casa-de-vegetação. A Adão Luís Ramos dos Santos pelo apoio para a realização das análises químicas de solos e tecidos de plantas. A Jáder Ribeiro Amaro pela sua eficiência e eterna boa vontade na secretaria da pós-graduação do Departamento de Solos.

Aos colegas de travessia: Rogério O. Sousa, Leandro S. da Silva, Ricardo S. D. Dalmolin, Alberto V. Inda Jr., Luis César Cassol, Vanderlise Giongo Petrere, Antônio S. Amaral, Fabiane M. Vezzani, Thomé Lovato, Antônio Nolla, Jeferson Diekow, Cláudio Kray e Paulo S. G. Almeida, pela ótima convivência e cooperação no dia a dia.

Ao infalível amigo e estagiário Juliano Rosemberg.

Ao infalível amigo e estagiário Juliano Rosemberg.

Aos pesquisadores da Embrapa-Cerrados Léo N. Miranda, Jeanne C. Miranda e Sérgio M. Folle pelo envio de duas toneladas de solo para os experimentos de casa-de-vegetação.

Aos colegas Odoni L. P. Oliveira (Embrapa-Uva e Vinho), Sírio Wietholter (Embrapa-Trigo), Geraldino Peruzzo (Embrapa-Trigo), Delmar Pottker (Embrapa-Trigo), Clóvis M. Borkert (Embrapa-Soja), Áureo F. Lantmann (Embrapa-Soja), Dirceu Klepker (Embrapa-Soja), Heitor Cantarella (IAC) e Valdecir Marcon (Adubos Trevo) pelo envio das amostras de solo para os trabalhos de incubação.

A Kear Martin (AgResearch-Nova Zelândia) pelas rápidas respostas, via e-mail, aos meus questionamentos sobre a condução dos trabalhos.

Aos colegas da Norsk Hydro-Europa Per Brynildsen e Michael Basten pelo suporte material e financeiro. Aos Engenheiros Agrônomos da Adubos Trevo Marco A. Raymundo, Roberto Puzzo e João E. Maçãs pelo apoio durante o exame de qualificação. Aos Engenheiros Agrônomos da Roullier Brasil Thiago S. de Freitas e Thércio S. de Freitas pelas sugestões para o texto final e pelo auxílio na formatação final da tese.

A José A. Quaggio (IAC), Luis I. Prochnow (ESALQ), Tsuioshi Yamada (Potafós), Djalma M. Sousa (Embrapa-Cerrados), Edson Lobato (Embrapa-Cerrados), Thomas Rein (Embrapa-Cerrados), Rose E. O. Cobra (Ministério da Agricultura-Brasília), Laura M. Ramos (Ministério da Agricultura-Brasília), Lair Hanzen (Adubos Trevo), Ademar Fronchetti (Adubos Trevo), Jose M. G. Mina (Inabonos-Espanha), Geraldo M. Filho (Roullier Brasil) e Mário Franchi (Roullier Brasil) pelas palavras de interesse e de incentivo durante o curso.

Aos meus irmãos Mauro e Flávio pelo exemplo de conduta pessoal e profissional. À minha mãe pelo amor e dedicação na minha formação. Ao meu pai (in memoriam) e ao Valódi (in memoriam) pelo legado ético.

À minha esposa, Renata, e aos meus filhos, Marcel e Juliana, pelo carinho e compreensão durante esta jornada.

OXIDAÇÃO E EFICIÊNCIA AGRONÔMICA DO ENXOFRE ELEMENTAR EM SOLOS DO BRASIL ^{1/}

Autor: Nelson Horowitz

Orientador: Prof. Egon José Meurer

RESUMO

O uso do enxofre (S) elementar como fertilizante, isoladamente ou associado a fórmulas NPK, pode reduzir os custos de adubação em solos deficientes de enxofre. Com o objetivo de avaliar a viabilidade de utilização do S elementar como fonte de nutriente para as plantas, foram realizados cinco estudos com 42 amostras de solos de vários estados do Brasil. A incubação das amostras dos solos com S elementar a 27° C demonstrou que estes solos têm capacidade de oxidar S elementar a S-sulfato, forma disponível à planta. As taxas de oxidação obtidas variaram entre 1,95 $\mu\text{g S}^0 \text{ cm}^{-2} \text{ dia}^{-1}$ e 65,70 $\mu\text{g S}^0 \text{ cm}^{-2} \text{ dia}^{-1}$ e apresentaram, entre os atributos dos solos estudados, correlação positiva com o teor de matéria orgânica e correlação negativa com o teor de alumínio e com o teor de enxofre. Porém, a interação entre os atributos dos solos foi o que melhor explicou a oxidação do S elementar. Métodos que determinam o teor de sulfato no solo, após seis dias de incubação com S elementar, foram inadequados para estimar a taxa de oxidação quando comparados aos métodos que utilizam, para esta estimativa, o S elementar remanescente no solo. Estudos em casa-de-vegetação com quatro cultivos consecutivos de milho para comparar a eficiência de fontes de S indicaram que fertilizantes granulados apenas com S elementar e com aditivos dispersantes apresentaram índice de eficiência agrônômica menor do que 50%. Fontes em que o S elementar foi adicionado ao superfosfato triplo, tiveram sua eficiência aumentada com o decorrer dos cultivos, destacando-se o fertilizante em que o S elementar, na forma de pó, foi incorporado, antes da granulação, ao superfosfato, que atingiu um índice de eficiência agrônômica acima de 160% no quarto cultivo.

^{1/} Tese de Doutorado em Ciência do Solo. Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. (109 p.). Agosto de 2003.

OXIDATION AND AGRONOMIC EFFICIENCY OF ELEMENTAL SULFUR IN SOILS OF BRAZIL^{1/}

Author: Nelson Horowitz
Adviser: Prof. Egon José Meurer

ABSTRACT

Use of elemental sulfur (S) as a fertilizer, isolated or associated with NPK formulas, may reduce fertilization costs in sulfur-deficient soils. Aiming at a viability evaluation of elemental S as a nutrient source for plants, five studies were carried out with 42 soil samples from several Brazilian states. Incubation of the soil samples with elemental S at 27° C showed that these soils are able to oxidize elemental S to S-sulfate, the form available to plants. Oxidation rates varied between 1,95 $\mu\text{g S}^0 \text{ cm}^{-2} \text{ day}^{-1}$ and 65,70 $\mu\text{g S}^0 \text{ cm}^{-2} \text{ day}^{-1}$ and showed, for the soils attributes, positive correlation for the content of organic matter and negative correlation for the content of aluminum and content of sulfur. However, interaction among soil attributes was the best explanation for the different oxidation rate values. Methods that determine the sulfate soil content, after six days of incubation with elemental S, were inadequate to estimate oxidation rates when compared with methods that determine the residual elemental S in the soil. Investigation carried out in glasshouse with four consecutive corn cultivations, to compare efficiencies of S sources, demonstrated that granulated fertilizers with elemental S and dispersing agents presented an agronomic efficiency index lower than 50%. Sources in which elemental S was added to triple superphosphate had their efficiency increased during the course of the cultivations. The triple superphosphate with elemental S powder incorporated before granulation was a highlight that reached an agronomic efficiency index higher than 160% in the fourth cultivation.

^{1/} Doctorate Soil Science Thesis. Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. (109 p.). August, 2003.

ÍNDICE

	Página
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1 O enxofre na planta	3
2.2 O enxofre no solo	4
2.2.1 O enxofre orgânico do solo.....	4
2.2.2 O enxofre inorgânico do solo	5
2.3 Fontes de enxofre para as plantas	8
2.4 A oxidação do S elementar	9
2.4.1 Fatores biológicos.....	11
2.4.1.1 Microrganismos	11
2.4.1.2 A microbiologia da oxidação do S elementar	12
2.4.1.3 As diferenças entre os organismos autotróficos e heterotróficos na oxidação do S elementar	13
2.4.2 Atributos físicos e químicos do solo	14
2.4.2.1 Temperatura	15
2.4.2.2 Aeração	17
2.4.2.3 Textura	18
2.4.2.4 pH do solo	19
2.4.2.5 Matéria orgânica e nutrientes	19
2.5 Fatores que afetam a eficiência das fontes com S elementar	20
2.5.1 Área superficial específica.....	21
2.5.2 Tamanho da partícula de S elementar.....	21
2.5.3 Forma	22
2.5.4 Dose de aplicação do S elementar ao solo	22
2.5.5 Dispersão de S elementar no solo.....	23
2.6 Composição dos fertilizantes	24
2.7 Métodos para determinação da taxa de oxidação do S elementar	26
2.8 Eficiência agrônômica de fertilizantes com S elementar.....	28
3. ESTUDO 1: Oxidação do enxofre elementar em solos.....	30
3.1 Introdução.....	30
3.2 Material e Métodos	31
3.3 Resultados e Discussão	34
3.4 Conclusões	40
4. ESTUDO 2: Taxa de oxidação de enxofre elementar e métodos para sua determinação.....	41
4.1 Introdução.....	41
4.2 Material e Métodos	42
4.3 Resultados e Discussão	46
4.3.1 Taxa de oxidação do S elementar e o S-sulfato no solo.....	46

4.3.2 A relação entre a taxa de oxidação do S elementar e o S-sulfato no solo.....	51
4.3.3 pH dos solos.....	52
4.4 Conclusões.....	53
5. ESTUDO 3: Taxa de oxidação do enxofre elementar afetada pelo teor de fósforo e pelo pH inicial.....	54
5.1 Introdução.....	54
5.2 Material e Métodos.....	54
5.3 Resultados e Discussão.....	56
5.4 Conclusões.....	59
6. ESTUDO 4: Atributos de solos e oxidação de enxofre elementar em 42 solos do Brasil.....	60
6.1 Introdução.....	60
6.2 Material e Métodos.....	61
6.3 Resultados e Discussão.....	66
6.4 Conclusões.....	73
7. ESTUDO 5. Eficiência agronômica de fontes de enxofre.....	74
7.1 Introdução.....	74
7.2 Material e Métodos.....	75
7.3 Resultados e Discussão.....	78
7.4 Conclusões.....	84
8. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	85
9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	88
10. APÊNDICES.....	95

RELAÇÃO DE TABELAS

	Página
TABELA 3.1. Alguns atributos das amostras do Argissolo Vermelho Amarelo e do Latossolo Vermelho, coletadas no horizonte A, na profundidade de 0 a 20 cm de profundidade, nos municípios de Pindorama (SP) e Planaltina (DF), respectivamente	33
TABELA 3.2. Valor de pH em água, nos períodos de incubação, em função das doses de S elementar adicionadas ao Argissolo e ao Latossolo.....	38
TABELA 4.1. Atributos das amostras do Argissolo Vermelho Amarelo e do Latossolo Vermelho, coletadas no horizonte A, na profundidade de 0 a 20 cm de profundidade, nos municípios de Pindorama, SP, e Planaltina, DF, respectivamente	43
TABELA 4.2. Taxa de oxidação e porcentagem do S elementar oxidado, aplicado na dose de 10 g de S ⁰ kg ⁻¹ , em função do período de incubação no Argissolo Vermelho Amarelo	47
TABELA 4.3. Taxa de oxidação e porcentagem do S elementar oxidado, aplicado na dose de 10 g de S ⁰ kg ⁻¹ , em função do período de incubação no Latossolo Vermelho	48
TABELA 4.4. Valor de pH e teor de S-sulfato no Argissolo e no Latossolo, nos quais foram adicionados 10 g S ⁰ kg ⁻¹ , em função dos períodos de incubação à temperatura de 27 ± 1° C.....	50
TABELA 5.1. Taxa de oxidação de S elementar e valor de pH do solo após incubação de um Latossolo ao qual foi adicionado 10 mg de S ⁰ kg ⁻¹ , em função do pH inicial e de diferentes doses de fósforo	57
TABELA 6.1. Atributos das 42 amostras de solos coletadas no horizonte A, na profundidade de 0-20 cm, em vários estados do Brasil	62

TABELA 6.2. Taxa de oxidação de S elementar em amostras de 42 solos, coletadas em vários estados do Brasil, em ordem decrescente, após 90 dias de incubação com S elementar, à temperatura de $27 \pm 1^\circ\text{C}$	67
TABELA 6.3. Grupos de solos em função de suas características homogêneas internas.....	68
TABELA 6.4. Classificação de cada grupo em função de suas características.....	69
TABELA 6.5. Valor de taxa de oxidação do S elementar obtido para grupos de solos com características internas diferentes.....	69
TABELA 6.6. Coeficientes de determinação obtidos para a taxa de oxidação e parâmetros selecionados para os 42 solos.....	70
TABELA 7.1. Produção de matéria seca da parte aérea do milho em quatro cultivos sucessivos, em casa-de-vegetação, adubado com diferentes fontes de enxofre.....	79
TABELA 7.2. Enxofre acumulado no tecido do milho, em quatro cultivos sucessivos, em casa-de-vegetação, em função das diferentes fontes de enxofre, em um Latossolo Vermelho.....	80
TABELA 7.3. Índice de eficiência agronômica (IEA) de fontes de enxofre, para o S total acumulado no tecido do milho, em quatro cultivos sucessivos, em casa- de-vegetação, em um Latossolo Vermelho.....	81

RELAÇÃO DE FIGURAS

Página

FIGURA 2.1. Dinâmica do S-sulfato no solo.....	7
FIGURA 2.2. Diagrama das relações entre as variáveis independentes (X) e dependente (Y) correlatas que afetam a oxidação do S elementar a S-sulfato.....	10
FIGURA 3.1. Teor de S-sulfato no Argissolo Vermelho Amarelo em função dos diferentes períodos de incubação para diferentes doses de S elementar adicionadas ao solo.....	35
FIGURA 3.2. Teor de S-sulfato no Latossolo Vermelho em função dos diferentes períodos de incubação para diferentes doses de S elementar adicionadas ao solo.....	36
FIGURA 5.1. Relação entre o pH inicial e a taxa de oxidação em um Latossolo Vermelho, após 90 dias de incubação com S elementar.....	58

RELAÇÃO DE APÊNDICES

Página

APÊNDICE 1. S-sulfato (mg dm^{-3}) em função da dose de S elementar adicionada e do período de incubação a $27 \pm 1^\circ \text{C}$ em um Argissolo Vermelho Amarelo (ESTUDO 1)	96
APÊNDICE 2. pH do Argissolo Vermelho Amarelo em função da dose de S elementar adicionada e do período de incubação em incubadora regulada para $27 \pm 1^\circ \text{C}$ (ESTUDO 1)	97
APÊNDICE 3. S-sulfato (mg dm^{-3}) em função da dose de S elementar adicionada e do período de incubação a $27 \pm 1^\circ \text{C}$ para um Latossolo Vermelho (ESTUDO 1)	98
APÊNDICE 4. pH do Latossolo Vermelho em função da dose de S elementar adicionada e do período de incubação a $27 \pm 1^\circ \text{C}$ (ESTUDO 1).....	99
APÊNDICE 5. Áreas cromatográficas para um Argissolo Vermelho Amarelo e um Latossolo Vermelho em função do S elementar remanescente após a incubação das amostras de solos com S elementar por diferentes períodos a uma temperatura de $27 \pm 1^\circ \text{C}$. (ESTUDO 3).....	100
APÊNDICE 6. pH de três repetições de um Argissolo Vermelho Amarelo e de um Latossolo Vermelho em função dos períodos de incubação dos solos com S elementar (ESTUDO 2)	101
APÊNDICE 7. S-sulfato (mg dm^{-3}) de duas amostras e três repetições de um Argissolo Vermelho Amarelo e um Latossolo Vermelho em função dos períodos de incubação dos solos com S elementar (ESTUDO 2).....	102
APÊNDICE 8. pH final das três repetições de um Latossolo Vermelho incubado com S elementar por 90 dias a uma temperatura de $27 \pm 1^\circ \text{C}$ (ESTUDO 3).....	103

APÊNDICE 9. Áreas cromatográficas em função do S elementar remanescente de três repetições de um Latossolo Vermelho incubado com S elementar por 90 dias a uma temperatura de $27 \pm 1^\circ\text{C}$ (ESTUDO 3).....	104
APÊNDICE 10. Áreas cromatográficas em função do S elementar remanescente em 42 amostras de solos após 90 dias de incubação em estufa à temperatura de $27 \pm 1^\circ\text{C}$ (ESTUDO 4).....	105
APÊNDICE 11. pH de um Latossolo Vermelho em função da dose (g kg^{-1}) adicionada de uma mistura de carbonato de cálcio e carbonato de magnésio na proporção de 3:1 (ESTUDO 5)	107
APÊNDICE 12. Curva de resposta de enxofre absorvido na parte aérea do milho cultivado por 25 dias em função da dose de enxofre aplicada ao solo com gesso pó na forma de S-sulfato (ESTUDO 5).....	108
APÊNDICE 13. Matéria seca acumulada da parte aérea do milho cultivado em um Latossolo Vermelho, por 25 dias em casa de vegetação, em função de diferentes doses de S (mg kg^{-1}) (ESTUDO 5)	109
APÊNDICE 14. Matéria seca acumulada (g vaso^{-1}) e teor de enxofre (%) na parte aérea do milho cultivado em casa de vegetação em função de diferentes fontes de S (primeiro cultivo - ESTUDO 5) ...	110
APÊNDICE 15. Matéria seca acumulada (g vaso^{-1}) e teor de enxofre (%) na parte aérea do milho cultivado em casa de vegetação em função de diferentes fontes de S (segundo cultivo -ESTUDO 5) ...	110
APÊNDICE 16. Matéria seca acumulada (g vaso^{-1}) e teor de enxofre (%) na parte aérea do milho cultivado em casa de vegetação em função de diferentes fontes de S (terceiro cultivo - ESTUDO 5)....	111
APÊNDICE 17. Matéria seca acumulada (g vaso^{-1}) e teor de enxofre (%) na parte aérea do milho cultivado em casa de vegetação em função de diferentes fontes de S (quarto cultivo -. ESTUDO 5).....	111

1. INTRODUÇÃO

O enxofre (S) é um nutriente essencial para as plantas. A sua deficiência é fator limitante da produção agrícola em extensas áreas do Brasil, notadamente na região dos Cerrados. Na agricultura brasileira, as fontes mais comuns de enxofre são o superfosfato simples (12% S-sulfato) e o sulfato de amônio (24% de S-sulfato), utilizadas isoladamente ou em fórmulas NPK de baixa concentração. Entretanto, se a fórmula comercial apresentar porcentagens elevadas de NPK, os componentes usados na sua formulação terão baixos teores de enxofre, como por exemplo, o superfosfato triplo que contém cerca de 1% de S-sulfato. Assim, em solos deficientes de enxofre, a adição de quantidades adequadas deste nutriente deve ser realizada com a utilização de fórmulas de fertilizantes com baixos teores NPK, o que acarreta aumento dos custos com o frete, com o armazenamento e com a aplicação.

A utilização de enxofre elementar, que contém 99% de S, adicionado a fórmulas de fertilizantes pode ser uma alternativa técnica que resulta em redução dos custos de produção para o agricultor, pois permite a fabricação de fertilizantes com altos teores de NPK e com adequada quantidade de enxofre.

Quando aplicado ao solo, o S elementar deve ser oxidado a S-sulfato para que a planta possa absorvê-lo. Os principais fatores que afetam a oxidação do S elementar no solo são: a presença de microrganismos específicos, a temperatura, o pH, a umidade, a aeração e os teores de nutrientes e de matéria orgânica. Além destes, o tamanho da partícula do S elementar é, também, importante fator para a transformação de S elementar a S-sulfato.

Nos últimos anos, alguns fertilizantes com S elementar surgiram no mercado mundial nas formas de pó, granulados com argilas expansivas (bentonitas) ou agregado ao superfosfato triplo, por diferentes processos

industriais. No Brasil, a eficiência destas fontes de enxofre e a capacidade do solo de oxidá-las são pouco estudadas, sendo necessário o desenvolvimento de pesquisas. O tema deste estudo é a utilização de S elementar como fertilizante em solos do Brasil.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 O enxofre na planta

O reconhecimento do enxofre como nutriente necessário às plantas ocorreu há mais de 200 anos. Os primeiros relatos de aumento de produtividade em pastagens são de 1768, com origem na Suíça. Rapidamente, a aplicação de enxofre foi adotada na Europa e nas Américas (Duke & Reisenauer, 1986).

Na planta, os compostos de enxofre participam de reações fisiológicas e bioquímicas. Além disto, a maior parte do S no vegetal é orgânica como constituinte de proteínas e peptídeos, na forma de cisteína e de metionina. Estes aminoácidos estão presentes em compostos essenciais, além de participarem de enzimas sintetizadoras de substâncias para a planta. Como nutriente para a fisiologia vegetal, o enxofre influi na redução do nitrato, na fixação biológica do nitrogênio e na síntese de proteínas nos tecidos vegetativos e reprodutivos da planta. Por estar relacionado com a atividade da nitrato redutase, a sua deficiência inibe a redução de $N-NO_3$, diminuindo o aproveitamento do N pela planta. Conseqüentemente, a concentração de proteínas na planta diminui. Além das formas orgânicas, o enxofre se encontra, na planta, na forma inorgânica de sulfato, como reserva. A importância desta forma química para o vegetal é devido a três funções: 1) é a principal forma móvel na planta; 2) é a fonte de enxofre quando a absorção radicular se torna deficiente; 3) é fator que afeta a qualidade do odor e do gosto dos produtos agrícolas, como na cebola, no alho e em algumas plantas forrageiras. A deficiência de enxofre na planta reduz a produtividade, podendo também diminuir a qualidade dos alimentos devido à menor concentração de cisteína e

metionina nas proteínas. Em média, o teor de enxofre no tecido da planta varia entre 0,1% e 1,5% , sendo as plantas das famílias *Cruciferae* e *Liliaceae* as mais exigentes neste nutriente (Duke & Reisenauer, 1986).

2.2 O enxofre no solo

O enxofre é o décimo terceiro elemento mais abundante da crosta terrestre (Bissani & Tedesco, 1988), com teor ao redor de 0,06% (Barber, 1995). Ocorre em compostos sólidos, como sais solúveis e insolúveis e na forma de gases. Os principais minerais que contêm este elemento, nas rochas e nos solos, são: o gesso, a epsomita, a mirabilita e a pirita (Tisdale et al., 1993). O intemperismo destes, através de processos físicos, químicos e biológicos, libera o enxofre para os microrganismos e para as plantas. As águas da chuva (principalmente em áreas próximas a pólos industriais), os fertilizantes e os defensivos agrícolas podem ser outras fontes do elemento para o solo.

No material de origem do solo, os minerais silicatados contêm em média 0,01% de S, porém este teor pode ser maior na biotita, na clorita e em outros minerais. Em rochas ígneas, o teor de enxofre varia de 0,02% a 0,07%, enquanto que em rochas sedimentares de 0,02% a 0,22% (Tisdale et al., 1993).

O enxofre ocorre no solo em formas orgânicas e inorgânicas (Freney, 1986). A proporção entre estas duas formas de enxofre no solo varia com o tipo de solo e a sua profundidade. Nos horizontes superficiais dos solos, principalmente os tropicais, o enxofre orgânico constitui a maior parte do S total. Porém, com o aumento da profundidade, o enxofre orgânico diminui com o decréscimo da matéria orgânica (Duke & Reisenauer, 1986). Em horizontes superficiais de vários solos brasileiros, Neptune et al. (1975) verificaram que o enxofre orgânico constituía entre 77% e 95% do enxofre total.

2.2.1 O enxofre orgânico do solo

O enxofre orgânico encontra-se sob três formas no solo: a) compostos de ligação S-O (sulfato de ésteres); b) compostos de ligação S-C; c) S inerte ou residual (enxofre em compostos não identificados) (Neptune et al., 1975). Em torno de 50% do S orgânico está na forma do S ligado a oxigênio (sulfatos de colina, fenólicos, polissacarídeos e lipídios sulfatados). O enxofre ligado ao carbono é encontrado principalmente em aminoácidos (Tabatabai & Bremner, 1972), podendo estar ligado a frações minerais, húmicas ou presentes em microrganismos (Freney, 1986).

O enxofre orgânico do solo está associado a uma mistura heterogênea de microrganismos, de tecidos vegetais parcialmente transformados, de resíduos de animais e de plantas ou ligados a óxidos de Fe e Al e a argilo-minerais (Duke & Reisenauer, 1986). Suas transformações no solo são a mineralização e a volatilização para a atmosfera. A mineralização é um processo essencial para que o enxofre se torne disponível às plantas na forma de sulfato, sendo dependente de microrganismos (Freney, 1986). Os mecanismos de mineralização do enxofre orgânico ainda não são bem conhecidos. Entretanto, é possível que os microrganismos obtenham energia de compostos do solo que contêm carbono. Durante este processo, o enxofre é mineralizado, através da atividade de enzimas do grupo sulfatase; parte é utilizada para síntese de novas células, sendo novamente imobilizada, e a outra parte liberada como enxofre inorgânico. Portanto, os processos de imobilização e mineralização ocorrem simultaneamente quando da decomposição da matéria orgânica do solo (Freney, 1986).

2.2.2 O enxofre inorgânico do solo

Embora a maior parte do enxofre do solo esteja na forma orgânica, a forma inorgânica é importante, pois é nesta forma (S-sulfato) que as plantas absorvem o nutriente. O S-sulfato é mais solúvel em água, mais volátil e mais móvel no perfil do solo. Além disto, nos fertilizantes, a forma de enxofre predominante é a inorgânica (Bohn et al., 1986).

A química do enxofre inorgânico no solo é complexa, porque este elemento pode se ligar a outro átomo de S ou a outros elementos em um mesmo composto. Além disto, o enxofre inorgânico pode ter números de oxidação entre -2 até +6 (Bohn et al., 1986). As suas principais formas químicas no solo são: a) sulfato (SO_4^{-2}) em solução; b) sulfato adsorvido à fração sólida; c) formas reduzidas como dióxido de enxofre (SO_2), sulfito (SO_3^{-2}), tiosulfato ($\text{S}_2\text{O}_3^{-2}$), S elementar (S^0) e sulfeto (H_2S). Em solos alagados, o enxofre pode estar na forma reduzida, principalmente como sulfeto (H_2S) (Bissani & Tedesco, 1988). As principais formas do enxofre inorgânico no solo descritas por Bissani & Tedesco (1988):

	Anaerobiose	—————→				Aerobiose
	Redução	—————→				Oxidação
Estados de oxidação	S^{-2}	S^0	S^{+2}	S^{+4}	S^{+6}	
Compostos ou íons	H_2S	S	$\text{S}_2\text{O}_3^{-2}$	SO_2	SO_4^{-2}	
Denominação	Sulfetos	S elementar	Tiosulfato	Dióxido de S	Sulfatos	

Apesar do enxofre inorgânico existir no solo em estado gasoso nas formas SO_2 , SO_3 e H_2S , estas são temporárias, tendo meia-vida de alguns minutos, sendo rapidamente oxidadas a H_2SO_4 (Bohn et al., 1986). Na figura 2.1, apresenta-se esquematicamente a dinâmica do S-sulfato no solo:

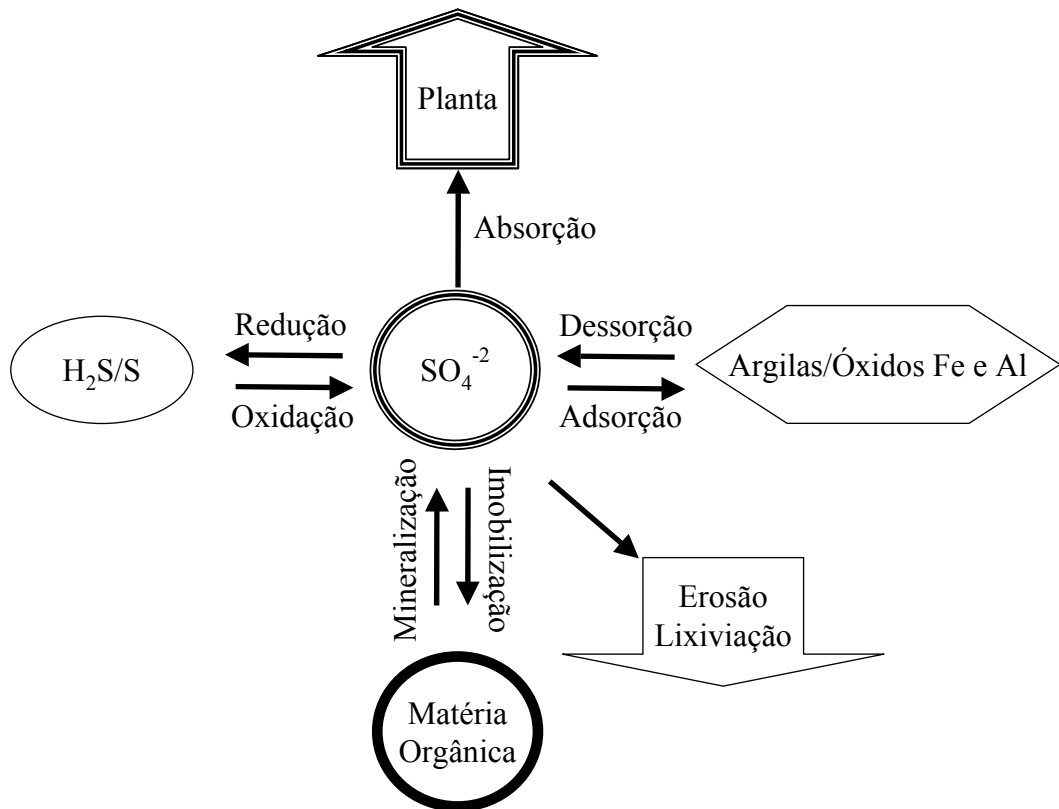


FIGURA 2.1. Dinâmica do S-sulfato no solo.

