

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CENTRO DE CIÊNCIAS RURAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DO SOLO**

**DINÂMICA DE ENXOFRE NO SISTEMA SOLO E
RESPOSTA DAS CULTURAS À ADUBAÇÃO
SULFATADA**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Benjamin Dias Osorio Filho

**Santa Maria, RS, Brasil
2006**

DINÂMICA DE ENXOFRE NO SISTEMA SOLO E RESPOSTA DAS CULTURAS À ADUBAÇÃO SULFATADA

por

Benjamin Dias Osorio Filho

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Área de Concentração em Processos Químicos e Ciclagem de Elementos, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para a obtenção do grau de **Mestre em Ciência do Solo**.

Orientador: Prof. Danilo Rheinheimer dos Santos

**Santa Maria, RS, Brasil
2006**

**Universidade Federal de Santa Maria
Centro de Ciências Rurais
Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo**

A Comissão Examinadora, abaixo assinada,
aprova a Dissertação de Mestrado

**DINÂMICA DE ENXOFRE NO SISTEMA SOLO E RESPOSTA DAS
CULTURAS À ADUBAÇÃO SULFATADA**

elaborada por
Benjamin Dias Osorio Filho

como requisito parcial para a obtenção do grau de
Mestre em Ciência do Solo.

COMISSÃO EXAMINADORA

Danilo Rheinheimer dos Santos
Professor Adjunto, Dr., (Presidente/Orientador.)

Leandro Souza da Silva
Professor Adjunto, Dr., Departamento de Solos – CCR – UFSM (Co-orientador)

Edson Campanhola Bortoluzzi
Professor Adjunto, Dr., Faculdade de Agronomia - UPF

Santa Maria, 24 de fevereiro de 2006.

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a memória de meu saudoso pai,

Benjamin Dias Osorio

OFEREÇO

À minha mãe, minha namorada,
minha irmã, meu cunhado e meus sobrinhos.

AGRADECIMENTOS

Agradeço...

... primeiramente a Deus, pela vida;

... ao professor Danilo Rheinheimer do Santos, pela orientação, pela grande dedicação e pela amizade;

... aos professores do Departamento de Solos pelos ensinamentos, pela amizade, em especial aos co-orientadores professores João Kaminski e Leandro Souza da Silva;

... ao Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo pela possibilidade de realização do curso de Mestrado ;

... à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão da bolsa;

... a Grazielle Feltrin Dias, pela ajuda nos trabalhos de campo e laboratório, pela eficiência, dedicação e amizade;

... ao Diovane Moterle pelas ajudas e amizade;

... aos colegas do PPGCS, Rosane Martinazzo, Alexandre Berwanger, André Pellegrini, Andréa Mello, Cristiane Michellon, Francisco Mendoza, Gustavo Brunetto, Marcos Peñalva, Robson Andreazza, Sidnei Ranno, Celso Gonçalves, Rodrigo Silva e Tatiana Fiorin, pela amizade e companheirismo;

... aos colegas de graduação Clarissa Cogo, Leo Hoffman, Luis Fernando Siqueira, Paula Machado, Mônica Reffatti, Aline Fogaça, Rosana Meneguetti, Adriano Maixner e Sérgio Freitas, pela fraternidade e convívio;

... à minha família, pelo apoio, segurança e compreensão;

... à Joana Bisol Balardin, pelo amor, dedicação, compreensão e carinho.

*O vento voa,
a noite toda se atordoia,
a folha cai.*

*Haverá mesmo algum pensamento
sobre essa noite? sobre esse vento?
sobre essa folha que se vai?*

(Cecília Meireles)

RESUMO

Dissertação de Mestrado
Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo
Universidade Federal de Santa Maria, RS, Brasil

DINÂMICA DO ENXOFRE NO SISTEMA SOLO E RESPOSTA DAS CULTURAS À ADUBAÇÃO SULFATADA

Autor: Benjamin Dias Osorio Filho
Orientador: Danilo Rheinheimer dos Santos
Data e local de defesa: Santa Maria, 24 de fevereiro de 2006.

A conversão de pastagens nativas à produção de grãos em solos com baixos teores de argila e de matéria orgânica e/ou a não reposição do enxofre exportado pelas colheitas pode levar à diminuição da disponibilidade desse nutriente às plantas, caso o aporte atmosférico seja baixo. Para os solos do Rio Grande do Sul, poucas são as informações sobre a contribuição atmosférica para o sistema solo e são raros os experimentos com esse nutriente. Este trabalho pretende quantificar o aporte de S via água da chuva e de irrigação, o S exportado pelas plantas, as flutuações do teor de sulfato disponível no solo e da solução do solo, bem como os rendimentos obtidos pelas culturas. Para tal, foram realizados dois experimentos no Departamento de Solos da Universidade Federal de Santa Maria. O primeiro, foi instalado à campo em 2002, sobre um Argissolo Vermelho distrófico arênico sob sistema plantio direto, em delineamento experimental de blocos ao acaso com quatro repetições. Os tratamentos usados foram quatro doses de sulfato (0, 15, 30 e 60 kg S ha⁻¹), aplicados na parcela, e duas rotações de culturas, na subparcelas. Nas parcelas foram instalados lisímetros de sucção a 20 e 60 cm de profundidade, para extração da solução do solo. O aporte de S atmosférico foi quantificado usando coletores de água da chuva e de irrigação. Foram avaliados o rendimento das culturas, a quantidade de enxofre exportado e os teores de sulfato da solução e adsorvido aos colóides. O segundo, em casa de vegetação, consistiu-se de uma sucessão de cultivos em vasos (sorgo, feijoeiro, milho, soja, milho e centeio) com quatro tipos de solos e quatro doses residuais de sulfato (0, 202, 403 e 807 g SO₄⁻² vaso⁻¹) em delineamento experimental inteiramente casualizado com quatro repetições. Após cada três cultivos, coletaram-se amostras de solo das camadas 0-10 e 10-20 cm do solo dos vasos para as análises de sulfato disponível. A maioria dos resultados não mostrou respostas das culturas à adubação sulfatada, mesmo com os teores de SO₄⁻² disponível no solo abaixo do nível de suficiência. A ausência de resposta ao S, encontrada em todas as culturas testadas pelo primeiro experimento pode estar relacionada com a deposição de S atmosférico pela água da chuva, cujo valor determinado foi de 3,2 kg ha⁻¹ ano⁻¹. Um cultivo de milho realizado em casa de vegetação foi o único a apresentar incrementos em massa seca em função da adição de S.

Palavras chave: enxofre, sulfato, solução do solo, sucessão de culturas.

ABSTRACT

Master Dissertation in Soil Science
Graduate Program in Soil Science
Federal University of Santa Maria, RS, Brazil

SULPHUR DINAMIC IN SOIL SISTEM AND CROPS RESPONSES TO SULFATE FERTILIZATION

Author: Benjamin Dias Osorio Filho
Adviser: Danilo Rheinheimer dos Santos
Santa Maria, february, 24 of 2004.

The conversion of pastures natives to grain production in soils with low clay and organic matter levels and/or the non-replacement of the exported sulfur by crops could cause a decrease on the availability of this nutrient to plants, whether the sulfur atmospheric depositions are low. There are few informations about the atmospheric contribution for soil fertilization in soils of Rio Grande do Sul, and the experiments with this nutrient are scarces. This work intends to quantify the sulfur deposition through rain and irrigation, the sulfur exported by plants and the sulfur available in soil and soil solution fluctuations, as well as the crops productivity. For these, two experiments were carried out at Soil Department of Federal University of Santa Maria. The first was installed at field in 2002, on Tipic Hapludult under no tillage system, in complete randomized blocks with four replications. The treatments were four sulfate levels (0, 15, 20 and 60 kg ha⁻¹), which were applied before each culture, and two cultural rotations, in sub-plots. Sucking lisimeters were installed at 20 and 60 cm depth in each plot, for soils solution extraction. The deposition of atmospheric sulfur was quantified by a collector of precipitations. The culture productivity, the sulfur total amount in vegetal tissue, the sulfur exported and the amounts of available sulfate in soil and in water rain were evaluated. The second experiment, in greenhouse, were consisted of crops succession in pots (sorghum/bean/corn/soybean/corn/rye) with four soils kinds and four residual sulfate levels (0, 202, 403 e 807 g SO₄⁻² pot⁻¹), in completed randomized delineament, with four replications. After tree crops, soil samples were colleted from 0-10 cm and 10-20 cm soil layers to available sulfate analysis. The majority of results didn't show crops responses to sulfate fertilization, even with levels of available sulfate lower than the sufficiency level. The absence of response to sulfur founded in all crops tested by first experiment, might be associated with the sulfur atmospheric deposition by rain water, which determinative value was 3,2 kg ha⁻¹ year⁻¹. A corn culture, which was realized in greenhouse, was the only who showed increment in dry mass by sulfur addiction.

Key words: sulfur, sulfate, soil solution, crops succession.

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – Grupos funcionais de superfície dependentes de pH.....	19
TABELA 2 – Classificação brasileira, município de coleta, manejo da área no momento da coleta e teores de argila e matéria orgânica dos quatro solos utilizados.....	32
TABELA 3 – Produção de massa seca e teor de S no tecido da aveia preta, cultivada em Argissolo Vermelho distrófico arênico em função de doses de SO_4^{-2} aplicadas na semeadura dos cultivos anteriores (milho e gergelim).....	36
TABELA 4 – Rendimento de grãos de feijoeiro, soja, canola e trigo cultivados em Argissolo Vermelho distrófico arênico em função de doses de SO_4^{-2}	38
TABELA 5 – Teor de S no grão de feijoeiro, soja, canola e trigo cultivados em Argissolo Vermelho distrófico arênico em função de doses de SO_4^{-2}	38
TABELA 6 – Quantidade de S exportado pela colheita de feijoeiro, soja, canola e trigo cultivados em Argissolo Vermelho distrófico arênico em função de doses de SO_4^{-2}	39
TABELA 7 – Teor de S- SO_4^{-2} disponível em três camadas de Argissolo Vermelho distrófico arênico em função de doses de SO_4^{-2} após os cultivos de feijoeiro, soja, canola e trigo.....	41
TABELA 8 – Parâmetros das regressões polinomiais ajustadas entre o teor de SO_4^{-2} na solução do solo nas profundidades de 20 e 60 cm e os dias após a semeadura das culturas do feijoeiro e da canola, para cada dose de SO_4^{-2} aplicada.....	46
TABELA 9 - Produção de massa seca de sorgo, feijoeiro, milho, soja e centeio cultivados em casa de vegetação em quatro tipos de solo com diferentes teores de argila e matéria orgânica em função de quatro doses acumuladas de SO_4^{2-}	52

TABELA 10 - Teor de S no tecido de sorgo, feijoeiro, milho, soja e centeio cultivados em casa de vegetação em quatro tipos de solo em função de quatro doses residuais de sulfato.....	53
TABELA 11 - Absorção de S pelas culturas de sorgo e soja cultivadas em casa de vegetação em quatro tipos de solo em função de quatro doses acumuladas de sulfato.....	54

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA 1 - Ilustração esquemática dos coletores de água: (A) detalhes das partes e da instalação dos lisímetros; (B) detalhe do sistema de coleta de água da chuva e da irrigação.....	31
FIGURA 2 – Teor de SO_4^{-2} na solução do solo durante o ciclo das culturas do feijoeiro nas profundidades de 20 cm (a) e 60 cm (b) e da canola a 20 cm (c) e 60 cm (d).....	43
FIGURA 3 – Entrada de SO_4^{-2} pela água da chuva e de irrigação no período de 10 de setembro de 2004 a 9 de fevereiro de 2005.....	47
FIGURA 4 – Entrada de SO_4^{-2} pela água da chuva no período de setembro de 2004 a outubro de 2005.....	48
FIGURA 5 – Concentração de SO_4^{-2} na água da chuva no período de setembro de 2004 a outubro de 2005.....	49
FIGURA 6 - Concentração de SO_4^{-2} na água da chuva e na água de irrigação no período de setembro de 2004 a fevereiro de 2005.....	50
FIGURA 7 - Absorção de S pelas culturas de feijoeiro (a), milho I (b), milho II (c) e centeio (d) cultivados em casa de vegetação em quatro tipos de solo em função de quatro doses acumuladas de SO_4^{-2}	55
FIGURA 8 - Teor médio de S- SO_4^{-2} disponível no solo em quatro tipos de solo com diferentes teores de argila e matéria orgânica, antes do primeiro cultivo (a), após o terceiro cultivo (b) e após o sexto cultivo (c) nas profundidades de 0-10 cm e 10-20 cm em função de quatro doses acumuladas de SO_4^{-2}	57

LISTA DE APÊNDICES

APÊNDICE A: Análise de enxofre em amostras de solo.....	69
APÊNDICE B: Análise de enxofre em tecido vegetal.....	71
APÊNDICE C: Análise de sulfato em água.....	73
APÊNDICE D: Parâmetros das regressões polinomiais ajustadas entre a absorção de S, mg vaso ⁻¹ nas culturas de feijoeiro, milho I, milho II e centeio (y) e as doses residuais de S-SO ₄ ⁻² , g vaso ⁻¹ (x) em quatro tipos de solo com diferentes teores de argila e matéria orgânica.....	74
APÊNDICE E: Parâmetros das regressões polinomiais ajustadas entre o teor de S disponível em quatro tipos de solo com diferentes teores de argila e matéria orgânica nas profundidades de 0-10 e 10-20 cm (y) e as doses residuais de S-SO ₄ ⁻² , g vaso ⁻¹ (x).....	75

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	13
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	14
2.1. O enxofre no solo.....	15
2.2 O enxofre no ar e na água.....	22
2.3 Avaliação da disponibilidade de S às plantas.....	24
2.4 Respostas das culturas à aplicação sulfatada.....	25
3. MATERIAL E MÉTODOS.....	28
3.1. Experimento I: Resposta de culturas à aplicação de sulfato num Argissolo sob sistema plantio direto e acompanhamento das entradas de enxofre no sistema.....	28
3.2. Experimento II: Resposta das culturas ao enxofre em solos com diferentes teores de argila e matéria orgânica.....	32
3.3. Avaliações químicas.....	34
3.3.1. Análise de enxofre no solo.....	34
3.3.2. Análise de enxofre total no tecido.....	35
3.3.3. Análise de sulfato na água.....	35
3.4. Análises estatísticas.....	35
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	36
4.1. Experimento I: Resposta de culturas a aplicação de sulfato num Argissolo sob sistema plantio direto e acompanhamento das entradas de enxofre no sistema.....	36
4.2. Experimento II: Resposta das culturas ao enxofre em solos com diferentes teores de argila e matéria orgânica.....	51
5. CONCLUSÕES.....	58
6. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	59
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	60
8. APÊNDICES.....	69

1. INTRODUÇÃO

O enxofre (S) está presente em todos os ambientes do planeta. Seu ciclo compreende processos que ocorrem nas rochas, no solo, na atmosfera, na água e nos seres vivos. O S é um elemento essencial para todas as formas de vida, sendo um constituinte comum das proteínas e de muitos outros compostos celulares. No solo, o S encontra-se nas formas orgânica e inorgânica, sendo a primeira, a mais abundante encontrada na maioria dos solos. O S inorgânico no solo predomina como sulfato (SO_4^{-2}) na solução ou adsorvido nos grupos funcionais dos colóides.

De uma maneira geral, existem poucos estudos sobre a resposta das plantas ao S. O cultivo intensivo de solos com baixo teor de matéria orgânica e de argila, o uso de fertilizantes concentrados e a contínua exportação de S sem reposição podem levar à diminuição da disponibilidade de S às plantas, possibilitando a deficiência de S e a diminuição do rendimento das culturas. A correção da acidez em superfície, sem incorporação no solo, prática comum nos cultivos de grãos no Estado, favorece a movimentação de SO_4^{-2} para as camadas mais profundas, podendo ser mais um agravante na diminuição da disponibilidade às plantas, caso haja impedimento ao crescimento radicular em profundidade.

Existe a necessidade de se entender melhor a dinâmica do S no solo e a resposta das culturas a esse nutriente. Necessita-se também esclarecer melhor questões relativas à amostragem de solo para fins de análise de S disponível, à eficácia do método de análise oficialmente utilizado e dar sustentação ao nível crítico adotado no Rio Grande do Sul e Santa Catarina. Além disso, há pouco conhecimento sobre a contribuição da chuva e da irrigação no fornecimento de S ao solo e sobre a concentração de S na solução do solo ao longo dos ciclos de cultivo.