2.3 Fontes de enxofre para as plantas

As principais fontes de enxofre utilizadas para suprir o nutriente às plantas são: o gesso agrícola, o sulfato de amônio e o superfosfato simples. Nestes fertilizantes, o enxofre encontra-se na forma de S-sulfato, prontamente disponível à planta.

Nos fertilizantes simples, mistos ou complexos, o enxofre é encontrado em teores variáveis. Os principais fertilizantes simples que contêm enxofre são o superfosfato simples, com 12% de S, e o sulfato de amônio, com 24% de S. Em ambos, o enxofre está na forma de S-sulfato. Nos fertilizantes NPK, o teor de enxofre varia, geralmente, entre 1% e 10%. Nestes fertilizantes, quanto menor for a concentração de nitrogênio, fósforo e potássio, maior a possibilidade de aumento do teor de enxofre nas fórmulas. Por exemplo, uma fórmula 02-20-20, sem carga (enchimento), tem ao redor de 5% de S. Já uma fórmula 05-25-25 terá uma concentração de S ao redor de 1%. Isto ocorre devido à composição destes produtos: fertilizantes com baixa concentração de NPK tendem a conter, em grandes quantidades, como fonte de fósforo, o superfosfato simples, o que aumenta o teor de enxofre. Fórmulas mais concentradas em NPK, tendem a conter como fontes de fósforo o monoamônio fosfato (MAP), diamônio fosfato (DAP) e o superfosfato triplo, que têm baixas concentrações de enxofre.

A utilização de fórmulas com menor concentração em NPK, que têm maiores teores de enxofre, indicadas para solos deficientes do nutriente, acarreta um acentuado aumento de custo para o produtor, já que este transporta, armazena e aplica produtos com menor concentração de NPK, havendo a necessidade de manipular maiores quantidades de fertilizantes.

Para culturas adubadas com nitrogênio em cobertura, como por exemplo o milho, em solos deficientes de enxofre, pode ser utilizado o sulfato de amônio (24% de S). Com isto, também há um aumento no custo de produção, pois a unidade de nitrogênio deste fertilizante é mais cara do que a de outras fontes de N, como a uréia e o nitrato de amônio. Além disto, a baixa concentração de nitrogênio do sulfato de amônio, gera, igualmente, maiores custos de transporte, de armazenamento e de aplicação.

Devido à necessidade da redução dos custos da agricultura brasileira, é importante utilizar fontes de enxofre que, quando misturadas ou

incorporadas aos fertilizantes com NPK, reduzam, o mínimo possível, a concentração dos nutrientes em N, em P e em K. Entre estas fontes, destaque-se o S elementar com 99% de S, que misturado com outras matérias-primas, pode produzir fertilizantes com alta concentração de nutrientes NPK e com alto teor de enxofre. Porém, a disponibilidade destes produtos para as plantas é dependente da oxidação do S elementar a S-sulfato, que é a forma absorvida pelas plantas.

2.4 A oxidação do S elementar

O diagrama das relações entre as variáveis que afetam a oxidação do S elementar a S-sulfato é apresentado na Figura 2.2. A oxidação do S elementar é realizada, principalmente, por microrganismos do solo. Estes são afetados pelo manejo e por características do solo como: temperatura, textura, aeração, pH e a fertilidade (matéria orgânica e nutrientes). Outro fator que afeta a oxidação da fonte de S elementar adicionada ao solo é a sua área superficial específica. Esta é dependente da forma, do tamanho, da composição, do grau de dispersão e da taxa de aplicação das partículas de S elementar. Quanto maior for a área superficial específica, associada à presença de microrganismos oxidantes, maior será a taxa de oxidação, transformando S elementar em S-sulfato (Germida & Janzen, 1993).

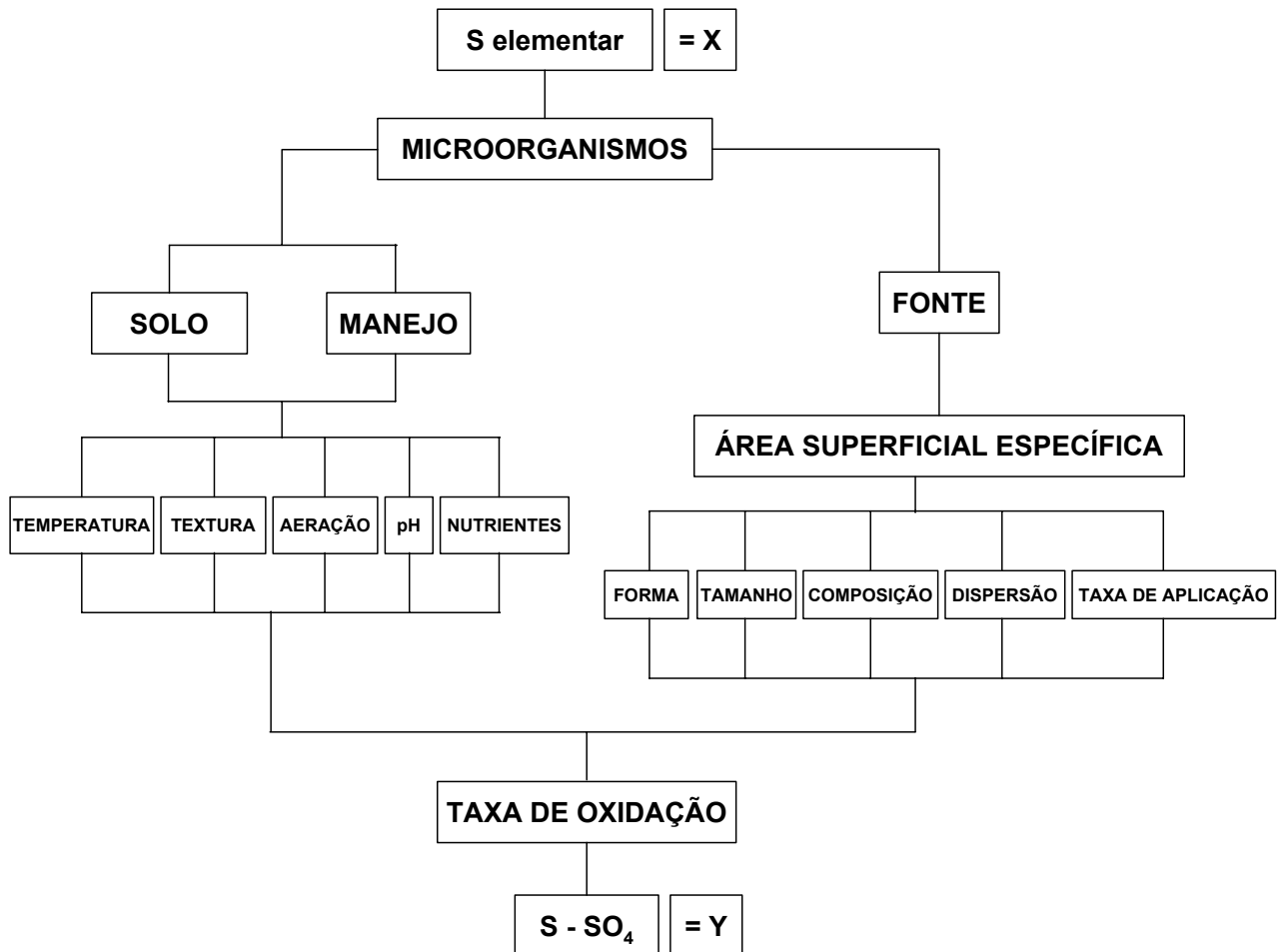
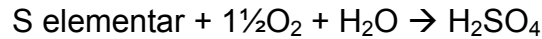


FIGURA 2.2. Diagrama das relações entre as variáveis independentes (X) e dependente (Y) correlatas que afetam a oxidação do S elemental a S-sulfato.

A eficiência agronômica do S elementar como fertilizante, depende de sua taxa de oxidação para S-sulfato (Janzen & Bettany, 1987a). Saik (1995) descreveu a reação de oxidação do S elementar no solo da seguinte forma:

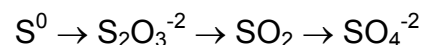


A intensidade desta reação está relacionada a fatores biológicos, físicos e químicos do solo, além das propriedades do fertilizante que contém o S elementar (Germida & Janzen, 1993), conforme ilustrado na Figura 2.2.

2.4.1 Fatores biológicos

2.4.1.1 Microrganismos

A oxidação do S elementar é, principalmente, realizada por microrganismos, embora seja possível ocorrer esta reação por fatores abióticos (Germida & Janzen, 1993). A oxidação biológica do S elementar deve seguir a ordem dos produtos formados (Nor & Tabatabai, 1977):



Para que a oxidação biológica ocorra, a especificidade dos microrganismos e o tamanho de sua população são importantes. Pesquisa realizada no Canadá, com 28 solos, mostrou que existe uma alta correlação entre o aumento da oxidação do S elementar com a biomassa microbiana e, também, com a taxa de respiração do solo. Portanto, o tamanho da população microbiana específica e a sua atividade determinam a taxa de oxidação do S elementar (Lawrence & Germida, 1988). Além disto, a oxidação a sulfato, sendo dependente de microrganismos, resulta em um sistema em que as condições favoráveis para o crescimento vegetal são, geralmente, também favoráveis para a oxidação microbiológica (Watkinson & Blair, 1993).

Vários grupos de microrganismos no solo podem oxidar o S elementar. Estes podem ser divididos nos seguintes grupos: a)

quimioautotróficos como, por exemplo, as bactérias do gênero *Thiobacillus*; b) fotoautotróficos; c) heterotróficos (bactérias e fungos). Na maioria dos solos aeróbicos, os organismos dos grupos a) e c) são os mais importantes (Germida & Janzen, 1993).

Apesar de diferentes espécies cultivadas influírem na taxa de oxidação do S elementar, devido à variação das características da rizosfera entre espécies vegetais, poucas investigações sobre o assunto têm sido feitas (Germida & Janzen, 1993). Grayston & Germida (1990) observaram um aumento na quantidade de microrganismos oxidantes de S elementar na rizosfera das plantas. Janzen (1990) concluiu que o cultivo de diferentes espécies de plantas praticamente não afetou a taxa de oxidação do S elementar em relação a solos em pousio. Estas contradições podem ser parcialmente explicadas por: 1) a rizosfera pode ter pequena influência na oxidação do S elementar em relação ao restante do volume do solo; 2) uma maior população de microrganismos oxidantes de S elementar observados por Grayston & Germida (1990) pode não levar a uma maior taxa de oxidação (Janzen, 1990).

2.4.1.2 A microbiologia da oxidação do S elementar

Diversas bactérias quimioautotróficas do gênero *Thiobacillus* oxidam compostos reduzidos de enxofre. Entre estas bactérias, algumas espécies oxidam S elementar: *T. thiooxidans*, *T. ferrooxidans*, *T. neapolitanus*, *T. kabobis*, *T. denitrificans*, *T. perometabolis* e *T. thioparus* (Wainwright, 1984; Germida & Janzen, 1993). Estas se diferenciam em suas características fisiológicas e utilizam compostos reduzidos como substrato para crescimento. A maioria destas espécies são aeróbicas obrigatórias, com exceção do *T. denitrificans* (Germida & Janzen, 1993).

A capacidade de oxidação das diferentes espécies de bactérias está relacionada com o pH do meio. As espécies *Thiobacillus thioparus* e *T. neapolitanus* oxidam o S elementar quando o pH está próximo da neutralidade, enquanto que a *T. thiooxidans* predomina em pH abaixo de 5, podendo se desenvolver em pH muito ácido, ao redor de 2 (Wainwright, 1984).

O gênero *Thiobacillus* sempre foi considerado como sendo o mais importante na oxidação de S elementar em solos. Porém, há poucos estudos sobre o assunto. Este gênero de bactérias é facilmente isolado em ambientes específicos e extremos, como por exemplo, solos ácidos, quentes e poluídos, próximos de resíduos com alta concentração de S elementar (Wainwright & Killham, 1982). Porém, tentativas de isolar estes microrganismos em solos agrícolas, nos quais ocorre oxidação de S elementar, têm sido fracassadas. Em outros solos, nos quais a adição de S elementar aumenta a população de *Thiobacilli*, este crescimento não foi um indicador adequado para a taxa de oxidação de S elementar. Isto coloca em dúvida se os *Thiobacilli* são os principais microrganismos oxidantes de S elementar no solo (Germida & Janzen, 1993).

Além disto, a oxidação do S elementar pode ser mediada por várias espécies de microrganismos heterotróficos (Wainwright & Killham, 1980). Entre estes, pode-se citar as bactérias *Achromobacter sp.*, *Bacillus brevis*, *Micrococcus spp*, os actinomicetos *Spretomyces spp* e os fungos *Absidia glauca*, *Fusarium solani* e *Penicillium decumbens*. Existem evidências que, para solos agrícolas, os principais microrganismos oxidantes seriam os heterotróficos. Apesar destas evidências, há dificuldades para se conhecer a função dos diferentes grupos de microrganismos na oxidação do S elementar no solo (Germida & Janzen, 1993).

2.4.1.3 As diferenças entre os organismos autotróficos e heterotróficos na oxidação do S elementar

A oxidação do S elementar ocorre com a colonização da superfície da partícula por microrganismos. Watkinson & Lee (1994) demonstraram que, com o solo a 30° C e em capacidade de campo, o tempo para atingir a máxima taxa de oxidação e colonização das partículas de S elementar (menores do que 0,1 mm) pelos microrganismos oxidantes do gênero *Thiobacillus* foi de 3 dias.

Dependendo do tipo de solo, diferentes grupos de microrganismos podem predominar para realizar a oxidação. Em solos da Austrália, provavelmente, predominam bactérias do gênero *Thiobacillus*. Nestes solos, a taxa de oxidação é por volta de 50 $\mu\text{g S}^0 \text{ cm}^{-2} \text{ dia}^{-1}$ (Watkinson, 1989). Em solos

de outros países, como os do Canadá, as médias das taxas de oxidação são na ordem de $5 \mu\text{g S}^0 \text{ cm}^{-2} \text{ dia}^{-1}$ (Janzen & Bettany, 1987a) e os microrganismos responsáveis pela oxidação são heterotróficos. Estes microrganismos colonizam a superfície das partículas de S elementar, praticamente, no momento da sua adição ao solo. A população destes microrganismos é grande no solo, ao contrário dos *Thiobacilli* que necessitam se multiplicar após a adição do S elementar. Porém, a taxa de oxidação do S elementar pelos microrganismos heterotróficos é menor, justificando as baixas taxas de oxidação de S elementar encontradas nestes solos (Watkinson & Blair, 1993). As diferenças de aproximadamente dez vezes entre as taxas de oxidação também podem ser causadas por diferenças metodológicas na sua determinação (Watkinson, 1989).

Germida & Janzen (1993) sugerem que é provável que uma população mista efetue a oxidação do S elementar na maioria dos solos. Além disso, é possível que um grupo de microrganismos oxide o S elementar a tiosulfato e outro oxide produtos intermediários ao produto final, o S-sulfato (Germida & Janzen, 1993).

É provável que uma associação de microrganismos, formados inicialmente por heterotróficos, que rapidamente se desenvolvem na superfície da partícula do S elementar, produza tiosulfato, tetrionato e sulfato (Germida & Janzen, 1993). Vitols & Swabi (1969) sugerem que a oxidação do S elementar envolve uma sucessão de grupos de microrganismos. Em solos alcalinos, sugerem que os heterotróficos são os primeiros. À medida que o pH decresce, *Thiobacillus thioparus* predomina e quando o pH atinge valores abaixo de 5, as bactérias do gênero *Thiobacillus thiooxidans* são as principais agentes de oxidação.

2.4.2 Atributos físicos e químicos do solo

A taxa de oxidação do S elementar é afetada pelos seguintes atributos físicos e químicos do solo: temperatura, aeração, pH, textura, teor de matéria orgânica e fertilidade (Germida & Janzen, 1993). Algumas destas características são alteradas pelas práticas de manejo do solo. Estas práticas influem na oxidação do S elementar pelos seus efeitos nas características

físicas e químicas do solo e sobre as propriedades dos fertilizantes adicionados (Germida & Janzen, 1993). Por exemplo, rotações de culturas e práticas de mobilização do solo e manejo de resíduos afetam indiretamente a taxa de oxidação do S elementar. Todos estes fatores modificam a temperatura do solo, tendo efeito na taxa de oxidação, como será visto adiante. Além disto, algumas práticas agronômicas também podem ter efeitos diretos nas transformações do S elementar (Germida & Janzen, 1993). Aplicações de pesticidas podem suprimir a oxidação do S elementar, apesar de apresentarem efeitos pequenos se aplicados nas doses recomendadas (Wainwright, 1979; Germida & Janzen, 1993).

O manejo da adubação pode influir na taxa de oxidação de S elementar. Isto ocorre porque após uma aplicação inicial de S elementar, o solo apresenta uma defasagem de tempo para atingir a sua máxima taxa de oxidação (Chapman, 1989). Como resultado, solos que receberam prévias aplicações de S elementar, geralmente têm uma maior taxa de oxidação do que solos que não receberam S elementar anteriormente (Janzen & Bettany, 1987b). Conseqüentemente, aplicações anteriores de S elementar podem ter um acentuado efeito na eficiência da aplicação de fertilizantes com esta fonte de enxofre.

Descreve-se, a seguir, com maiores detalhes, como as características físicas e químicas do solo podem afetar a taxa de oxidação do S elementar.

2.4.2.1 Temperatura

Como a maioria dos processos mediados por microrganismos, a taxa de oxidação do S elementar é afetada pela temperatura. A oxidação é nula ou muito lenta em temperaturas inferiores a 5°C (Nor & Tabatabai, 1977; Skiba & Wainwright, 1984; Wainwright, 1984; Janzen & Bettany, 1987c). A temperatura ótima para a oxidação ainda não está bem definida. Porém, é possível que varie conforme as características do solo. Skiba & Wainwright (1984) sugerem que as maiores taxas de oxidação ocorrem entre 30 e 40°C. Silva et al. (1998), em pesquisas com solos do Chile, afirmam que as maiores taxas de oxidação ocorreram em solos com temperatura de 35° C.

Nas temperaturas normalmente observadas na superfície do solo, a relação entre a taxa de oxidação e a temperatura do solo é exponencial. Utilizando-se fórmulas matemáticas, várias investigações estimaram o valor Q10 (o aumento relativo na taxa de oxidação a cada aumento de 10°C na temperatura) (Germida & Janzen, 1993). Este valor apresenta uma grande variação entre solos, o que pode refletir as diferentes propriedades destes. Porém, esta variação também pode ser atribuída a limitações de metodologias (tempo de incubação e diferentes formas de cálculo da taxa de oxidação do S elementar) (Janzen & Bettany, 1987c).

Quando comparado a outros fatores do solo que influem na taxa de oxidação do S elementar, a temperatura é a mais responsiva a mudanças. Esta alta sensibilidade à variação da temperatura do solo sugere que a oxidação pode ser inicialmente de solubilização química do S elementar, mais do que a capacidade biológica de catalisar a oxidação (Germida & Janzen, 1993).

A alta sensibilidade da oxidação do S elementar à temperatura afeta a eficiência dos fertilizantes em condições de campo. Com um solo que tenha Q10 com valor de 3,6, a taxa de oxidação aumentará em 14% a cada aumento de 1° C na temperatura. Com este valor de Q10, a taxa de oxidação vai quase dobrar a cada 5° C de aumento na temperatura (Janzen & Bettany, 1987c). Conseqüentemente, fatores que alteram, mesmo que marginalmente a temperatura do solo, como o manejo de resíduos, a cor do solo, a profundidade de colocação do fertilizante e a época de aplicação do fertilizante, afetarão a taxa de oxidação. Além disto, a alta sensibilidade da oxidação do S elementar à temperatura indica que a eficiência destes fertilizantes irá variar muito entre regiões climáticas (Germida & Janzen, 1993). Em pesquisa no Reino Unido, foi verificado que a taxa de oxidação de partículas de S elementar de dois tamanhos, 0,125 mm e 0,048 mm, foi aumentada de 2,5% para 13% e de 5,5% para 65%, após 50 dias de incubação, com temperaturas de 7° C e 14° C, respectivamente (Donald & Chapman, 1998). Pesquisa com quatro diferentes solos, nos Estados Unidos, mostrou que a temperatura para a maior taxa de oxidação foi entre 25° C a 30° C (Deng & Dick, 1990). A oxidação do S elementar foi, em trabalho no Canadá com seis solos, relacionada exponencialmente com a temperatura. Isto indica que a oxidação do enxofre é mais responsiva à temperatura do que a maioria das reações microbiológicas.

Portanto, em regiões frias, é possível que a eficiência dos fertilizantes com S elementar seja baixa (Janzen & Bettany, 1987c). A importância da temperatura para a taxa de oxidação também ficou demonstrada, em trabalho com 80 diferentes solos da Nova Zelândia, quando a temperatura foi o fator que mais afetou a média anual de oxidação (Watkinson & Lee, 1994).

A importância da temperatura na oxidação do S elementar é de tal forma significativa que, na Nova Zelândia, a recomendação oficial de uso de fertilizantes com S elementar tem como principal parâmetro a temperatura. De acordo com a temperatura de uma determinada região, o tamanho de partícula do S elementar recomendado pode ser alterado. Para regiões mais frias, recomenda-se o uso de partículas com tamanho inferior a 0,15 mm, enquanto que para regiões com temperatura mais quentes, o tamanho de partícula recomendado situa-se entre 0,15 mm e 0,25 mm (Edmeades et al., 1994).

2.4.2.2 Aeração

A taxa de oxidação é relacionada com o potencial da água do solo, apresentando uma relação parabólica até as taxas máximas (Janzen & Bettany, 1987c). As máximas taxas ocorrem ao redor da capacidade de campo e diminuem em potenciais mais altos ou mais baixos. Este modelo reflete os efeitos de interatividade entre a disponibilidade de água e de oxigênio (Burns, 1967). Em baixos potenciais de água (baixa umidade do solo), a oxidação é limitada por insuficiência de umidade para a atividade microbiana e a acessibilidade ao S elementar fica reduzida, principalmente considerando-se que as partículas de S elementar são hidrofóbicas. Em altos potenciais (alto teor de umidade no solo), a disponibilidade de água é favorável, mas a oxidação é limitada por inadequada aeração. Portanto, o aumento do teor de água no solo vai diminuindo, progressivamente, a taxa de reposição de oxigênio nos sítios de oxidação. Com isto, a taxa de conversão de S elementar para S-sulfato tende a diminuir (Germida & Janzen, 1993).

O potencial de água ótimo para a oxidação do S elementar varia entre solos em função da porosidade preenchida pelo ar (Germida & Janzen, 1993). Janzen & Bettany (1987c) observaram que o ótimo potencial de água variou entre -0,27 MPa e -0,01 MPa nos solos que variaram o teor de argila

entre 60% e 7%, respectivamente. Deng & Dick (1990) observaram variação similar para o potencial de água ótimo entre vários solos com várias texturas. Estes diferentes potenciais ótimos para a oxidação do S elementar refletem a variação do grau de aeração, o qual é positivamente relacionado aos poros preenchidos com ar e negativamente relacionado ao teor de água volumétrica do solo (Deng & Dick, 1990).

Desde que o potencial ótimo de água para a oxidação do S elementar é, parcialmente, uma função da disponibilidade de oxigênio, este variará com a intensidade de oxidação. Por exemplo, o potencial de água ótimo tende a declinar com o aumento da temperatura (Janzen & Bettany, 1987c; Deng & Dick, 1990), presumivelmente devido ao aumento da demanda de oxigênio. É provável, além disto, que fatores como taxa de aplicação e o tamanho da partícula de S elementar, os quais também determinam a demanda de oxigênio para a oxidação, igualmente, influenciam no potencial de água ótimo para a oxidação. Portanto, é possível que a limitação de oxigênio suprido seja menos restritivo em taxas de aplicação mais baixas do que em taxas mais altas de aplicação de S elementar (Germida & Janzen, 1993).

O potencial de água na superfície do solo varia muito em condições de campo. A condição de seca temporária, porém, parece não ter efeito expressivo no longo prazo na taxa de oxidação do S elementar (Germida & Janzen, 1993). Nor & Tabatabai (1977) observaram uma leve supressão na oxidação de S elementar em um solo previamente seco. Deng & Dick (1990), concluíram que a seca temporária diminuiu a oxidação em alguns solos, enquanto que em outros estimulou. Bollen (1977) reportou que solos secos ao ar, armazenados por 54 anos, ainda tinham capacidade de oxidar S elementar, indicando a capacidade de sobrevivência dos organismos oxidantes ao longo do tempo.

2.4.2.3 Textura

A oxidação do S elementar é afetada por propriedades físicas do solo, apesar de estes efeitos nem sempre serem consistentes (Germida & Janzen, 1993). Em algumas investigações, as taxas de oxidação foram inversamente relacionadas ao teor de argila e diretamente relacionada ao teor

de areia (Janzen & Bettany, 1987a; Lawrence & Germida, 1988; Deng & Dick, 1990). Outros pesquisadores não obtiveram relações significativas entre a textura do solo e a taxa de oxidação de S elementar (Rhem & Cadwell, 1968; McCaskill & Blair, 1987; Watkinson, 1989). Porém, solos pouco estruturados tendem a ter menor taxa de oxidação quando comparados com os melhores estruturados (Lee et al., 1987; Watkinson, 1989). Muitas destas observações são, provavelmente, reflexos indiretos do estado de aeração dos solos (Germida & Janzen, 1993). Janzen & Bettany (1987b) observaram uma alta relação entre a taxa de oxidação e a porosidade com ar em estudo com 39 solos. Porém, o efeito inconsistente da textura pode ser parcialmente explicado pelas diferenças em condições de umidade em vários experimentos (Germida & Janzen, 1993). Por exemplo, Rehm & Caldwell (1968), que não observaram efeito de textura sobre a taxa de oxidação do S elementar, incubaram solos a 50% da capacidade de campo. Em contraste, Janzen & Bettany (1987b) incubaram solos em capacidade de campo, resultando em diferenças de aeração devido à textura. Portanto, o efeito da textura sobre a taxa de oxidação do S elementar, deve estar relacionado com o estado de aeração/umidade do solo (Germida & Janzen, 1993).

2.4.2.4 pH do solo

O pH do solo é, quase sempre, relacionado positivamente com a taxa de oxidação do S elementar (Nor & Tabatabai, 1977; Janzen & Bettany, 1987b; Lawrence & Germida, 1988). Além disto, se utilizado o carbonato de cálcio como corretivo, ocorre um aumento da taxa de oxidação por adicionar nutrientes essenciais aos microrganismos (Adamczyk-Winiarska et al., 1975). O efeito positivo do alto pH na oxidação do S elementar possivelmente está relacionado à capacidade do solo em conseguir tamponar o ácido sulfúrico formado na oxidação, que, se acumulado em altas concentrações, inibe a atividade dos microrganismos que transformam S elementar em S-sulfato (Fox et al., 1964; Barrow, 1971).