O objetivo geral deste trabalho é estudar a resposta das culturas ao S e a dinâmica deste nutriente no solo. Os objetivos específicos consistem em (a) avaliar, a campo, a resposta de culturas ao S em um Argissolo Vermelho distrófico arênico, (b) determinar a contribuição do S atmosférico para o solo, através de um monitoramento deste elemento na água da chuva e da irrigação, (c) avaliar a concentração de sulfato na solução do solo em duas profundidades e (d) avaliar, em casa de vegetação, a resposta de culturas a residuais de aplicação de S em solos com diferentes teores de argila e matéria orgânica.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A essencialidade do enxofre (S) para as plantas é indiscutível, pela presença essencial dos aminoácidos sulfurados cistina e metionina nas proteínas vegetais (Thomas et al., 1950). No solo, este nutriente encontra-se principalmente armazenado na forma orgânica. A manutenção de teores adequados de matéria orgânica garante o suprimento gradual de S às plantas, através da mineralização. Entretanto, o uso do solo de forma inadequada, resultando em diminuições no teor de matéria orgânica, associado ao uso de corretivos em superfície e fertilizantes concentrados com ausência de S, e às exportações deste elemento pelas colheitas reduzem a disponibilidade de S. Neste contexto, aumenta-se a probabilidade de resposta das culturas agrícolas à adubação sulfatada, além de tornar áreas deficientes em S (Jordan & Ensminger, 1958; Elkins & Ensminger, 1971).

No Rio Grande do Sul, a produção de grãos em cultivos de sequeiro está concentrada no Planalto Médio, cujos solos predominantes são altamente intemperizados, ricos em óxidos de ferro e bastantes profundos. Nestes solos, a matéria orgânica nativa encontra-se quimicamente protegida pelos óxidos de ferro, através de complexos organominerais, e fisicamente protegida no interior de agregados. Nos últimos anos, os campos nativos da metade sul do Estado também estão sendo incorporados ao sistema de produção de grãos, graças ao sistema plantio direto e aos elevados preços da soja. Os solos desta região são menos intemperizados, mais arenosos, com menor profundidade e a matéria orgânica é de menor estabilidade, pela menor quantidade de óxidos de ferro. São, portanto, solos mais sensíveis às modificações exercidas pelo manejo do solo. O S, contido principalmente na matéria orgânica, pode ser rapidamente mineralizado e perdido por lixiviação. Além disso, a aplicação de calcário e fosfatos solúveis em superfície favorece a movimentação do sulfato (SO_4^{-2}) para camadas mais profundas, inacessíveis às raízes. Este fato se agrava com os impedimentos físico-químicos ao crescimento radicular.

O S atmosférico pode entrar no sistema solo, principalmente através das chuvas. Essa contribuição, proporcional aos níveis de poluição atmosférica, pode suprir as culturas com S e mascarar a probabilidade de resposta em relação à

disponibilidade no solo. Dessa forma, o estabelecimento de um nível crítico de S para as culturas é de grande dificuldade. Embora exista um nível crítico para S estabelecido para os Estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina, são necessários mais trabalhos com este nutriente para dar maior sustentação aos dados existentes.

2.1. O enxofre no solo

A entrada de S no solo pode ocorrer pelo intemperismo de minerais sulfatados, pelas águas da chuva e irrigação, pela adsorção direta do S atmosférico e pelas adições de fertilizantes minerais ou orgânicos. Por outro lado, as saídas deste elemento estão relacionadas às exportações pelas culturas, à lixiviação, a erosão e a emissão de gases sulfurados.

A litosfera contém aproximadamente 0,06% de S. Durante o intemperismo, muito do S presente em piritas e outros sulfetos metálicos podem ser transformados em (SO_4^{-2}) , sendo este adsorvido pelos colóides do solo, perdido por lixiviação (Jordan & Ensminger, 1958) ou transformado em formas orgânicas pelos microorganismos e plantas (Bissani & Tedesco, 1988).

Nos solos tropicais e subtropicais, o S está presente nas formas orgânica e inorgânica, sendo a primeira forma predominante. Tabatabai & Bremner (1972), analisando amostras de sessenta e quatro solos de Iowa (EUA), mostraram que 95 a 98% do S total estavam na forma orgânica. Esta elevada proporção de S em compostos orgânicos explica as altas correlações entre os teores de carbono orgânico e nitrogênio total com S total (Tabatabai & Bremner, 1972; Nascimento & Morelli, 1980a) e com S orgânico (Evans & Rost, 1945; Harward et al., 1962). O S orgânico pode ser dividido em duas frações distintas: ésteres e ligados diretamente ao carbono. Nos primeiros, os átomos de S estão ligados a átomos de oxigênio, como nos sulfatos de colina, fenólicos e polissacarídeos sulfatados. A segunda fração corresponde a S ligado ao carbono, especialmente nos aminoácidos (Chen et al., 1997). No entanto, a composição da maior parte do S do solo ainda não é conhecida, sendo considerado como S inerte ou residual (Neptune et al., 1975).

O S orgânico é gradualmente mineralizado a SO_4^{-2} (Starkey, 1950). Pelo fato da fração orgânica deste nutriente ser a predominante, a mineralização e

imobilização regulam o ciclo no solo e controlam a disponibilidade de S às plantas (Nziguheba et al., 2005). Dessa forma, o armazenamento de S orgânico significa suprimento constante deste elemento às plantas e para isso, a manutenção de teores adequados de matéria orgânica no solo é fundamental. A dinâmica da matéria orgânica é representada pelas variações no teor de carbono orgânico do solo, o qual é afetado pelo sistema de manejo do solo. Em solos sob vegetação natural, considera-se que a matéria orgânica está em estado estacionário, ou seja, não há variação no seu teor. (Bayer & Mielniczuk, 1999). No entanto, o cultivo agrícola de áreas nativas pode promover perdas de matéria orgânica. A diminuição do teor de carbono orgânico é dependente da intensidade de revolvimento (determinado pelo sistema de preparo do solo) e da produção de resíduos vegetais (determinado pelo sistema de sucessão de culturas) (Bayer & Mielnickuk, 1997). A redução do revolvimento do solo associada à rotação de culturas com alta produção de resíduos vegetais é uma alternativa para a recuperação dos teores de matéria orgânica. Além disso, o uso de plantas de raízes profundas e agressivas no sistema de rotação de culturas promove a ciclagem de nutrientes, sendo uma maneira de recuperação do S contido nas camadas mais profundas.

Na metade Norte do Rio Grande do Sul, mesmo em condições de maior proteção da matéria orgânica pelos colóides inorgânicos, com a utilização do sistema de preparo de solo convencional, por muitos anos, houve grande redução nos teores de matéria orgânica. Embora esse problema tenha sido parcialmente contornado com a adoção do sistema plantio direto, os incrementos no teor de matéria orgânica são lentos (Rheinheimer et al., 2001) e os teores ainda estão aquém dos originais.

Com o avanço da produção de grãos de sequeiro na metade Sul do Estado, os solos sob vegetação nativa, ao serem cultivados, mesmo sem revolvimento, estão sujeitos à redução no teor de matéria orgânica. Nos solos desta região, mais sensíveis ao manejo, o plantio direto nem sempre é realizado sobre uma adequada quantidade de palha na superfície, que é, muitas vezes, intensivamente utilizada para pastejo. Dessa forma, a ciclagem de S pelos resíduos orgânicos é diminuída, bem como o estoque deste elemento no solo.

As transformações de S no solo são controladas por processos bióticos e abióticos. A importância relativa de cada processo depende de fatores como a temperatura do solo, o pH, a umidade, a quantidade e tipos de argilominerais, óxidos

de ferro e alumínio, os conteúdos de carbono e nitrogênio. As transformações bióticas estão relacionadas aos processos de mineralização, imobilização, oxidação e assimilação de S pela planta, enquanto que os processos abióticos ocorrem em função de adsorção, dessorção, precipitação e dissolução do S inorgânico (Norman et al., 2002).

Em condições aeróbicas, o ânion SO_4^{-2} é a forma mineral de S predominantemente encontrada no solo e também a principal forma do elemento absorvida pelas plantas (Neptune et al., 1975; Alves, 2002). A população microbiana, ao decompor compostos orgânicos com baixa relação C/S disponibiliza o SO_4^{-2} por mineralização para a solução do solo. Entretanto, em materiais orgânicos com elevada relação C/S, os decompositores necessitam de uma quantidade maior de S para incorporar em sua biomassa. Dessa forma, o S inorgânico do solo é imobilizado, tornando-se temporariamente indisponível às plantas (Stewart et al., 1966), semelhantemente ao que ocorre com o nitrogênio. Em solos mal drenados, com baixa difusão de oxigênio, as formas reduzidas de S são as que predominam, tais como dióxido de S (SO_2), sulfito (SO_3^{-2}), tiosulfato ($\text{S}_2\text{O}_3^{-2}$), S elementar (S^0) e sulfeto (S^{-2}) (Bissani & Tedesco, 1988).

As plantas, apesar de serem aptas a absorverem S via foliar, obtêm a maioria desse elemento via radicular. A maioria do S encontrado nas células é absorvida da solução do solo como SO_4^{-2} . O S é transportado até o sistema radicular, principalmente por fluxo de massa (Silva et al., 2002). O ânion SO_4^{-2} na solução do solo também pode ser adsorvido pelos colóides inorgânicos do solo. A reatividade dos colóides de origem inorgânica ou orgânica deve-se a presença de grupos funcionais. Os grupos funcionais são estruturas químicas que expõem átomos ou grupos de átomos instáveis quimicamente, que em contato com a solução do solo, reagem com os íons ou moléculas dissociadas, reduzindo sua energia livre. Os grupos funcionais são dependentes da substituição isomórfica durante a gênese do argilomineral, das exposições terminais dos tetraedros e octaedros dos argilominerais e óxidos e da superfície externa das moléculas orgânicas.

Durante a formação dos argilominerais, dependendo das condições geoquímicas, podem ocorrer substituições de Si^{+4} por Al^{+3} nos tetraedros e de Al^{+3} por cátions divalentes nos octaedros. Essas substituições acarretam em imperfeições químicas e déficit de carga positiva em alguns oxigênios basais das lâminas tetraedrais. Estes átomos de oxigênio localizam-se nas cavidades siloxanas

e são considerados grupos funcionais que expressam carga negativa, independentemente das condições geoquímicas. Deste modo, não há possibilidade de adsorção de SO_4^{-2} , a não ser que cátions polivalentes façam pontes entre a superfície negativa e o ânion. Os demais grupos funcionais são formados pela exposição superficial dos colóides ao meio aquoso. No caso dos argilominerais, os átomos das bordas apresentam um desequilíbrio devido ao número de coordenação do cátion (Si e Al) e devido ao número de prótons ligados ao ânion de coordenação, o oxigênio. Assim, os dois principais tipos de grupos funcionais são o aluminol e o silanol.

Nos óxidos, os oxigênios ligados aos cátions superficiais (Fe, Al, Mn e Ti) são considerados grupos funcionais. A sua reatividade depende da relação entre a valência e o número de coordenação do cátion (valência de Pauling), o número de coordenação do oxigênio (mono, di e tri coordenação) e a superfície de exposição do mineral. Na tabela 1, observa-se que a valência de Pauling é de 1,0 para Si; 0,66 para Mn e Ti e 0,5 para Al e Fe. O oxigênio está ligado mais energeticamente ao silício que ao ferro e alumínio e, por consequência, a energia de ligação do oxigênio ao hidrogênio é mais fraca, facilitando a geração de carga negativa pela dissociação de prótons. Entretanto, nos óxidos de ferro e alumínio, a energia de ligação do oxigênio com o hidrogênio é mais forte, favorecendo a ocorrência de protonação, com geração de cargas positivas. As constantes de dissociação de prótons são menores para o grupo Si-O ($\text{pK}_1 < 2$ e pK_2 de 6-7), intermediárias para o Mn-O ($\text{pK}_2 < 3,4$ e pK_2 de 7-9) e maiores para Fe-O e Al-O (pK_1 de 5-7 e pK_2 de 8-10) (Schindler & Stumm, 1987). Isto está de acordo com os valores de ponto de carga zero (PCZ) dos principais minerais portadores de grupos funcionais. Por exemplo, o PCZ do quartzo (Si-O) e da birnesita (Mn-O) é menor que 2; o da caulinita (Si-O + Al-O) é maior que 4,5, o da goetita (Fe-OH) maior que 6 e o do corundum (Al-OH) maior que 9. Dessa forma, a atração eletrostática do anion SO_4^{-2} ocorre principalmente no grupo aluminol dos argilominerais e na superfície dos óxidos de ferro e alumínio, onde há maior potencial de geração de cargas positivas. Nos grupos Fe-OH e Al-OH, devido a menor energia de ligação do metal com o oxigênio, e conseqüentemente, maior energia de ligação do oxigênio como os hidrogênios, os ânions podem se ligar diretamente com o metal, pelo processo de troca de ligantes.

Tabela 1 – Grupos funcionais de superfície dependentes de pH.

Metal	Grupo funcional	Valência de Pauling	Carga do oxigênio	Resíduo de carga		
				-O	-OH	-OH ₂
Si	Si-O	4/4 = 1,0	1,0	- 1	0	+ 1
	Si ₂ -O		2,0	0	+ 1	+ 2
Mn e Ti	Mn-O e Ti-O	4/6 = 0,66	0,66	- 1,33	- 0,33	+ 0,66
	Mn ₂ -O e Ti ₂ -O		1,33	- 0,66	+ 0,33	+ 1,33
	Mn ₃ -O e Ti ₃ -O		2,00	0	+ 1	+ 2
Al e Fe	Al-O e Fe-O	3/6 = 0,5	0,5	- 1,5	- 0,5	+ 0,5
	Al ₂ -O e Fe ₂ -O		1,0	- 1	0	+ 1
	Al ₃ -O e Fe ₃ -O		1,5	- 0,5	+ 0,5	+ 1,5

Os principais grupos funcionais da matéria orgânica são os carboxílicos (R-COOH) e fenólicos (Anel-OH). Há outros, como carbonílicos (R-C=O), alcoólicos (R-CH₂-OH), amínicos (R-NH₂), amílicos (R-CO-NH₂), aldeídicos (R-COH), cetônicos (R-CO-R), ésteres (R-COO-R) e tiólicos (R-SH) que podem contribuir à retenção de íons (Stevenson, 1994; Croué et al., 2003). De modo similar ao observado para as cargas permanentes, esses grupos funcionais não adsorvem SO₄⁻². A matéria orgânica apresenta cargas negativas, mesmo em valores de pH baixos e pode neutralizar as cargas positivas dos óxidos metálicos, formando complexos organominerais e reduzindo, conseqüentemente a adsorção de SO₄⁻² (Karlton, 1998). Além disso, os ânions orgânicos solúveis são geralmente preferenciais na adsorção aos grupos funcionais, em relação ao ânion SO₄⁻² (Martinez et al., 1998).

De acordo com Overstreet & Dean (1951 apud Jordan & Ensminger, 1958), o mecanismo pelo qual o SO₄⁻² seria adsorvido aos grupos funcionais dos colóides inorgânicos era a adsorção eletrostática e similar ao observado em relação aos íons cloreto e nitrato. No entanto, Barbier & Chabannes já em 1944, comprovaram que os íons sulfatos eram mais fortemente adsorvidos que os cloretos e menos fortemente que os fosfatos, estabelecendo o mecanismo de adsorção química. Alta correlação entre a quantidade de SO₄⁻² adsorvido com a quantidade de cargas positivas de superfície foi observada por Marsh et al. (1987), reforçando a idéia de adsorção física. Passada cerca de uma década, Zhang & Yu (1997) observaram liberações de hidroxilas e variações de carga líquida de superfície associadas à adsorção de SO₄⁻², tornando evidente a adsorção química ou específica deste ânion por troca de

ligantes. Estes dados, embora aparentemente controversos, podem ser complementares, indicando que o ânion SO_4^{-2} pode ser adsorvido eletrostaticamente como o cloreto e também, por compartilhamento de elétrons com o cátion dos grupos funcionais, como o fosfato, dependendo das características físico-químicas da superfície coloidal e das condições geoquímicas da solução do solo.

Dentre as condições geoquímicas da solução, o pH do solo é uma das mais importantes na adsorção de SO_4^{-2} . Conforme aumenta o pH do solo, diminui a adsorção de SO_4^{-2} pelos colóides, (Kamprath et al., 1956; Elkins & Ensminger, 1971) devido à diminuição da quantidade de cargas superficiais positivas e à desprotonação dos grupos hidroxilas. Desta forma, a prática da calagem proporciona diminuição na adsorção de SO_4^{-2} , aumentando a disponibilidade deste íon na solução do solo (Mehlich, 1964).

A adsorção de SO_4^{-2} também é diminuída pela aplicação de fosfatos solúveis (Ensminger, 1954; Kamprath et al., 1956). O ânion fosfato é mais fortemente adsorvido que o SO_4^{-2} , pois é mais reativo com os grupos funcionais (Hingston et al., 1972) e pode ser usado como um extrator para liberar o SO_4^{-2} adsorvido no solo (Barrow, 1967). Nos óxidos de ferro, o fosfato é adsorvido em maiores quantidades que o SO_4^{-2} a um mesmo valor de pH, indicando a grande afinidade e força da ligação do fosfato com o ferro (Parfit & Smart, 1978).