2.4.2.5 Matéria orgânica e nutrientes

O teor de matéria orgânica e a fertilidade do solo influem na taxa de oxidação do S elementar. Em um estudo com 39 solos, Janzen & Bettany (1987b) observaram significância positiva entre a oxidação e o teor de matéria orgânica do solo. Lawrence & Germida (1988) e Skiba & Wainwright (1984) também observaram uma relação positiva entre a oxidação do S elementar e a matéria orgânica, que pode ser atribuída à resposta de organismos heterotróficos que oxidam o S elementar, utilizando o substrato disponível como fonte de energia (Wainwright et al., 1986; Lawrence & Germida 1988; Cifuentes & Lindemann, 1993; Cowell & Shoenu, 1995).

A situação de fertilidade do solo pode influir na oxidação do S elementar, embora freqüentemente este efeito seja pequeno ou inconsistente. Vários trabalhos mostraram efeito estimulante do fósforo sobre a taxa de oxidação (Janzen & Bettany, 1987a; Lawrence & Germida, 1988). Lefroy et al. (1997) verificaram que a presença de fósforo na adubação aumentou a taxa de oxidação do S elementar. Sholeh et al. (1997) observaram que a adubação com fósforo aumentou a oxidação do S elementar de 1,6% para 16% após seis semanas de incubação do solo. Porém, outros estudos não confirmaram o mesmo (Lee et al., 1988b).

A disponibilidade de outros nutrientes como o nitrogênio e o potássio, tem mostrado tanto efeito estimulante como supressivo sobre a oxidação. No caso da supressão, o efeito ocorre principalmente em altas concentrações, pois o excesso de sais inibe a oxidação (Keller, 1969). Outros trabalhos sugerem que a deficiência de nutrientes é raramente um fator que determina os valores das taxas de oxidação do S elementar (Watkinson, 1989).

A ausência de uma relação bem definida entre a oxidação do S elementar e as várias propriedades físicas e químicas do solo não implica, necessariamente, que estes efeitos não sejam importantes. É provável que a oxidação seja governada pela interação e integração destes fatores e não apenas por um isolado, exceto em casos extremos (Germida & Jazen, 1993).

2.5 Fatores que afetam a eficiência das fontes com S elementar

Em diversos países, fertilizantes contendo S elementar vêm sendo utilizados de forma crescente (Edmeades et al., 1994; Zhao et al., 1996).

Fatores relacionados à área superficial específica das partículas afetam a eficiência agronômica do S elementar.

2.5.1 Área superficial específica

A oxidação do S elementar é, exclusivamente, um processo dependente da superfície da partícula diretamente exposta à atividade biológica. Conseqüentemente, a taxa de oxidação é governada pela área superficial (Germida & Janzen, 1993), sendo linear a relação entre a quantidade de S-sulfato produzida e a área superficial da partícula de S elementar (Fox et al., 1964).

A área superficial específica (área superficial por unidade de massa) de um fertilizante é função do tamanho da partícula. Para uma partícula esférica, a relação entre a área superficial específica e o diâmetro da partícula é:

$$S = 6/\rho d, \text{ onde:}$$

S = área superficial específica ($\text{cm}^2 \text{g}^{-1}$)

d = diâmetro (cm)

ρ = densidade (g cm^{-3})

2.5.2 Tamanho da partícula de S elementar

A área superficial específica se aproxima do infinito à medida que o diâmetro se aproxima de zero. Assim, reduzindo-se o tamanho da partícula ocorre um aumento pronunciado na taxa de oxidação. Vários trabalhos têm encontrado quantidades maiores de S-sulfato originadas de partículas menores de S elementar do que de partículas maiores (Wainwright, 1984). Donald & Chapman (1998) constataram que a taxa de oxidação foi maior para partículas com tamanho inferior a 0,048 mm ($21,3 \mu\text{g S}^0 \text{cm}^{-2} \text{dia}^{-1}$) e menor para partículas com tamanho inferior a 0,125 mm ($3,7 \mu\text{g S}^0 \text{cm}^{-2} \text{dia}^{-1}$). Em estudo com solos de regiões secas da Nova Zelândia e com a cultura da alfafa, foi

verificado que em partículas com tamanho inferior a 0,15 mm, cerca de 90% do S elementar foi oxidado após um ano de aplicação; partículas com tamanho entre 0,25 mm e 0,5 mm foram oxidadas em aproximadamente três anos e partículas com tamanho entre 1 mm e 2 mm foram oxidadas em um longo período e não recomendadas como fertilizantes (Boswell, 1997). Trabalho de pesquisa conduzido em solos sob Cerrado, por três cultivos para a cultura do milho, mostrou que o S elementar deve ter tamanho de partícula inferior a 0,5 mm para ter uma eficiência agrônômica similar ao gesso agrícola. Partículas de S elementar com tamanho maior do que 0,5 mm mostraram menor eficiência no primeiro cultivo (Embrapa-Cerrados, 1997). Em estudo na Austrália, conduzido em laboratório, a oxidação do S elementar foi maior para partículas menores que tinham tamanho entre 0,05 mm e 0,15 mm, quando comparadas a partículas maiores, com tamanho entre 0,15 mm e 0,25 mm (Sholeh et al., 1997). Em trabalho de campo com pastagens, na Nova Zelândia, com vários tamanhos de partículas, após 340 dias, 80% a 90% do S elementar, com partículas com tamanho inferior a 0,15 mm, foram oxidados. Para partículas maiores do que 0,15 mm, apenas de 24% a 55% do S elementar foram oxidados (Lee et al., 1988a).

2.5.3 Forma

A forma da partícula de S elementar também determina a sua superfície específica (Watkinson, 1989). Como esferas têm uma menor área superficial por razão de massa, qualquer afastamento de esfericidade irá aumentar a área superficial específica (McCaskill & Blair, 1987). Por exemplo, partículas de S elementar na forma de lâminas terão uma maior superfície específica do que partículas em forma de esferas ou em forma de blocos (Germida & Janzen, 1993). Portanto, partículas em formato de esferas terão uma redução da área superficial mais gradual do que partículas com formato de lâminas (Watkinson, 1989).

2.5.4 Dose de aplicação do S elementar ao solo

A dose de aplicação do fertilizante é uma variável que se relaciona com a superfície exposta do S elementar (Germida & Janzen, 1993). A quantidade de sulfato produzida é diretamente proporcional à dose de aplicação de S elementar (Nor & Tabatabai, 1977; Janzen & Bettany, 1987a). Porém, a relação linear entre a dose de aplicação e a oxidação tem um limite, além do qual a taxa de oxidação diminui, presumivelmente devido a um efeito inibitório dos produtos da oxidação (Deng & Dick, 1990). Este limite de concentração varia dependendo das propriedades dos fertilizantes. Com partículas de tamanho muito pequeno ou com outros fatores que conduzem a altas taxas de oxidação, o limite de concentração será mais baixo do que com partículas mais grosseiras. Janzen & Bettany (1987b) observaram uma relação linear entre a dose de S elementar adicionada ao solo e a taxa de oxidação entre 0 e 4.000 mg kg⁻¹ usando partículas com tamanho entre 0,106 mm e 0,150 mm; porém constataram um afastamento da linearidade em concentrações que excediam a 400 mg kg⁻¹, com partículas muito finas, menores do que 0,053 mm.

2.5.5 Dispersão de S elementar no solo

A dispersão inadequada de partículas de S elementar no solo, reduzirá a sua taxa de oxidação. Janzen (1990) observou que existe um limite de oxidação de acordo com o grau de dispersão das partículas no solo: com a aplicação de S elementar ao solo com um baixo grau de dispersão (até 1 g S⁰ em 50 g solo), a taxa de oxidação foi muito baixa. Isto ocorre devido à alta concentração de S elementar na região fertilizada do solo, excedendo o limite além do qual a oxidação é proporcional a área superficial. Nestas condições, o acúmulo excessivo de produtos da oxidação, tóxicos ou ácidos, pode inibir a conversão de S elementar para S-sulfato (Deng & Dick, 1990). Outro fator para o decréscimo da taxa de oxidação devido à baixa dispersão do S elementar no solo, pode ser o seu caráter hidrofóbico. Quando em grupos de partículas muito próximas, a hidratação pode ser deficiente para suportar a oxidação (Janzen & Bettany, 1986; Watkinson, 1989). Com o aumento progressivo da dispersão das partículas de S elementar no solo, a taxa de oxidação também aumenta.

Um grau mínimo de mistura, na ordem de 1 g de S⁰ em 1000 g solo, foi necessário para atingir o máximo de oxidação (Janzen, 1990).

A oxidação lenta de partículas pouco dispersas no solo tem significativa importância para a eficiência de fertilizantes que contenham S elementar. Vários estudos têm demonstrado que as maiores taxas de oxidação de um fertilizante com S elementar ocorreram quando este foi misturado ao solo, ao invés de ter sido colocado em faixas (Chien et al., 1988). Em algumas condições desfavoráveis à oxidação, este efeito pode ser melhorado pela adição de calcário, o qual poderá neutralizar produtos tóxicos da oxidação (Fox et al., 1964).

2.6 Composição dos fertilizantes

Fertilizantes com S elementar são comercializados em países como Canadá, Austrália e Nova Zelândia. Estes incluem o S elementar em várias formas: puro (como pó), incorporado a outros fertilizantes, granulado com agentes dispersantes e em suspensões aquosas. A fonte do S elementar utilizada na fabricação do fertilizante e sua forma física final têm um efeito significativo na sua taxa de oxidação (Germida & Jazen, 1993).

Um dos fertilizantes produzidos é o S elementar com bentonita. Na sua granulação, incorpora-se S elementar fundido à bentonita, que é uma argila expansiva. Forma-se, assim, um fertilizante granulado, com o objetivo de melhorar as características de aplicação do produto (Boswell et al., 1988a), já que na forma de pó a distribuição do S elementar a campo é difícil. Após úmidos, estes grânulos desintegram-se, expondo a grande área superficial das partículas finas à atividade microbiana, já que a argila expansiva, quando em contato com a umidade do solo, tem seu volume aumentado em torno de 20 vezes (Tisdale et al., 1993; Saik, 1995). Porém, a taxa de oxidação do S elementar granulado com bentonita é, geralmente, menor do que a do S elementar na forma de pó (Jones & Ruckman, 1969; Boswell et al., 1988b; Karamanos & Janzen, 1991). A oxidação mais lenta destes produtos granulados têm sido atribuída à inadequada dispersão das partículas de S elementar após a aplicação do produto ao solo (Boswell et al., 1988b; Janzen, 1990). Entretanto, a aplicação destes grânulos à superfície do solo, local em

que estes estão expostos a efeitos de ruptura, devido à precipitação e a outros fatores climáticos, pode facilitar a melhor dispersão e auxiliar no aumento das taxas de oxidação (Solberg et al., 1987). Boswell et al. (1988b) observaram que aumentando a proporção de bentonita dos grânulos de 5% para 40 %, houve uma elevação na taxa de oxidação do S elementar, recomendando que os grânulos tivessem entre 10% a 20% de bentonita, dependendo do clima predominante no local de aplicação. É possível que o tipo de bentonita (Na-bentonita ou Ca-bentonita) usada na formulação do fertilizante afete as taxas de oxidação (Boswell et al., 1988b). Além disto, a pouca uniformidade resultante da fabricação deste fertilizante, pode ser a causa dos resultados agrônômicos variáveis (Boswell & Friesen, 1993).

A incorporação de S elementar a fertilizantes convencionais, como à uréia e ao superfosfato triplo, é uma outra forma de aumentar o teor do nutriente em formulações NPK. Porém, a incorporação de S elementar à uréia, resultou em baixas taxas de oxidação devido à inadequada dispersão das partículas no solo (Janzen & Bettany, 1986). É possível que a lavração do solo, após a solubilização da uréia, favoreça a dispersão do S elementar no solo, aumentando a sua taxa de oxidação (Solberg et al., 1987).

Para adubos fosfatados, principalmente o superfosfato triplo, é viável adicionar o S elementar através de diferentes tipos de processos industriais. Porém, a forma de incorporação do S elementar ao superfosfato triplo, provavelmente, terá repercussões na eficiência agrônômica do fertilizante. Entre as formas de incorporações destacam-se: o recobrimento do fertilizante com S elementar fundido e a sua incorporação durante a granulação do superfosfato, tanto na forma fundida como na forma pó. A incorporação de S elementar aos superfosfatos aumenta a sua taxa de oxidação (Bloomfield, 1967; Watkinson, 1989). Este efeito tem sido atribuído a efeitos nutricionais e ao aumento de umidade ao redor das partículas de S elementar para que a oxidação possa ser feita de forma mais eficiente pelos microrganismos do solo (Watkinson, 1989). Associado a isto, a taxa de oxidação do S elementar incorporado a fertilizantes com fósforo, aumenta com a redução do tamanho do grânulo do fertilizante (Attoe & Olson, 1966). Porém, dependendo do método de incorporação do S elementar ao superfosfato, há conseqüências no tamanho final de suas partículas no interior do grânulo do fertilizante e na sua dispersão. Em pesquisa na Nova Zelândia, a maior taxa de oxidação ocorreu

em uma mistura de S elementar com superfosfato triplo curado. Esta mistura continha partículas de S com diâmetro menor do que 0,075 mm. Misturas com superfosfato triplo curado que continham S elementar com tamanho de partícula menor do que 0,15 mm ou entre 0,15mm e 0,25 mm tiveram uma menor taxa de oxidação. Já misturas preparadas com S elementar fundido adicionado ao processo de granulação do superfosfato triplo resultaram, no produto final, em partículas de S elementar grosseiras e conseqüentemente em uma conversão muito lenta a S-sulfato (Boswell et al., 1996).

2.7 Métodos para determinação da taxa de oxidação do S elementar

A eficiência do S elementar como fertilizante depende de sua oxidação a sulfato pelos microrganismos do solo. A taxa da oxidação está relacionada a propriedades físicas e químicas do fertilizante e do solo (Weir, 1975). A taxa de oxidação deve ser expressa em valores absolutos que possam ser extrapolados de uma condição particular para outra e ser incorporada diretamente em modelos matemáticos (Janzen & Bettany, 1987a). A determinação da taxa é essencial para estimar se determinado solo tem atividade suficiente para se beneficiar da adição do S elementar. Além disto, permite avaliar quais são os fatores mais importantes que resultam em maiores taxas de oxidação. Vários estudos, em diferentes locais, mostraram uma grande variabilidade entre solos para a taxa de oxidação do S elementar (Attoe & Olson, 1966; Rehm & Caldwell, 1968; Vitolins & Swaby, 1969).

Existem alguns métodos para determinar a taxa de oxidação de S elementar em solos. Estes métodos podem ser divididos em dois grupos: a) métodos que determinam o S-sulfato acumulado após alguns dias de incubação do solo com S elementar, como os sugeridos por Janzen & Bettany (1987a), por Deng & Dick (1990) e por Tabatabai (1993); b) métodos que determinam o S elementar remanescente após 70 dias, ou mais, de incubação, como o proposto por Watkinson (1989). Estas estimativas por diferentes métodos podem produzir diferentes resultados (Watkinson, 1989). Watkinson (1989) afirmou que a determinação da taxa de oxidação pelo sulfato produzido

pode subestimar o valor correto devido à imobilização do S pelos microrganismos.

A medição da taxa de oxidação pelo S elementar remanescente no solo após um período de incubação é a técnica mais adequada, pois pode superar os problemas das técnicas que utilizam a análise de sulfato no solo. Para esta medição podem ser utilizados solventes para extrair o S elementar do solo, como o clorofórmio e a acetona, com alto grau de recuperação, por volta de 100% (Watkinson, 1989), sendo o método da cromatografia líquida de alta performance (HPLC) a mais sensível e precisa para a leitura (Watkinson & Blair, 1993).

Para a determinação da taxa de oxidação é utilizada a fórmula abaixo sugerida por Watkinson (1989) e Watkinson & Blair (1993):

$$K = (1 - (m/m_0)^{0.33}) \cdot g (bc)^{0.5} / 2t$$

Onde:

K = taxa de oxidação do S elementar ($\mu\text{g S}^0 \text{ cm}^{-2} \text{ dia}^{-1}$)

m = massa do S elementar remanescente após o tempo t

m_0 = massa inicial do S elementar

t = tempo de incubação em dias

g = densidade do enxofre (= $2,07 \text{ g cm}^{-3}$)

$(bc)^{0.5}$ = média geométrica do maior e do menor tamanho de partícula de S elementar

Este modelo cúbico pode descrever com acurácia a oxidação do S elementar, tanto a campo como em laboratório (Ghani et al., 1997).

Porém, entre estes métodos, há diferenças que podem afetar o resultado final. Janzen & Bettany (1987a) recomendam a incubação do solo, ao qual foi adicionado o S elementar, a uma temperatura de 23°C por um período

de seis dias. A umidade do solo deve ser de $-0,03$ MPa e o extrator do S-sulfato do solo é uma solução de fosfato de potássio na concentração de 500 mg P L^{-1} . Deng & Dick (1990) sugerem que a umidade do solo incubado, dependendo da sua textura, fique entre $-0,005$ MPa a $-0,02$ MPa e a temperatura de incubação seja entre 25° C e 30° C , sendo o período de incubação entre sete e quatorze dias. O extrator de sulfato do solo sugerido é o fosfato de cálcio, 500 mg P L^{-1} . No método sugerido por Tabatabai (1993), no qual o de Janzen & Bettany (1987a) e o de Deng & Dick (1990) são citados como fontes, é adicionada ao solo seco, água deionizada para atingir entre 30% e 50% da capacidade de retenção de água do solo e a incubação é feita por um período de seis dias. A temperatura utilizada deve ser de 23° C ou de 30° C . O extrator de sulfato do solo utilizado é o fosfato de cálcio 500 mg P L^{-1} . No método utilizado por Watkinson (1989), a umidade do solo a ser incubado deve ser aproximadamente a de capacidade de campo, a temperatura utilizada deve ser de 27° C e o tempo de incubação de, no mínimo, 70 dias. Por este método, a medição da taxa de oxidação do solo é feita pela determinação do S elementar remanescente, não oxidado, após o período de incubação, através da cromatografia líquida (HPLC).

Os diferentes métodos podem resultar em diferentes valores para a taxa de oxidação de S elementar de determinado solo (Watkinson, 1989). O curto período de incubação de seis dias, dos métodos que determinam a taxa de oxidação pela determinação do S-sulfato oriundo do S elementar, pode justificar as diferenças nos resultados encontrados pelos pesquisadores de até dez vezes (Watkinson, 1989).

2.8 Eficiência agrônômica de fertilizantes com S elementar

Alguns experimentos têm sido realizados para comparar a eficiência agrônômica do S elementar com fertilizantes que contêm apenas S-sulfato, prontamente disponível à planta. Lawrence & Germida (1988) verificaram que a eficiência agrônômica dos fertilizantes que continham S elementar estava diretamente relacionada com a oxidação de S elementar em S-sulfato. Em experimento com temperatura acima de 15° C , no Reino Unido, não houve diferença de eficiência entre o sulfato de potássio e o S elementar com

tamanho de partícula entre 0,125 mm e 0,048 mm para as culturas do azevém em 22 semanas de cultivo e do trevo em 25 semanas (Donald & Chapman, 1998). Na Austrália, foram comparadas três fontes de S por três anos na cultura do trevo branco. Estas fontes foram: S elementar, gesso agrícola e o superfosfato (SF45) com S elementar incorporado (45% S, sendo que 8% na forma de sulfato). No primeiro ano, as fontes que continham sulfato (gesso e SF45) foram superiores. Porém, nos dois anos seguintes, as fontes de S elementar (65% das partículas com tamanho superior a 0,5mm) e o SF45 tiveram maiores produções. Baseado nisto, os autores sugerem que, para solos deficientes de enxofre, é necessária a aplicação de S-sulfato, pelo menos no primeiro ano de aplicação (McLaughlin & Holford, 1982). Em solo alagado, com arroz, houve maior eficiência para fontes de S-sulfato (sulfato de amônio) do que com S elementar (Alam et al., 1985). No Canadá, com três anos de duração, em rotação de culturas com canola e cevada, foram testadas três fontes de S elementar (S elementar pó, duas fontes comerciais de S elementar + bentonita e sulfato de amônio). Para os primeiros cultivos, a fonte de S-sulfato e a de S elementar com partículas pó foram superiores. Para cultivos posteriores, as fontes se equivaleram (Karamanos & Janzen, 1991). Em outros dois experimentos conduzidos no Canadá com pastagens, fertilizantes granulados com S elementar após dois cultivos produziram resultados similares a fontes com S-sulfato (Malhi et al., 2000). Wen et al. (2003), no Canadá, em sistema de rotação das culturas canola, cevada e ervilha, e com o fertilizante que tinha 95% de S elementar (Sulfer-95), com partículas com tamanho inferior a 0,044 mm, obtiveram maior eficiência agrônômica deste fertilizante quando comparado com o gesso agrícola, em três cultivos. Pesquisa conduzida por 3 cultivos sucessivos de milho em Latossolo Vermelho da região dos Cerrados, mostrou que o S elementar, com tamanho de partícula menor do que 0,5 mm, teve a mesma eficiência agrônômica do que o gesso agrícola para todos os cultivos (Embrapa, 1997).

3. ESTUDO 1: Oxidação do enxofre elementar em solos

3.1 Introdução

O S elementar aplicado ao solo deve ser oxidado a sulfato para que possa ser absorvido pelas plantas (Janzen & Bettany, 1987a). A oxidação pode ser realizada por fatores abióticos, porém as reações catalizadas pelos microrganismos são as principais agentes neste processo. Fatores de solo como pH, textura, disponibilidade de nutrientes, aeração e temperatura, afetam a oxidação do S elementar a S-sulfato (Germida & Janzen, 1993). Características como diâmetro das partículas, a quantidade e sua forma de distribuição no solo também afetam a oxidação (Fox et al. 1964; Watkinson, 1989).

Existem alguns métodos para determinar a taxa de oxidação do S elementar em solos. Estes podem ser classificados em dois grupos: a) métodos que determinam o S-sulfato acumulado após seis dias de incubação do solo ao qual foi adicionado S elementar (Janzen & Bettany 1987a; Tabatabai, 1993) e

b) métodos que determinam o S elementar remanescente após 70 dias ou mais de incubação, como proposto por Watkinson (1989). Porém, estes métodos não são claramente descritos na literatura. Não há uma definição precisa em relação à temperatura e à umidade com os quais os solos devem ser incubados. Além disto, os métodos que sugerem que a incubação seja feita por seis dias são contestados, pois, segundo Watkinson (1989), é provável que este período seja curto para a estimativa correta das taxas de oxidação do enxofre elementar. Este autor sugere que os solos sejam incubados com o S elementar por, no mínimo, 70 dias.

Outra discordância entre as metodologias é a quantidade de S elementar que deve ser aplicada ao solo que será incubado. As quantidades recomendadas variam de 0,5 a 10 gramas de S elementar por kg de solo seco. É possível que para as quantidades mais elevadas de S elementar ocorra inibição da oxidação microbológica devido à liberação de substâncias tóxicas em elevadas quantidades (Janzen & Betanny, 1987a). Isto poderia diminuir significativamente a taxa de oxidação, prejudicando a sua medição.

Há poucos dados de pesquisa sobre a capacidade dos solos brasileiros em oxidar o S elementar e os métodos descritos na literatura apresentam divergências. Assim, este estudo tem por objetivos: a) verificar se dois solos do Brasil têm capacidade para oxidar S elementar; b) avaliar a relação entre diferentes períodos de incubação do solo com S elementar e o S-sulfato do solo; c) relacionar a adição de doses crescentes de S elementar no solo com o S-sulfato; d) avaliar se o período de seis dias é suficiente para medir a taxa de oxidação; e) avaliar o efeito da adição de S elementar sobre o pH do solo.

3.2 Material e Métodos

O estudo foi conduzido nos laboratórios do Departamento de Solos da Faculdade de Agronomia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, entre dezembro de 2000 e março de 2001. O experimento foi realizado com amostras de dois solos com características químicas e físicas contrastantes (teor de argila, pH, teor de P e matéria orgânica): um Argissolo Vermelho Amarelo e um Latossolo Vermelho. As amostras foram coletadas no horizonte

A, na profundidade de 0 a 20 cm. Após secas à sombra, foram tamisadas em peneiras com malhas de 2,0 mm de abertura. A amostra do Argissolo foi coletada em Pindorama, estado de São Paulo, de uma parcela experimental que vem sendo cultivada com culturas anuais. A amostra do Latossolo foi coletada em área nunca cultivada no Centro de Pesquisas da Embrapa-Cerrados, localizado em Planaltina, Distrito Federal. Na Tabela 3.1 encontram-se os resultados das análises de alguns atributos das amostras dos dois solos, determinados conforme métodos descritos por Tedesco et al. (1995).

TABELA 3.1. Alguns atributos das amostras do Argissolo Vermelho Amarelo e do Latossolo Vermelho, coletadas no horizonte A, na profundidade de 0 a 20 cm de profundidade, nos municípios de Pindorama (SP) e Planaltina (DF), respectivamente

Solos	pH H ₂ O	pH SMP	Argila	Matéria Orgânica	P	K	S SO ₄	Ca	Mg	Al	Cu	Mn	Zn
		g kg ⁻¹mg dm ⁻³cmol _c dm ⁻³mg dm ⁻³		
Argissolo	6,4	6,8	100	11	47	93	6,5	3,0	1,3	0,0	2,4	5,0	2,5
Latossolo	4,2	5,1	470	44	1,6	27	4,5	0,6	0,2	1,6	0,5	6,0	0,6

Os tratamentos consistiram em doses de S elementar aplicadas ao solo com diferentes períodos de incubação. O S elementar que foi misturado às amostras dos dois solos foi previamente peneirado com etanol, que é um dispersante de S elementar. Este procedimento assegura a remoção de partículas finas aderidas às partículas do tamanho desejado (Janzen & Bettany, 1987a). Após, o S elementar foi seco em estufa a 65° C. O tamanho das partículas do S elementar, assim obtido, situou-se entre 0,074 mm e 0,15 mm. As doses de S elementar, misturadas ao solo, foram de 0; 1,5; 3; 6; 9 e 12 g kg⁻¹, por períodos de 0, 6, 22, 36, 54 e 70 dias. Após à adição de S elementar aos solos, umedeceu-se as amostras até 80% da capacidade de retenção de água. Posteriormente, os solos foram acondicionados em frascos de vidro com capacidade para 150 mL. Os frascos foram fechados com tampas plásticas perfuradas para permitir a condição de aerobiose. A seguir, estes foram colocados em estufa com temperatura regulada para 27° ± 1° C. A cada sete dias, a umidade foi medida e restabelecida a quantidade inicial de água por meio de uma seringa, introduzindo-se a agulha em vários pontos do solo, depositando-se, assim, a água, sem modificar a acomodação e a estrutura das amostras dentro dos frascos. Cada tratamento foi realizado com três repetições, totalizando 216 frascos.

Após a retirada dos frascos da estufa, para cada período de incubação, as amostras dos solos foram secas em estufa, com circulação forçada de ar, ajustada para 40° C. Após a secagem, foram determinados o pH em água e o teor de S-sulfato, conforme os métodos descritos por Tedesco et al. (1995).