Solos argilosos e com teores elevados de óxidos de ferro apresentam alta capacidade de retenção de SO_4^{-2} , tornando a sua movimentação no perfil mais lenta, comparativamente a solos com menor quantidade desses grupos funcionais. Em solos arenosos ou poucos intemperizados, o SO_4^{-2} tende a deslocar-se mais rapidamente para os horizontes subsuperficiais, ou mesmo, sair do sistema solo por lixiviação. Geralmente, são encontrados teores mais elevados de SO_4^{-2} nos horizontes subsuperficiais, com maior quantidade de colóides inorgânicos, em relação à superfície (MacIntire et al., 1917; Ensminger, 1954). A magnitude dessas diferenças é aumentada quando o solo recebe aplicação de calcário ou fosfatos. Estas práticas de fertilização, associadas à presença de matéria orgânica, promovem a dessorção e movimentação do SO_4^{-2} , que passa a se acumular na subsuperfície, como observado por Chao et al. (1962) e Caires & Fonseca (2000). Nos solos mais arenosos e permeáveis, a calagem pode resultar em maior fluxo desse nutriente para as camadas mais profundas, inacessíveis às raízes das

plantas, e em um agravamento dos sintomas de deficiência de S, cada vez mais freqüentes nos solos brasileiros (Alvarez, 1988).

No Rio Grande do Sul, com o advento do sistema plantio direto, a transformação de áreas de campos nativos para sistemas de produção de grãos é geralmente acompanhada de aplicações de calcário sem incorporação. Essa prática é defendida por ser mais econômica e por reduzir os impactos negativos causados pelo revolvimento no solo. Todavia, o calcário, cuja mobilidade é baixa, promove a dessorção dos nutrientes aniônicos, entre eles o S, na camada superficial. De imediato, ocorre o aumento da disponibilidade destes elementos para as plantas. Porém, a infiltração de água promove a movimentação destes elementos para as camadas subsuperficiais, reduzindo, portanto, a disponibilidade na camada superficial com o tempo. Para alcançarem esta região de acúmulo de nutrientes, as raízes precisam crescer sem impedimentos físicos ou químicos. Se o solo apresenta teores elevados de alumínio, a calagem superficial não irá neutralizar este elemento tóxico na subsuperfície, e as raízes não alcançarão os nutrientes oriundos da superfície. Com a concentração das raízes na superfície do solo, ao longo dos cultivos, poderão surgir problemas de deficiência de S, assim como baixa resistência das culturas aos períodos de seca. Por outro lado, em períodos de déficit hídrico, os ânions solúveis apresentam fluxo ascendente no perfil do solo em função do processo de evapotranspiração. Dessa maneira o SO_4^{-2} das camadas mais profundas poderá ascender para as regiões onde se concentram as raízes.

Além do mecanismo de adsorção – dessorção, as propriedades físicas do solo afetam o movimento de SO_4^{-2} no perfil (Harward & Riesenauer, 1966). As propriedades físicas controlam a taxa de movimento de água no solo e, por conseqüência, do SO_4^{-2} solúvel. A condutividade hidráulica e a porosidade do solo afetam diretamente o fluxo de massa (Hillel, 1998), principal mecanismo pelo qual o SO_4^{-2} solúvel em água se movimenta.

A lixiviação é tida como a principal forma de saída de SO_4^{-2} do sistema solo. Estudos com a utilização de lisímetros feitos por Lyon & Bizzell (1918 apud Jordan & Ensminger, 1958), mostraram que a remoção de SO_4^{-2} pela água de drenagem foi três a seis vezes superiores daquele exportado pelas colheitas. Cálculos realizados por Österholm & Aström (2004) para solos finlandeses reforçam a importância da lixiviação no processo de perdas de SO_4^{-2} do solo. As perdas por emissão de gases ou exportação pelas culturas são insignificantes quando comparadas com as perdas

por lixiviação, que sob condições locais, são da ordem de $633 \text{ kg de SO}_4^{-2} \text{ ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$. Estudos do balanço de S no solo por Eriksen et al. (2002), mostraram que a saída de SO_4^{-2} do perfil do solo via lixiviação reduziu o teor de S no tecido das culturas. Estes autores também comentam da importância de plantas com elevada absorção de S, para o processo de ciclagem deste elemento no solo, o que diminui a probabilidade de lixiviação e aumenta a disponibilidade de SO_4^{-2} para os cultivos subseqüentes. Também são importantes para a ciclagem de S no solo, plantas de raízes agressivas e profundas, que disponibilizam para as culturas seguintes o S que até então estava em camadas mais profundas.

2.2 O enxofre no ar e na água

Os principais compostos de S presentes na atmosfera são os compostos reduzidos (metil-mercaptano (CH_3SH), dimetil-sulfeto (CH_3SCH_3) e dimetil-disulfeto ($\text{CH}_3\text{S}_2\text{CH}_3$)), o ácido sulfídrico (H_2S), o dióxido de S (SO_2), o trióxido de S (SO_3) e o ácido sulfúrico (H_2SO_4). As emissões de SO_2 e suas reações químicas formadoras de H_2SO_4 são os principais responsáveis pelo fenômeno da chuva ácida. Segundo Guedes (1985), as fontes de S atmosférico consistem em processos naturais (atividades biológicas, aerossol marinho e atividade vulcânica) e artificiais. Os processos biogênicos compreendem a emissão de S por bactérias redutoras de compostos orgânicos e de SO_4^{-2} . Estimativas de Aneja et al. (1982 apud Guedes, 1985) indicam que as emissões biogênicas, por aerossol marinho e por vulcões contribuem com 80%, 10% e 10% das emissões naturais, respectivamente. As fontes artificiais de S atmosférico estão relacionadas com a emissão de gases sulfurados por atividades humanas, sendo o dióxido de S a principal forma de S emitida. As principais fontes antropogênicas de emissão deste gás são a queima de combustíveis fósseis e as atividades industriais, tais como o refino do petróleo, indústria de cimento e metalurgia (Martins & Andrade, 2002).

A remoção dos gases atmosféricos contendo S pode significar deposição de S na superfície terrestre. A remoção/deposição pode ocorrer por via úmida ou seca. A deposição úmida ocorre por precipitação dos poluentes solúveis, como o SO_4^{-2} na superfície da terra, carregados pela água da chuva. A deposição seca de S ocorre pelo impacto do aerossol fino na superfície terrestre, pela sedimentação de

partículas contendo SO_4^{-2} ou pela absorção de dióxido de S pelo estômato da planta (Edwards et al., 1999).

Alguns dados de contribuição da água da chuva na deposição de S nos solos foram obtidos por Ericksson (1952 apud Jordan & Ensminger, 1958). Este autor comenta que as quantidades anuais de S que chegam ao solo por esta via possuem grandes variações para cada localidade, devido às diferenças na poluição atmosférica. A contribuição da água da chuva no suprimento de S em solos foi levantada por diversos autores. Deposições de S foram encontradas por Always et al. (1937) na ordem de $112 \text{ kg ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$ em Mineapolis, estado de Minnesota (EUA), e valores inferiores a $6 \text{ kg ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$ no nordeste deste Estado. Bertramson et al. (1949) encontraram variações entre 22,4 e $142,5 \text{ kg ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$ de S. Para Chen (1993) as taxas de deposição úmida de S variaram de 17 a $397 \text{ kg ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$ na província chinesa de Sichuan e para Wang et al. (2004) a deposição úmida de S encontrada na região de Yingtan, também na China, foi de $16,5 \text{ kg ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$. No Brasil são raras as avaliações da contribuição atmosférica, sendo que no Rio Grande do Sul há dados para a região metropolitana de Porto Alegre, onde Guedes (1985) mostrou que a contribuição de S pela água da chuva foi de $99,2 \text{ kg ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$ para áreas urbanas e industriais, enquanto que, para áreas rurais, esta contribuição foi de $39,4 \text{ kg ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$.

A água utilizada para irrigação pode ser uma fonte de S para as culturas agrícolas, pelo fato de os reservatórios receberem tanto o S atmosférico pela chuva, quanto às contribuições de S de solos adjacentes. Para Thorne & Peterson (1954 apud Jordan & Ensminger, 1958), no leste dos Estados Unidos, o S adicionado pela água de irrigação pode ser suficiente para suprir totalmente os requerimentos das culturas. Estes autores analisaram a composição química da água de dezenove rios usados para irrigação no leste dos EUA. O conteúdo de S na água destes rios variou de 1 a 680 mg L^{-1} , sendo que a maioria destes valores foram superiores a 15 mg L^{-1} . Dados relatados por Jensen et al. (1951 apud Jordan & Ensminger, 1958) apresentam que águas de reservatórios usados para irrigação em Idaho continham S na ordem de 9 a 257 mg L^{-1} .

2.3 Avaliação da disponibilidade de S às plantas

A disponibilidade de nutrientes às plantas é geralmente estimada por extratores químicos, cujo princípio é de apenas haver correlação entre um valor extraído e uma probabilidade de produtividade. No caso do S, os extratores são classificados, conforme as formas do elemento que são removidas, em três grupos. Os extratores do primeiro grupo extraem S na forma de SO_4^{-2} prontamente solúvel. Alguns destes são CaCl_2 e NaCl (Willians & Steingers, 1959), LiCl (Westerman, 1974), HCl (Ensminger, 1954) e a própria água fria (Spencer & Freney, 1960). O segundo grupo compreende os extratores de SO_4^{-2} prontamente solúvel e parte do SO_4^{-2} adsorvido. O terceiro, além das duas formas anteriores, extrai parte do S orgânico. As soluções do primeiro grupo são adequadas para solos com baixa capacidade de retenção de SO_4^{-2} . Os extratores do segundo e terceiro grupo de maior destaque são $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)$ (Fox et al., 1964), $\text{NH}_4\text{OAc} + \text{HOAc}$ (Ensminger, 1954) e NH_4OAc (McClung et al., 1959). Estes apresentam melhores correlações como o S absorvido em solos de maior poder tampão. O método de extração de S através da resina trocadora de ânions (RTA), inicialmente descrito por Raji & Quaggio (1983) apresenta a possibilidade de extrair formas prontamente solúveis de SO_4^{-2} e as adsorvidas e precipitadas, mas que podem passar para a solução (Uchôa et al., 2003).

A Comissão de Química e Fertilidade do Solo dos Estados do RS e SC (2004) preconiza a extração de S com utilização de solução de $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)$ 500 mg L^{-1} de P, seguida da determinação por turbidimetria com cloreto de bário, após a digestão do extrato com ácido perclórico. Atualmente, são consideradas três faixas de disponibilidade de S: “baixo”, “médio” e “alto”, que correspondem respectivamente a teores de S extraível menor ou igual a 2 mg dm^{-3} , entre $2,1$ e $5,0 \text{ mg dm}^{-3}$, e maior que 5 mg dm^{-3} . Contudo, para as leguminosas, brássicas e liliáceas, é preconizado o teor de 10 mg dm^{-3} como limite entre as classes “médio” e “alto”.

Para a análise de S recomenda-se coletar as amostras de solo de 0 a 20 cm quando em sistema de preparo convencional e sistema plantio direto em fase de implantação. Em situações de sistema plantio direto consolidado, a coleta deve ser realizada na profundidade de 0 a 10 cm, entretanto, também se recomenda considerar amostras coletadas na camada de 10 a 20 cm de profundidade.

2.4 Respostas das culturas à aplicação sulfatada

De acordo com a necessidade de S, as plantas cultivadas podem ser classificadas em três grupos: as que necessitam de grandes quantidades para o seu desenvolvimento, como as brássicas e liliáceas, as que necessitam de quantidades intermediárias, como as leguminosas, algodão e girassol, e as que apresentam baixa necessidade, como as gramíneas (Jordan & Ensminger, 1958). O teor foliar de S nas culturas agrícolas varia de 0,10 a 1,50% (Ahamad, 2005). Essa grande variação depende da disponibilidade de S no solo ou na atmosfera (Thomas et al., 1950). A quantidade de S nos tecidos vegetais também depende do tipo de cultura (Jordan & Ensminger, 1958). Solos com elevada disponibilidade deste nutriente permitem que a planta absorva quantidades superiores às suas necessidades, caracterizando um consumo de luxo (Alvarez, 2004). Nestes casos, parte do S não metabolizado é armazenado na forma de SO_4^{-2} , geralmente no vacúolo celular.

Para culturas exigentes em S, como as brassicáceas, a probabilidade de haver resposta à adubação sulfatada é maior. Malavolta (1984) encontrou resposta para a colza (*Brassica napus* L. *olifera*) com aplicações de 60 kg ha^{-1} na região do cerrado brasileiro. Avaliando a produção de massa seca da parte aérea da canola (*Brassica napus* L. var. *napus*) em casa-de-vegetação, Alvarez (2004) encontrou resposta à adubação sulfatada, obtendo um teor crítico de $24,8 \text{ mg dm}^{-3}$. Entretanto Alvarez (2004) em experimento de campo, sob Argissolo Vermelho distrófico arênico, não obteve resposta para a canola, enquanto que o nabo forrageiro (*Raphanus sativus* L.) foi responsivo à fertilização com S, chegando à máxima produção de massa seca com aplicação de $46,4 \text{ kg ha}^{-1}$ deste nutriente. Para Milléo & Doni Filho (2001), a demanda pelo S na canola ocorre desde os estádios mais precoces até os mais avançados de desenvolvimento, sendo utilizado quase até o fim do ciclo.

De acordo com Walker & Booth (1992 apud Scherer, 2001), durante o ciclo, uma planta oleaginosa remove entre 20 e 30 kg ha^{-1} de S, enquanto os cereais removem cerca de 10 a 15 kg ha^{-1} de S. As leguminosas são importantes produtoras de proteína, absorvendo elevadas quantidades de S do solo. Hicore & Gallo (1972), ao aplicar superfosfato simples em Latossolo Roxo distrófico, encontraram aumentos de 49% na cultura da soja (*Glycine max* L.) com a dose de 60 kg ha^{-1} de S-SO_4^{-2} .

Efeitos positivos da aplicação de S em solos no Estado de São Paulo para a cultura da soja e do feijão (*Phaseolus vulgaris* L.) foram verificados por Mascarenhas et al. (1976), Miysaka et al. (1964) e Vitti et al. (1982). Respostas ao S em três cultivares de feijoeiro apresentando diferenças na eficiência de utilização deste elemento foram observadas por Furtini Neto et al. (2000). Para Nogueira & Melo (2003) que estudaram a ação do gesso na cultura da soja, não houve resposta para essa cultura por dois anos agrícolas em Latossolo Vermelho distrófico, no Estado de São Paulo. Da mesma forma, Alvarez (2004) também não encontrou resposta para a soja em casa-de-vegetação e no campo. O mesmo autor, trabalhando com outras leguminosas como feijão e trevo vesiculoso (*Trifolium vesiculosum* L.) em casa-de-vegetação não obteve resposta à adubação sulfatada. Os autores Bardsley & Jordan (1957) obtiveram diminuição no teor de metionina e cistina no conteúdo de massa seca de trevo branco (*Trifolium repens* L.), que também foi diminuída quando não foi aplicado S. Respostas para o cultivo da alfafa (*Medicago sativa*) para solos de grau relativamente menor de intemperismo no Rio Grande do Sul foram observadas por Nascimento & Morelli (1980b). Estes autores determinaram o nível crítico de 5,6 mg dm⁻³ de S para essa cultura. Outros autores que encontraram respostas em alfafa foram Rando & Silveira (1995).

Embora tenham sido classificadas como culturas que necessitam de baixas quantidades de S, existem na literatura casos de gramíneas que responderam à fertilização sulfatada. Isso pode ocorrer pela grande produção de massa seca e conseqüentemente, elevada absorção de S. Em Argissolo Vermelho distrófico arênico, um experimento com milho (*Zea mays* L.) irrigado, com alta produção de grãos e massa seca, apresentou resposta ao S, com rendimento máximo de 10.110 kg ha⁻¹ de grãos na dose de 53,5 kg ha⁻¹ de SO₄⁻² (Alvarez, 2004). Para Nascimento & Morelli (1980b), a produção de massa seca de sorgo (*Sorghum bicolor* L.) não apresentou aumento significativo com a aplicação de S. Na cultura do trigo (*Triticum aestivum* L.), o S tem importante papel na extensibilidade da massa produzida pela farinha, pois para haver uma boa panificação, os radicais sulfidrilos (-SH) e dissulfeto (S-S) são indispensáveis (Wrigley et al., 1984). Camargo et al. (1975) ao cultivarem trigo em solos ácidos e com baixo teor de matéria orgânica, encontraram resposta à adubação com S, enquanto Alvarez (2004) não encontrou resposta para o trigo. Casagrande & Souza (1981) encontraram respostas estudando o efeito de níveis de S sobre quatro gramíneas forrageiras tropicais no cerrado brasileiro, as

quais eram braquiária (*Brachiaria decumbens*), capim gordura (*Melinis minutiflora*), setária (*Setaria anceps*) e jaraguá (*Hyparrhenia rufa*).