3.3 Resultados e Discussão

Tanto no Argissolo como no Latossolo ocorreu a oxidação do S elementar para S-sulfato (Figuras 3.1 e 3.2). Após os 70 dias de incubação, as quantidades de S-sulfato no Argissolo foram acentuadamente superiores do que aquelas obtidas no Latossolo. No primeiro solo, a quantidade de S-sulfato alcançou a 563 mg dm⁻³, enquanto que no Latossolo chegou a 207 mg dm⁻³ de

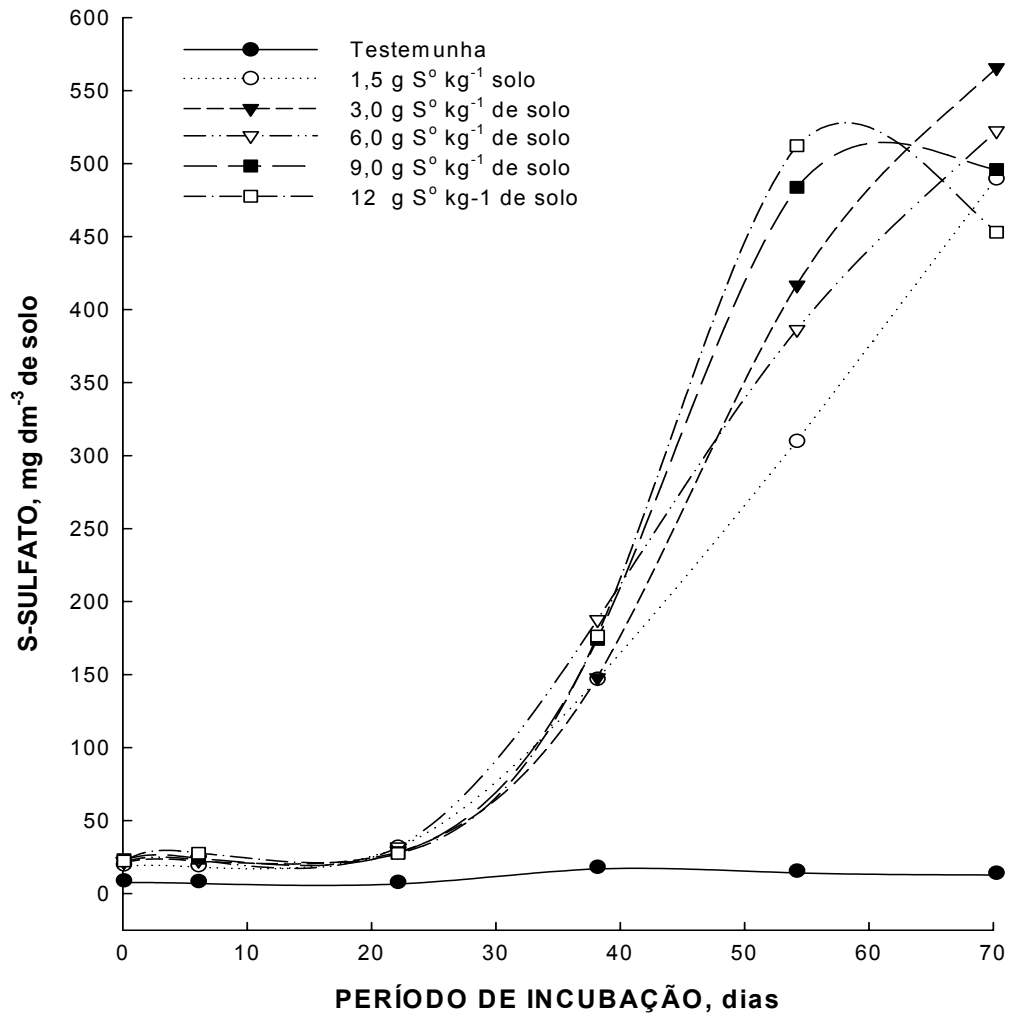


FIGURA 3.1. Teor de S-sulfato no Argissolo Vermelho Amarelo em função dos diferentes períodos de incubação para diferentes doses de S elementar adicionadas ao solo.

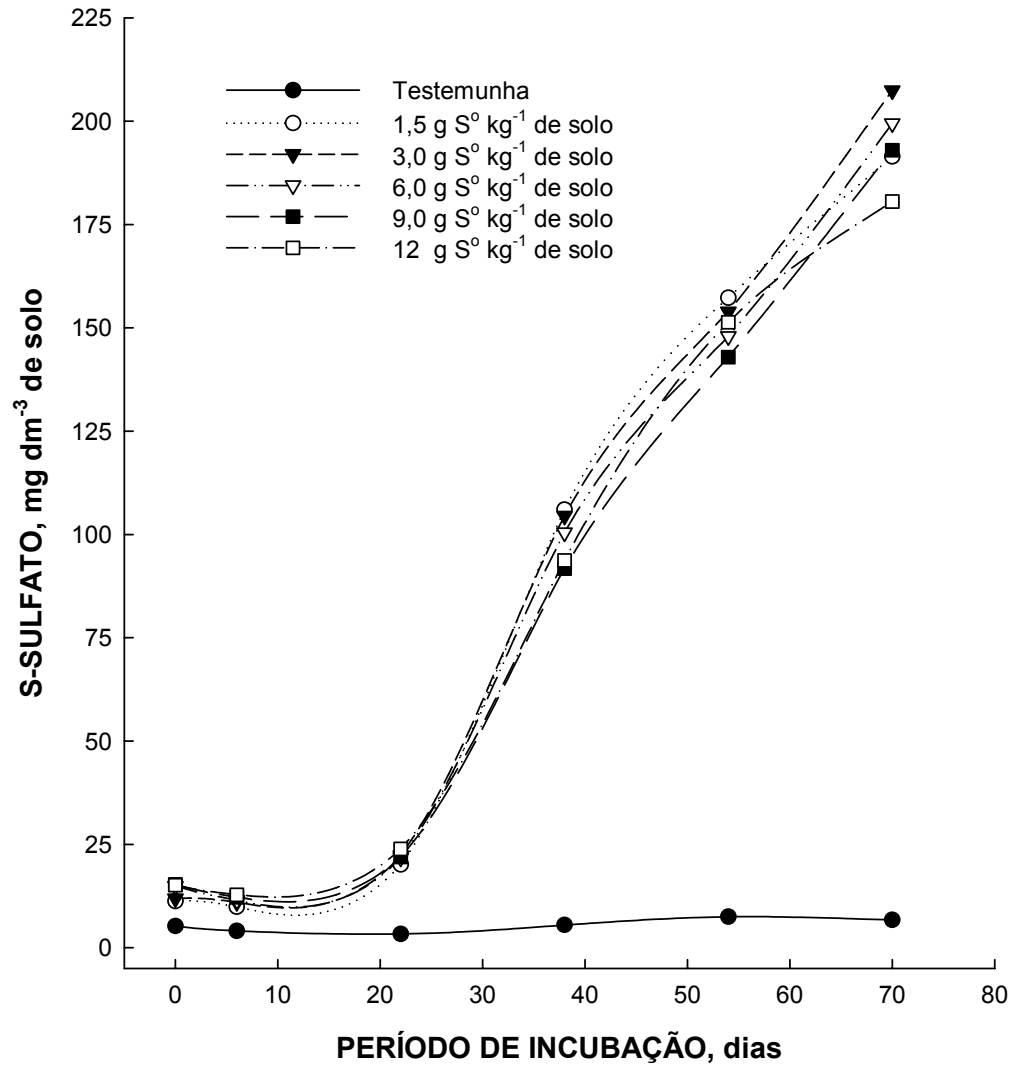


FIGURA 3.2. Teor de S-sulfato no Latossolo Vermelho em função dos diferentes períodos de incubação para diferentes doses de S elementar adicionadas ao solo.

solo. Em ambos os solos, no tratamento em que não houve a adição de S elementar (testemunha), o teor de S-sulfato, durante o período de 70 dias de incubação, não apresentou alteração significativa.

Nos dois solos, somente a partir do 22º dia de incubação houve um aumento significativo da quantidade de S-sulfato. No Argissolo, o aumento foi praticamente linear até o 54º dia para todas as doses de S elementar aplicadas. A partir desta data, para a dose de 9 g S⁰ kg⁻¹ não houve acréscimo significativo no teor de S-sulfato. Para a dose mais elevada de 12 g S⁰ kg⁻¹, houve uma redução do S-sulfato no solo, de 510 mg dm⁻³ para 450 mg dm⁻³. No Argissolo, a maior quantidade de S-sulfato foi obtida com a dose aplicada de 3 g S⁰ kg⁻¹, aos 70 dias de incubação. Nesta dose, o teor de S-sulfato no Argissolo foi crescente em todos os períodos de incubação do solo com S elementar, indicando ser a dose de maior produção de S-sulfato.

No Latossolo, o aumento da quantidade de S-sulfato foi linear até o 70º dia para todas as doses aplicadas. Entretanto, na dose de 12 g S⁰ kg⁻¹, a quantidade de S-sulfato foi de 180 mg dm⁻³, sendo inferior às demais doses. Neste solo, similarmente ao que ocorreu no Argissolo, a maior quantidade de S-sulfato foi verificada para a dose de 3 g S⁰ kg⁻¹, aos 70 dias da incubação.

Os valores do pH em água, medidos durante os períodos de incubação nos dois solos, encontram-se na Tabela 3.2. O pH dos solos relaciona-se, geralmente, com a oxidação do S elementar catalizada pelos microrganismos (Nor & Tabatabai, 1977; Lawrence & Germida, 1988). No Argissolo, o pH decresceu à medida que aumentaram os períodos de incubação, atingindo o valor de 3,3, cerca de 2,8 unidades abaixo do valor original. No Latossolo, entretanto, a oxidação do S elementar, após os 70 dias de incubação, não ocasionou, praticamente, mudanças no pH.

Os resultados obtidos na análise estatística mostraram que o teor de S-sulfato no solo depende da interação solo x doses de S elementar x dias de incubação (P<0,0001). Isto indica que o período de incubação tem efeito na quantidade convertida de S elementar para S-sulfato e depende do tipo de solo e da dose de S elementar utilizada. Os resultados de S-sulfato obtidos nos dois solos, no período de 70 dias, e as alterações no pH do solo indicam que o Argissolo apresentou, provavelmente, uma maior capacidade de oxidar o S elementar quando comparado ao Latossolo, uma vez que a quantidade de S-sulfato no Argissolo foi de 563 mg dm⁻³, foi 2,72 vezes maior que a quantidade

obtida no Latossolo. É possível que isto tenha ocorrido devido às melhores condições de fertilidade do Argissolo, principalmente o valor do pH inicial e o teor de fósforo mais elevados (Tabela 3.1). O efeito positivo do maior pH na oxidação do S elementar deve estar relacionado à capacidade do solo em tamponar as concentrações de ácido sulfúrico formado na oxidação, que, se acumulado em altas concentrações, inibe a atividade dos microrganismos que transformam o S elementar em S-sulfato (Fox et al., 1964; Barrow, 1971). Quanto ao fósforo, vários trabalhos mostraram efeito estimulante do teor de fósforo do solo sobre a taxa de oxidação de enxofre (Janzen & Bettany, 1987a; Lawrence & Germida, 1988). Sholeh et al. (1997) constataram que a adubação fosfatada aumentou a oxidação de S elementar de 1,6% para 16% após seis semanas de incubação do S elementar no solo.

TABELA 3.2. Valor de pH em água, nos períodos de incubação, em função das doses de S elementar adicionadas ao Argissolo e ao Latossolo

Dose (g S ⁰ kg ⁻¹)	Dias de incubação					
	0	6	22	38	54	70
.....Argissolo.....						
0	6,2	5,9	6,1	6,2	5,8	6,0
1,5	6,2	6,0	5,6	5,0	4,4	4,0
3	6,1	5,9	5,5	4,6	4,0	3,4
6	6,1	5,9	5,1	4,3	3,8	3,3
9	6,2	6,0	5,2	4,3	3,6	3,3
12	6,1	5,9	5,3	4,5	3,5	3,3
.....Latossolo.....						
0	4,2	4,2	3,9	4,0	3,8	3,8
1,5	4,3	4,2	4,2	4,4	4,2	3,9
3	4,2	4,2	4,3	4,4	4,2	3,9
6	4,2	4,2	4,3	4,4	4,2	3,9
9	4,2	4,2	4,3	4,4	4,3	4,0
12	4,2	4,1	4,3	4,4	4,2	4,0

Além disto, o maior teor de areia do Argissolo pode ter contribuído para este resultado, concordando com a afirmação de que a conversão de S elementar a S-sulfato é inversamente relacionada ao teor de argila do solo (Janzen & Bettany, 1987c; Lawrence & Germida, 1988; Deng & Dick, 1990). Por outro lado, o maior teor de matéria orgânica do Latossolo (44 g kg⁻¹) em

relação ao do Argissolo (11 g kg^{-1}) não foi um fator, que, individualmente, afetou a oxidação do S elementar. Isto sugere que a interação de vários fatores seja mais importante do que a ação de cada um isoladamente (Germida & Janzen, 1993).

Em relação ao efeito da dose de S elementar utilizada na incubação, que variou de zero até 12 g kg^{-1} , observou-se, principalmente no Argissolo, que na maior dose pode ter ocorrido um possível efeito inibitório na oxidação do S elementar pelo acúmulo de produtos da oxidação, tóxicos ou ácidos, que podem ter inibido a conversão do S elementar para S-sulfato (Deng & Dick, 1990). Por outro lado, os resultados mostraram (Figuras 3.1 e 3.2) que doses maiores do que $3 \text{ g S}^0 \text{ kg}^{-1}$ de solo, para os períodos de incubação utilizados, não resultaram em maiores quantidades de S-sulfato em ambos os solos. Estes resultados indicam que pode existir um limite para dose de S elementar a ser adicionada ao solo, a partir do qual pode ocorrer a inibição da oxidação do S elementar pelo acúmulo de produtos ácidos e tóxicos aos microrganismos. É possível que doses acima de $3 \text{ g S}^0 \text{ kg}^{-1}$ prejudiquem a determinação da taxa de S elementar em solos.

Em relação ao período de incubação, que variou de zero a 70 dias, observou-se (Figuras 3.1 e 3.2) que, após o 22^o dia, a oxidação do S elementar aumentou acentuadamente. Estes resultados estão, provavelmente, relacionados ao tempo de crescimento da população de microrganismos oxidantes e da colonização das partículas do S elementar por estes. Esta hipótese concorda com as observações de Chapman (1989) que constatou que houve um período de defasagem de vários dias para o início do processo de oxidação em solos aos quais o S elementar foi adicionado.

Os teores de S-sulfato, em ambos os solos, até o sexto dia de incubação, foram praticamente os mesmos e corresponderam a cerca de 5% do total do S-sulfato, no final do período de incubação de 70 dias. Estes resultados sugerem que o período de seis dias, proposto por Janzen & Bettany (1987a) e por Tabatabai (1993) para incubar solos com S elementar, com o objetivo de quantificar a taxa de oxidação, não é suficiente e concordam com a afirmação de Watkinson (1989) de que o período de incubação deva ser maior.

Os estudos de correlações residuais entre o S-sulfato e o pH dos solos indicaram falta de evidência de associação entre estas variáveis ($P=0,7206$ para o Argissolo e $P=0,9539$ para o Latossolo). Isto deve ocorrer

devido ao poder tampão dos solos que impede que todos os H^+ gerados da oxidação reduzam o pH do solo, demonstrando que não seria possível estimar, para cada período de incubação, o S-sulfato acumulado através da diminuição do pH.

3.4 Conclusões

1. O Argissolo e o Latossolo apresentaram capacidade de oxidar o enxofre adicionado na forma de S elementar para S-sulfato.
2. O Argissolo apresentou maiores valores de S-sulfato quando comparado ao Latossolo.
3. O aumento de S-sulfato, nos dois solos, ocorreu somente após o 22º dia de incubação dos solos com o S elementar.
4. Em ambos os solos, a dose de $3 \text{ g S}^0 \text{ kg}^{-1}$ foi a que resultou em maiores teores de S-sulfato após os 70 dias de incubação.
5. O período de incubação de seis dias foi insuficiente para avaliar a oxidação do S elementar nos dois solos, demonstrando que o método sugerido por Janzen & Bettany (1987a) foi inadequado para estes solos.
6. A diminuição do pH foi maior no Argissolo do que no Latossolo.
7. Não houve associação entre a diminuição do pH e o acúmulo de S-sulfato.

4. ESTUDO 2: Taxa de oxidação de enxofre elementar e métodos para sua determinação

4.1 Introdução

Para se avaliar o potencial de uso do S elementar como fertilizante, é necessário medir a sua taxa de oxidação, que é dependente das características do solo. A determinação da taxa de oxidação é necessária para indicar se o solo tem atividade microbológica suficiente para oxidar o S elementar para S-sulfato, que é a forma disponível para as plantas.

Janzen & Bettany (1987a) e Tabatabai (1993) sugerem a incubação do solo com o S elementar por seis dias e a análise de S-sulfato para determinar a sua taxa de oxidação. Watkinson (1989) sugere a incubação por, no mínimo, 70 dias e a determinação da taxa de oxidação através da análise de S elementar remanescente. Na literatura, as descrições destes métodos de determinação da taxa de oxidação do S-elementar são confusas, pois não há uma definição precisa quanto à temperatura e à umidade com os quais os solos devam ser incubados. Além disto, os métodos que sugerem a incubação por seis dias são contestados pelo seu curto período por Watkinson (1989) e a medição da taxa de oxidação do S elementar através da determinação do S-sulfato no solo está sujeita a erros, pois formam-se compostos de enxofre intermediários entre o S elementar e o S-sulfato e a fração do S-sulfato formado se incorpora ao ciclo da matéria orgânica do solo. Em ambos os casos, os métodos de determinação do S-sulfato não detectam estas formas de enxofre. Porém, a determinação da taxa de oxidação do S elementar através do S-sulfato no solo tem vantagens como a rapidez, o custo reduzido e o menor risco à saúde humana.

A medição da taxa de oxidação através do S elementar remanescente no solo, após um período de incubação, é a metodologia mais adequada, pois pode superar os problemas das outras metodologias mencionadas. Para esta avaliação são utilizados solventes para extrair o S elementar remanescente do solo como o clorofórmio e a acetona, com alto grau de recuperação, em torno de 100% (Watkinson 1989), sendo a técnica da cromatografia líquida de alta performance (HPLC) a mais sensível e precisa para a leitura (Watkinson & Blair, 1993).

Este estudo foi realizado com os seguintes objetivos: a) medir as taxas de oxidação do S elementar adicionado a um Latossolo e a um Argissolo ; b) relacionar as taxas de oxidação com a quantidade de S-sulfato nos dois solos após a incubação por diferentes períodos e c) comparar métodos para a determinação da taxa de oxidação do S elementar adicionado ao solo.

4.2 Material e Métodos

Foram utilizadas amostras de um Argissolo e de um Latossolo coletadas nos municípios de Pindorama (SP) e de Planaltina (DF), cultivados com culturas anuais e que apresentavam adequado nível de fertilidade. Alguns atributos destes solos são apresentados na Tabela 4.1.

O preparo das amostras de solo e a incubação das mesmas com o S elementar foram idênticos aos relatados no Estudo 1.

O S elementar, com tamanho de partícula entre 0,074mm e 0,15mm, foi misturado com os solos na dose de 10 g S^o kg⁻¹. Após, as amostras foram incubadas por 0, 6, 22, 36, 54, 70, 86 e 102 dias. A temperatura na estufa de incubação foi de 27 ± 1°C.

TABELA 4.1. Atributos das amostras do Argissolo Vermelho Amarelo e do Latossolo Vermelho, coletadas no horizonte A, na profundidade de 0 a 20 cm de profundidade, nos municípios de Pindorama, SP, e Planaltina, DF, respectivamente

Solos	pH água	pH SMP	Argila	Matéria orgânica	P	K	S SO ₄	Ca	Mg	Al	Cu	Mn	Zn
		g kg ⁻¹ mg dm ⁻³cmol _c dm ⁻³mg dm ⁻³
Argissolo	7,3	6,8	100	11	47	93	6,5	3,0	1,3	0,0	2,4	5	2,5
Latossolo	6,6	6,5	470	33	21	110	9,7	5,5	2,6	0,0	0,3	5	1,2

Os teores de S-sulfato no solo foram determinados conforme metodologia descrita por Tedesco et al. (1995). A extração e a quantificação do S elementar remanescente, não oxidado no solo, foram conduzidas no Departamento de Química Analítica Ambiental do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. A extração foi realizada agitando-se, por 12 horas em um agitador horizontal, 2,5 g das amostras de solos em solução extratora constituída de 20 mL de clorofórmio (grau HPLC) mais 10 mL de água destilada.

Após a agitação, foi retirada uma alíquota do extrato (clorofórmio + S elementar), utilizando-se uma pipeta de Pasteur com lã de vidro em seu interior. Esta alíquota foi diluída 1.000 vezes, com clorofórmio grau HPLC, em balão volumétrico. A concentração de S elementar na amostra foi determinada comparando-se a leitura cromatográfica com uma curva de resposta obtida com S elementar (padrão certificado com 99,9% de pureza) nas concentrações de 1, 3, 5, 7, 10 e 20 mg L⁻¹, com uso de cromatografia líquida de alta performance (HPLC).

Para a determinação do S elementar na solução extratora, foi utilizado cromatógrafo Shimadzu LC - 10AD, nas seguintes condições cromatográficas: detector ultra-violeta (UV) a 254 nm; coluna fase reversa PRP -1 (150 mm x 4,1 mm - Hamilton); temperatura da coluna ambiente: 25±2 °C; fase móvel clorofórmio:metanol 50:50 (v/v); taxa de fluxo de 1 mL min⁻¹ e volume de injeção de 50 µL. No momento da injeção, as amostras foram filtradas com membranas com 0,45 µm de diâmetro de poros.

Para a determinação da taxa de oxidação utilizou-se a fórmula abaixo, sugerida por Watkinson (1989) e Watkinson & Blair (1993):

$$K = (1 - (m/m_0)^{0.33}) \cdot g \cdot (bc)^{0.5} / 2t \quad \text{onde,}$$

K = taxa de oxidação do S elementar, em µg S⁰ cm⁻² dia⁻¹

m = massa do S elementar remanescente após o tempo t

m₀ = massa inicial do S elementar

t = tempo de incubação em dias

g = densidade do enxofre (= 2,07 g cm⁻³)

$(bc)^{0.5}$ = média geométrica dos maior e menor tamanha de partícula de S elementar

A análise da variância para os resultados obtidos foi realizada de acordo com o seguinte modelo:

$$Y_{ijk} = \mu + \alpha_i + \beta_j + \alpha\beta_{ij} + \varepsilon_{ijk} \quad (1)$$

onde,

$i = 1,2$ (índice de solos)

$j = 1,2,\dots,7$ (índice de dias de incubação) para a variável taxa de oxidação uma vez que no dia 0 a taxa de oxidação é naturalmente zero.

$k = 1,2,3$ (índice de repetição)

sendo Y_{ijk} = a observação da variável avaliada na repetição k da combinação do nível i de solo com o nível j de dias de incubação

μ = média geral

α_i = efeito de Solo

β_j = efeito de Dias de Incubação (DI)

$\alpha\beta_{ij}$ = efeito da interação entre Solo e Dias de Incubação

ε_{ijk} = erro aleatório não-observável associado a observação.

A complementação da análise de variância foi feita para dias de incubação, utilizando-se a análise de regressão, testando-se os componentes linear, quadrático, cúbico, quártico, de 5º, 6º e 7º graus, no caso das variáveis resposta pH, S-sulfato e S-remanescente e os componentes linear, quadrático, cúbico, quártico, de 5 e 6º graus, no caso da variável resposta taxa de oxidação. Em ambos os casos, adotou-se o modelo de regressão mais simples possível, considerando-se uma proporção de explicação (R^2) satisfatória (em torno de 0,70) e uma representação adequada do relacionamento entre as

variáveis respostas e dias de incubação. Esta complementação foi feita dentro de cada solo ou independente de solo, em função da presença ou não de interação entre solo e dias de incubação.

4.3 Resultados e Discussão

4.3.1 Taxa de oxidação do S elementar e o S-sulfato no solo

Em ambos os solos, as taxas de oxidação, calculadas com o S elementar remanescente do solo, aumentou com o tempo de incubação, alcançando valores de 27,72 $\mu\text{g S}^0 \text{ cm}^{-2} \text{ dia}^{-1}$ no Argissolo e de 65,70 $\mu\text{g S}^0 \text{ cm}^{-2} \text{ dia}^{-1}$ no Latossolo (Tabelas 4.2 e 4.3).

Nos dois solos, a partir do 70º dia, houve um acentuado aumento na taxa de oxidação do S elementar. No término do período avaliado, 102 dias, cerca de 55% do S elementar adicionado ao Argissolo e cerca de 90% no Latossolo foram oxidados.

As concentrações de S-sulfato no Argissolo foram inferiores às das do Latossolo. No primeiro, a concentração de S-sulfato no solo aos 102 dias foi de 5.102 mg kg^{-1} , enquanto que no Latossolo foi de 5.868 mg kg^{-1} (Tabela 4.4). Desde os primeiros dias de incubação, as quantidades oxidadas no Latossolo foram acentuadamente superiores às do Argissolo. Em ambos os solos ocorreu aumento de S-sulfato entre o primeiro e o sexto dias de incubação. A partir do 70º registrou-se um acentuado incremento da quantidade de S-sulfato nos dois solos. Observou-se, porém, que, proporcionalmente, o incremento verificado no Argissolo foi superior, desde que a concentração de S-sulfato passou de 832 mg kg^{-1} de solo, aos 70 dias, para 5.034 mg kg^{-1} aos 86 dias, enquanto que no Latossolo passou de 1.739 para 5.390 mg kg^{-1} , no mesmo período.

TABELA 4.2. Taxa de oxidação e porcentagem do S elementar oxidado, aplicado na dose de 10 g de S⁰ kg⁻¹, em função do período de incubação no Argissolo Vermelho Amarelo

Período de incubação (Dias)	Taxa de oxidação ($\mu\text{g S}^0 \text{ cm}^{-2} \text{ dia}^{-1}$)	S elementar oxidado (%)
0	0,00	0
6	13,70	3
22	11,04	6
38	10,78	11
54	8,68	13
70	4,63	9
86	27,72	53
102	23,25	54

TABELA 4.3. Taxa de oxidação e porcentagem do S elementar oxidado, aplicado na dose de 10 g de S⁰ kg⁻¹, em função do período de incubação no Latossolo Vermelho

Período de incubação (Dias)	Taxa de oxidação ($\mu\text{g S}^0 \text{ cm}^{-2} \text{ dia}^{-1}$)	S elementar oxidado (%)
0	0,00	0
6	18,02	3
22	15,51	12
38	14,00	15
54	15,54	22
70	19,92	35
86	65,70	90
102	51,42	88

A análise estatística mostrou que interação solos x dias de incubação foi significativa ($P < 0,0001$), indicando que o efeito do período de incubação sobre as quantidades de S-sulfato no solo foi dependente do tipo de solo.

Analisando-se os resultados obtidos nos dois solos, provavelmente o fator que explica as diferenças observadas esteja relacionado ao maior teor de matéria orgânica do Latossolo (33 g kg^{-1}) em relação ao Argissolo (11 g kg^{-1}). Segundo Janzen & Bettany (1987a), Skiba & Wainwright (1984) e Lawrence & Germida (1988), solos com um maior teor de matéria orgânica têm maiores taxas de oxidação do S elementar. Isto ocorre devido à resposta de organismos heterotróficos oxidantes (Wainwright et al., 1986; Lawrence & Germida, 1988; Cifuentes & Lindemann, 1993; Cowell & Shoenu, 1995). Por outro lado, estes resultados foram contrários aos de pesquisadores que demonstraram que a intensidade de oxidação era inversamente relacionada com o teor de argila do solo (Janzen & Bettany, 1978; Lawrence & Germida, 1988; Deng & Dick, 1990), já que no Latossolo, com maior teor de argila (470 g kg^{-1}) do que o Argissolo (100 g kg^{-1}), a taxa de oxidação do S elementar e a quantidade de S-sulfato no solo foram maiores. É provável que o fator “teor de matéria orgânica” teve um efeito maior na oxidação do S elementar do que o fator “textura do solo”.

Outro fator que provavelmente afetou a taxa de oxidação refere-se às espécies de microrganismos presentes nos solos, que podem ter sido diferentes. Neste caso, é provável que o Latossolo tivesse microrganismos mais eficientes para oxidar S elementar, quando comparado ao Argissolo. De acordo com Lawrence & Germida (1988) e Germida & Janzen (1993), os solos podem ter espécies de microrganismos diferentes, o que resultaria em eficiências diferenciadas para oxidação do S elementar.

TABELA 4.4. Valor de pH e teor de S-sulfato no Argissolo e no Latossolo, nos quais foram adicionados 10 g S⁰ kg⁻¹, em função dos períodos de incubação à temperatura de 27 ± 1° C

Período de incubação (Dias)	pH em água	S-sulfato mg dm ⁻³
Argissolo.....	
0	7,3	28
6	6,8	72
22	4,7	564
38	4,4	586
54	3,9	717
70	3,7	832
86	2,3	5.034
102	2,3	5.102
Latossolo.....	
0	6,7	49
6	5,8	209
22	4,5	1.230
38	4,2	1.352
54	4,2	1.553
70	4,0	1.739
86	3,6	5.390
102	3,6	5.868

O aumento da taxa de oxidação de S elementar com o aumento do período de incubação deve estar relacionado com a redução do tamanho das partículas devido à oxidação. Esta afirmação concorda com Wainwright (1984), que observou que à medida que a partícula tem seu tamanho reduzido, sua área superficial específica aumenta, incrementando a taxa de oxidação. Isto mostra que a taxa de oxidação é variável com o período de incubação.

Outra observação que se destaca neste estudo é que nos primeiros seis dias, em ambos os solos, apenas 2% do S elementar foram oxidados. Isto é um indicativo de que os métodos sugeridos por Janzen & Bettany (1987a) e Tabatabai (1993), que se baseiam em análise de S-sulfato do solo após seis dias de incubação do solo com S elementar, seriam inadequados, pois muito pouco do S elementar é oxidado neste período, levando a erros na estimativa do valor da taxa de oxidação. Estes resultados concordam com a afirmação de Watkinson (1993) de que o período de seis dias é muito curto para se estimar a taxa de oxidação. Isto deve estar relacionado ao tempo necessário para a multiplicação dos microrganismos oxidantes e para a colonização da superfície das partículas de S elementar por estes. Estas observações são ratificadas pelos resultados deste trabalho, pois observou-se, como já mencionado, que no 6º dia apenas 2% do S elementar adicionado nos dois solos foram oxidados e que após o 70º dia de incubação mais de 50% do S elementar foram oxidados.

Estes resultados mostram que não é possível comparar taxas de oxidação de S elementar de diferentes solos, se os métodos de determinação destas taxas não forem os mesmos. Esta afirmação concorda com Watkinson (1989) de que as diferenças de até dez vezes nas taxas de oxidação, determinadas por diferentes pesquisadores do Canadá e da Oceania, podem ser devido aos diferentes métodos utilizados.

4.3.2 A relação entre a taxa de oxidação do S elementar e o S-sulfato no solo

A análise estatística mostrou, por correlações residuais, que não houve uma relação significativa entre a taxa de oxidação obtida nos diferentes períodos de incubação e o S-sulfato nos solos ($P=0,3727$). Estes resultados

estão de acordo com Watkinson (1989), que afirma não ser possível estimar a taxa de oxidação do solo através da determinação de S-sulfato extraído do solo ao qual foi adicionado S elementar. Isto ocorre devido as diferentes formas químicas que o enxofre inorgânico se encontra no solo. O enxofre inorgânico pode ter estados de oxidação que variam entre -2 até +6 (Bohn et al., 1986), e pode estar presente como: a) sulfato (SO_4^{-2}) em solução; b) sulfato adsorvido à fração sólida; c) formas reduzidas como dióxido de enxofre (SO_2), sulfito (SO_3^{-2}), tiosulfato ($\text{S}_2\text{O}_3^{-2}$), enxofre elementar (S^0) e sulfeto (H_2S). Além disto, o enxofre do solo está sujeito à ação de microrganismos, que o transformam em formas orgânicas e inorgânicas, alternadamente. Estas transformações são afetadas pelas condições ambientais, que influem na composição e na atividade dos microrganismos (Tisdale et al., 1993). Devido a isto e, também, ao fato do método de determinação de S-sulfato no solo quantificar, principalmente, o S-sulfato na solução e o fracamente adsorvido nas argilas, a taxa de oxidação não deve ser determinada através desta forma, mas sim pelo estudo do S elementar remanescente.

4.3.3 pH dos solos

O pH em água foi alterado com a incubação dos solos com o S elementar (Tabela 4.4). O pH do solo diminui com a oxidação do S elementar, devido à geração de prótons H^+ (Saik, 1995). Nos dois solos, houve um decréscimo do pH com o período de incubação. No Argissolo, o pH diminuiu em 5 unidades, variando de 7,3 no dia da instalação do experimento até 2,3 após 86 dias de incubação. No Latossolo, a variação foi de 3,1 unidades. No início da sua incubação, o seu pH era de 6,7 e ao final de 86 dias, de 3,6.

Apesar de apresentar menores taxas de oxidação, em todos os períodos de incubação, o Argissolo apresentou um maior decréscimo do pH, atingindo valores de 2,2 após 102 dias de incubação, enquanto que o Latossolo atingiu pH 3,6. Esta maior diminuição de pH deve ser atribuída ao menor poder tampão deste solo, por ser mais arenoso do que o Latossolo. O decréscimo de pH não interferiu no aumento da taxa de oxidação para os dois solos. Destaca-se que o maior incremento da taxa de oxidação ocorreu entre o 70º e o 86º dia, ocasião em que o pH para o Latossolo foi de 4 e do Argissolo foi de 3,7. Estes

dados contrariam a afirmação de Barrow (1971) e Fox et al. (1964), segundo a qual, em baixos valores de pH a oxidação seria inibida. É possível, que à medida que os valores de pH diminuem, ocorra uma sucessão de grupos de microrganismos oxidantes (Vitolins & Swabi, 1969) e que estes sejam mais eficientes e adaptados a pH mais baixos, tornando-os mais eficientes na oxidação do S elementar, como algumas espécies de bactérias do gênero *Thiobacillus* (Wainwright, 1984).

4.4 Conclusões

1. As taxas de oxidação do S elementar variaram em ambos os solos no período de incubação, ocorrendo maior variação no Argissolo. Neste a taxa de oxidação variou de $4,63 \text{ } \mu\text{g cm}^{-2} \text{ dia}^{-1}$ a $27,72 \text{ } \mu\text{g cm}^{-2} \text{ dia}^{-1}$. No Latossolo variou de $14,00 \text{ } \mu\text{g cm}^{-2} \text{ dia}^{-1}$ a $65,70 \text{ } \mu\text{g cm}^{-2} \text{ dia}^{-1}$.

2. Os métodos sugeridos por Janzen & Bettany (1987a) e Tabatabai (1993), baseados na análise da quantidade de S-sulfato no solo após seis dias de incubação do solo com S elementar, não foram apropriados para estimar a taxa de oxidação, pois pouco S elementar foi oxidado neste período.

3. Não foi possível estimar a taxa de oxidação do S elementar através do incremento do S-sulfato no solo, pois não houve relação entre estas variáveis.

5. ESTUDO 3: Taxa de oxidação do enxofre elementar afetada pelo teor de fósforo e pelo pH inicial

5.1 Introdução

Alguns fatores nutricionais do solo podem afetar a taxa de oxidação do S elementar. Entre estes destacam-se o teor de fósforo (Lee et al., 1987; Sholeh et al., 1997) e o pH (Nor & Tabatabai, 1977; Germida & Janzen, 1993). Estes influem tanto na atividade microbológica (Fox et al., 1964; Barrow, 1971) como nas espécies de microrganismos oxidantes de S elementar (Wainwright, 1984). Por outro lado, Watkinson (1989) afirma que a deficiência de nutrientes raramente afeta a taxa de oxidação do S elementar. A seguinte hipótese foi assumida para este estudo: o pH inicial e o teor de fósforo do solo afetam a taxa de oxidação do S elementar. Assim, os objetivos deste estudo foram avaliar os efeitos do pH inicial e do teor de fósforo sobre a taxa de oxidação do S elementar adicionado ao solo.

5.2 Material e Métodos

As amostras foram coletadas no horizonte A de um Latossolo Vermelho, na profundidade de 0 a 20 cm e, após a coleta, foram postas a secar à sombra e posteriormente tamisadas em peneiras com malhas de 2,0 mm de abertura. A amostra do Latossolo foi coletada em área, nunca cultivada, no Centro de Pesquisas da Embrapa-Cerrados, localizado em Planaltina, DF. Os resultados das análises de alguns atributos da amostra do Latossolo, determinadas conforme metodologia descrita por Tedesco et al. (1995),

acusaram: pH em água, 3,8; Índice SMP, 5,1; argila, 470 g kg⁻¹; matéria orgânica, 44 g kg⁻¹; potássio, 27 mg dm⁻³; fósforo, 1,6 mg dm⁻³; enxofre (na forma de S-sulfato), 4,5 mg dm⁻³; cálcio, 0,6 cmol_c dm⁻³; magnésio 0,2 cmol_c dm⁻³; alumínio, 1,6 cmol_c dm⁻³; cobre, 0,5 mg dm⁻³; manganês, 6 mg dm⁻³; zinco, 0,6 mg dm⁻³.

O experimento consistiu de um fatorial com cinco níveis de pH e cinco doses de fósforo. Os níveis de pH em água do solo foram obtidos com a adição de uma mistura de carbonato de cálcio e carbonato de magnésio, na proporção de 3:1, nas doses de 0,5 g kg⁻¹, 1 g kg⁻¹, 2 g kg⁻¹, 3 g kg⁻¹, 4 g kg⁻¹. Estas doses modificaram o pH em água do solo para: 4,06; 4,46; 5,02; 5,57; e 6,03, respectivamente.

Os níveis de fósforo foram obtidos adicionando-se fosfato monocálcico p.a (Ca(H₂PO₄)₂.H₂O) nas doses equivalentes a 0%, 40% (13,2 mg de P kg⁻¹), 80% (26,4 mg de P kg⁻¹), 120% (39,4 mg de P kg⁻¹) e 160% (52,8 mg de P kg⁻¹) de fósforo, tendo-se como referência de 100% a dose de 150 kg de P₂O₅ ha⁻¹ ou 33 mg de P kg⁻¹ de solo. Além do fósforo, foram adicionados ao solo: 40 mg N kg⁻¹, 150 mg K kg⁻¹, 2 mg Zn kg⁻¹, 0,5 mg B kg⁻¹, 0,1 mg Mo kg⁻¹, 0,2 mg Cu kg⁻¹ e 0,2 mg Mn kg⁻¹. O período de incubação foi de 90 dias (por 3 dias não consecutivos, durante o período de incubação, houve falta de energia elétrica, ficando a incubadora com temperatura ao redor de 15° C).

A dose aplicada foi de 10 g S⁰ kg⁻¹ de solo seco. A incubação do solo e a determinação da taxa de oxidação do S elementar foram feitas com os mesmos procedimentos descritos no Estudo 2. O período de incubação foi de 90 dias.

A análise estatística para as variáveis taxa de oxidação e S-sulfato foi realizada conforme o modelo:

$$Y_{ijk} = \mu + \alpha_i + \beta_j + \alpha\beta_{ij} + \varepsilon_{ijk} \quad (1)$$

Onde,

i = 1,2,...5 (índice de pH)

j = 1,2,...5 (índice de P)

k = 1,2,3 (índice de repetição)

sendo Y_{ijk} = a observação da variável avaliada na repetição k da combinação do nível i de pH com o nível j de P

μ = média geral

α_i = efeito de pH

β_j = o efeito de P

$\alpha\beta_{ij}$ = efeito da interação entre pH e P

ε_{ijk} = erro aleatório não-observável associado a observação.

A complementação da análise de variância foi feita, tanto para pH como para P, utilizando-se a análise de regressão, testando-se os componentes linear, quadrático, cúbico e quártico, uma vez que para ambos fatores quantitativos (pH e P) empregou-se 5 níveis.

5.3 Resultados e Discussão

Após o período de incubação de 90 dias com o S elementar, o pH do Latossolo, independente dos tratamentos, decresceu para 3,7. As taxas de oxidação no período variaram entre $11 \mu\text{g S}^0 \text{ cm}^{-2} \text{ dia}^{-1}$ e $26 \mu\text{g S}^0 \text{ cm}^{-2} \text{ dia}^{-1}$ (Tabela 5.1).

Analisando-se os valores de pH no final do período de incubação, observa-se que, em todos os tratamentos, o pH foi afetado. A acidificação do solo está relacionada à liberação de prótons H^+ na reação de oxidação do S elementar (Saik, 1995). Para as amostras com pH inicial de 6,00, a redução foi de 2,30 unidades, enquanto que para a amostra com pH inicial de 4,05, a redução foi de apenas 0,30 unidades. É possível que abaixo de pH 3,7 o poder tampão do solo tenha impedido uma maior redução do pH.

As taxas de oxidação do S elementar foram menores do que as obtidas no Estudo 2, para o mesmo solo. Possivelmente, a falta de energia elétrica durante três dias, não consecutivos, que diminuiu a temperatura interna da estufa para valores inferiores a 15°C , expliquem a redução das taxas de oxidação.

TABELA 5.1. Taxa de oxidação de S elementar e valor de pH do solo após incubação de um Latossolo ao qual foi adicionado 10 mg de S⁰ kg⁻¹, em função do pH inicial e de diferentes doses de fósforo

pH inicial	Doses de P ₂ O ₅ (%)	pH final	Taxa de oxidação (μg S ⁰ cm ⁻² dia ⁻¹)
4,0	0	3,7	11,83
4,0	40	3,7	18,29
4,0	80	3,7	20,04
4,0	120	3,7	16,51
4,0	160	3,7	15,91
4,4	0	3,7	14,74
4,4	40	3,7	20,50
4,4	80	3,7	19,46
4,4	120	3,7	15,84
4,4	160	3,7	20,07
5,0	0	3,7	15,10
5,0	40	3,7	13,66
5,0	80	3,7	19,03
5,0	120	3,7	19,36
5,0	160	3,7	18,21
5,5	0	3,7	23,34
5,5	40	3,7	21,51
5,5	80	3,7	16,48
5,5	120	3,7	23,18
5,5	160	3,7	22,06
6,0	0	3,6	19,58
6,0	40	3,7	26,78
6,0	80	3,7	20,73
6,0	120	3,7	22,58
6,0	160	3,7	21,86
CV (%)			22,50

A análise estatística mostrou que a relação entre a taxa de oxidação do S elementar e os níveis de fósforo não foi significativa para nenhum dos componentes da regressão. Porém, houve uma tendência linear ($P=0,001$) de acréscimo das taxas de oxidação à medida que o pH inicial do solo aumentou (Figuras 5.1).

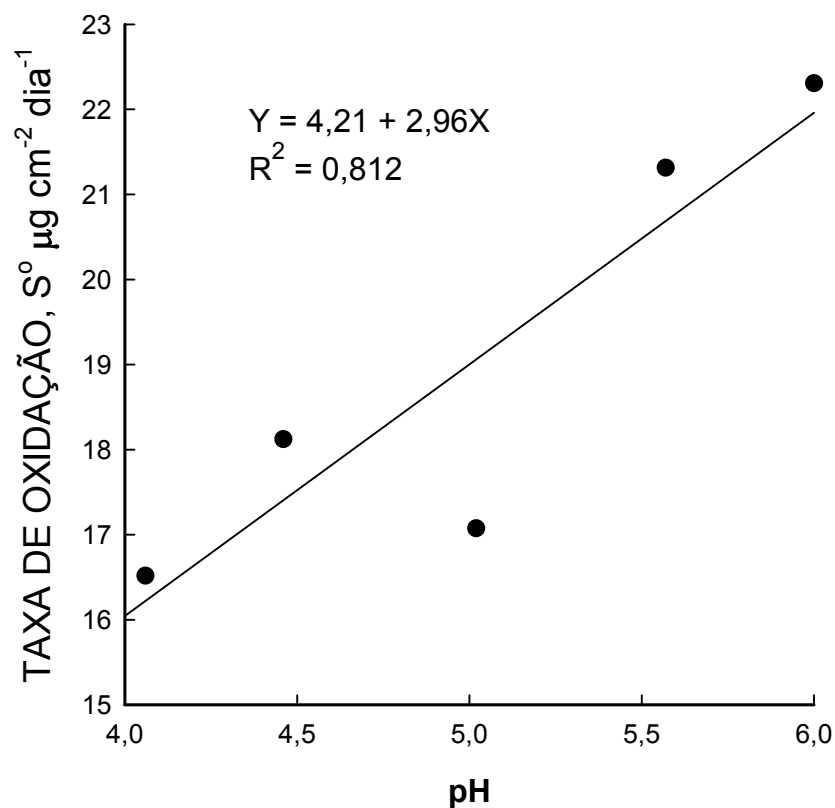


FIGURA 5.1. Relação entre o pH inicial e a taxa de oxidação em um Latossolo Vermelho, após 90 dias de incubação com S elementar.

A significância estatística existente entre o pH e a taxa de oxidação de S elementar confirma a importância da calagem não apenas para o desenvolvimento das plantas em solos ácidos, mas para o incremento na conversão de S elementar adicionado ao solo para S-sulfato.

Estes resultados confirmam os obtidos em vários outros trabalhos que mostraram que o pH do solo se relaciona positivamente com a taxa de oxidação do S elementar (Nor & Tabatabai, 1977; Janzen & Bettany, 1987a;

Lawrence & Germida, 1988). Possivelmente, estes efeitos estão relacionados à capacidade do solo em tamponar o ácido sulfúrico formado na oxidação, que, se acumulado em altas concentrações, inibe a atividade dos microrganismos oxidantes de S elementar (Barrow, 1971; Fox et al., 1964). Além disto, é provável que neste solo, os grupos de microrganismos oxidantes de S elementar sejam mais eficientes em pH mais próximos da neutralidade do que em ambiente muito ácido, abaixo de pH 3,7.

A falta de significância estatística entre a taxa de oxidação e as doses de fósforo contraria vários outros trabalhos que mostraram um efeito consistente entre estes fatores (Janzen & Bettany, 1987a; Lawrence & Germida, 1988; Lefroy et al., 1997; Sholeh et al., 1997). Porém, outros autores indicam não haver tal correlação (Lee et al., 1987), o que é ratificado pelos dados obtidos.

5.4 Conclusões

1. O teor de fósforo inicial do solo não afetou a taxa de oxidação do S elementar.
2. O pH inicial do solo afetou a taxa de oxidação do S elementar adicionado ao solo. Quanto mais elevado o pH inicial do solo maior, foi a taxa de oxidação.
3. No Latossolo Vermelho, independente do teor de fósforo e do pH inicial, o pH ao final da incubação foi de 3,7, valor este que possivelmente reduziu a atividade microbiológica para oxidar S elementar.

6. ESTUDO 4: Atributos de solos e oxidação de enxofre elementar em 42 solos do Brasil

6.1 Introdução

A taxa de oxidação do S elementar é afetada por atributos químicos e físicos do solo, como a aeração, o pH, a textura, o teor de matéria orgânica e o teor de nutrientes (Germida & Janzen, 1993). Alguns destes são alterados pelas práticas de manejo do solo. Diferentes espécies de plantas podem, também, afetar a taxa de oxidação do S elementar, devido à variação das características da rizosfera entre espécies vegetais (Grayston & Germida, 1990).

Os teores de matéria orgânica e de nutrientes do solo afetam a taxa de oxidação do S elementar. A matéria orgânica estimula a oxidação do S elementar (Skiba & Wainwright, 1984; Wainwright et al., 1986; Janzen & Bettany 1987b; Lawrence & Germida, 1988; Cifuentes & Lindemann, 1993; Cowell & Shoenu, 1995).

O efeito dos nutrientes do solo sobre a oxidação do S elementar pode ser positivo ou negativo. Vários trabalhos mostram efeito estimulante do fósforo na taxa de oxidação (Janzen & Bettany, 1987a; Lawrence & Germida, 1988; Lefroy et al. 1997; Sholeh et al. 1997). Porém, outros estudos não confirmaram o mesmo (Lee et al., 1987).

A disponibilidade de outros nutrientes, como o nitrogênio e o potássio, tem mostrado tanto efeito estimulante como supressivo sobre a oxidação. No caso da supressão, o efeito ocorre principalmente em altas concentrações, pois o excesso de sais inibe a oxidação (Keller, 1969). Outros

trabalhos sugerem que a deficiência de nutrientes é raramente um fator que determina os valores das taxas de oxidação do S elementar (Watkinson, 1989).

A ausência de uma relação bem definida entre a oxidação do S elementar e as várias propriedades físicas e químicas do solo não implica, necessariamente, que estes efeitos não sejam importantes. É provável que a oxidação seja governada pela interação destes fatores e não apenas por um fator isolado, exceto em casos extremos (Germida & Jazen, 1993).

A hipótese deste estudo é a de que os atributos físicos e químicos do solo afetam a taxa de oxidação do S elementar. Assim, os objetivos do trabalho foram: determinar a taxa de oxidação de S elementar e verificar como o pH e os teores de argila, matéria orgânica, fósforo, alumínio, cálcio, magnésio, enxofre e potássio do solo afetam a taxa de oxidação do S elementar em amostras de 42 solos coletados em vários estados do Brasil.

6.2 Material e Métodos

O trabalho foi realizado com amostras de 42 solos de vários estados do Brasil. As amostras foram coletadas no horizonte A, na profundidade de 0 a 20 cm. Após a coleta, foram postas a secar à sombra e, posteriormente, tamisadas em peneiras com malhas de 2,0 mm de abertura. Na Tabela 6.1, encontram-se alguns atributos das amostras dos solos, determinados conforme metodologia descrita por Tedesco et al. (1995).

A dose utilizada foi de 10 g de S^0 kg^{-1} de solo seco. Os procedimentos de mistura do S elementar com o solo, a umidade utilizada, o método de incubação, a determinação do S elementar remanescente e o cálculo da taxa de oxidação foram iguais aos utilizados no Estudo 2. Neste estudo 4, por 3 dias não consecutivos, durante o período de incubação, houve falta de energia elétrica, ficando a incubadora com temperatura ao redor de 15° C.

TABELA 6.1. Atributos das 42 amostras de solos coletadas no horizonte A, na profundidade de 0-20 cm, em vários estados do Brasil

Número	Solo	Origem	Matéria Orgânica	Argila	pH água	P	K	Al	Ca	Mg	S-SO ₄
		g kg ⁻¹ mg dm ⁻³cmol _c dm ⁻³			mg dm ⁻³
1	LVA	SP	30	240	4,8	3,4	91	0,8	2,2	0,9	13
2	LV	SP	24	360	5,2	4,1	183	0,6	2,3	0,9	7,6
3	LV	SP	25	340	4,2	3,4	126	2,2	13	0,6	7,3
4	PVA	SP	11	80	4,7	8,3	84	0,7	1,8	0,7	8,9
5	PVA	SP	15	100	6,4	52	86	0	3,5	1,4	5,4
6	TC	RS	29	80	4,7	3,1	49	1,0	2,9	1,2	12
7	TC	RS	33	130	4,4	3,4	37	1,6	3,1	1,6	11
8	LV	RS	36	500	5,9	9,4	211	0	7,0	3,4	12
9	LV	RS	51	400	6,2	4,8	114	0	19,1	6,6	13
10	SG	RS	24	80	5,3	28	33	0,6	4,6	2,3	6,6
11	SG	RS	13	120	4,7	21	37	1,1	2,7	1,2	6,5
12	LVA	DF	26	280	4,3	1,6	34	1,8	0,9	0,4	6,8
13	LVA	DF	37	470	4,2	1,4	28	1,3	0,7	0,3	6,2
14	LV	DF	41	470	4,2	1,6	28	1,6	0,7	0,3	6,7
15	LV	RS	32	470	4,5	2,2	192	1,2	3,4	1,6	12
16	LV	RS	32	570	5,2	6,1	117	0,7	5,3	2,6	9,1
17	LV	RS	35	560	4,5	2,7	193	1,6	2,9	1,3	6,8
18	SG	RS	72	260	5,3	20	158	0,4	28,3	13,2	5,7
19	SG	RS	70	340	5,4	16	220	0,3	28,7	12	12
20	LV	RS	36	470	4,9	25	92	0,8	4,1	1,7	14

Continuação TABELA 6.1...

Número	Solo	Origem	Matéria Orgânica	Argila	pH água	P	K	Al	Ca	Mg	S-SO ₄
		g kg ⁻¹ mg dm ⁻³cmol _c dm ⁻³			mg dm ⁻³
21	SG	RS	43	220	5,3	11	108	0,5	15,3	6,6	9,9
22	PV	RS	25	220	5,3	12	197	0,6	3,9	1,7	7,2
23	PV	RS	23	170	4,5	2,2	78	1,6	1,5	0,7	12
24	LV	RS	15	170	4,5	3,6	29	1,5	0,9	0,4	9,9
25	LV	RS	16	150	5,4	9,7	45	0,6	2,6	1,2	5,4
26	LV	DF	33	220	6,1	21	110	0	5,5	2,6	9,7
27	LVA	DF	30	340	5,0	4,2	56	0,7	3,5	1,7	13
28	LV	RS	31	250	4,4	3,1	85	2,1	2,2	1,0	6,3
29	LV	RS	42	400	4,9	24	211	0,7	5,2	2,6	13
30	LV	RS	32	280	4,0	27	178	3,4	1,3	0,7	16
31	LV	PR	30	540	4,7	31	185	1,0	4,1	1,7	5,7
32	LV	PR	42	570	5,0	2,9	158	0,4	5,4	2,3	8,2
33	LV	PR	30	80	4,9	4,1	48	0,5	3,0	1,3	9,2
34	LV	PR	34	130	4,8	52	50	0,4	3,6	1,7	7,2
35	LV	PR	38	400	5,0	109	63	0,5	4,6	2,1	7,8
36	LV	PR	39	510	4,7	4,7	121	1,0	2,2	0,9	9,1
37	LV	PR	44	220	5,6	29	182	0,3	4,9	2,3	11
38	LV	PR	43	340	4,6	1,6	50	1,4	1,4	0,6	7,5
39	PVA	SP	11	70	6,9	71	59	0	2,8	1,2	6,2
40	LVA	PI	30	260	5,2	21	74	0,5	2,0	1,0	12
41	LVA	PI	45	480	4,6	1,7	29	2,4	0,3	0,2	12
42	LVA	PI	26	240	5,0	1,6	15	1,2	0,2	0,3	9,7

Legendas: PVA (Argissolo Vermelho-Amarelo), PV (Argissolo Vermelho); LV (Latosolo Vermelho); LVA (Latosolos Vermelho-Amarelo); TC (Luvissolo Crômico); SG (Planossolo Hidromórfico).

Para a variável “Taxa de Oxidação”, procedeu-se a análise de variância conforme o modelo:

$$Y_{ij} = \mu + \alpha_i + \varepsilon_{ij} \quad (1)$$

Onde,

$i = 1, 2, \dots, 42$ (índice de Solos)

$j = 1, 2, 3$ (índice de repetição)

sendo Y_{ij} = a observação da variável avaliada na repetição j do Solo i

μ = média geral

α_i = o efeito do solo

ε_{ij} é o erro aleatório não-observável associado a observação.

A verificação de adequação do modelo (1) de análise de variância foi procedida através do teste de homogeneidade de variâncias de Bartlett. A complementação da análise de variância foi feita utilizando-se o teste de Tukey a 5%.

Agrupamento: com o objetivo de formar grupos de solos homogêneos, utilizou-se a técnica multivariada de análise de agrupamento (“cluster analysis”), considerando-se conjuntamente, para os 42 solos, as variáveis que os caracterizam (variáveis explicativas ou independentes): argila, pH, P, K, MO, Al, Ca, Mg e S. Os métodos de agrupamento utilizados foram: o método de Ward e os métodos do encadeamento simples (“Single Linkage Cluster Analysis”) e do encadeamento médio (“Average Linkage Cluster Analysis”). Os três métodos conduziram à formação dos mesmos grupos.

Análise final: para as médias da variável taxa de oxidação, considerando-se os grupos de solos formados por semelhança na análise de agrupamento, procedeu-se a análise de variância conforme o modelo:

$$Y_{ij} = \mu + \alpha_i + \varepsilon_{ij} \quad (2)$$

e uma análise de covariância, considerando-se os grupos de solos como variável de classificação e as variáveis explicativas ou independentes: argila, pH, P, K, MO, Al, Ca, Mg e S como covariáveis.

O modelo de análise de covariância adotado foi

$$Y_{ij} = \mu + \alpha_i + \sum_{k=1}^9 \beta_k X_{kij} + \varepsilon_{ij} \quad (3)$$

onde nos modelos (2) e (3)

$i = 1, 2, \dots, 4$ (índice de grupo de Solos)

$j = 1, 2, \dots, 4$ ou 12 ou 14 (índice de solo)

sendo Y_{ij} = a observação média da variável avaliada no solo j do grupo de Solo i

μ = média geral

α_i = efeito de grupo de Solo

β_k ($k = 1, 2, \dots, 9$) é o coeficiente de regressão associado as covariáveis Argila, pH, P, K, MO, Al, Ca, Mg e S, respectivamente

X_{kij} ($k = 1, 2, \dots, 9$) representam as covariáveis Argila, pH, P, K, MO, Al, Ca, Mg e S, respectivamente.

ε_{ij} é o erro aleatório não-observável associado à observação.

Justifica-se a adoção do modelo de covariância, uma vez a diferença entre grupos de solos, quanto à variável taxa de oxidação, pode ser devida, em parte, à influência das covariáveis argila, pH, P, K, MO, Al, Ca, Mg e S.