É perceptível que as informações sobre a resposta das culturas à fertilização com S são bastante discrepantes. Quando não há resposta no rendimento de uma cultura, significa que nenhum tratamento está limitando a absorção de S pelas plantas, em quantidades adequadas. Essa quantidade suficiente de S, em tratamentos sem fertilizações com o nutriente, pode ser explicada de algumas formas, entre elas, o elevado teor inicial de S, a ocorrência de formas de S não acessadas pelo método de extração, a constante mineralização da matéria orgânica, a entrada de S com a chuva ou a irrigação, ou mesmo, a absorção direta de S atmosférico pelos estômatos da planta. Além disso, processos que permitam a movimentação do SO_4^{-2} de camadas mais profundas para regiões próximas à superfície do solo também podem mascarar as respostas das culturas. Tais processos seriam o fluxo ascendente de SO_4^{-2} em períodos de balanço hídrico negativo e a ciclagem deste elemento por plantas de cobertura de elevado crescimento radicular.

Este trabalho tem o objetivo de estudar a resposta das culturas à adubação sulfatada e a influência que a dinâmica do S exerce sobre a ocorrência destas respostas. Os objetivos específicos consistem em (a) avaliar, a campo, a resposta das culturas ao S em um Argissolo Vermelho distrófico arênico, (b) determinar a contribuição do S atmosférico para o solo, através de um monitoramento deste elemento na água da chuva e da irrigação, (c) avaliar a concentração de SO_4^{-2} na solução do solo em duas profundidades e (d) avaliar, em casa de vegetação, a resposta de culturas a residuais de aplicação de S em solos com diferentes teores de argila e matéria orgânica buscando o esgotamento de S através de cultivos sucessivos sem aplicação deste nutriente.

3. MATERIAL E MÉTODOS

Este trabalho foi realizado no Departamento de Solos da UFSM, no período de agosto de 2004 a novembro de 2005. Foram executados dois experimentos, sendo um a campo, intitulado “Resposta de culturas a aplicação de SO_4^{-2} num Argissolo sob sistema plantio direto e acompanhamento das entradas de S no sistema” e o outro em casa de vegetação, denominado “Resposta das culturas ao S em solos com diferentes teores de argila e matéria orgânica”.

3.1. Experimento I: Resposta de culturas a aplicação de sulfato num Argissolo sob sistema plantio direto e acompanhamento das entradas de enxofre no sistema

Este experimento foi realizado na área experimental do Departamento de Solos da Universidade Federal de Santa Maria, no período de julho de 2002 a dezembro de 2005. O solo é classificado com Argissolo Vermelho distrófico arênico (Embrapa, 1999). A latitude e a longitude da área são respectivamente $29^\circ 41' 24''$ S e $53^\circ 48' 42''$ W, o clima é classificado como subtropical úmido, classe “Cfa”, segundo a classificação de Köppen e a precipitação média anual varia de 1.322 a 1.769 mm.

O solo vinha sendo cultivado até 1994 sob sistema convencional e a partir de então, sob sistema plantio direto. Em 2002 foi aplicado calcário objetivando elevar o pH a 5,5 ($1,6 \text{ t ha}^{-1}$ de calcário dolomítico PRNT 100%), seguida de uma escarificação até 30 cm de profundidade. O delineamento experimental utilizado foi o de blocos ao acaso com quatro repetições, sendo cada unidade experimental uma parcela de $9,5 \times 11 \text{ m}$. Cada parcela foi dividida ao meio, em duas subparcelas, recebendo uma sucessão de culturas cada.

No período de julho de 2002 a dezembro de 2003, Alvarez (2004) utilizou duas sucessões culturais de três cultivos cada (nabo forrageiro/milho/trigo e aveia preta/soja/canola). Em cada subparcela, no primeiro cultivo, foram aplicadas as doses de 0, 15, 30 e 60 kg ha^{-1} de S-SO_4^{-2} . No segundo cultivo, estas receberam 1/3 da dose inicial e no terceiro não foi aplicado S-SO_4^{-2} .

O presente trabalho deu continuidade a este experimento, a partir de maio de 2004. Os tratamentos constaram na reaplicação de quatro doses de S na forma de SO_4^{-2} , aplicado via superfosfato simples. As culturas utilizadas em uma das metades das parcelas seguiram a sucessão aveia-preta, feijoeiro e trigo e na outra metade, aveia-preta, soja e canola. Antes de todas as culturas, com exceção da aveia preta, aplicou-se as doses de 0, 15, 30 e 60 kg ha^{-1} de S-SO_4^{-2} .

Ao ser detectada uma situação de déficit hídrico às culturas, estas receberam irrigação por aspersão via pivô central. Durante o ciclo, as culturas receberam aplicações de agrotóxicos para controle de competições com plantas invasoras e ataques de pragas e doenças, de acordo com as indicações técnicas. Contra plantas invasoras também foi utilizada a capina manual quando necessário.

Em toda a área foi semeada a aveia preta em junho de 2004. Aos 30 dias após a emergência (DAE) foram aplicados 50 kg ha^{-1} de nitrogênio na forma de uréia. Em uma das subparcelas, a aveia foi dessecada para a semeadura do feijoeiro, em setembro do mesmo ano. A outra metade foi mantida para determinação da produção de massa seca e teor de S no tecido, antes da semeadura da soja. A variedade de feijoeiro utilizada foi a FT-Nobre. As sementes foram tratadas com fungicida de contato, secadas e inoculadas com *Rhizobium faseolus*. Além das doses de S-SO_4^{-2} na semeadura do feijoeiro, aplicou-se também 10 kg ha^{-1} de N, 105 kg ha^{-1} de P_2O_5 e 90 kg ha^{-1} de K_2O . O espaçamento utilizado foi de 0,40 m. Aos 20 DAE realizou-se desbaste das plantas de feijoeiro, homogeneizando a população para 250 mil plantas ha^{-1} . Aos 20 e 35 DAE realizou-se as aplicações de nitrogênio na forma de uréia, nas doses de 30 e 40 kg ha^{-1} . Determinou-se o rendimento de grãos em cada parcela e os grãos foram moídos para determinação do teor de S.

Sobre os resíduos de feijoeiro, em janeiro de 2005, foi realizada a aplicação de um herbicida dessecante, com a implantação da cultura do milho, considerado safrinha. Entretanto, em decorrência da severa estiagem que assolou o Estado do Rio Grande do Sul, o reservatório de alimentação do sistema de irrigação não atendeu a demanda, comprometendo o crescimento e desenvolvimento da cultura do milho, da qual não se realizou nenhuma avaliação. No período do florescimento, a área cultivada com milho foi roçada e dessecada, dando lugar à cultura do trigo, implantada em maio de 2005. Foi utilizada a cultivar de trigo Fundacep 50, cujas sementes foram tratadas com fungicida de contato. Na base, além das doses de S-

SO_4^{-2} , foram aplicados N, P_2O_5 e K_2O nas doses de 10, 105 e 90 kg ha^{-1} , respectivamente. O espaçamento utilizado foi de 0,17 m e a população foi de 350 mil plantas ha^{-1} . Aos 27 e 42 DAE aplicou-se em cobertura as doses de 30 e 40 kg ha^{-1} de N na forma de uréia. Os grãos foram colhidos para avaliação do rendimento e para análise de S.

Na outra subparcela, após a dessecação dos resíduos de aveia preta, foi realizada a semeadura da soja, quando foram utilizadas sementes da variedade RS-10, tratadas com fungicida de contato e inoculadas com *Bradyrhizobium japonicum*. No momento da semeadura aplicou-se 105 kg ha^{-1} de P_2O_5 e 90 kg ha^{-1} de K_2O . O espaçamento utilizado foi de 0,45m e a população foi de aproximadamente 300 mil plantas ha^{-1} . Após a aplicação de herbicida sobre os resíduos de soja foi semeada a cultura na canola, com densidade de semeadura de 3 kg ha^{-1} de sementes, utilizando-se o espaçamento de 0,4 m entre linhas. Na base foram realizadas as aplicações de 10, 105 e 90 kg ha^{-1} de N, P_2O_5 e K_2O . Em cobertura, aos 32 DAE foi aplicada a dose de 30 kg ha^{-1} de N na forma de uréia. Os grãos de canola e soja foram colhidos para avaliação do rendimento e do teor de S.

Durante o cultivo do feijoeiro e da canola, foram instalados lisímetros de sucção a 20 e 60 cm da superfície do solo, em cada subparcela (Figura 1a). e coletadas inúmeras amostras da solução do solo para posterior determinação da concentração de SO_4^{-2} .

Na cultura do feijoeiro foram realizadas quatro coletas de solução do solo: aos 5 dias antes e aos 40, 69 e 102 dias após a semeadura. Na cultura da canola, as seis coletas foram realizadas aos 11 dias antes da semeadura e aos 15, 28, 69, 124 e 144 dias após a semeadura. Para realizar a coleta de solução do solo, era previamente gerada uma pressão negativa (tensão) no interior do lisímetro através de uma bomba de vácuo. Com o auxílio de atilhos para vedar as extremidades dos tubos conectados aos lisímetros, a tensão era mantida até a entrada de água ter cessado pelo equilíbrio das pressões interna e externa do lisímetro. Através da bomba de vácuo, a água do interior do lisímetro era retirada para frascos "snap-caps".

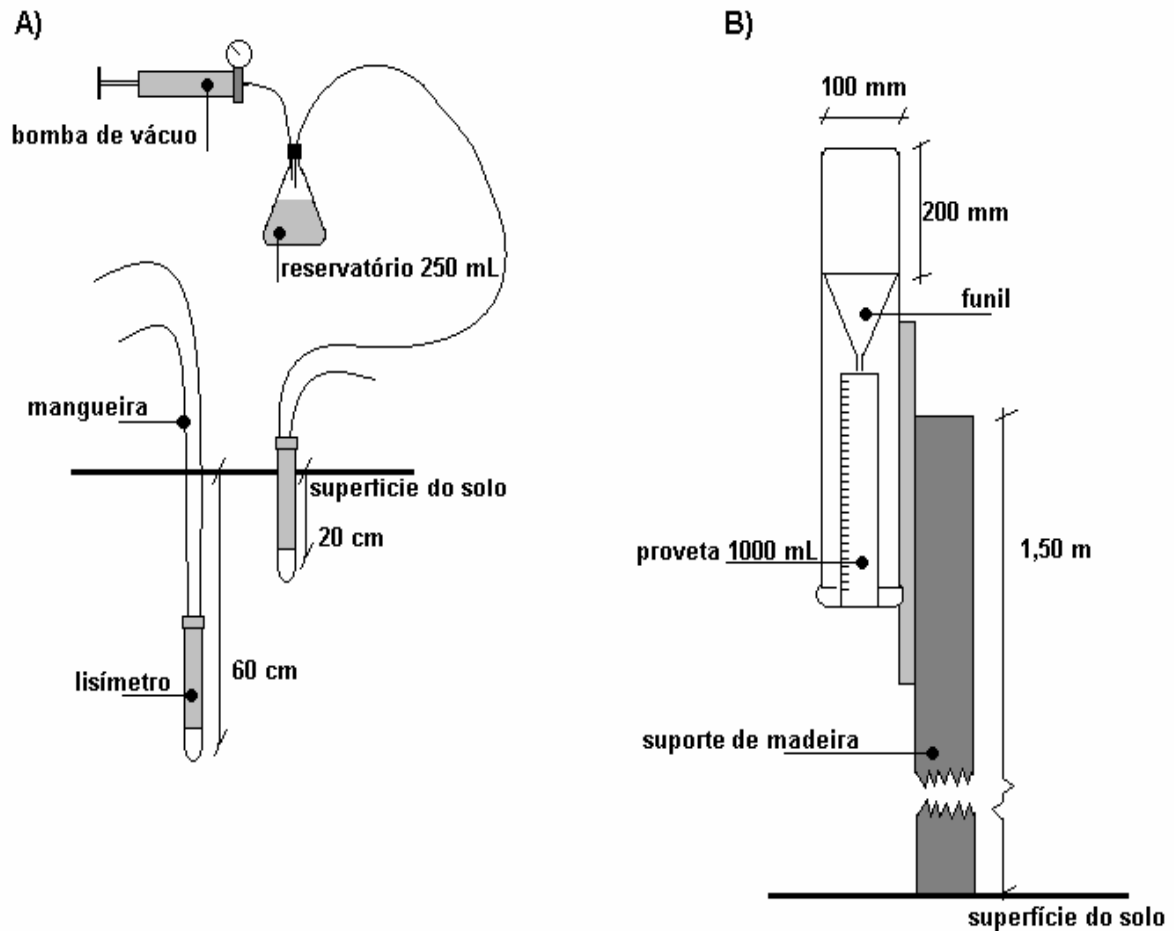


Figura 1 - Ilustração esquemática dos coletores de água: (A) detalhes das partes e da instalação dos lisímetros; (B) detalhe do sistema de coleta de água da chuva e da irrigação.

As águas das chuvas e das irrigações foram coletadas no período de setembro de 2004 a novembro de 2005 através de um coletor de água instalado junto ao experimento (Figura 1b). O coletor era um tubo de PVC de 100 mm de diâmetro, com bordas cortantes, contendo um funil 200 mm abaixo da borda e uma proveta de 1000 mL. Os valores de precipitação foram obtidos na Estação Climatológica da Universidade Federal de Santa Maria. As amostras de água eram acondicionadas em frascos “snap-caps” e levadas para serem armazenadas em geladeira até o momento da análise de SO_4^{-2} .

3.2. Experimento II: Resposta das culturas ao enxofre em solos com diferentes teores de argila e matéria orgânica

O experimento foi realizado na casa-de-vegetação do Departamento de Solos da Universidade Federal de Santa Maria, no período de agosto de 2002 a junho de 2005. Este consistiu-se da sucessão de cultivos em vasos, sendo cada vaso uma unidade experimental. O delineamento experimental utilizado foi o inteiramente casualizado em esquema bifatorial, com quatro repetições. Os tratamentos consistiram de quatro tipos de solos com diferentes teores de argila e matéria orgânica (Tabela 2) e quatro doses de $S-SO_4^{-2}$. Alvarez (2004) utilizou esse experimento de agosto de 2002 a dezembro de 2003 com os cultivos de canola (*Brassica napus* L. var. *napus*), soja (*Glycine max* L.), feijoeiro (*Phaseolus vulgaris* L.), gergelim (*Sesamum indicum* L.), trevo vesiculoso (*Trifolium vesiculosum* cv. Yuchi) e trigo (*Triticum aestivum* L.) O autor utilizou as doses de 0, 55, 110 e 220 g SO_4^{-2} vaso⁻¹, no primeiro e quarto cultivo, a metade das doses no segundo e quinto cultivo e não aplicou SO_4^{-2} no terceiro e sexto cultivos.

Tabela 2 – Classificação brasileira, município de coleta, manejo da área no momento da coleta e teores de argila e matéria orgânica dos quatro solos utilizados.

Solo	Município de coleta	Manejo da área	argila, %	mat. org, %
Latossolo Vermelho distroférico típico (LVdf)	Ibirubá	Sistema plantio direto há 8 anos	64	3,16
Latossolo Vermelho-Amarelo distrófico típico (LVAAd)	Júlio de Castilhos	Sistema plantio direto há 8 anos	32	2,72
Argissolo Vermelho distrófico arênico (PVd)	Santa Maria	Sistema plantio direto há 14 anos	14	2,93
Neossolo Quartzarênico órtico típico (NQo)	Manoel Viana	Campo nativo	8	0,67

O presente trabalho deu continuidade a este experimento a partir de agosto de 2004, com a sucessão de mais seis cultivos, sem aplicação de SO_4^{-2} , buscando o esgotamento deste nutriente no tratamento testemunha. O valor numérico de cada dose corresponde ao somatório das aplicações de S-SO_4^{-2} feitas por Alvarez (2004), sendo as doses acumuladas de 0, 202, 404 e 808g SO_4^{-2} vaso⁻¹. No início do experimento, em julho de 2002, amostras indeformadas de solos foram coletadas em vasos de PVC de 200 mm de diâmetro e 220 mm de profundidade, contendo cada vaso, em média 11 kg de solo. As doses de S-SO_4^{-2} foram aplicadas na superfície dos vasos e a fonte de S foi $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ nas culturas que receberam nitrogênio no plantio e K_2SO_4 nas leguminosas. Antes de se iniciar os cultivos, em junho de 2002, adicionou-se calcário na metade da dose equivalente para elevar o pH a 6,0 no solo NQo e uma dose inteira para elevar o pH a 6,0 no solo LVAd. Em agosto de 2004, na continuação da sucessão cultural, e em fevereiro de 2005, adicionou-se solução nutritiva contendo 30 mg kg⁻¹ de N na forma de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ou NH_4NO_3 ; 100 mg kg⁻¹ de P na forma de KH_2PO_4 ; 125 mg kg⁻¹ de K na forma de KH_2PO_4 ou K_2SO_4 ; 2 mg kg⁻¹ de Zn na forma de ZnCl_2 ; 1 mg kg⁻¹ de Cu na forma de CuCl_2 e 0,5 mg kg⁻¹ de B na forma de H_3BO_3 . Para adubação nitrogenada de cobertura foi utilizado uréia ou NH_4NO_3 .

Os seis cultivos realizados referentes ao presente trabalho foram sorgo (*Sorghum bicolor* L.), feijoeiro (*Phaseolus vulgaris* L.), milho (*Zea mays* L.), soja (*Glycine max* L.), milho e centeio (*Secale cereale* L.). O conteúdo de água no solo foi mantido por irrigação diária com água destilada. Na semeadura do sorgo foram utilizadas dez sementes por vaso. Após a emergência foi realizado desbaste, deixando-se sete plantas por vaso. Aos dezoito DAE foi realizada uma aplicação de uréia na dose de 20 mg kg⁻¹ de N. Aos vinte e nove DAE foi realizado o corte da parte aérea das plantas de sorgo para posterior determinação da massa seca e teor de S no tecido. O segundo cultivo implantado foi o feijoeiro, semeando-se cinco sementes por vaso. Após a emergência desbastou-se para três plantas por vaso. Foi realizada uma aplicação de nitrogênio aos dezoito DAE na dose de 16 mg kg⁻¹ de N. O corte da parte aérea do feijoeiro foi realizado aos trinta e dois DAE. O terceiro cultivo realizado foi o milho, com a semeadura de seis sementes por vaso, desbastando-se para quatro plantas por vaso após a emergência. Aos dezessete DAE aplicou-se 30 mg kg⁻¹ de N na forma de uréia e aos trinta e um dias foi realizado o corte da parte aérea. A soja foi o quarto cultivo implantado, com a

semeadura de seis sementes, inoculadas com *Bradyrhizobium japonicum*. Após a emergência foi realizado desbaste para três plantas por vaso. Nesta cultura não foi aplicado nitrogênio e a colheita da parte aérea foi realizada aos vinte e oito DAE. Novamente utilizou-se o milho na sucessão de culturas, sendo o quinto cultivo realizado. Foram semeadas seis sementes por vaso e o desbaste foi realizado deixando-se três plantas por vaso. Foram realizadas duas aplicações de nitrogênio, na forma de NH_4NO_3 , aos quatorze e vinte e sete DAE. Em cada aplicação a dose foi de 20 mg kg^{-1} de N. Aos 42 DAE realizou-se a retirada da parte aérea do milho. Finalmente, a cultura do centeio foi a última a ser implantada na sucessão, com a utilização de dez sementes na semeadura e desbaste para quatro plantas por vaso. Por apresentarem sintomas de tombamento precoce, não foi aplicado nitrogênio nessa cultura. Sua parte aérea foi cortada aos vinte e oito DAE. A parte aérea das culturas foi seca em estufa a $65 \text{ }^\circ\text{C}$ até peso constante, determinando-se a massa seca, a qual foi posteriormente moída para se quantificar o teor de S total no tecido.

Antes do cultivo do sorgo (primeiro cultivo), após o milho (terceiro cultivo) e após o centeio (sexto cultivo) coletaram-se amostras de solo nas camadas de 0-10 e 10-20 cm, com o uso de um trado de rosca adaptado ao motor de uma furadeira movida à bateria. O solo foi seco em estufa $55 \text{ }^\circ\text{C}$, moído e passado em peneira 2 mm para avaliação do teor de SO_4^{-2} disponível.

3.3. Avaliações químicas

As análises químicas de S no solo, na planta e na água foram realizadas no laboratório de química e fertilidade do solo, do Departamento de solos da UFSM.

3.3.1. Análise de enxofre no solo

As amostras de solo coletadas em ambos os experimentos, após secas em estufa e moídas foram levadas ao laboratório para determinação do S- SO_4^{-2} disponível pelo extrator $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_5)_2$ (Tabatabai & Bremner, 1970). Após a digestão nitro-perclórica do extrato, a determinação do SO_4^{-2} foi realizada por turbidimetria com o auxílio de um espectrofotocolorímetro, no comprimento de onda de 440 nm, conforme a técnica descrita em anexo no apêndice A.

3.3.2. Análise de enxofre total no tecido

A massa seca e os grãos, secos e moídos foram submetidos à análise de S total, através da digestão completa com ácido nítrico e ácido perclórico (Tabatabai & Bremem, 1970). O S total no extrato foi determinado por turbidimetria. A descrição desta técnica está apresentada no apêndice B.

3.3.3. Análise de sulfato na água

O teor de SO_4^{-2} nas amostras de água da chuva, de irrigação e coletadas através dos lisímetros de sucção foi determinado diretamente por turbidimetria (apêndice C).

3.4. Análises estatísticas

Os resultados de massa seca, rendimento de grãos, teor de S- SO_4^{-2} disponível no solo, teor de S total no tecido vegetal e quantidade de S exportado pelas culturas foram submetidos a análise de variância e as médias referentes aos tratamentos qualitativos, se diferentes significativamente, comparadas pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade de erro. As médias referentes aos tratamentos quantitativos, se distintas com significância estatística, foram submetidas à análise de regressão.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Experimento I: Resposta de culturas a aplicação de sulfato num Argissolo sob sistema plantio direto e acompanhamento das entradas de enxofre no sistema

A adição de S-SO₄⁻² ao solo resultou em diferentes respostas das plantas em relação às variáveis observadas. Na aveia preta, a produção de massa seca não foi significativamente alterada em relação ao residual das doses de SO₄⁻² aplicadas nos cultivos antecessores, que foram o milho e o gergelim. A média de produção de massa seca foi de 6.609 kg ha⁻¹. Também não ocorreu diferença estatística em relação à quantidade de S encontrada no tecido da aveia preta em função das doses residuais, apresentando média de 0,23% (tabela 3). Este valor médio está dentro da faixa de suficiência de S para o tecido foliar de aveia (0,15 – 0,40%) segundo a CQFS – RS/SC (2004).

Tabela 3 – Produção de massa seca e teor de S no tecido da aveia preta, cultivada em Argissolo Vermelho distrófico arênico em função de doses de SO₄⁻² aplicadas na semeadura dos cultivos anteriores (milho e gergelim).

Dose de S-SO ₄ ⁻²	Produção de massa seca	Teor de S no tecido
.....kg ha ⁻¹kg ha ⁻¹%.....
0	6.740 ^{ns}	0,19 ^{ns}
15	6.615	0,23
30	5.940	0,24
60	7.140	0,26
Média	6.609	0,23
CV,%	12,83	16,01

ns.: diferenças não significativas a 5% de probabilidade.

As culturas seguintes, que foram o feijoeiro, seguido de trigo em uma subparcela e a soja, seguida de canola na outra subparcela, também não

apresentaram incrementos em produtividade em função das doses de SO_4^{-2} aplicadas (Tabela 4). Na cultura do feijoeiro, embora havendo um perceptível aumento linear no rendimento de grãos, variando de 2.599 a 3.078 kg ha^{-1} , este incremento não foi estatisticamente significativo, ao contrário do observado por Furtini Neto et al. (2000) em três cultivares de feijoeiro. O incremento observado para o feijoeiro foi de 479 kg ha^{-1} de grãos, o que equivale a aproximadamente 8 sacas de 60 kg por hectare. Com a utilização de níveis de significância estatística bastante exigentes, como 5% de probabilidade de erro, este incremento não é significativo. Entretanto, em experimentos de fertilidade do solo, com o uso de fontes baratas de S, poderia ser interessante o aumento da probabilidade de erro. Dessa forma, com níveis acima de 15%, o incremento linear na produção de grãos de feijoeiro já seria significativo.

Com o aumento da dose de SO_4^{-2} , ocorreu um aumento na absorção deste ânion pelo feijoeiro, mostrado pelos incrementos lineares nos teores de S no tecido da planta (Tabela 5) e na quantidade de S exportado pela colheita dos grãos (Tabela 6).

A ausência de resposta no rendimento de grãos de soja em decorrência da adubação sulfatada, cuja média ficou em torno de 1895 kg ha^{-1} (Tabela 4), concorda com o que foi verificado por Nogueira & Melo (2003) em São Paulo e Alvarez (2004) no Rio Grande do Sul, que também não obtiveram repostas à adubação com S em soja. Nessa cultura também não foram verificados nem aumento de S no tecido (Tabela 5) e aumento da exportação deste nutriente em decorrência dos tratamentos (Tabela 6). De acordo com os trabalhos envolvendo adubação sulfatada em leguminosas, como os de Hicore & Gallo (1972), Mascarenhas et al. (1976), Miysaka et al. (1964), Vitti et al. (1982) e Furtini Neto et al. (2000), era de se esperar aumentos de produção de grãos nas culturas dessa família com a aplicação de S.

A cultura da soja foi semeada sobre os resíduos de aveia preta, cultura de cobertura que apresentou elevada produção de massa seca (Tabela 3). Possivelmente, a quantidade de S disponibilizada pela mineralização dos resíduos dessa cultura ao longo do ciclo da soja promoveu o fornecimento deste elemento para a leguminosa, mesmo nas parcelas testemunhas. Assim, ciclagem de S teria contribuído na ausência de resposta na cultura da soja.

O resultado obtido com a cultura da canola, que também não apresentou aumentos em produção de grãos com a aplicação de SO_4^{-2} , contraria observações

de fertilização com S envolvendo brassicáceas, culturas de elevada exigência por este nutriente, como aquelas feitas por Malavolta (1984), sendo coerente com as avaliações de Alvarez (2004) que cultivou canola na mesma área experimental. A média de produção de grãos para essa cultura ficou em torno de 1.117 kg ha⁻¹. Embora havendo uma tendência de incremento no teor de S no tecido da canola (Tabela 5) e na exportação de S pelos grãos dessa cultura (Tabela 6), esse aumento não apresentou significância estatística.

Tabela 4 – Rendimento de grãos de feijoeiro, soja, canola e trigo cultivados em Argissolo Vermelho distrófico arênico em função de doses de SO₄⁻².

Dose de S-SO ₄ ⁻²	feijoeiro	soja	canola	trigo
.....kg ha ⁻¹				
0	2.599 ^{ns}	1.676 ^{ns}	1.044 ^{ns}	1.718 ^{ns}
15	2.635	1.997	1.134	2.070
30	3.008	1.928	1.203	1.959
60	3.078	1.979	1.085	1.863
Média	2.830	1.895	1.117	1.903
CV,%	11,82	13,33	19,15	11,69

ns.: diferenças não significativas a 5% de probabilidade.

Tabela 5 – Teor de S no grão de feijoeiro, soja, canola e trigo cultivados em Argissolo Vermelho distrófico arênico em função de doses de SO₄⁻².

Dose de S-SO ₄ ⁻²	feijoeiro	soja	canola	trigo
...kg ha ⁻¹%			
0	0,20 ¹	0,27 ^{ns}	0,45 ^{ns}	0,18 ^{ns}
15	0,26	0,27	0,49	0,20
30	0,23	0,29	0,48	0,17
60	0,31	0,29	0,51	0,21
Média	0,25	0,28	0,48	0,19
CV,%	15,20	7,95	17,03	17,52

ns.: diferenças não significativas a 5% de probabilidade;

¹ incremento linear (teor de S = 0,2065 + 0,00158571 dose, R² = 0,80).

O trigo também não foi responsivo a aplicação de SO_4^{-2} , tanto em relação à produção de grãos, quanto às variáveis teores de S no tecido e S exportado pela colheita (Tabelas 4, 5 e 6). Essa ausência de resposta discorda do que Camargo et al. (1975) encontraram ao cultivarem trigo em solos ácidos e com baixo teor de matéria orgânica. Entretanto concorda com o trabalho de Alvarez (2004), cuja área experimental é a mesma utilizada no presente trabalho.

De acordo com a tabela 6, os valores de S exportado pelas colheitas das culturas por unidade de área são bastante inferiores aos postulados por Walker & Booth (1992) apud Scherer (2001), que durante o ciclo da cultura, a quantidade estimada de S removida é de 20 a 30 kg ha^{-1} para as oleaginosas e de 10 a 15 kg ha^{-1} para os cereais.

Tabela 6 – Quantidade de S exportado pela colheita de feijoeiro, soja, canola e trigo cultivados em Argissolo Vermelho distrófico arênico em função de doses de SO_4^{-2} .

Dose de S- SO_4^{-2}	feijoeiro	soja	canola	trigo
.....kg ha ⁻¹				
0	5,28 ¹	4,62 ^{ns}	4,57 ^{ns}	3,14 ^{ns}
15	6,84	5,43	5,34	4,13
30	7,14	5,34	5,66	3,37
60	10,05	5,72	6,20	3,99
Média	7,31	5,28	5,44	3,66
CV,%	24,91	16,6	17,82	22,22

ns.: diferenças não significativas a 5% de probabilidade;

¹ incremento linear (S exportado = 5,282 + 0,07728095 Dose, R² = 0,97).

A ausência de resposta observada é bastante comum em estudos relativos ao elemento S. Após uma sucessão de culturas, é esperado um esgotamento deste elemento das parcelas testemunhas. No entanto, percebe-se que a produção de grãos relativa ao tratamento que não recebe SO_4^{-2} não difere estatisticamente das demais. A disponibilidade de S para as plantas foi tamanha que não ocorreu limitação na produção das culturas estudadas.

Na ausência da aplicação de fertilizantes sulfatados, outras fontes de S podem estar atuando no fornecimento deste elemento para as plantas, podendo ser a decomposição dos resíduos orgânicos do solo, a dessorção de SO_4^{-2} dos colóides do solo, principalmente nas camadas subsuperficiais e a entrada de S atmosférico no sistema solo através da água da chuva ou da irrigação.

Análises químicas da quantidade de S disponível em amostras de solo coletadas em três profundidades (0-10, 20-30 e 50-60 cm) são mostradas na tabela 7. Após a cultura do feijoeiro, a disponibilidade de S na camada de 0-10 cm aumenta levemente de forma linear em decorrência das doses aplicadas, variando de 5,0 a 8,5 mg dm^{-3} . No entanto, mesmo o maior teor determinado nesta profundidade ainda é inferior ao nível crítico estabelecido para culturas de maior exigência em S, pela CQFS – RS/SC (2004), que é de 10 mg dm^{-3} . Nas camadas subsuperficiais amostradas, o teor de SO_4^{-2} não variou significativamente com as doses aplicadas, apresentando médias de aproximadamente 7 mg dm^{-3} .

Após a cultura da soja, a disponibilidade de SO_4^{-2} no solo não sofreu alteração estatisticamente significativa em função das doses de S aplicadas, sendo de 5,7, 6,5 e 4,4 mg dm^{-3} para as profundidades de 0-10, 20-30 e 50-60 cm, respectivamente. Estes níveis também estão aquém do nível de suficiência estabelecido para leguminosas. Assim, na soja como no feijoeiro, outras fontes de S distintas da aplicação de fertilizantes sulfatados também atuaram, mascarando as repostas de produção de grãos. Percebe-se que, mesmo nos tratamento sem aplicação de S, os valores de S disponível se mantêm no nível considerado médio pela CQFS – RS/SC (2004). Isso salienta a participação das reservas nativas de S, como o S presente na fração orgânica do solo e a regulação da disponibilidade deste nutriente às plantas pelos processos de mineralização e imobilização, como discutido por Nziguheba et al. (2005). Também se observa na tabela 7, que de uma maneira geral, a aplicação de S- SO_4^{-2} não promove aumento no teor de S disponível pelo método oficial de análise pela CQFS – RS/SC (2004). É possível que esta maneira de se avaliar a disponibilidade de S para as plantas não seja tão adequada, pois não está detectando as flutuações deste elemento, promovidas pela fertilização.

Os resultados das análises de solo após a cultura da canola também mostram que a maioria dos teores de S- SO_4^{-2} está abaixo do nível crítico estabelecido para as culturas exigentes em S. Por outro lado, para as amostras coletadas após a cultura do trigo, na profundidade de 0-10cm, os teores de todos os

tratamentos já estão acima do nível crítico para gramíneas que é de 5 mg dm⁻³. Era portanto de se esperar que o trigo não apresentasse resposta à adubação sulfatada.