6.3 Resultados e Discussão

A análise estatística mostrou diferenças significativas nos valores das taxas de oxidação dos solos estudados. As taxas de oxidação do S elementar, após 90 dias de incubação, apresentaram uma variação de quase vinte vezes para as diferentes amostras. A taxa de oxidação do solo 10 foi a mais baixa, apresentando um valor de $1,95 \mu\text{g cm}^{-2} \text{ dia}^{-1}$. O solo 35 foi o que apresentou a maior taxa de oxidação, acima de $21,5 \mu\text{g cm}^{-2} \text{ dia}^{-1}$ (Tabela 6.2).

No prosseguimento da análise estatística, agrupou-se os solos com características homogêneas internas. Este agrupamento foi feito considerando-se, conjuntamente, para os 42 solos, as variáveis: argila, pH, P, K, matéria orgânica, Al, Ca, Mg e S. Obteve-se os seguintes grupos de solos:

Grupo 1, solos: 1, 3, 4, 9, 16, 20, 21, 23, 26, 28, 36 e 40.

Grupo 2, solos: 6, 7, 10, 11, 12, 13, 14, 24, 25, 27, 33, 38, 41 e 42.

Grupo 3, solos: 5, 34, 35 e 39.

Grupo 4, solos: 2, 8, 15, 17, 18, 19, 22, 29, 30, 31, 32 e 37.

Caracterizando-se cada um dos grupos de solos quanto a suas variáveis explicativas ou independentes, argila, pH, P, K, MO, Al, Ca, Mg e S, obteve-se os valores para a média, para o mínimo e para o máximo que aparecem na Tabela 6.3.

Os quatro grupos de solos caracterizam-se por apresentarem teores baixo, médio e alto para as variáveis explicativas ou independentes, conforme apresentado na Tabela 6.4.

TABELA 6.2. Taxa de oxidação de S elementar em amostras de 42 solos, coletadas em vários estados do Brasil, em ordem decrescente, após 90 dias de incubação com S elementar, à temperatura de $27 \pm 1^\circ\text{C}$

Solo	Taxa de oxidação ($\mu\text{g S}^0 \text{ cm}^{-2} \text{ dia}^{-1}$)								
35	21,89								A
32	20,43		B						A
26	20,39		B						A
18	20,12		B						A
2	18,77		B	D					A
31	18,26	E	B	D					A
19	17,86	E	B	D					A
13	17,83	E	B	D					A
34	17,70	E	B	D					A
8	16,32	E	B	D				G	A
41	16,31	E	B	D				G	A
29	15,27	E	B	D	H			G	A
15	14,14	E	B	I	D	H		G	A
38	13,83	E	B	I	D	H		G	A
36	13,52	E	B	I	D	H		G	A
9	13,25	E	B	I	D	H		G	A
1	13,02	E	B	I	D	H		G	A
17	12,96	E	B	I	D	H		G	A
16	12,87	E	B	I	D	H		G	A
20	11,83	E	B	I	D	H		G	A
3	11,33	E	B	I	D	H		G	A
21	11,26	E	B	I	D	H		G	A
22	9,29	E	B	I	D	H		G	A
41	8,62	E	B	I	D	H		G	A
12	8,08	E	B	I	D	H		G	A
14	8,01	E	B	I	D	H		G	A
25	7,80	E	B	I	D	H		G	A
24	7,20	E		I	D	H		G	A
33	7,04	E		I	D	H		G	A
28	6,69	E		I	D	H		G	A
39	6,66	E		I	D	H		G	A
6	6,51	E		I	D	H		G	A
5	5,55	E		I		H		G	A
4	5,08			I		H		G	A
7	4,92			I		H		G	A
23	4,26			I		H		G	A
11	3,90			I		H		G	A
30	3,74			I		H		G	A
42	3,37			I		H		G	A
40	2,52			I		H			A
27	2,40			I		H			A
10	1,95			I					A

Coefficiente de Variação = 35,71%.

Médias seguidas pela mesma letra não diferem entre si (Tukey, 5%).

TABELA 6.3. Grupos de solos em função de suas características homogêneas internas

Grupo	Número de Observações	Variáveis	Número de		
			Média	Mínimo	Máximo
Grupo 1	12	Argila	310	80	560
		pH	5,02	4,20	6,20
		P	9,50	2,20	25,00
		K	100,00	74,00	126,00
		MO	0	11	51
		Al	32	0,00	2,20
		Ca	0,91	1,50	19,10
		Mg	6,18	0,60	6,60
		S	2,16	6,30	14,00
				10,36	
Grupo 2	14	Argila	245	80	480
		pH	4,70	4,20	5,40
		P	6,19	1,40	28,00
		K	37,00	15,00	56,00
		MO	29	13	45
		Al	1,24	0,50	2,40
		Ca	1,96	0,20	4,60
		Mg	0,93	0,20	2,30
		S	8,74	5,40	13,00
Grupo 3	4	Argila	175	70	400
		pH	5,78	4,80	6,90
		P	71,00	52,00	109,00
		K	64,50	50,00	86,00
		MO	25	11	38
		Al	0,23	0,00	0,50
		Ca	3,63	2,80	4,60
		Mg	1,60	1,20	2,10
		S	6,65	5,40	7,80
Grupo 4	12	Argila	393	220	570
		pH	5,03	4,00	5,90
		P	15,03	2,20	31,00
		K	189,00	158,00	220,00
		MO	0	24	72
		Al	40	0,00	3,40
		Ca	0,88	1,30	28,70
		Mg	8,12	0,70	13,20
		S	3,64	5,70	16,00
				9,77	

Unidades: Argila e M.O. (g kg^{-1}); P, K, S (mg dm^{-3}); Al, Ca e Mg ($\text{cmol}_c \text{dm}^{-3}$)

TABELA 6.4. Classificação de cada grupo em função de suas características

Variáveis	Grupo 1	Grupo 2	Grupo 3	Grupo 4
Argila	Médio	Médio	Baixo	Alto
PH	Médio	Médio	Alto	Médio
P	Baixo	Baixo	Alto	Médio
K	Médio	Baixo	Médio	Alto
MO	Médio	Médio	Baixo	Alto
Al	Médio	Médio	Baixo	Médio
Ca	Alto	Baixo	Médio	Alto
Mg	Médio	Médio	Médio	Alto
S	Médio	Médio	Baixo	Médio

Para estes grupos, obteve-se, para a taxa de oxidação diferenças significativas, com o Grupo 4 se destacando como o que apresentou solos com maiores taxas de oxidação e o Grupo 2 com valores inferiores (Tabela 6.5).

TABELA 6.5. Valor de taxa de oxidação do S elementar obtido para grupos de solos com características internas diferentes

Grupo	Taxa de oxidação	
	$\mu\text{g S cm}^{-2} \text{ dia}^{-1}$	
4	15,29	A
3	12,96	AB
1	10,51	AB
2	7,25	B

Médias seguidas pela mesma letra não diferem entre si (Tukey, 5%)

Com o objetivo de verificar se as diferenças das taxas de oxidação entre solos e grupos foram devidas aos atributos físicos e químicos dos solos, foi realizada uma análise estatística de covariância. Os resultados mostraram que a diferença, pelo menos em parte, foi devida ao efeito das covariáveis argila, pH, P, K, matéria orgânica, Al, Ca, Mg, e S. Isto ocorre porque,

eliminando-se o efeito das covariáveis, não se verificou diferenças entre os grupos ($P=0,8812$). Dentre as covariáveis, eliminando-se o efeito de grupo de solo, o Al ($P=0,0048$), a matéria orgânica ($P=0,0105$) e o S ($P=0,0538$) são significativamente importantes para explicar a variação dos resultados. As estimativas dos coeficientes que relacionam a taxa de oxidação com as covariáveis são apresentados na Tabela 6.6.

TABELA 6.6. Coeficientes de determinação obtidos para a taxa de oxidação e parâmetros selecionados para os 42 solos

Parâmetros	R	R ²	P
Grupo	0,09	0,008	0,8812
Argila	0,15	0,025	0,1679
PH	- 0,18	0,032	0,1206
P	0,09	0,008	0,4830
K	0,03	0,0006	0,8322
MO	0,30	0,095	0,0105
Al _{troc.}	- 0,35	0,12	0,0048
Ca _{troc.}	0,09	0,008	0,4101
Mg _{troc.}	- 0,15	0,023	0,1850
S –SO ₄	- 0,22	0,052	0,0538

Unidades: Argila e M.O. (g kg^{-1}); P, K, S (mg dm^{-3}); Al, Ca e Mg ($\text{cmol}_c \text{dm}^{-3}$)

Os resultados obtidos mostraram diferenças acentuadas entre os 42 solos para a capacidade de oxidar S elementar. A análise estatística mostrou que os fatores que significativamente afetaram a taxa de oxidação do S elementar dos 42 solos foram os teores de alumínio, de matéria orgânica e de enxofre do solo, com coeficiente de determinação de 12% para o alumínio, de 9,5% para a matéria orgânica e de 5,1% para o enxofre. A ausência de uma alta correlação específica indica que os parâmetros isoladamente não foram importantes e sim a sua interação. Estes resultados concordam com os de Janzen & Bettany (1987a), que obtiveram, para 39 solos do Canadá, baixas correlações entre as características dos solos e suas taxas de oxidação.

Destaca-se na Tabela 6.4 o grupo 4. Este grupo foi o que apresentou as maiores taxas de oxidação e foi o único em que não havia nenhum dos seus atributos classificados como “baixo”. Isto reafirma que a interação entre os fatores é mais importante para a taxa de oxidação do S elementar do que um atributo isolado.

Não foram encontradas na literatura consultada, informações sobre a relação do Al^{+3} e a taxa de oxidação do S elementar. Esta relação pode ser um indicativo de que a concentração de H^+ não afeta, diretamente, a taxa de oxidação do enxofre. Existe uma relação inversa entre o pH e o alumínio trocável no solo. Com o aumento do pH, o alumínio trocável diminui. Assim, é possível que, a taxa de oxidação seja afetada pelo Al trocável e não pelo pH do solo. Portanto, a adição de corretivos de acidez aos solos aumenta o pH o que, indiretamente, reduz o alumínio trocável, aumentando a taxa de oxidação.

O segundo fator que afetou a oxidação do S elementar, o teor de matéria orgânica do solo, concorda com o verificado por Janzen & Bettany (1987a), em estudo com 39 solos, que constataram significância positiva entre a oxidação do S elementar e o teor de matéria orgânica do solo. Skiba & Wainwright (1984) e Lawrence & Germida (1988) também observaram um efeito benéfico da matéria orgânica no solo na oxidação do S elementar. A relação positiva entre a oxidação do S elementar e a matéria orgânica pode ser atribuída à resposta de organismos heterotróficos que oxidam o S elementar utilizando o substrato disponível como fonte de energia (Wainwright et al., 1986; Lawrence & Germida 1988; Wainwright et al., 1986; Cifuentes & Lindemann, 1993; Cowell & Shoenu, 1995). Portanto, é provável que, pelo menos em parte, a oxidação de S elementar em solos do Brasil seja feita por microrganismos heterotróficos, dependentes de matéria orgânica para realizarem a oxidação.

O teor de argila do solo não afetou a taxa de oxidação do enxofre nos 42 solos. Segundo Germida & Janzen (1993), a oxidação do S elementar é afetada por propriedades físicas do solo, apesar de estes efeitos nem sempre serem consistentes. Os resultados obtidos neste estudo contrariam algumas investigações que concluíram que as taxas de oxidação foram inversamente relacionadas ao teor de argila e diretamente relacionadas ao teor de areia (Janzen & Bettany, 1987a; Lawrence & Germida, 1988; Deng & Dick, 1990). Porém, concordam com outros trabalhos que não obtiveram relações

significativas entre a textura do solo e a taxa de oxidação de S elementar (Rhem & Cadwell, 1969; McCaskill & Blair, 1987; Watkinson, 1989). Segundo Germida & Janzen (1993), estas observações contraditórias são, provavelmente, reflexos indiretos do estado de aeração dos solos e o efeito inconsistente da textura pode ser parcialmente explicado pelas diferentes condições de umidade em vários experimentos.

O pH também foi um fator que não afetou a taxa de oxidação do S elementar. Este resultado contradiz as afirmações de Janzen & Bettany (1987b), de Lawrence & Germida (1988) e de Nor & Tabatabai (1977), segundo as quais o pH do solo é, quase sempre, relacionado positivamente com a taxa de oxidação do S elementar. Isto porque o efeito positivo do alto pH na oxidação do S elementar deve estar relacionado à capacidade do solo em tamponar o ácido sulfúrico formado na oxidação, que, se acumulado em altas concentrações, inibe a atividade dos microrganismos que transformam o S elementar em S-sulfato (Fox et al., 1964; Barrow, 1971). É provável que o efeito positivo dos valores mais elevados de pH na oxidação do S elementar seja devido à redução do alumínio trocável e não devido à redução da concentração de H^+ na solução do solo. Portanto, no Estudo 3, em que se concluiu que o aumento do pH inicial do solo incrementou a taxa de oxidação, é provável que o efeito tenha sido mais relacionado à diminuição do alumínio do que diretamente pelo pH inicial do solo mais elevado.

Os resultados deste estudo também demonstraram que o teor de fósforo não afetou a oxidação, confirmando os resultados obtidos no Estudo 3. A falta de significância estatística entre a taxa de oxidação e os teores de fósforo contraria vários outros trabalhos que mostraram efeito consistente entre estes fatores (Janzen & Bettany, 1987a; Lawrence & Germida, 1988; Lefroy et al., 1997; Sholeh et al., 1997). Porém, outros autores relatam não haver tal correlação (Lee et al., 1987), referendando os dados aqui obtidos.

Outros nutrientes (Ca, Mg, K e S) foram investigados neste estudo. Entre estes, apenas o enxofre teve correlação negativa com a taxa de oxidação. Este resultado contradiz o obtido por Janzen & Bettany (1987a), que não encontraram correlação significativa entre o teor inicial de S do solo e a taxa de oxidação para 39 solos do Canadá. Quanto ao observado para cálcio, magnésio e potássio, os resultados confirmam a afirmação de Watkinson

(1989) de que a deficiência de nutrientes é raramente um fator que determina os valores das taxas de oxidação do S elementar .

A ausência de uma relação bem definida e a observação de resultados contraditórios entre a oxidação do S elementar e as várias propriedades físicas e químicas do solo não implicam, necessariamente, que estes efeitos não sejam importantes. É provável que a oxidação seja governada pela interação destes fatores e não apenas por um fator isolado, exceto em casos extremos (Germida & Janzen, 1993).

6.4 Conclusões

1. As taxas de oxidação obtidas variaram, para as 42 amostras de solos, entre $1,95 \mu\text{g S}^0 \text{ cm}^{-2} \text{ dia}^{-1}$ e $21,89 \mu\text{g S}^0 \text{ cm}^{-2} \text{ dia}^{-1}$.

2. A taxa de oxidação do S elementar se correlacionou positivamente com o teor de matéria orgânica e negativamente com os teores de alumínio trocável e de enxofre dos solos. Porém, a interação entre os atributos dos 42 solos foi o que melhor explicou as taxas de oxidação do S elementar.

3. O pH e os teores de argila, fósforo, potássio, cálcio e magnésio não afetaram a taxa de oxidação do S elementar dos solos.

7. ESTUDO 5. Eficiência agronômica de fontes de enxofre

7.1 Introdução

Experimentos foram realizados em diversos países para comparar a eficiência agronômica de diferentes fontes de enxofre. Entre estes, foram comparados fertilizantes em que o S se encontrava na forma de S-sulfato (SO_4^{2-}) com fertilizantes em que o enxofre se encontrava na forma de S elementar, isoladamente ou incorporado a fertilizantes comerciais.

Os resultados obtidos mostraram que ambas as formas, S-sulfato e de S elementar, fornecem o nutriente às plantas. Entretanto, de uma maneira geral, as fontes contendo enxofre na forma de S-sulfato são mais eficientes nos primeiros cultivos. Após estes, os resultados são similares (McLaughlin & Holford, 1982; Karamanos & Janzen, 1991; Donald & Chapman, 1998; Malhi et al., 2000; Wen et al., 2003).

A utilização do S elementar como fonte do nutriente às culturas é uma alternativa técnica e economicamente viável que pode resultar em redução de custos ao produtor (McLaughlin & Holford, 1981; Edmeades, 1994; Zhao et al., 1996; Boswell, 1997). Esta fonte de enxofre tem 99% de S e pode ser adicionada a misturas N, P e K ou agregada a fertilizantes durante o processo de fabricação.

Para este estudo, estabeleceu-se a hipótese de que fontes que contenham enxofre, na forma de S-sulfato ou na forma elementar, são fornecedoras de enxofre às plantas. Porém, as fontes com S-sulfato apenas são mais eficientes nos primeiros cultivos, enquanto que as fontes com S elementar têm sua eficiência aumentada com o passar dos cultivos. Assim, o

objetivo deste estudo foi o de avaliar a eficiência agrônômica de fontes de enxofre, em quatro cultivos consecutivos de milho.

7.2 Material e Métodos

O trabalho foi conduzido em casa-de-vegetação, nas dependências do Departamento de Solos da Faculdade de Agronomia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, entre Março de 2001 e Junho de 2002. O experimento foi realizado com uma amostra de um Latossolo Vermelho, coletada no horizonte A, na profundidade de 0 a 20 cm. Após a coleta, o solo foi seco à sombra e posteriormente tamisado em peneiras com malhas de 4,0 mm de abertura. A origem da amostra do Latossolo foi uma área nativa, nunca cultivada, do Centro de Pesquisas da Embrapa-Cerrados, localizado em Planaltina, DF. Os resultados das análises de alguns atributos da amostra do solo, determinadas conforme metodologia descrita por Tedesco et al. (1995), apontaram: pH em água, 4,2; Índice SMP, 5,1; argila, 470 g kg⁻¹; matéria orgânica, 44 g kg⁻¹; potássio, 27 mg dm⁻³; fósforo, 1,6 mg dm⁻³; enxofre, 4,5 mg dm⁻³; cobre, 0,5 mg dm⁻³; manganês, 6 mg dm⁻³; zinco, 0,6 mg dm⁻³; cálcio, 0,6 cmol_c dm⁻³; magnésio, 0,2 cmol_c dm⁻³; alumínio, 1,6 cmol_c dm⁻³.

O experimento consistiu de quatro cultivos de milho (Pionner 3733), nos quais foram utilizadas diferentes fontes de enxofre. Os cultivos foram conduzidos em vasos, com volume de 10 litros, utilizando-se 7,5 kg de solo seco ao ar. Antes dos cultivos, as amostras de solo foram incubadas por 60 dias, com uma mistura de carbonato de cálcio e carbonato de magnésio, na proporção de 3:1, para elevar o pH em água do solo para 6,0 (a dose para atingir este pH foi definida através de uma curva de calibração – Apêndice 11). Antes de cada cultivo foram adicionados os seguintes nutrientes por quilograma de solo: 20 mg N, com nitrato de amônio; 100 mg P e 150 mg K, com fosfato de potássio e cloreto de potássio; 0,5 mg B, com bórax; 0,1 mg Mo, com molibdato de amônio; 2 mg Zn, com cloreto de zinco; 0,2 mg Cu, com cloreto de cobre dihidratado e 0,2 mg Mn, com cloreto de manganês dihidratado. A dose de enxofre, aplicada apenas no primeiro cultivo, foi de 10 mg S kg⁻¹, que foi obtida através de um trabalho de curva de resposta do milho a este nutriente (Apêndice 12). A curva de resposta ao enxofre foi feita após dois cultivos, de 35 dias cada, com a cultura da canola, para exaurir o enxofre nativo do solo.

Foram semeadas 10 sementes por vaso e após sete dias da emergência, foi feito o desbaste, deixando-se quatro plantas por vaso. Após o desbaste das plantas, em cada cultivo, foi adicionado nitrogênio na dose de 20 mg N kg⁻¹ de solo, utilizando-se o nitrato de amônio.

Diariamente, os vasos foram pesados e a umidade ajustada para 80% da capacidade de retenção de água do solo. Ao redor de 25 dias após a emergência, as plantas foram cortadas rente à superfície do solo, postas a secar em estufa a 65°C até peso constante e pesadas. Determinou-se, a seguir, o teor de S total no tecido da parte aérea, utilizando-se o método descrito por Tedesco et al. (1995).

Entre os cultivos, o solo foi retirado dos vasos e peneirado, removendo, assim, as raízes do cultivo anterior. Após isto e à nova adição de nutrientes, como já descrito, o solo foi recolocado nos vasos para o próximo cultivo. As datas dos cultivos e dos corte das plantas foram, respectivamente: primeiro cultivo: de 19/11/2001 a 14/12/2002; segundo cultivo: de 01/01/2002 a 24/01/2002; terceiro cultivo: de 02/03/2002 a 25/03/2002 e quarto cultivo: de 01/05/2002 a 03/06/2002.

Os tratamentos, com três repetições, foram:

- 1) Testemunha sem enxofre
- 2) Tiger 90CR (90% de S elementar)
- 3) Sulfer 95 (95% de S elementar)
- 4) Superfosfato triplo com S elementar incorporado (SFT+S elem. INC) com 39,5 % de P₂O₅ sol. CNA+H₂O e 19,4 % de S
- 5) Superfosfato triplo com S elementar revestido 1 (SFT + S elem. REV1) com 41,9 % de P₂O₅ sol. CNA+H₂O e 8,9 % de S
- 6) Superfosfato triplo com S elementar revestido 2 (SFT+ S elem. REV 2) com 32,9 % de P₂O₅ sol. CNA+H₂O e 26 % de S
- 7) Gesso p.a. pó com 17 % de S-sulfato
- 8) Superfosfato simples granulado (SFS GRAN.) com 18 % de P₂O₅ sol. CNA+H₂O e 11,9 % de S-sulfato

Os tratamentos 2 e 3, nos quais foram utilizadas amostras de fertilizantes comerciais, respectivamente, Tiger 90CR e Sulfer-95, têm em sua composição S elementar na forma física granulada; em ambos, são adicionados agentes dispersantes para que o grânulo se desmanche no solo após absorver água, aumentando a área superficial para que a oxidação

microbiológica ocorra com uma maior rapidez. O tratamento 2 é formado por uma mistura de enxofre fundido com a argila bentonita, que é expansiva. O fertilizante do tratamento 3 foi fabricado com S elementar moído, que é granulado com ligantes orgânicos como agentes dispersantes. O superfosfato triplo, com S elementar incorporado, utilizado no tratamento 4, foi produzido com a mistura do superfosfato triplo pó, no qual foi adicionado S elementar pó, antes da granulação do fertilizante. Os superfosfatos triplo dos tratamentos 5 e 6, quando já granulados, foram revestidos com S elementar fundido. Todos os fertilizantes granulados utilizados tinham tamanho entre 2 mm e 4 mm.

Em todos os cultivos, com exceção do quarto, foi incluído um tratamento adicional, no momento da semeadura, com gesso em pó na dose de 10 mg S kg⁻¹ (tratamento “Gesso pó 10”). Além deste, foi também incluído um tratamento com 40 mg S kg⁻¹ (tratamento “Gesso pó 40”) para verificar a adequação da dose de 10 mg S kg⁻¹ e a confirmação da curva de resposta obtida para enxofre feita em trabalho anterior (Apêndice 12). Para os tratamentos 4, 5 e 6, que além do S continham fósforo em sua composição, a dose de fósforo aplicada, foi ajustada de modo que todos tratamentos recebessem a mesma quantidade de fósforo por vaso (150 mg de P kg⁻¹).

Para o primeiro cultivo, houve um intervalo de 30 dias entre a adição dos tratamentos ao solo e a semeadura, para que ocorresse o restabelecimento dos microrganismos do solo.

A eficiência das fontes alternativas com S elementar foi determinada aplicando-se a seguinte fórmula:

$$\text{IEA (\%)} = \frac{\text{Fonte Alternativa de S} - \text{Testemunha}}{\text{Fonte Padrão} - \text{Testemunha}} \times 100$$

Foi considerado como fonte padrão o superfosfato simples granulado.

Para as variáveis matéria seca da parte aérea do milho e o enxofre total acumulado, procedeu-se à análise de variância conforme o modelo:

$$Y_{ij} = \mu + \alpha_i + \varepsilon_{ij} \quad (1)$$

onde , $i = 1,2,\dots,10$ (índice de Tratamentos)

$j = 1,2,3$ (índice de repetição)

sendo Y_{ij} = a observação da variável avaliada na repetição j do Tratamento i

μ é a média geral

α_i é o efeito de tratamento

ε_{ij} é o erro aleatório não-observável associado a observação.

A verificação de adequação do modelo (1) de análise de variância foi procedida através do teste de homogeneidade de variâncias de Bartlett. A complementação da análise de variância foi feita utilizando-se o teste de Tukey a 5%.

7.3 Resultados e Discussão

No primeiro cultivo, as fontes contendo S elementar, sob diferentes formas (tratamentos 2 a 6), produziram rendimentos de matéria seca do milho similares ao produzido pelo tratamento testemunha. As fontes contendo enxofre na forma de S-sulfato (gesso pó e superfosfato simples) produziram praticamente o dobro de matéria seca, quando comparadas à testemunha (Tabela 7.1). No segundo e terceiros cultivos, os tratamentos não diferiram entre si, com exceção das fontes de S-sulfato aplicados no início destes - gesso pó (cultivo 2) e gesso pó (cultivo 3) - que foram superiores à testemunha. No quarto cultivo, não houve diferença significativa entre todas as fontes de enxofre testadas e a testemunha.

O acúmulo de enxofre no tecido do milho, adubado com as diferentes fontes de S, está apresentado na Tabela 7.2. No primeiro cultivo, o maior acúmulo de S no tecido ocorreu para os tratamentos em que o enxofre se encontrava na forma de sulfato (gesso na forma de pó e superfosfato simples granulado). A quantidade de enxofre acumulada na parte aérea das plantas dos demais tratamentos não diferiu da testemunha.

No segundo cultivo, igualmente, o maior acúmulo de enxofre no tecido ocorreu para os tratamentos em que a fonte de S se encontrava na

forma de sulfato. As fontes contendo S elementar produziram resultados que não diferiram da testemunha.

No terceiro cultivo, para os tratamentos 4 (superfosfato triplo + S elementar incorporado) e 8 (superfosfato simples granulado) houve o maior acúmulo de S no tecido das plantas. O enxofre acumulado nos tratamentos 2, 3 e 5 não diferiu estatisticamente da quantidade acumulada no tratamento testemunha.

No quarto cultivo, os tratamentos com Tiger-90CR e Sulfer 95 (ambos com S elementar granulado com agentes dispersantes) e o gesso pó 10 não diferiram estatisticamente da testemunha. O tratamento com S elementar incorporado ao superfosfato triplo (tratamento 4) resultou em maior acúmulo de S no tecido do milho, atingindo valores acima de $9,5 \text{ mg vaso}^{-1}$, praticamente, três vezes superior às fontes granuladas apenas com S elementar. As fontes com superfosfato triplo revestido com S elementar fundido (tratamentos 5 e 6) tiveram valores intermediários de S acumulados no tecido.

TABELA 7.1. Produção de matéria seca da parte aérea do milho em quatro cultivos sucessivos, em casa-de-vegetação, adubado com diferentes fontes de enxofre

Fontes	Cultivo 1	Cultivo 2	Cultivo 3	Cultivo 4
mg vaso ⁻¹			
Testemunha	7,26 c	6,96 b	10,31 b	3,76 ns
Tiger 90CR	6,94 c	6,78 b	10,74 b	4,72 ns
Sulfer 95	8,27 bc	7,58 b	11,92 ab	4,39 ns
SFT+S elem INC.	8,70 bc	8,26 ab	12,49 ab	5,02 ns
SFT+S elem.REV1	7,96 c	7,56 b	11,88 ab	5,09 ns
SFT+S elem.REV2	8,60 bc	7,47 b	12,09 ab	4,49 ns
Gesso pó 10	14,38 a	7,97 b	10,30 b	4,34 ns
SFS GRAN	13,70 a	8,42 ab	12,60 ab	4,44 ns
Gesso pó 40	13,16 ab	8,72 ab	11,18 b	3,91 ns
Gesso pó(cultivo1)*	15,79 a	-	-	-
Gesso pó(cultivo 2)*	-	10,24 a	-	-
Gesso pó(cultivo 3)*	-	-	14,03 a	-

Coefficiente de variação = 12,4%. Médias seguidas da mesma letra na coluna não diferem pelo teste de Tukey a 5%.

*Aplicados no início de cada cultivo

TABELA 7.2. Enxofre acumulado no tecido do milho, em quatro cultivos sucessivos, em casa-de-vegetação, em função das diferentes fontes de enxofre, em um Latossolo Vermelho

Fontes	Cultivo 1	Cultivo 2	Cultivo 3	Cultivo 4
 mg vaso ⁻¹			
Testemunha	8,50c	10,43 e	9,69 e	2,19 f
Tiger 90CR	7,41c	11,61 de	11,85 cde	3,37 ef
Sulfer 95	9,09c	13,36 cde	11,2 de	3,60 ef
SFT+S elem INC.	9,74c	15,19 cde	21,12 a	9,58 a
SFT+S elem.REV1	9,20c	13,82 cde	11,65 cde	4,74 cde
SFT+S elem.REV2	10,38c	12,03 de	17,16 abc	5,93 bc
Gesso pó 10	32,42a	16,22 cd	15,37 bcd	5,21 cdef
SFS GRAN	22,02b	17,05 bc	20,57 ab	6,74 bcd
Gesso pó 40	31,91a	25,53 a	26,82 a	9,38 ab
Gesso pó (cultivo 1)*	34,23a	-	-	-
Gesso pó (cultivo 2)*	-	17,85 ab	-	-
Gesso pó (cultivo 3)*	-	-	19,15 ab	-

Coefficiente de variação = 15%. Médias seguidas da mesma letra na coluna não diferem entre si (Tukey, 5%).

*Aplicados no início de cada cultivo

O tratamento com gesso, na forma pó, com 40 mg de S vaso⁻¹, atingiu, em todos os cultivos, valores maiores de S no tecido quando comparado à mesma fonte de S-sulfato, na dose de 10 mg vaso⁻¹. Isto demonstra a adequação da dose de 10 mg vaso⁻¹ utilizada no experimento, confirmando os resultados obtidos para a curva de resposta a enxofre realizada em trabalho anterior (Apêndice 12).

O índice de Eficiência Agronômica (IEA) das fontes de enxofre testadas encontram-se na Tabela 7.3. Neste estudo, este índice refere-se ao S acumulado no tecido da parte aérea do milho nos quatro cultivos realizados. O superfosfato simples granulado foi considerado a fonte padrão. O IEA é

calculado com base no diferencial de produção ou do nutriente absorvido pela planta, entre as fontes comparadas para uma mesma dose de nutriente aplicada (Goedert et al., 1986). De uma maneira geral, a fonte de S-sulfato do tratamento gesso pó 10, teve sua eficiência diminuída com a seqüência dos cultivos, tendo sua eficiência reduzida para 66% no quarto cultivo, cerca de 1/3 do valor inicial. O IEA das fontes em que o enxofre estava na forma de S elementar, com exceção do tratamento com o fertilizante Sulfer 95, aumentou no decorrer dos cultivos, destacando-se o tratamento 4 (superfosfato triplo com S elementar incorporado) que chegou a 162% no quarto cultivo. As fontes granuladas de S elementar com agentes dispersantes (tratamentos 2 e 3) apresentaram valores de IEA inferiores a 50% para todos os cultivos.

Os resultados obtidos neste estudo, onde foram comparadas as eficiências de fontes de enxofre num Latossolo Vermelho da região do Cerrado, deficiente em enxofre, demonstraram que este solo foi responsivo à adição de enxofre, tanto em matéria seca produzida como na quantidade de enxofre no tecido das plantas, ocorrendo diferenças significativas entre as fontes testadas.

TABELA 7.3. Índice de eficiência agrônômica (IEA) de fontes de enxofre, para o S total acumulado no tecido do milho, em quatro cultivos sucessivos, em casa-de-vegetação, em um Latossolo Vermelho

As fontes que continham o enxofre na forma de sulfato (gesso em pó e superfosfato simples granulado) produziram os melhores resultados nos dois cultivos iniciais. Estes resultados concordam com os de McLaughlin & Holford (1981) que observaram, em solos com baixo teor de S, a necessidade de aplicação de S na forma de sulfato, prontamente disponível à planta. A diminuição progressiva da eficiência do gesso em pó pode ter ocorrido devido à adsorção do S-sulfato no solo, o que pode ter sido facilitado pela sua maior rapidez de solubilização devido ao tamanho diminuto de suas partículas (pó).

Entre as fontes que continham o enxofre na forma elementar, que necessita ser oxidado a sulfato para se tornar disponível à planta, os dois fertilizantes granulados com S elementar e com aditivos dispersantes (Tiger 90CR e Sulfer-95) apresentaram uma eficiência muito baixa. Provavelmente, isto ocorreu devido à baixa dispersão do enxofre no solo. Janzen (1990) afirma que a dispersão inadequada de partículas de S elementar no solo reduz a taxa de oxidação, pois existe um limite de oxidação de acordo com o grau de

Fontes	Cultivo 1	Cultivo 2	Cultivo 3	Cultivo 4
IEA (%).....			
Testemunha	0	0	0	0
Tiger 90CR	0	0	20	26
Sulfer 95	4	44	14	31
SFT+S elem inc.	9	72	105	162
SFT+Selem.rev1	5	51	18	56
SFT+Selem.rev2	14	24	69	82
Gesso pó 10	177	87	52	66
SFS granulado	100	100	100	100
Gesso pó 40	173	228	157	158
Gesso pó (cultivo1)	190	-	-	-
Gesso pó (cultivo 2)	-	112	-	-
Gesso pó (cultivo 3)	-	-	87	-

dispersão de partículas de S elementar. Isto ocorre devido à alta concentração de S elementar no grânulo e na região fertilizada, excedendo o limite além do

qual a oxidação é proporcional à área superficial. Nestas condições, o acúmulo excessivo de produtos da oxidação, tóxicos ou ácidos, pode inibir a conversão de S elementar para S-sulfato (Deng & Dick, 1990). Outro fator que pode ocasionar um decréscimo da taxa de oxidação, decorrente da baixa dispersão do S elementar no solo, pode ser atribuído ao caráter hidrofóbico do S elementar: em partículas muito próximas o teor de umidade pode não ser adequado para desencadear o processo de oxidação (Janzen & Betanny, 1986; Watkinson, 1989). Além disto, apesar da adição de materiais dispersantes, as partículas do solo exercem pressão sobre os grânulos, não permitindo que estes se desintegram totalmente para que a sua superfície específica seja aumentada de forma significativa. Neste estudo, mesmo com o peneiramento do solo entre os cultivos (peneiras com 2 mm de abertura), que deve ter propiciado maior dispersão do S elementar, é possível que as partículas das fontes ainda tenham permanecido com diâmetro acima de 0,5 mm, o que não favorece a oxidação pela pequena área superficial das partículas, concordando com os resultados obtidos em experimento de campo com diferentes tamanhos de partículas de S elementar (Embrapa-Cerrados, 1997).

Comparando-se os valores de S acumulado no tecido dos três tratamentos em que o enxofre elementar foi adicionado ao superfosfato triplo com os tratamentos 2 e 3 (S elementar granulado com agentes dispersantes), estas últimas fontes tiveram menor eficiência agrônômica. Possivelmente, isto ocorreu devido a menor concentração de S elementar nos grânulos dos superfosfatos, aumentando a sua dispersão no solo e, conseqüentemente, a sua oxidação. Esta dispersão propicia um aumento de área superficial específica total das partículas do S elementar, aumentando a sua oxidação. Além disto, a presença de fósforo, associado ao S elementar, provavelmente, foi benéfica à nutrição de microrganismos oxidantes de S elementar. Estes resultados estão de acordo com a afirmação de que a incorporação de S elementar aos superfosfatos aumenta a sua taxa de oxidação (Bloomfield, 1967; Watkinson, 1989). Este efeito benéfico tem sido atribuído à melhoria da aeração, a efeitos nutricionais e ao aumento de umidade ao redor das partículas de S elementar para que a oxidação possa ser feita de forma mais eficiente pelos microrganismos do solo (Watkinson, 1989)

Entre os três superfosfatos com S elementar, destaca-se o que tinha o S elementar em pó incorporado ao SFT antes do processo de granulação.

Este foi o que apresentou a maior eficiência agronômica, alcançando valores de IEA acima de 160% no quarto cultivo. É provável que o método de incorporação do S elementar pó misturado ao superfosfato triplo antes da granulação tenha produzido grânulos de superfosfatos com partículas de S elementar com tamanho muito reduzido. Conseqüentemente, a grande área superficial específica do S elementar favoreceu a sua oxidação, após a desintegração do grânulo do superfosfato no solo. Por outro lado, os outros dois superfosfatos, que continham S elementar revestindo os grânulos, tiveram uma característica física diferente: na fabricação do fertilizante, o S elementar fundido, na forma líquida, foi adicionado de forma a revestir a face externa do grânulo de superfosfato. Este processo industrial favorece à formação de uma camada contínua externa ao grânulo de superfosfato. Conseqüentemente, a área superficial para oxidação se torna menor, diminuindo, assim, a oxidação e a eficiência agronômica do fertilizante.

O superfosfato triplo revestido com S elementar com teor de 8,9% de S apresentou uma eficiência superior ao superfosfato revestido com 26% de S elementar. Isto ocorreu, provavelmente, devido a uma maior dispersão no solo do S elementar no fertilizante com menor teor de S, além de uma menor espessura da camada de S elementar ao redor do grânulo de superfosfato, o que deve ter propiciado uma maior oxidação do S elementar.

7.4 Conclusões

1. O Latossolo Vermelho foi responsivo à adição do enxofre, tanto na produção de matéria seca como na quantidade de enxofre acumulado nos tecidos das plantas de milho.

2. Nos dois primeiros cultivos, as fontes em que o enxofre se encontrava na forma de sulfato (gesso e superfosfato simples) tiveram uma eficiência agronômica superior às fontes com S elementar.

3. As fontes granuladas apenas com S elementar e agentes dispersantes (Tiger 90CR e Sulfer 95) tiveram, em todos os cultivos, um índice de eficiência agronômica inferior a 50%.

4. O superfosfato triplo com S elementar incorporado ao grânulo apresentou eficiência crescente no decorrer dos cultivos, sendo mais eficiente

que o gesso em pó e o superfosfato simples granulado nos dois últimos cultivos.

8. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Poucas pesquisas sobre o uso do S elementar como fonte de nutriente às plantas têm sido realizadas no Brasil. Embora o S elementar seja reconhecido como fertilizante pela Legislação Brasileira, o conhecimento sobre a sua eficiência é escasso. O seu uso pode reduzir custos de transporte, armazenamento e aplicação devido à possibilidade de aumentar a concentração de nutrientes nas fórmulas NPK + S. Porém, para utilizar esta fonte de nutriente de forma eficiente, é necessário aprofundar estudos em solos brasileiros, principalmente sobre conversão do S elementar para S-sulfato, forma disponível às plantas.

Este estudo objetivou pesquisar o uso do S elementar como fertilizante em solos brasileiros. Na maior parte do território do Brasil, é muito

provável que este fertilizante apresente elevada eficiência, principalmente se aplicado na forma física fina, mesmo para primeiro cultivo, se as condições de solo apresentarem boas condições químicas e físicas para as plantas e, conseqüentemente, para a oxidação do S elementar. Esta afirmação decorre do fato que no território nacional há condições favoráveis (temperatura, umidade etc.) para a oxidação de S elementar em solos.

O trabalho consistiu em estudos sobre a oxidação de S elementar em diferentes solos e sobre a eficiência agrônômica de fontes de S-sulfato e de S elementar na forma granulada.

Nos estudos sobre a oxidação de S elementar, comprovou-se que, de forma geral, os solos estudados têm capacidade para oxidar o S elementar e torná-lo disponível à planta, na forma de S-sulfato. Ficou demonstrado que a interação de vários atributos do solo é mais importante do que a ação de um atributo, isoladamente. Os estudos indicaram que o teor de matéria orgânica, o teor de alumínio (Al^{+3}) e o teor inicial de enxofre no solo foram os fatores mais importantes para a oxidação, embora pouco tenham contribuído, isoladamente, na conversão de S elementar para S-sulfato. Destaca-se o resultado obtido de que o atributo do solo pH não apresentou relação consistente com a oxidação, conforme citado em vários trabalhos. É possível que nestes trabalhos exista um confundimento do efeito do aumento do pH e a redução do teor do Al^{+3} trocável. Neste estudo encontrou-se que o alumínio trocável foi o fator que afetou a oxidação do S elementar a S-sulfato. Outro resultado importante deste trabalho foi a comprovação de que os métodos baseados na análise de sulfato no solo, após 6 dias da incubação com S elementar, são inadequados. Este período mostrou-se demasiado curto para que a oxidação ocorresse e restando ainda a presença de várias formas de enxofre no solo, o que torna a análise de S-sulfato no solo imprecisa para ser usada na estimativa da quantidade de S elementar oxidada. Portanto, nesta tese, fica confirmada que a metodologia adequada para estimar a taxa de oxidação de um solo com S elementar deve ser a que utiliza o S elementar remanescente no solo após períodos de incubação de 70 dias ou mais.

Atualmente, a extração do S elementar do solo é feita com clorofórmio, que é uma substância tóxica e de difícil manipulação por ser muito volátil. É necessário evoluir nos métodos de análise do S elementar remanescente para que seja diminuída a variação nos resultados, além de

tornar a extração do S elementar do solo uma atividade mais confortável e com menor risco à saúde humana. É preciso, também, o desenvolvimento de novos extratores para esta atividade. Além disto, é necessário desenvolver novos estudos a respeito de teor de umidade dos solos quando incubados com S elementar e o tempo de agitação no momento da extração do S elementar. O tempo de agitação utilizado nos estudos foi de 12 horas, porém é provável que com tempo menor a quantidade extraída seja a mesma, trazendo como vantagem a menor volatilização do clorofórmio dos frascos e menores problemas operacionais, como, por exemplo, o rompimento dos frascos de vidro devido à pressão interna causada pelo clorofórmio.

Nos estudos sobre a eficiência agronômica de fontes de S, trabalhou-se com fertilizantes granulados com S elementar em diferentes formas. As formas granuladas apenas com S elementar em que foram adicionados agentes dispersantes, mostraram-se ineficientes, quando comparadas às fontes padrões com S-sulfato, mesmo após o quarto cultivo de milho em casa-de-vegetação. As fontes em que o S elementar foi agregado ao superfosfato triplo, principalmente quando incorporado na forma pó antes da granulação, são promissoras, pois apresentaram efeitos residuais crescentes e maiores do que as fontes de S-sulfato tradicionais (gesso e superfosfato simples). São necessários trabalhos de campo com estas fontes para que sejam melhores avaliadas.

Este trabalho teve um caráter introdutório sobre o potencial de uso do S elementar como fertilizante. Há necessidade de se desenvolver mais pesquisas sobre o assunto. É necessário associar estes estudos com microbiologistas de solo para que seja possível entender a oxidação do S elementar de forma mais completa, determinando as espécies de microrganismos oxidantes e relacionando-as com os fenômenos químicos. Além disto, seria importante aprofundar pesquisas que relacionassem as taxas de oxidação obtidas em laboratórios com a oxidação do S elementar a campo, com o objetivo de, no futuro, se estabelecer parâmetros quantitativos e qualitativos dos solos em relação à oxidação do S elementar para a recomendação de uso deste fertilizante.

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADAMCZYK-WINIARSKA, Z.; KRÓL, M; KOBUS, J. Microbial oxidation of elemental sulphur in brown soil. **Plant and Soil**, Dordrecht, v.43, p.95-100, 1975.
- ALAM, M.L.; AHMED, F.; KARIM, M. Effect of different sources of sulphur on rice under submerged condition. **Journal of Indian Society Soil Science**, New Delhi, v.33, p.586-590, 1985.
- ATTOE, O.J.; OLSON, R.A. Factors affecting rate of oxidation in soils of elemental sulfur and that added in rock phosphate-sulfur fusions. **Soil Science**, Baltimore, v.101, n.4, p. 317-325, 1966.
- BARBER, S.A. **Soil nutrient bioavailability**: a mechanistic approach. 2^a ed. New York : J. Wiley, 1995. 414p. p.301-310. Cap.13: Sulfur.

- BARROW, N.J. Slowly available sulphur fertilizers in south-western Australia. I.Elemental sulphur. **Australian Journal of Experimental Agriculture and Animal Husbandry**, Collingwood, v.2, p.211-216, 1971.
- BISSANI, C.A.; TEDESCO, M.J. O enxofre no solo. In: SIMPÓSIO ENXOFRE E MICRONUTRIENTES NA AGRICULTURA BRASILEIRA, 1988, Londrina, PR. **Anais...** Londrina: EMBRAPA.CNPSo :IAPAR : SBCS, 1988. p. 11-29. Realizado durante a XVII Reunião Brasileira de Fertilidade do Solo.
- BLOOMFIELD, C. Effect of some phosphate fertilizers in the oxidation of elemental sulfur in soil. **Soil Science**, Baltimore, v.103, n.3, p. 219-223, 1967.
- BOHN, H.L.; BARROW, N.J.; RAJAN, S.S.S.; PARFITT, R.L. Reactions of inorganic sulfur in soils. In: SULFUR in agriculture. Madison : ASA : CSSA : SSSA, 1986. p. 233-249. (Agronomy monography, 27).
- BOLLEN, W.B. Sulfur oxidation and respiration in 54-year-old soil samples. **Soil Biology & Biochemistry**, Oxford, UK, v.9, p.405-410, 1977.
- BOSWELL, C.C. Dryland lucerne responses to elemental sulphur of different particle sizes applied at different rates and frequencies in North Otago, New Zealand. **New Zealand Journal of Agricultural Research**, Wellington, v.40, p.283-295, 1997.
- BOSWELL, C.C.; FRIESEN, D.K. Elemental sulfur fertilizers and their use on crops and pastures. **Fertilizer Research**, Wageningen, Netherlands, v.35, p.127-149, 1993.
- BOSWELL, C.C.; SWANNEY, B.; BRAITHWAITE, A.C. The effects of different manufacturing techniques on the availability of sulfate to pasture from mixtures of elemental sulfur with either triple superphosphate or partially acidulated reactive phosphate rock. **Fertilizer Research**, Wageningen, Netherlands, v.44, p.255-263, 1996.
- BOSWELL, C.C.; SWANNEY, B.; OWERS, W.R. Sulfur/sodium bentonite mixtures as sulfur fertilizers. 1. The effects of S/Na-bentonite ratios on the rate of dispersion and particle size distribution of elemental sulfur dispersed from laboratory-produced prills. **Fertilizer Research**, Wageningen, Netherlands, v.15, p. 13-31, 1988a.
- BOSWELL, C.C.; SWANNEY, B.; OWERS, W.R. Sulfur/sodium bentonite prills as sulfur fertilizers. 2. Effect of sulfur-sodium bentonite ratios on the availability of sulfur to pasture plants in the field. **Fertilizer Research**, Wageningen, Netherlands, v.15, p. 33-46, 1988b.
- BURNS, G.R. **Oxidation of sulphur in soils**. Washington : The Sulphur Institute, 1967. 41p. (Technical Bulletin, 13)
- CHAPMAN, S.J. Oxidation of micronized elemental sulphur in soil. **Plant and Soil**, Dordrecht, , v.116, p.69-76, 1989.

- CHIEN, S.H.; FRIESEN, D.K.; HAMILTON, B.W. Effect of application method on availability of elemental sulfur in cropping sequences. **Soil Science Society of American Journal**, Madison, v.52, p.165-169, 1988.
- CIFUENTES, F.R.; LINDEMANN, W.C. Organic matter stimulation of elemental sulfur oxidation in a calcareous soil. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v.57, p.727-731, 1993.
- COWELL, L.E.; SCHOENAU, J.J. Stimulation of elemental sulphur oxidation by sewage sludge. **Canadian Journal of Soil Science**, Ottawa, v.75, p.247-249, 1995.
- DENG, S.; DICK, R.P. Sulfur oxidation and rhodanese activity in soils. **Soil Science**, Baltimore, v.150, n.2, p. 552-560, 1990.
- DONALD, D.; CHAPMAN, S.J. Use of powdered elemental sulphur as a sulphur source for grass and clover. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, Madison, v.29, n.9-10, p.1315-1328, 1998.
- DUKE, S.H.; REISENAUER, H.M.. Roles and requirements of sulfur in plant nutrition. In: SULFUR in agriculture. Madison : ASA : CSSA : SSSA, 1986. p. 123-168. (Agronomy monography, 27).
- EDMEADES, D.C.; SINCLAIR, A.G.; WATKINSON, J.H.; LEDGARD, S.F.; GHANI, A.; THORROLD, B.S.; BOSWELL, C.C.; BRAITHWAITE, A.C.; BROWN, M.W. Some recent developments in sulphur research in New Zealand agriculture. **Sulphur in Agriculture**, Washington, v. 18, p. 3-8, 1994.
- EMBRAPA. Centro de Pesquisa Agropecuária dos Cerrados. **Efeito da granulometria na eficiência agrônômica de fontes de enxofre em solo de Cerrado**. Planaltina, DF : EMBRAPA/CPAC; Porto Alegre : Adubos Trevo, 1997. n.p. Relatório Final elaborado em 12/97.
- FOX, R.L.; ATEALP, H.M.; KAMPBELL, D.H.; RHOADES, H.F. Factors influencing the availability of sulfur fertilizers to alfalfa and corn. **Soil Science Society Proceedings**, Madison, p.406-408, 1964.
- FRENEY, J.R. Forms and reactions of organic sulfur compounds in soils. In: SULFUR in agriculture. Madison : ASA : CSSA : SSSA, 1986. p. 207-232. (Agronomy monography, 27).
- GERMIDA, J.J.; JANZEN, H.H. Factors affecting the oxidation of elemental sulfur in soils. **Fertilizer Research**, Wageningen, Netherlands, v.35, p.101-114, 1993.
- GHANI, A.; WATKINSON, J.H.; UPSDELL, M.P. Modeling the oxidation of elemental S in New Zealand pastoral soils. **Sulphur in Agriculture**, Washington, v. 20, p. 3-9, 1997.

- GOEDERT, W.J.; SOUZA, D.M.G.; REIN, T.A. **Princípios metodológicos para avaliação agrônômica de fontes de fósforo**. Planaltina : Embrapa-CPAC, 1986. 23 p
- GRAYSTON, S.J.; GERMIDA, J.J. Influence of crop rhizospheres on populations and activity of heterotrophic sulfur-oxidizing microorganisms. **Soil Biology & Biochemistry**, Oxford, UK, v.22, n.4, p.457-463, 1990.
- JANZEN, H.H. Elemental sulfur oxidation as influenced by plant growth and degree of dispersion within soil. **Canadian Journal of Soil Science**, Ottawa, v.70, p.499-502, 1990.
- JANZEN, H.H.; BETTANY, J.R. Release of available sulfur from fertilizers. **Canadian Journal of Soil Science**, Ottawa, v.66, p.91-103, 1986.
- JANZEN, H.H.; BETTANY, J.R. Measurement of sulfur oxidation in soils. **Soil Science**, Baltimore, v. 143, n.6, p.444-452, 1987a.
- JANZEN, H.H.; BETTANY, J.R. Oxidation of elemental sulfur under field conditions in Central Saskatchewan. **Canadian Journal of Soil Science**, Ottawa, v.67, p. 609-618, 1987b.
- JANZEN, H.H.; BETTANY, J.R. The effect of temperature and water potential on sulfur oxidation in soils. **Soil Science**, Baltimore, v. 144, n.2, p.81-89, 1987c.
- JONES, M.B.; RUCKMAN, J.E. Effect of particle size on long-term availability of sulfur. **Agronomy Journal**, Madison, v.61, p.936-939, 1969.
- KARAMANOS, R.E.; JANZEN, H.H. Crop response to elemental sulfur fertilizers in Central Alberta. **Canadian Journal of Soil Science**, Ottawa, v.71, p.213-225, 1991.
- KELLER, P. The effect of sodium chloride and sulphate on sulphur oxidation in soil. **Plant and Soil**, Dordrecht, v.30, n.1, p.15-22, 1969.
- LAWRENCE, J.R.; GERMIDA, J.J. Relationship between microbial biomass and elemental sulfur oxidation in agricultural soils. **Soil Science Society of American Journal**, Madison, v.52, p.672-677, 1988.
- LEE, A.; BOSWELL, C.C.; WATKINSON, J.H. Effect of particle size on the oxidation of elemental sulphur, thiobacilli numbers, soil sulphate and its availability to pasture. **New Zealand Journal of Agricultural Research**, Wellington, v.31, p. 179-186, 1988a.
- LEE, A.; WATKINSON, J.H.; LAUREN, D.R. Factors affecting oxidation rates of elemental sulphur in a soil under a ryegrass dominant sward. **Soil Biology & Biochemistry**, Oxford, UK, v.20, n.6, p. 809-816, 1988b.
- LEE, A.; WATKINSON, J.H.; ORBELL, G.; BAGYARAJ, J.; LAUREN, D.R. Factors influencing dissolution of phosphate rock and oxidation of

- elemental sulphur in some New Zealand soils. **New Zealand Journal of Agricultural Research**, Wellington, v.30, n.3, p.373-385, 1987.
- LEFROY, R.D.B.; SHOLEH; BLAIR, G. Influence of sulfur and phosphorus placement, and sulfur particle size, on elemental sulfur oxidation and the growth response of maize (*Zea mays*). **Australian Journal of Agricultural Research**, Collingwood, v. 48, p. 485-495, 1997.
- MALHI, S.S.; HEIER, K; SOLBERG, E. Effectiveness of elemental S fertilizers on forage grass. **Canadian Journal of Plant Science**, Ottawa, v. 80, p. 105-112, 2000.
- MCCASKILL, M.R.; BLAIR, G.J. Particle size and soil texture effects on elemental sulfur oxidation. **Agronomy Journal**, Madison, v.79, p.1079-1083, 1987.
- MCLAUGHLIN, B.D.; HOLFORD, I.C.R. Initial and medium-term responses of white clover to three sulfur fertilizers on a basaltic soil. **Australian Journal of Experimental Agriculture and Animal Husbandry**, Collingwood, v. 22, p.95-99, 1982.
- NEPTUNE, A.M.L.; TABATABAI, M.A.; HANWAY, J.J. Sulfur fractions and carbon-nitrogen-phosphorus-sulfur relationships in some Brazilian and Iowa soils. **Soil Science Society of America Proceedings**, Madison, v.39, p. 51-55, 1975.
- NOR, Y.M.; TABATABAI, M.A. Oxidation of elemental sulfur in soils. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v.41, p. 736-741, 1977.
- REHM, G.W.; CALDWELL, A. C. Sulfur supplying capacity of soils and the relationship to soil type. **Soil Science**, Baltimore, v.105, n.5, p.355-361, 1968.
- SAIK, R.D. The evolution of a sulphur bentonite fertilizer: one company's perspective. **Sulphur in Agriculture**, Washington, v.19, p.74-77, 1995.
- SHOLEH; LEFROY, R.D.B.; BLAIR, G.J. Effect of nutrients and elemental sulfur particle size on elemental sulfur oxidation and the growth of *Thiobacillus thiooxidans*. **Australian Journal of Agricultural Research**, Collingwood, v.48, p.497-501, 1997.
- SILVA S., R.; LONGERI S., L.; VIDAL P., I.; SANDOVAL E., M. Incidencia de la temperatura y humedad sobre la oxidacion de azufre elemental en un suelo derivado de cenizas. **Agricultura Técnica**, Santiago, v.58, n.3, p.213-220, 1998.
- SKIBA, U.; WAINWRIGHT, M. Oxidation of elemental-S in coastal-dune sands and soils. **Plant and Soil**, Dordrecht, Netherlands, v.77, p.87-95, 1984.
- SOLBERG, E.D.; LAVERTY, D.H.; NYBORG, M. Effects of rainfall, wet-dry and freeze-thaw cycles on the oxidation of elemental sulphur fertilizers. In:

- ANNUAL ALBERTA SOIL SCIENCE WORKSHOP, 24., 1987, Calgary, Alta. **Proceedings...** [S.l. : s.n.], [1987]. p.120-126.
- TABATABAI, M.A. Sulfur oxidation and reduction in soils. In: METHODS of soil analysis. Part 2: Microbiological and biochemical properties. Madison : SSSA, 1993. p.1067-1078. (SSSA Book Series, 5)
- TABATABAI, M.A.; BREMNER, J.M. Distribution of total and available sulfur in selected soils and soil profiles. **Agronomy Journal**, Madison, v.64, p. 40-44, 1972.
- TEDESCO, M.J.; GIANELLO, C.;BISSANI, C.A.; BOHNEN, H.; VOLKWEISS, S.J.; **Análises de solo, plantas e outros materiais**. 2 ed. rev. e ampl. Porto Alegre : Departamento de Solos da UFRGS, 1995. 174p. (Boletim Técnico de Solos).
- TISDALE, S.L.; NELSON, W.L.; BEATON, J.D.; HAVLIN, J.L. **Soil fertility and fertilizers**. 5. ed. New York : MacMillan, 1993. 634p. p.266-303. Cap.8: Soil and fertilizer sulfur, calcium and magnesium.
- VITOLINS, M.I.; SWABY, R.J. Activity of sulphur-oxidizing microorganisms in some Australian soils. **Australian Journal of Soil Research**, Collingwood, v. 7, p. 171-83, 1969.
- WAINWRIGHT, M. Effects of pesticides and N-serve on the oxidation of elemental S in soil. **Plant and Soil**, Dordrecht, Netherlands, v.51, p.205-213, 1979.
- WAINWRIGHT, M. Sulfur oxidation in soils. **Advances in Agronomy**, San Diego, CA, v.37, p.349-396, 1984.
- WAINWRIGHT, M.; KILLHAM, K. Microbial transformations of some particulate pollution deposits in soils-A source of plant-available nitrogen and sulphur. **Plant and Soil**, Dordrecht, Netherlands, v.65, p.297-301, 1982.
- WAINWRIGHT, M.; KILLHAM, K. Sulphur oxidation by *fusarium solani*. **Soil Biology & Biochemistry**, Oxford, UK, v.12, p.555-558, 1980.
- WAINWRIGHT, M.; NEVELL, W.; GRAYSTON, S.J. Effects of organic matter on sulphur oxidation in soil and influence of sulphur oxidation on soil nitrification. **Plant and Soil**, Dordrecht, Netherlands, v.96, p.369-376, 1986.
- WATKINSON, J.H. Measurement of the oxidation rate of elemental sulfur in soil. **Australian Journal of Soil Research**, Collingwood, v.27, p. 365-375, 1989.
- WATKINSON, J.H.; BLAIR, G.J. Modelling the oxidation of elemental sulfur in soils. **Fertilizer Research**, Netherlands, v.35, p.115-126, 1993.