Tabela 7 – Teor de S-SO₄⁻² disponível em três camadas de Argissolo Vermelho distrófico arênico em função de doses de SO₄⁻² após os cultivos de feijoeiro, soja, canola e trigo.

Dose de S-SO ₄ ⁻²Kg ha ⁻¹	Camada, cm		
	0-10	20-30	50-60
.....mg dm ⁻³			
..... após feijoeiro			
0	5,0 ¹	6,4 ^{ns}	6,6 ^{ns}
15	5,6	6,8	9,9
30	5,4	5,6	4,2
60	8,5	9,4	7,7
Média	6,1	7,1	7,1
CV, %	25,37	36,22	36,76
..... após soja			
0	4,8 ^{ns}	4,9 ^{ns}	3,9 ^{ns}
15	6,9	6,9	5,1
30	4,8	6,2	2,5
60	6,1	8,1	6,1
Média	5,7	6,5	4,4
CV, %	27,42	41,11	52,88
..... após canola			
0	4,4 ^{ns}	3,0 ^{ns}	2,8 ²
15	7,8	6,3	5,1
30	8,1	6,7	5,8
60	6,5	8,6	10,3
Média	6,7	6,1	6,0
CV, %	25,39	38,24	38,25
..... após trigo			
0	5,9 ^{ns}	1,3 ³	3,0 ^{ns}
15	5,4	5,0	4,2
30	6,9	5,5	4,5
60	8,3	11,4	13,2
Média	6,6	5,8	6,2
CV, %	35,69	33,86	41,65

ns.: diferenças não significativas a 5% de probabilidade;

¹ incremento linear (teor no solo = 4,6475 + 0,05633333 dose, R² = 0,85);

² incremento quadrático (teor no solo = 2,9809 + 0,0985 dose + 0,000362 dose², R² = 0,98);

³ incremento quadrático (teor no solo = 1,6889 + 0,1454 dose + 0,000247 dose², R² = 0,96).

Após os cultivos de trigo e canola, o teor de SO_4^{-2} disponível na profundidade de 50-60 cm ultrapassa os 10 mg dm^{-3} na dose de 60 kg ha^{-1} de S. Essa migração de SO_4^{-2} ocorre porque na superfície deste solo são baixos os teores de colóides inorgânicos, principalmente óxidos metálicos. Aplicações elevadas de S neste solo promovem a movimentação deste elemento no perfil, o que pode caracterizar perdas nutricionais, caso as raízes não alcancem as camadas mais profundas e não haja períodos de fluxo ascendente de SO_4^{-2} .

Em se tratando de um experimento sobre um Argissolo Vermelho distrófico arênico, o aumento de SO_4^{-2} na camada de 50-60 cm pode significar que, nesta profundidade, situa-se o horizonte B textural, com elevada concentração de colóides inorgânicos e conseqüente elevada capacidade de adsorção de SO_4^{-2} . Entretanto, devido a variação espacial natural do perfil do solo, torna-se difícil a coincidência das camadas amostradas com os distintos horizontes do solo. Assim, por exemplo, a amostragem do solo a 50-60 cm de profundidade não coincide em todas as parcelas com o horizonte Bt, podendo coincidir às vezes com o próprio horizonte E, com baixos teores de argilominerais e óxidos e baixos teores de SO_4^{-2} disponível. Essa variação no perfil pode ser a razão para os elevados valores de coeficiente de variação (CV) apresentados na tabela 7.

Observa-se que o S aplicado não se acumula na superfície, havendo uma migração para as camadas subsuperficiais. Este comportamento é de grande valia prática, em termos de amostragem de solos para fins de diagnóstico da disponibilidade de S e para a sua recomendação via fertilizantes sulfatados. Em solos de superfície arenosa, e principalmente, se esses receberam adições de calcário e fósforo em superfície, a camada amostrada pode apresentar reduzidos teores de SO_4^{-2} disponível, devido a movimentação deste ânion no perfil, como é discutido por Chao et al. (1962) e Caires & Fonseca (2000). Em sistema de plantio direto consolidado, recomenda-se a amostragem de solo na camada de 0-10 cm; entretanto, ao se amostrar somente esta camada poderá estar sendo omitido as principais zonas de absorção de SO_4^{-2} , nas camadas subsuperficiais. Outro significado prático diz respeito à remoção de impedimentos ao crescimento radicular, sejam eles físicos ou químicos, que é fundamental para que as raízes alcancem as camadas de armazenamento de S no solo.

Durante o ciclo das culturas de feijoeiro e de canola, o SO_4^{-2} da solução do solo foi avaliado nas profundidades de 20 e 60 cm. Os resultados são mostrados na figura 2 e na tabela 8.

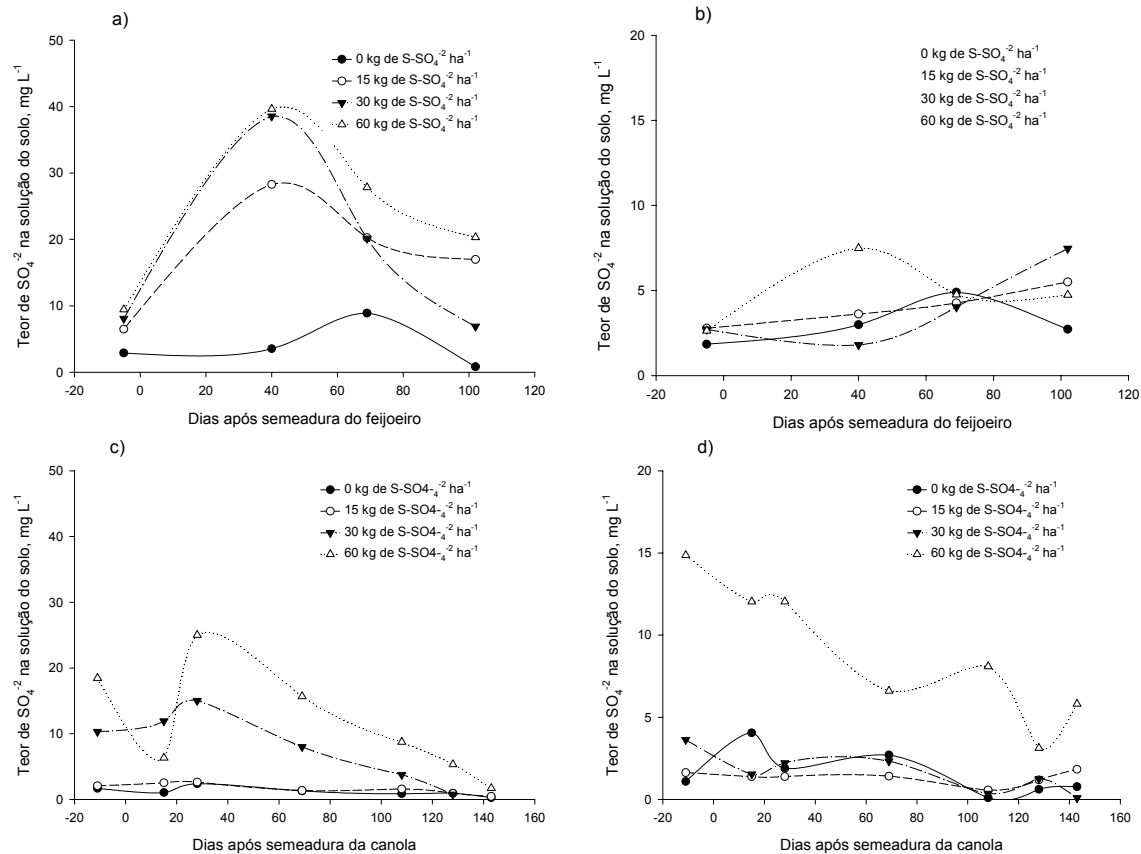


Figura 2 – Teor de SO_4^{-2} na solução do solo durante o ciclo das culturas do feijoeiro nas profundidades de 20 cm (a) e 60 cm (b) e da canola a 20 cm (c) e 60 cm (d).

Ao longo do ciclo da cultura do feijoeiro, os teores de SO_4^{-2} na solução do solo na profundidade de 20 cm (Figura 2a) variaram de acordo com as doses de S-SO_4^{-2} aplicadas no momento da sementeira. Antes da implantação da cultura, os teores de SO_4^{-2} nesta profundidade foram inferiores a 10 mg L^{-1} , para todas as doses aplicadas, sendo que na testemunha o teor ficou em torno de 3 mg L^{-1} e na maior dose em torno de 9 mg L^{-1} . Essa diferença deve-se ao residual das doses aplicadas em cultivos anteriores. Após a aplicação das doses de S-SO_4^{-2} no momento da sementeira, os teores deste ânion na solução se elevaram de acordo com os tratamentos. Com o ajuste destes dados através de regressões polinomiais

(Tabela 8) observa-se que os máximos teores de SO_4^{-2} foram de cerca de 25, 32 e 36 mg L^{-1} para as doses de 15, 30 e 60 kg ha^{-1} de S-SO_4^{-2} , atingidos aos 56, 46 e 53 dias após a semeadura, respectivamente. Após esse período, que coincidiu aproximadamente com a fase reprodutiva do feijoeiro, os teores de SO_4^{-2} na solução do solo foram sendo reduzidos. Explicações para esta redução podem ser dadas pela absorção de S pela cultura, nesta fase de elevada síntese protéica e também pela migração de SO_4^{-2} para as camadas subsuperficiais. Não houve significância estatística para a regressão dos dados da testemunha, nesta profundidade. Neste tratamento, os teores de SO_4^{-2} na solução do solo não ultrapassaram 10 mg L^{-1} .

Observando-se a figura 2b, na profundidade de 60 cm, nota-se que os teores de SO_4^{-2} na solução do solo durante o ciclo do feijoeiro não ultrapassaram de 8 mg L^{-1} . No tratamento de maior dose de S-SO_4^{-2} , percebe-se um pico de máximo teor deste ânion aos 55 dias após a semeadura, similar ao observado na profundidade de 20 cm (Tabela 8). Essa coincidência mostra que aos 60 cm não ocorreu acúmulo do SO_4^{-2} oriundo da superfície. Nos 60 cm, onde foram instalados os lisímetros coletores de solução do solo, poderia haver uma região mais arenosa, como o horizonte E, e a região de acúmulo de argilominerais e óxidos estaria localizada em uma profundidade maior. Já nas duas doses intermediárias, pode ter havido coincidência dos 60 cm com o horizonte B textural, visto que as curvas destes tratamentos (Figura 2b) apresentam uma tendência crescente, indicando um possível acúmulo de SO_4^{-2} ao longo do ciclo do feijoeiro em decorrência da adubação sulfatada na superfície.

Na cultura da canola, os teores de SO_4^{-2} na solução do solo na camada de 20 cm (Figura 2c) foram, de maneira geral, inferiores aos observados na cultura do feijoeiro na mesma profundidade. A canola foi cultivada durante o inverno, período de maior precipitação e menores taxas evapotranspiratórias em relação ao período primaveril, quando foi cultivado o feijoeiro. Em períodos de elevada demanda evapotranspiratória, o fluxo de água no perfil torna-se ascendente e os íons dissolvidos na solução do solo, como o SO_4^{-2} migram para as camadas próximas à superfície do solo.

A água da chuva pode atuar como uma fonte de S atmosférico para o sistema solo, ao mesmo tempo em que, em solos de textura mais grosseira, pode atuar no fluxo descendente de SO_4^{-2} no perfil do solo e até como um dreno deste elemento. Conforme a tabela 8, na profundidade de 20 cm, para as quatro doses crescentes de

SO_4^{-2} , os picos de máximo teor de SO_4^{-2} ajustados variam de $1,6 \text{ mg L}^{-1}$ a $17,15 \text{ mg L}^{-1}$. Estes picos ocorrem nas primeiras quatro semanas de crescimento da canola. A partir de então, os teores começam a decrescer. Esta diminuição pode ocorrer por dois motivos. A primeira explicação está relacionada com a elevada exigência em S pelas brassicáceas. Segundo Milléo & Doni Filho (2001), o teor de S no tecido da canola permanece constante até o início da floração, entretanto, para manter esse teor constante, a planta em crescimento precisa absorver elevadas quantidades de SO_4^{-2} . Segundo os mesmos autores, a partir daí ocorre o máximo acúmulo de S no tecido, coincidindo com o período de floração e formação de síliquas e grãos. Portanto, em todo o ciclo da cultura, a absorção de SO_4^{-2} ocorre em taxas elevadas, reduzindo o teor deste ânion na solução do solo. Outra explicação para a diminuição do teor de SO_4^{-2} na profundidade de 20 cm a partir do primeiro mês de cultivo da canola seria o efeito de dreno pela água da chuva.

A análise de SO_4^{-2} na solução do solo mostrou-se sensível às flutuações da disponibilidade de S promovidas pela adubação sulfatada, mesmo que os teores de SO_4^{-2} extraído pelo método tradicional e oficial de análise de solo não tenha se modificado (Tabela 7). No entanto, a avaliação do S na solução do solo *in situ* não se apresenta como uma alternativa prática ao método oficial de análise de S disponível, pois é restrita às condições experimentais.

O ânion SO_4^{-2} pode ser adsorvido aos colóides do solo eletrostaticamente (Marsh et al. 1987) ou covalentemente, com troca de ligantes (Zhang & Yu, 1997), sendo intermediário ao nitrato e ao fosfato em termos de adsorção. No entanto, a dinâmica do SO_4^{-2} no solo é mais próxima à do nitrato. Mesmo assim, na determinação de SO_4^{-2} no solo emprega-se o fosfato nas soluções extratoras para promover a dessorção do SO_4^{-2} , como se a adsorção fosse o principal controlador da disponibilidade às plantas. Em solos com baixa capacidade de troca aniônica (CTA), a disponibilidade de SO_4^{-2} é muito mais dependente do estoque de S orgânico e da ciclagem de S. Dessa forma, para a recomendação de fertilizantes sulfatados, outros fatores como teor de argila, de matéria orgânica, quantidade de resíduos deixados pelo cultivo anterior poderiam ser utilizados, semelhantemente à recomendação de adubação nitrogenada.

Tabela 8 – Parâmetros das regressões polinomiais ajustadas entre o teor de SO_4^{-2} na solução do solo nas profundidades de 20 e 60 cm e os dias de após a semeadura das culturas do feijoeiro e da canola, para cada dose de SO_4^{-2} aplicada.

Condição Dose de S- SO_4^{-2}kg ha ⁻¹	Parâmetros de regressão				Teor máximo mg L ⁻¹	Tempo para obter o teor máximo dias após a semeadura
	b_0	b_1x	$b_{11}x^2$	R^2		
Profundidade de 20 cm – feijão						
0 ^{ns}			-			
15	10,22	0,5451	-0,0048	0,84	25,58	56
30	13,81	0,8083	-0,0088	0,84	32,32	46
60	14,74	0,7834	-0,0073	0,85	35,66	53
Profundidade de 60 cm – feijão						
0	2,01	0,0671	-0,0006	0,67	4,02	60
15 ^{ns}			-			
30	2,40	-0,0463	0,0009	0,99	1,83	24
60	3,48	0,1070	-0,0010	0,65	6,42	55
Profundidade de 20 cm – canola						
0	1,66	0,0033	-0,0001	0,61	1,63	19
15	2,33	0,0009	-0,0001	0,84	2,33	5
30	11,81	0,0461	-0,0011	0,91	12,30	21
60	16,36	0,0601	-0,0011	0,55	17,15	26
Profundidade de 60 cm – canola						
0 ^{ns}			-			
15 ^{ns}			-			
30 ^{ns}			-			
60 ^{ns}			-			

ns.: regressões não significativas a 5% de probabilidade.

Além da ciclagem de S pelas plantas e pela ascensão de SO_4^{-2} em períodos de balanço hídrico negativo, a entrada de S atmosférico pela água da chuva e da irrigação é outro possível fator que explica a ausência de respostas no rendimento de grãos das culturas em função da adubação sulfatada. O monitoramento desse aporte de SO_4^{-2} realizado no período de 10 de setembro de 2004 a 09 de fevereiro de 2005 na área experimental do Departamento de Solos da UFSM está apresentado na figura 3. Neste período a quantidade de SO_4^{-2} que alcançou o solo

variou de 0,1 a 1,8 kg ha⁻¹ mês⁻¹ na água da chuva e de 0,1 a 1,9 kg ha⁻¹ mês⁻¹ na água de irrigação. Percebe-se que a variação desse aporte é bastante intensa de um mês para outro. No período de 10 de novembro de 2004 a 09 de janeiro de 2005, a água de irrigação apresentou maior contribuição no aporte de S em relação à da chuva. Isso é devido às menores precipitações neste período e conseqüente maior volume de irrigação.