- WATKINSON, J.H.; LEE, A. Kinetics of field oxidation of elemental sulfur in New Zealand pastoral soils and the effects of soil temperature and moisture. **Fertilizer Research**, Netherlands, v.37, p.59-68, 1994.
- WEIR, R.G. The oxidation of elemental sulphur and sulphides in soil. In: **SULPHUR in australasian agriculture**. Sydney : Sydney University Press, 1975. p.40-49.
- WEN, G.; SCHOENAU, J.J.; MOOLEKI, S. P.; INAGA, S.; YAMAMOTO, T.; HAMAMURA, K.; INOUE, M.; AN, P. Effectiveness of an elemental sulfur fertilizer in an oilseed-cereal-legume rotation on the Canadian prairies. **Journal of Plant Nutrition and Soil Science**, v.166, p. 54-60, 2003.
- ZHAO, F.J.; LOKE, S.Y.; CROSLAND, A.R.; MCGRATH, S.P. Method to determine elemental sulphur in soils applied to measure sulphur oxidation. **Soil Biology & Biochemistry**, Oxford, UK, v.28, n.8, p.1083-1087, 1996.

10. APÊNDICES

APÊNDICE 1. S-sulfato (mg dm^{-3}) em função da dose de S elementar adicionada e do período de incubação a $27 \pm 1^\circ \text{C}$ em um Argissolo Vermelho Amarelo (ESTUDO 1)

Dose de S g kg^{-1}	S-sulfato					
	R1A	R1B	R2A	R2B	R3A	R3B
DIA DA INSTALAÇÃO						
0 S	7	9	9	6	7	8
1,5 S	19	18	19	19		17
3 S	19	21	20	23	21	19
6 S	20	19	20	22	20	22
9 S	23	23	19	22	21	24
12 S	21	21	20	22	20	21
6° DIA DE INCUBAÇÃO						
0 S	7	6	9	8	5	6
1,5 S	18	19	19	17	17	18
3 S	21	22	21	19	22	23
6 S	22	22	21	22	22	22
9 S	23	22	23	23	23	23
12 S	25	25	26	28	29	25
22° DIA DE INCUBAÇÃO						
0 S	7	7	7	6	6	6
1,5 S	33	29	31	28	31	31
3 S	27	30	31	29	29	19
6 S	24	35	30	26	39	29
9 S	35	23	25	22	31	25
12 S	23	27	28	30	26	23
38° DIA DE INCUBAÇÃO						
0 S	15	15	14	14	22	22
1,5 S	154	148	126	130	181	133
3 S	134	185	170	138	114	136
6 S	173	201	195	186	173	187
9 S	197	156	169	162	176	174
12 S	192	176	180	160	153	187
54° DIA DE INCUBAÇÃO						
0 S	15	15	14	14	14	14
1,5 S	295	342	305	326	325	254
3 S	424	388	437	402	418	418
6 S	200	366	407	392	478	461
9 S	552	498	428	442	485	482
12 S	518	523	527	496	515	480
70° DIA DE INCUBAÇÃO						
0 S	12	nd	13	nd	14	nd
1,5 S	486	nd	477	nd	499	nd
3 S	567	nd	556	nd	566	nd
6 S	496	nd	533	nd	530	nd
9 S	502	nd	510	nd	468	nd
12 S	457	nd	450	nd	445	nd

A e B são repetições de análise de S-sulfato para uma mesma amostra de solo.
nd = não determinado

APÊNDICE 2. pH do Argissolo Vermelho Amarelo em função da dose de S elementar adicionada e do período de incubação em incubadora regulada para $27 \pm 1^\circ \text{C}$ (ESTUDO 1)

Dose de S g kg^{-1}	pH do solo.....		
	R1	R2	R3
		Dia de instalação	
0 S	6,2	6,2	6,3
1,5 S	6,2	6,2	6,2
3 S	6,1	6,2	6,1
6 S	6,1	6,1	6,0
9 S	6,2	6,2	6,1
12 S	6,1	6,1	6,1
		6 ^o dia de incubação	
0 S	5,9	5,9	6,0
1,5 S	5,9	6,0	6,0
3 S	5,9	5,9	5,9
6 S	5,9	5,8	5,9
9 S	6,0	5,9	6,0
12 S	5,9	5,9	5,8
		22 ^o dia de incubação	
0 S	6,0	6,1	6,1
1,5 S	5,5	5,6	5,4
3 S	5,5	5,4	5,5
6 S	5,0	4,9	5,3
9 S	5,2	5,5	4,9
12 S	5,4	5,1	5,3
		38 ^o dia de incubação	
0 S	6,2	6,2	6,2
1,5 S	4,9	5,1	4,9
3 S	4,5	4,7	4,6
6 S	4,2	4,2	4,5
9 S	4,1	4,2	4,5
12 S	4,6	4,7	4,1
		54 ^o dia de incubação	
0 S	5,7	5,9	5,9
1,5 S	4,4	4,5	4,3
3 S	4,0	4,0	3,9
6 S	3,7	3,9	3,7
9 S	3,6	3,7	3,6
12 S	3,5	3,6	3,5
		70 ^o dia de incubação	
0 S	5,8	6,0	6,0
1,5 S	4,0	3,9	3,9
3 S	3,3	3,4	3,4
6 S	3,2	3,2	3,3
9 S	3,3	3,2	3,3
12 S	3,3	3,3	3,3

APÊNDICE 3. S-sulfato (mg dm^{-3}) em função da dose de S elementar adicionada e do período de incubação a $27 \pm 1^\circ \text{C}$ para um Latossolo Vermelho (ESTUDO 1)

Dose de S g kg^{-1}	S-sulfato					
	R1A	R1B	R2A	R2B	R3A	R3B
	Dia da Instalação					
0 S	5	5	4	4	7	5
1,5 S	11	10	13	12	11	11
3 S	12	12	12	11	11	13
6 S	15	15	16	14	15	14
9 S	16	17	15	14	14	15
12 S	15	15	14	16	15	15
	6° DIA DE INCUBAÇÃO					
0 S	3	2	5	4	7	4
1,5 S	10	11	9	9	11	9
3 S	11	11	11	11	11	10
6 S	11	11	12	11	11	13
9 S	14	11	13	12	12	12
12 S	12	13	13	12	13	14
	22° DIA DE INCUBAÇÃO					
0 S	3	3	3	3	4	4
1,5 S	22	21	20	19	18	20
3 S	23	24	23	21	22	20
6 S	21	21	22	22	24	21
9 S	22	21	23	23	22	22
12 S	24	23	24	27	23	24
	38° DIA DE INCUBAÇÃO					
0 S	5	5	2	2	6	6
1,5 S	102	107	104	110	103	109
3 S	106	97	105	102	111	107
6 S	121	115	95	91	95	86
9 S	95	84	99	88	91	93
12 S	93	98	100	87	80	103
	54° DIA DE INCUBAÇÃO					
0 S	8	8	7	7	8	8
1,5 S	161	157	157	160	159	150
3 S	148	148	159	148	161	160
6 S	148	143	146	142	154	155
9 S	150	154	142	137	137	137
12 S	149	151	144	159	156	149
	70° DIA DE INCUBAÇÃO					
0 S	7	nd	7	nd	6	nd
1,5 S	215	nd	186	nd	173	nd
3 S	198	nd	203	nd	222	nd
6 S	191	nd	212	nd	195	nd
9 S	201	nd	184	nd	194	nd
12 S	178	nd	171	nd	193	nd

A e B são repetições de análise de S-sulfato para uma mesma amostra de solo.
nd = não determinado

APÊNDICE 4. pH do Latossolo Vermelho em função da dose de S elementar adicionada e do período de incubação a $27 \pm 1^\circ\text{C}$ (ESTUDO 1)

Dose de S g kg^{-1}	pH do solo.....			
	R1	R2	R3	MÉDIA
	Dia de instalação			
0 S	4,2	4,2	4,2	4,2
1,5 S	4,3	4,3	4,3	4,3
3 S	4,3	4,2	4,2	4,2
6 S	4,2	4,2	4,2	4,2
9 S	4,2	4,2	4,2	4,2
12 S	4,2	4,1	4,2	4,2
	6° dia de incubação			
0 S	4,2	4,1	4,2	4,2
1,5 S	4,2	4,2	4,2	4,2
3 S	4,2	4,2	4,2	4,2
6 S	4,2	4,2	4,2	4,2
9 S	4,2	4,2	4,2	4,2
12 S	4	4,2	4,2	4,1
	22° dia de incubação			
0 S	3,9	3,9	3,8	3,9
1,5 S	4,2	4,2	4,2	4,2
3 S	4,2	4,3	4,3	4,3
6 S	4,2	4,3	4,3	4,3
9 S	4,3	4,3	4,3	4,3
12 S	4,3	4,3	4,3	4,3
	38° dia de incubação			
0 S	4,0	4,0	4,0	4,0
1,5 S	4,4	4,4	4,4	4,4
3 S	4,4	4,4	4,4	4,4
6 S	4,4	4,4	4,4	4,4
9 S	4,4	4,4	4,4	4,4
12 S	4,4	4,4	4,4	4,4
	54° dia de incubação			
0 S	3,8	3,9	3,8	3,8
1,5 S	4,2	4,2	4,2	4,2
3 S	4,2	4,1	4,2	4,2
6 S	4,2	4,2	4,2	4,2
9 S	4,3	4,3	4,3	4,3
12 S	4,2	4,2	4,2	4,2
	70° dia de incubação			
0 S	3,8	3,8	3,8	3,8
1,5 S	3,9	3,9	3,9	3,9
3 S	3,9	3,9	3,9	3,9
6 S	3,9	3,9	3,9	3,9
9 S	4,0	4,0	4,0	4,0
12 S	4,0	4,0	4,0	4,0

APÊNDICE 5. Áreas cromatográficas para um Argissolo Vermelho Amarelo e um Latossolo Vermelho em função do S elementar remanescente após a incubação das amostras de solos com S elementar por diferentes períodos a uma temperatura de $27 \pm 1^\circ$ C. (ESTUDO 3)

PERÍODO DE INCUBAÇÃO (DIAS)	ÁREAS CROMATOGRÁFICAS		
	ARGISSOLO		
0	9860	9591	9873
6	9606	9564	9664
22	9306	9268	9081
38	8796	9103	8702
54	8652	9247	8540
70	9578	8851	8851
86	3916	6440	5216
102	4696	4595	4253
	LATOSSOLO		
0	9624	9845	9537
6	921	9673	9673
22	7882	8877	8664
38	8204	8308	8275
54	6963	7826	7785
70	6005	6548	6317
86	972	972	883
102	1059	1240	1307

APÊNDICE 6. pH de três repetições de um Argissolo Vermelho Amarelo e de um Latossolo Vermelho em função dos períodos de incubação dos solos com S elementar (ESTUDO 2)

PERÍODO DE INCUBAÇÃO (DIAS)pH do solo.....		
	R1	R2	R3
	ARGISSOLO		
0	7,3	7,3	7,3
6	6,8	6,8	6,9
22	4,7	4,7	4,7
38	4,4	4,4	4,3
54	3,9	4	3,9
70	3,8	3,6	3,7
86	2,4	2,3	2,3
102	2,3	2,2	2,3
	LATOSSOLO		
0	6,6	6,7	6,7
6	5,6	5,9	5,8
22	4,5	4,4	4,5
38	4,2	4,2	4,2
54	4,2	4,1	4,2
70	3,9	4,1	4,1
86	3,6	3,6	3,6
102	3,6	3,6	3,6

APÊNDICE 7. S-sulfato (mg dm^{-3}) de duas amostras e três repetições de um Argissolo Vermelho Amarelo e um Latossolo Vermelho em função dos períodos de incubação dos solos com S elementar (ESTUDO 2)

PERÍODO DE INCUBAÇÃO (DIAS)S-sulfato (mg dm^{-3}).....		
	R1	R2	R3
	ARGISSOLO		
0	28	27	29
6	73	69	75
22	528	570	594
38	583	580	595
54	705	728	718
70	861	835	799
86	4691	5040	5371
102	5702	5003	4599
	LATOSSOLO		
0	48	47	52
6	206	209	213
22	1164	1274	1253
38	1308	1424	1326
54	1599	1540	1521
70	1769	1723	1726
86	5868	6034	4268
102	5776	5794	6034

APÊNDICE 8. pH final das três repetições de um Latossolo Vermelho incubado com S elementar por 90 dias a uma temperatura de $27 \pm 1^\circ\text{C}$ (ESTUDO 3)

pH inicial	Dose de P_2O_5 (%) pH final.....		
		R1	R2	R3
4,06	0	3,7	3,7	3,7
4,06	40	3,7	3,7	3,8
4,06	80	3,7	3,6	3,7
4,06	120	3,7	3,7	3,7
4,06	160	3,7	3,7	3,7
4,46	0	3,7	3,7	3,7
4,46	40	3,7	3,7	3,7
4,46	80	3,7	3,7	3,7
4,46	120	3,7	3,7	3,7
4,46	160	3,7	3,7	3,7
5,02	0	3,7	3,7	3,8
5,02	40	3,7	3,7	3,7
5,02	80	3,8	3,7	3,7
5,02	120	3,7	3,7	3,7
5,02	160	3,7	3,7	3,7
5,57	0	3,7	3,8	3,6
5,57	40	3,7	3,6	3,7
5,57	80	3,7	3,6	3,7
5,57	120	3,7	3,7	3,7
5,57	160	3,8	3,7	3,7
6,00	0	3,6	3,6	3,7
6,00	40	3,7	3,7	3,6
6,00	80	3,7	3,7	3,7
6,00	120	3,7	3,7	3,7
6,00	160	3,7	3,7	3,7

APÊNDICE 9. Áreas cromatográficas em função do S elementar remanescente de três repetições de um Latossolo Vermelho incubado com S elementar por 90 dias a uma temperatura de $27 \pm 1^\circ\text{C}$ (ESTUDO 3)

pH inicial	Dose de P_2O_5 (%)	Área cromatográfica.....		
		R1	R2	R3
4,06	0	7374	8142	nd
4,06	40	6462	5017	5974
4,06	80	5007	4953	6614
4,06	120	5878	5936	6556
4,06	160	5469	6751	6523
4,46	0	5908	6773	6695
4,46	40	5826	5073	5356
4,46	80	5940	5145	5708
4,46	120	6220	5850	6678
4,46	160	4775	6194	5550
5,02	0	5898	6118	7181
5,02	40	6652	6616	6710
5,02	80	6116	4685	6294
5,02	120	4917	5624	6343
5,02	160	5403	6159	5887
5,57	0	3846	5168	5983
5,57	40	6367	4445	5033
5,57	80	5716	5750	6959
5,57	120	4917	4871	5124
5,57	160	4853	5229	5384
6,00	0	7528	4679	4789
6,00	40	4085	4632	4538
6,00	80	5698	5008	5430
6,00	120	4928	5824	4506
6,00	160	5403	6363	3977

nd = não determinado

CURVA	
ppm	área
1	73836
2	154365
5	391690
7	568516
10	769702
20	1623218

APÊNDICE 10. Áreas cromatográficas em função do S elementar remanescente em 42 amostras de solos após 90 dias de incubação em estufa à temperatura de $27 \pm 1^\circ \text{C}$ (ESTUDO 4)

SOLO	Área cromatográfica.....					
	R3B	R1	R1B	R2	R2B	R3
1	531685	nd	782506	524365	628701	651241
3	462326	460200	422717	nd	540610	562277
5	524315	516273	629652	nd	633308	624169
6	649572	655297	776941	779427	676498	680934
7	622532	nd	741306	nd	717057	718910
9	638160	639326	629002	nd	760221	765252
10	655533	nd	654395	nd	642761	639902
11	441775	nd	866273	512627	593018	587591
12	468508	469448	571185	nd	654314	645941
13	764571	747263	818115	nd	705897	720585
14	732107	732429	753375	nd	682478	690276
15	636268	nd	703176	nd	614577	593968
16	2427306	477531	524808	nd	461973	476108
17	735976	729992	613002	nd	602138	606107
18	527072	nd	528994	nd	586121	579566
19	552146	553212	566004	nd	580188	nd
20	587479	586226	587531	nd	521325	nd
21	488401	489211	468273	nd	417443	nd
22	4475288	4371034	472787	nd	558343	569272
23	569481	568215	669633	nd	517561	nd
24	629699	nd	522704	nd	629699	nd
25	651404	652415	589944	nd	636815	nd

nd = não determinado

Continuação do apêndice 10..

SOLO	R1	R1B	R2	R2B	R3	R3B
26	688612	689221	704289	nd	758607	nd
27	576846	581119	648896	nd	769477	nd
28	641467	nd	649613	nd	664657	nd
29	372913	nd	386281	nd	628471	632996
30	765338	nd	732635	nd	759823	nd
31	696919	nd	542337	nd	792910	793242
32	461944	nd	575166	nd	553013	nd
33	808327	808327	771455	780638	605198	609091
34	537576	nd	490671	485226	427783	432770
36	655255	655255	639001	638834	703485	nd
37	494497	nd	450929	443437	537006	nd
38	540184	nd	375603	375606	396051	nd
39	538495	nd	539585	541518	584998	593557
40	584980	nd	478081	473232	481978	nd
41	628607	nd	487425	480767	546312	nd
42	840474	647956	706692	706619	659793	666758
43	897327	nd	800927	807144	742771	740727
44	707747	nd	613360	613349	595110	nd
45	776248	nd	704412	707864	720439	nd

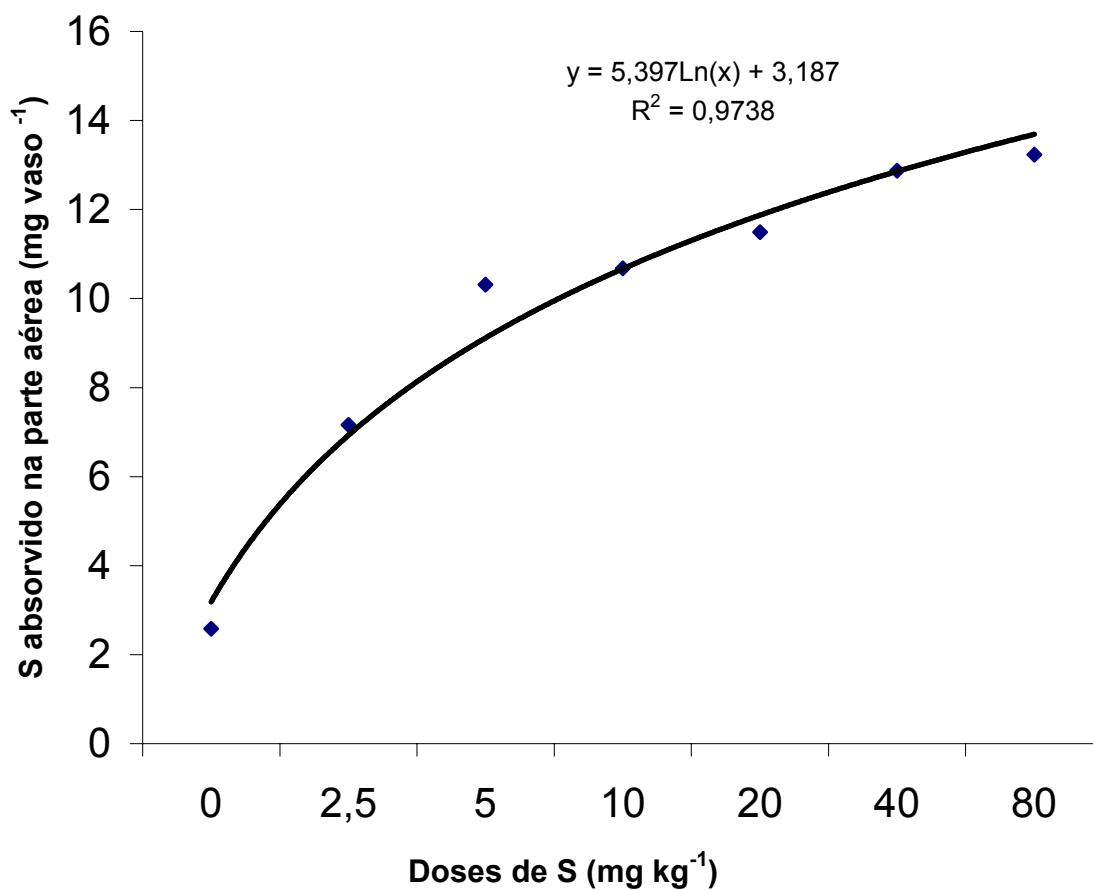
nd = não determinado

CURVA	
ppm	Área
1	73836
2	154365
5	391690
7	568516
10	769702
20	1623218

APÊNDICE 11. pH de um Latossolo Vermelho em função da dose (g kg^{-1}) adicionada de uma mistura de carbonato de cálcio e carbonato de magnésio na proporção de 3:1 (ESTUDO 5)

Dose (g kg^{-1})pH do solo.....	
	R1	R2
0	3,9	3,9
0,5	4,2	4,4
1,0	4,8	4,7
1,5	5,0	5,2
2,0	5,4	5,4
2,5	5,6	5,6
3,0	5,8	5,9
3,5	6,1	6,1
4,0	6,3	6,4

APÊNDICE 12. Curva de resposta de enxofre absorvido na parte aérea do milho cultivado por 25 dias em função da dose de enxofre aplicada ao solo com gesso pó na forma de S-sulfato (ESTUDO 5)



APÊNDICE 13. Matéria seca acumulada da parte aérea do milho cultivado em um Latossolo Vermelho, por 25 dias em casa de vegetação, em função de diferentes doses de S (mg kg^{-1}) (ESTUDO 5)

Dose de S (mg kg^{-1})Matéria seca (g vaso^{-1}).....		
	R1	R2	R3
0	3,07	2,63	3,98
2,5	5,27	5,94	6,68
5	5,3	5,62	6,26
10	5,81	5,69	5,37
20	5,53	6,02	5,69
40	5,3	6,5	6,59
80	5,23	6,27	6,54

APÊNDICE 14. Matéria seca acumulada (g vaso^{-1}) e teor de enxofre (%) na parte aérea do milho cultivado em casa de vegetação em função de diferentes fontes de S (primeiro cultivo - ESTUDO 5)

Fontes de SMatéria seca (g vaso^{-1})...		Teor de S (%).....		
	R1	R2	R3	R1	R2	R3
Testemunha	6,59	7,12	8,06	0,12	0,11	0,13
Tiger 90CR	6,99	6,74	7,09	0,10	0,11	0,10
Sulfer 95	7,33	9,85	7,64	0,11	0,12	0,10
SFT + S elem. Inc.	9,48	9,1	7,52	0,11	0,12	0,10
SFT + S elem.rev1	7,8	9,13	6,96	0,11	0,12	0,11
SFT + S elem. rev2	8,11	7,5	10,2	0,12	0,12	0,12
Gesso pó 10	12,02	14,71	16,41	0,23	0,23	0,21
SFS granulado	15,88	12,72	12,49	0,16	0,16	0,16
Gesso pó 40	14,76	10,69	14,04	0,22	0,21	0,22
Gesso pó (cultivo 1)	17,61	17,52	12,25	0,24	0,25	0,24

APÊNDICE 15. Matéria seca acumulada (g vaso^{-1}) e teor de enxofre (%) na parte aérea do milho cultivado em casa de vegetação em função de diferentes fontes de S (segundo cultivo -ESTUDO 5)

Fontes de SMatéria seca (g vaso^{-1})....		Teor de S (%).....		
	R1	R2	R3	R1	R2	R3
Testemunha	5,9	7,19	7,78	0,16	0,15	0,15
Tiger 90CR	6,4	6,98	6,97	0,17	0,17	0,16
Sulfer 95	6,53	7,85	8,37	0,17	0,17	0,19
SFT + S elem. Inc.	8,79	8,7	7,3	0,19	0,18	0,18
SFT + S elem.rev1	6,89	8,05	7,75	0,18	0,20	0,17
SFT + S elem. Rev2	7,36	6,77	8,29	0,17	0,16	0,15
Gesso pó 10	6,79	8,95	8,17	0,21	0,20	0,20
SFS granulado	8,91	8,64	7,71	0,19	0,21	0,21
Gesso pó 40	9,34	8,43	8,4	0,31	0,28	0,29
Gesso pó (cultivo 2)	9,92	10,51	10,29	0,22	0,20	0,22

APÊNDICE 16. Matéria seca acumulada (g vaso^{-1}) e teor de enxofre (%) na parte aérea do milho cultivado em casa de vegetação em função de diferentes fontes de S (terceiro cultivo - ESTUDO 5)

Fontes de S	...Matéria seca (g vaso^{-1})...		Teor de S (%).....		
	R1	R2	R3	R1	R2	R3
Testemunha	11,81	8,56	10,56	0,07	0,11	0,11
Tiger 90CR	10,43	11,69	10,11	0,11	0,10	0,12
Sulfer 95	12,85	12,37	10,53	0,07	0,10	0,11
SFT + S elem. Inc.	12,41	11,94	13,12	0,18	0,16	0,16
SFT + S elem.rev1	11,41	12,16	12,07	0,12	0,07	0,10
SFT + S elem. Rev2	11,01	13,33	11,93	0,16	0,10	0,16
Gesso pó 10	9,84	11,5	9,56	0,18	0,14	0,13
SFS granulado	11,9	13,2	12,71	0,18	0,17	0,14
Gesso pó 40	10,17	10,32	10,95	0,22	0,21	0,21
Gesso pó (cultivo 4)	13,48	13,86	14,74	0,13	0,13	0,14

APÊNDICE 17. Matéria seca acumulada (g vaso^{-1}) e teor de enxofre (%) na parte aérea do milho cultivado em casa de vegetação em função de diferentes fontes de S (quarto cultivo -. ESTUDO 5)

Fontes de S	...Matéria seca (g vaso^{-1})...		Teor de S (%).....		
	R1	R2	R3	R1	R2	R3
Testemunha	3,57	3,89	3,81	0,06	0,06	0,05
Tiger 90CR	4,62	4,6	4,94	0,08	0,05	0,08
Sulfer 95	5,21	3,91	4,06	0,07	0,08	0,10
SFT + S elem. Inc.	4,72	5,66	4,68	0,22	0,24	0,22
SFT + S elem.rev1	4,72	5,32	5,22	0,12	0,13	0,11
SFT + S elem. Rev2	4,94	4,28	4,24	0,16	0,15	0,17
Gesso pó 10	5,05	3,75	4,22	0,12	0,12	0,12
SFS granulado	4,48	5,1	3,73	0,12	0,18	0,15
Gesso pó 40	3,75	3,78	4,19	0,23	0,24	0,25