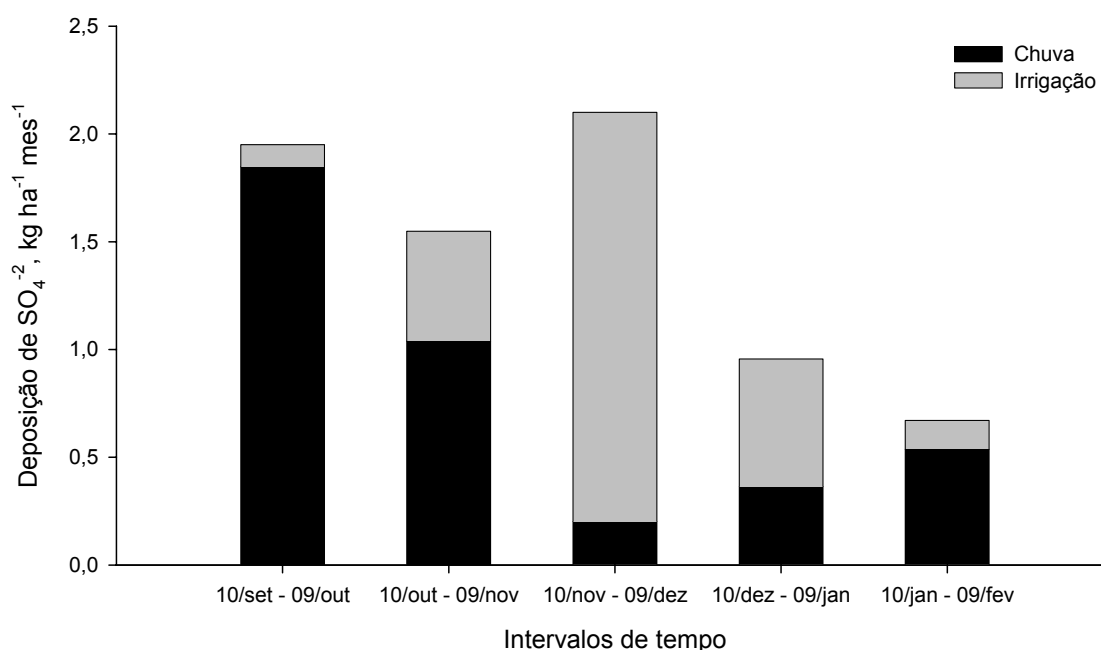


Figura 3 – Entrada de SO_4^{2-} pela água da chuva e de irrigação no período de 10 de setembro de 2004 a 9 de fevereiro de 2005.

Observando apenas a entrada de SO_4^{2-} pela água da chuva, no período de setembro de 2004 a outubro de 2005 (Figura 4), verifica-se novamente a grande variação mensal na quantidade de S que atinge o solo. Nota-se valores mínimos para esse parâmetro em torno de 0,1 kg ha⁻¹ nos meses de novembro de 2004 e julho de 2005 e valores máximos superiores a 1,7 kg ha⁻¹ nos meses de setembro de 2004 e outubro de 2005. A chuva pode ser considerada como um “sistema de limpeza” da atmosfera. Muitos dos elementos que atingem o solo carregados pela água da chuva são poluentes atmosféricos. Isso acontece com o elemento S, pois em situações de elevados níveis de poluição atmosférica por gases sulfurados, a chuva contém altos teores de SO_4^{2-} , associados a baixos valores de pH,

caracterizando a chuva ácida. Dessa forma, a movimentação das massas de ar pode explicar a variação deste aporte de S atmosférico.

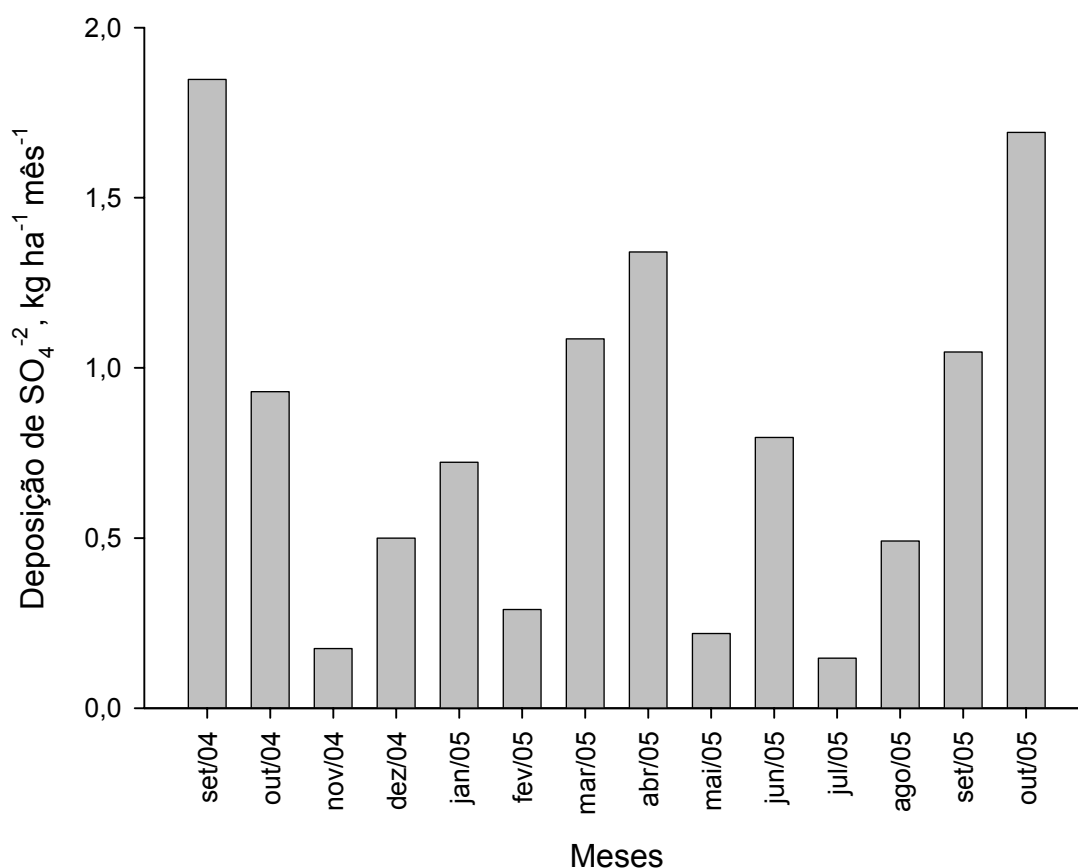


Figura 4 – Entrada de SO_4^{-2} pela água da chuva no período de setembro de 2004 a outubro de 2005.

A média mensal da quantidade de SO_4^{-2} que entra no sistema solo pela água da chuva, a partir do período avaliado é de $0,8 \text{ kg ha}^{-1}$. Multiplicando este valor por doze meses, tem-se um valor de $9,6 \text{ kg ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$ de SO_4^{-2} na área experimental do Departamento de Solos da UFSM. Baseado na constituição molecular do ânion avaliado, para o elemento S, calcula-se um aporte $3,2 \text{ kg ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$. De acordo com os dados de exportação de S pelas culturas (Tabela 6), a quantidade de S atmosférico que entra no solo é similar à quantidade exportada por uma cultura de grãos. No entanto, em tais condições experimentais, esse aporte de S atmosférico é insuficiente para o cultivo de duas ou mais culturas por ano. Tomando-se como base a deposição de S pela chuva na região de realização do experimento e

extrapolando-se para as demais regiões do Rio Grande do Sul, esta fonte de S seria suficiente para a produção de um cultivo de soja, de produtividade até 40 sacas ha^{-1} , sem a necessidade de adubação sulfatada adicional.

O valor de deposição de S por via úmida obtido neste monitoramento ($3,2 \text{ kg ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$) é inferior a todos os valores encontrados na revisão de literatura deste trabalho. Comparando essa quantidade de S que é depositada anualmente na área experimental da UFSM com os valores determinados por Guedes (1985) em Porto Alegre ($39,4$ a $99,2 \text{ kg ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$), nota-se que esse últimos são bastante superiores. Essa diferença no aporte de S atmosférico concorda com a explicação de Always et al. (1937) de que é função das diferenças na poluição atmosférica de uma região para outra.

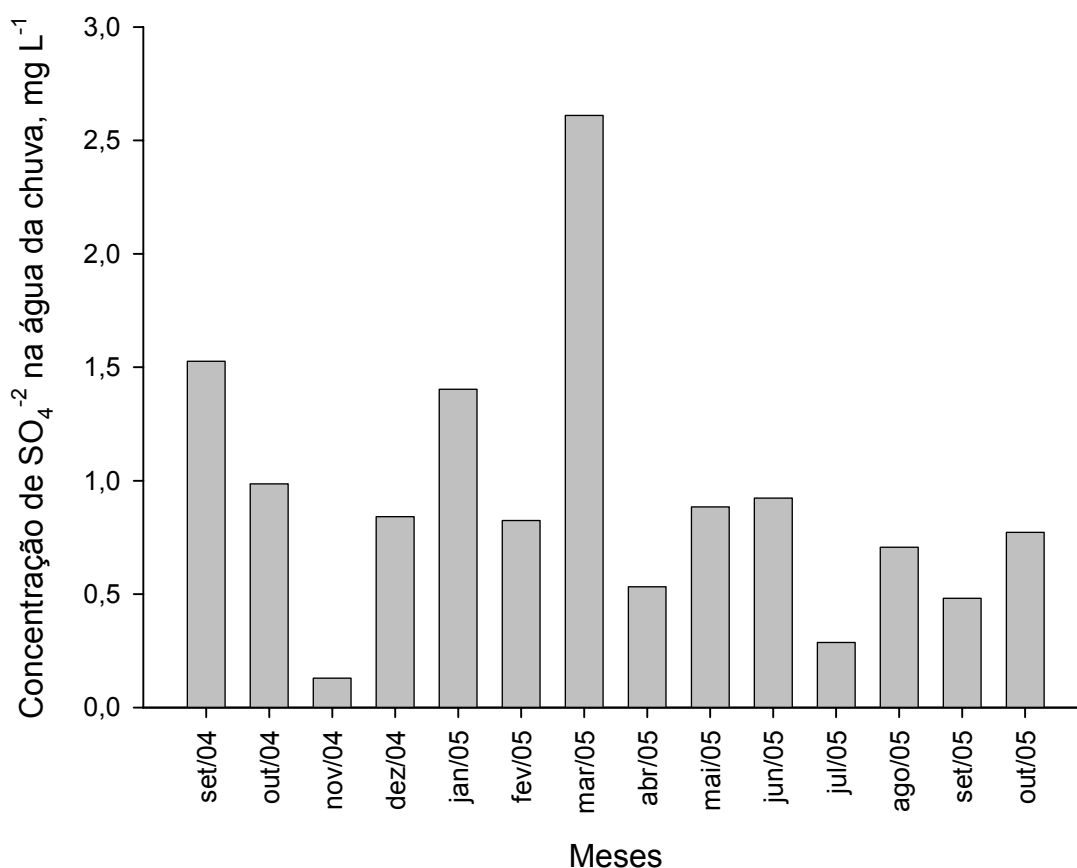


Figura 5 – Concentração de SO_4^{2-} na água da chuva no período de setembro de 2004 a outubro de 2005.

A concentração de SO_4^{-2} na água da chuva também apresenta grande variação ao longo do tempo (Figura 5). No mês de março de 2005, a concentração de SO_4^{-2} na água da chuva foi superior a $2,6 \text{ mg L}^{-1}$, enquanto que no mês de novembro de 2004, a concentração foi de $0,1 \text{ mg L}^{-1}$. A média deste parâmetro foi de $0,9 \text{ mg L}^{-1}$, inferior a média da concentração de SO_4^{-2} na água de irrigação, que foi de $1,79 \text{ mg L}^{-1}$ (Figura 6).

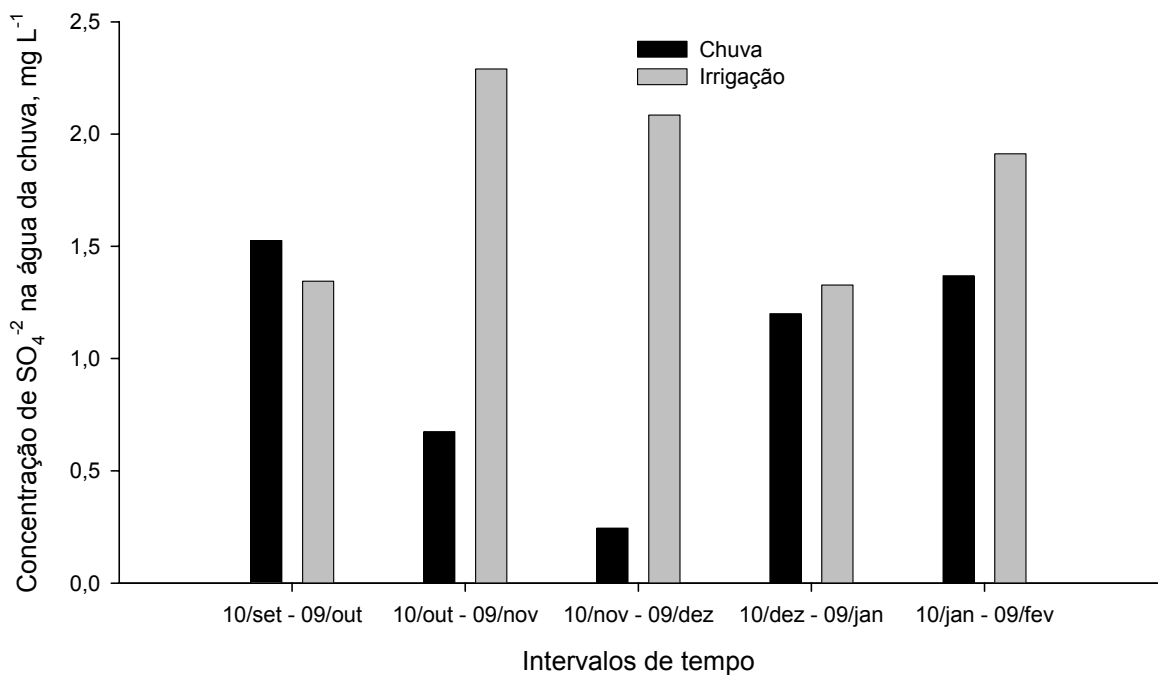


Figura 6 - Concentração de SO_4^{-2} na água da chuva e na água de irrigação no período de setembro de 2004 a fevereiro de 2005.

Os reservatórios de água utilizados para irrigação geralmente estão sujeitos a dois fenômenos que elevam a concentração de SO_4^{-2} em relação à água da chuva. O primeiro diz respeito à evaporação de água destes reservatórios que possui um efeito de concentração para os solutos dissolvidos nestes corpos d'água. O segundo fenômeno está relacionado com a contribuição de S dos solos adjacentes ao reservatório de água usado para irrigação.

4.2. Experimento II: Resposta das culturas ao enxofre em solos com diferentes teores de argila e matéria orgânica

Os cultivos realizados em casa-de-vegetação tiveram comportamentos distintos em relação às doses de $S-SO_4^{-2}$. Para todos os cultivos, não houve interação entre os fatores doses e tipos de solo na produção de massa seca (Tabela 9). A produção de massa seca da parte aérea do feijoeiro, da soja e do centeio foi maior nos solos mais argilosos; para o sorgo e o primeiro cultivo de milho, observou-se o contrário e para o segundo cultivo do milho as produções foram semelhantes entre os tipos de solo.

Em relação ao fator dose, apenas o cultivo de milho I foi responsivo ao residual das doses de SO_4^{-2} aplicadas antes do reinício do experimento. Esse cultivo teve incremento linear na produção de massa seca em relação ao residual das doses (massa seca = $4,9995 + 0,0038 \text{ dose}$, $R^2 = 0,92$). Embora as gramíneas sejam tidas como plantas de baixa exigência em S (Jordan & Ensminger, 1958), esse resultado concorda com o encontrado por Alvarez (2004) que cultivou milho em condições que permitiram elevada produção de grãos e com as respostas encontradas por Casagrande & Souza (1981) estudando o efeito de níveis de S sobre braquiária, capim gordura, setária e jaraguá. Nos demais cultivos não foram verificadas respostas na produção de massa seca, significando que nos tratamentos testemunhas, em todos os solos testado, o suprimento de S não limitou o crescimento vegetativo das plantas.

Na tabela 10 são apresentados os teores de S total nos tecidos de sorgo, feijoeiro, milho I, soja, milho II e centeio para cada solo e para cada dose. Em relação à variável absorção de S, não houve interação entre os fatores para os cultivos de sorgo e de soja, cujos valores de absorção são apresentados pela tabela 11. Para os demais cultivos os dois fatores estudados interagiram entre si (Figura 7).

Conforme a tabela 11, a absorção de S foi aumentada em função do residual das doses de SO_4^{-2} aplicadas no solo. Ambos os incrementos foram lineares e de comportamento estatisticamente semelhante para os quatro solos. Embora tenham apresentado maior absorção de S, o sorgo e a soja não apresentaram incrementos em produção de massa seca. Havendo maior disponibilidade de S no solo, a planta absorve quantidades superiores às necessárias para seu crescimento e desenvolvimento, caracterizando um “consumo de luxo”.

Tabela 9 - Produção de massa seca de sorgo, feijoeiro, milho, soja e centeio cultivados em casa de vegetação em quatro tipos de solo com diferentes teores de argila e matéria orgânica em função de quatro doses acumuladas de SO_4^{-2} .

Solo	Doses residuais de S-SO_4^{-2} , mg vaso ⁻¹				Média
	0	202	404	808	
..... g vaso ⁻¹					
..... Sorgo.....					
LVdf	3,82	3,38	3,86	4,32	3,84 c ¹
LVAd	4,90	4,81	5,01	4,78	4,87 ab
PVd	5,62	5,46	5,48	5,34	5,47 a
NQo	3,99	3,41	4,62	4,64	4,16 bc
Média	4,58 ^{ns}	4,26	4,74	4,77	
..... Feijoeiro.....					
LVdf	6,34	6,42	7,68	7,17	6,90 a
LVAd	5,91	5,88	6,76	6,70	6,31 ab
PVd	6,21	5,41	6,15	5,93	5,92 b
NQo	5,45	5,05	5,36	6,07	5,48 b
Média	6,76 ^{ns}	5,69	6,49	6,47	
..... Milho I.....					
LVdf	2,62	2,30	4,25	6,02	3,80 c
LVAd	4,29	5,10	6,51	8,89	6,20 b
PVd	6,34	6,17	7,83	7,55	6,97 b
NQo	7,11	8,18	9,54	9,34	8,54 a
Média	3,50 ²	5,44	7,03	7,95	
..... Soja.....					
LVdf	2,82	3,52	3,60	3,91	3,46 a
LVAd	3,59	3,69	4,29	3,98	3,88 a
PVd	3,62	3,19	3,62	3,51	3,48 a
NQo	2,03	1,60	1,63	1,62	1,72 b
Média	3,30 ^{ns}	3,00	3,28	3,25	
..... Milho II.....					
LVdf	17,43	20,00	19,29	19,67	19,10 ^{ns}
LVAd	18,63	19,80	19,60	21,90	19,98
PVd	20,31	21,13	21,43	20,59	20,86
NQo	18,55	21,02	19,72	21,33	20,15
Média	18,68 ^{ns}	20,49	20,01	20,87	
..... Centeio.....					
LVdf	1,70	2,03	2,52	2,26	2,13 a
LVAd	1,98	2,13	1,88	2,16	2,04 a
PVd	2,23	1,92	1,39	1,74	1,82 a
NQo	1,17	1,24	1,22	1,54	1,29 b
Média	2,02 ^{ns}	1,83	1,75	1,92	

ns.: diferenças não significativas a 5% de probabilidade;

¹médias seguidas de mesma letra não diferem pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade;

² incremento linear (massa seca = 4,9995 + 0,0038 dose, $R^2 = 0,92$)

cv(%): sorgo (19,00), feijoeiro (15,70), milho I (22,93), soja (20,86), milho II (12,17) e centeio (25,71).

Tabela 10 - Teor de S no tecido de sorgo, feijoeiro, milho, soja e centeio cultivados em casa de vegetação em quatro tipos de solo em função de quatro doses residuais de SO_4^{2-} .

Solo	Doses residuais de S-SO_4^{2-} , mg vaso ⁻¹				Média
	0	202	404	808	
..... g vaso ⁻¹					
..... Sorgo.....					
LVdf	0,18	0,17	0,17	0,20	0,18
LVAd	0,15	0,17	0,20	0,21	0,18
PVd	0,12	0,16	0,18	0,18	0,16
NQo	0,14	0,14	0,15	0,15	0,15
Média	0,15	0,16	0,18	0,18	
..... Feijoeiro.....					
LVdf	0,10	0,14	0,17	0,17	0,14
LVAd	0,10	0,08	0,14	0,20	0,13
PVd	0,20	0,14	0,15	0,21	0,18
NQo	0,17	0,21	0,34	0,36	0,27
Média	0,14	0,14	0,20	0,23	
..... Milho I.....					
LVdf	0,15	0,21	0,29	0,29	0,23
LVAd	0,18	0,16	0,23	0,23	0,20
PVd	0,19	0,23	0,30	0,20	0,23
NQo	0,17	0,19	0,24	0,33	0,23
Média	0,17	0,20	0,27	0,26	
..... Soja.....					
LVdf	0,14	0,19	0,20	0,20	0,18
LVAd	0,18	0,17	0,17	0,24	0,19
PVd	0,18	0,19	0,21	0,19	0,19
NQo	0,12	0,20	0,17	0,27	0,19
Média	0,15	0,18	0,19	0,23	
..... Milho II.....					
LVdf	0,15	0,16	0,19	0,21	0,18
LVAd	0,14	0,14	0,17	0,25	0,18
PVd	0,14	0,14	0,16	0,21	0,16
NQo	0,14	0,15	0,15	0,27	0,18
Média	0,14	0,15	0,17	0,23	
..... Centeio.....					
LVdf	0,13	0,15	0,19	0,22	0,17
LVAd	0,18	0,18	0,27	0,20	0,21
PVd	0,24	0,19	0,24	0,21	0,22
NQo	0,12	0,15	0,14	0,33	0,18
Média	0,17	0,17	0,21	0,24	

Tabela 11 - Absorção de S pelas culturas de sorgo e soja cultivadas em casa de vegetação em quatro tipos de solo em função de quatro doses acumuladas de SO₄.

Solo	Doses residuais de S-SO ₄ ⁻² , mg vaso ⁻¹				Média
	0	202	404	808	
..... g vaso ⁻¹					
..... Sorgo.....					
LVdf	6,85	5,60	6,50	8,54	6,87 b ¹
LVA d	7,59	7,98	9,97	10,03	8,89 a
PVd	6,97	8,79	9,96	9,38	8,77 a
NQo	5,44	4,73	7,10	7,01	6,07 b
Média	6,71 ²	6,77	8,38	8,74	
..... Soja.....					
LVdf	4,02	6,65	7,14	7,84	6,41 a
LVA d	6,33	6,11	7,30	9,39	7,28 a
PVd	6,63	5,95	7,75	6,75	6,77 a
NQo	2,39	3,13	2,84	4,42	3,19 b
Média	4,84 ³	5,46	6,26	7,10	5,91

¹médias seguidas de mesma letra não diferem pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade;

² incremento linear (exportação = 6,6661 + 0,0028 dose, R² = 0,82)

³ incremento linear (exportação = 4,9220 + 0,0028 dose, R² = 0,98)

cv(%): sorgo (18,75) e soja (22,03).

Através da figura 7 percebe-se que a absorção de S para os cultivos de feijoeiro, milho I, milho II e centeio teve comportamento distinto para cada um dos quatro solos utilizados. Para esses cultivos, o solo com menor teor de argila (NQo) sempre promoveu aumentos em absorção em relação às crescentes doses residuais. Com exceção do cultivo de centeio, o NQo promoveu a maior absorção, quando a dose residual foi de 807 mg vaso⁻¹. Como o sistema é fechado (vaso), a baixa quantidade de colóides inorgânicos do NQo permite que o ânion sulfato ao migrar em profundidade se acumule no fundo do vaso, de modo a apresentar uma alta disponibilidade.

No solo LVdf, a camada de 0-10 cm acumula uma considerável quantidade de sulfato, o que é explicado pela menor taxa de movimentação. No cultivo de centeio também se observa que para os solos LVA d e PVd não houve incrementos significativos em função dos residuais de doses. Os ajustes polinomiais para os dados apresentados pela figura 7 estão descritos no apêndice D.

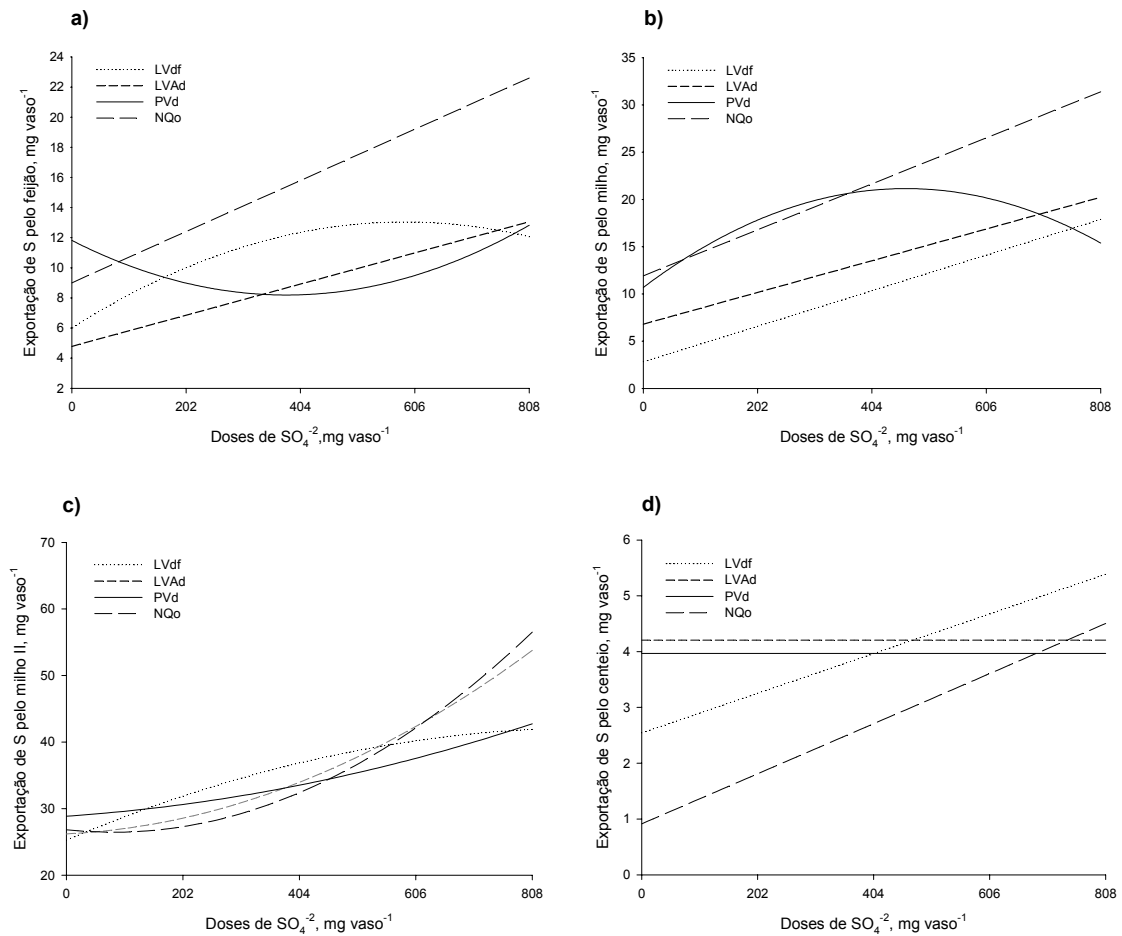


Figura 7: Absorção de S pelas culturas de feijoeiro (a), milho I (b), milho II (c) e centeio (d) cultivados em casa de vegetação em quatro tipos de solo com diferentes teores de argila e matéria orgânica em função de quatro doses residuais de sulfato.

A tendência de acúmulo de sulfato na camada de 10-20 cm é claramente observada na figura 8, que mostra a disponibilidade média de SO_4^{2-} dos quatro solos, nas duas profundidades amostradas antes do primeiro cultivo e após o terceiro e sexto cultivo. Percebe-se tanto para as duas profundidades (0-10 cm e 10-20 cm) que há uma redução na disponibilidade de SO_4^{2-} ao longo da sucessão cultural, ou seja, pela não reaplicação de S, ocorreu um esgotamento deste nutrientes. Nas duas últimas amostragens, o teor de S- SO_4^{2-} disponível na camada superficial está abaixo de 10 mg dm^{-3} , que corresponde ao nível crítico para as culturas de maior exigência em S, segundo a CQFS – RS/SC (2004). No entanto, as raízes conseguiram alcançar satisfatoriamente o fundo do vaso, onde o teor de SO_4^{2-}

disponível era geralmente superior. Este crescimento radicular foi visivelmente observado, sendo outro fato que prova a absorção em subsuperfície é a já discutida redução na disponibilidade de S nesta região ao longo da sucessão de culturas. Novamente, salienta-se a importância da amostragem de solo em camadas subsuperficiais para a tomada de decisão quanto à recomendação de fertilização sulfatada.

Pela figura 8, também se percebe que apenas após o último cultivo, foi possível detectar nas duas profundidades teor médio de S disponível pelo método oficial inferior a 10 mg dm^{-3} , nas duas menores doses. Com a continuação desta sucessão cultural seria possível a obtenção de respostas, principalmente para as culturas exigentes.

O método de extração química de SO_4^{-2} disponível empregado pode não ser adequado, pois parece não captar frações de S disponíveis às plantas. Talvez a mineralização do enxofre contido nas raízes do cultivo antecessor seja o processo responsável pelo fornecimento deste elemento para cada cultivo (Starkey, 1950; Nziguheba et al., 2005), já que a fração da planta removida é apenas a parte aérea.

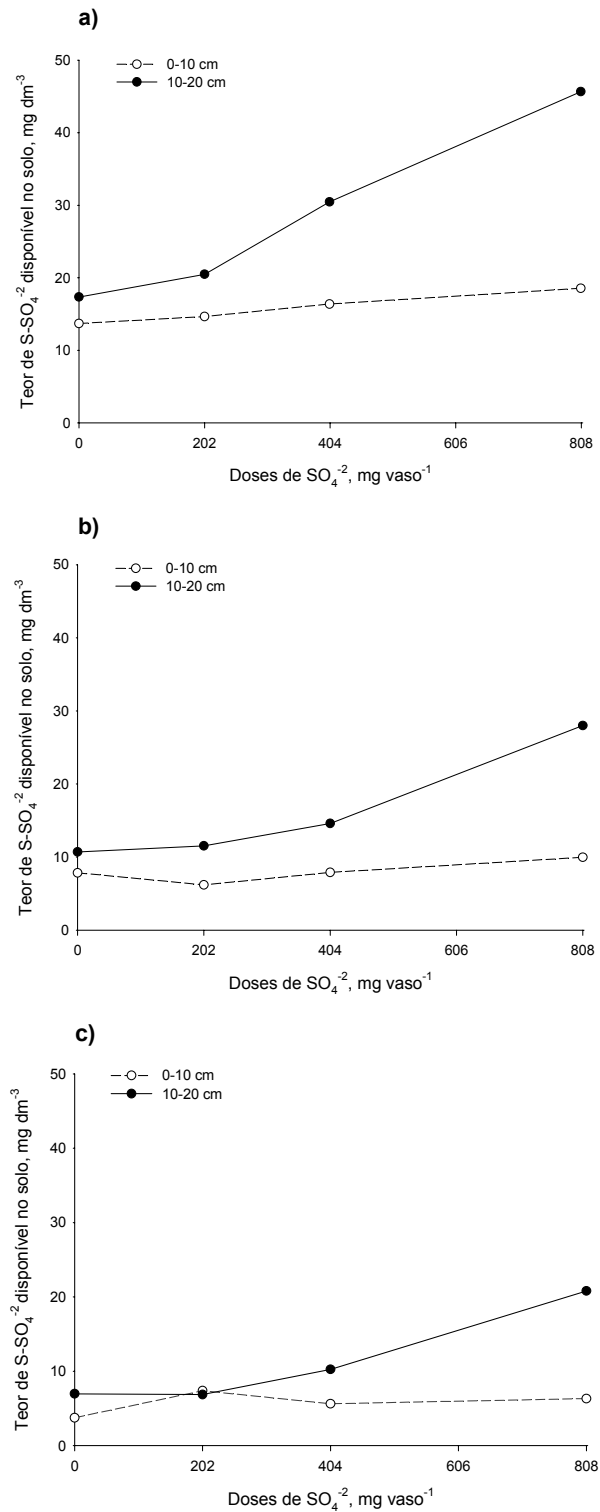


Figura 8: Teor médio de S-SO_4^{2-} disponível no solo em quatro tipos de solo com diferentes teores de argila e matéria orgânica, antes do primeiro cultivo (a), após o terceiro cultivo (b) e após o sexto cultivo (c) nas profundidades de 0-10 cm e 10-20 cm em função de quatro doses acumuladas de SO_4^{2-} .

5. CONCLUSÕES

- a. Embora o teor de enxofre extraído pelo método oficial estivesse abaixo do nível crítico, não houve resposta à adubação sulfatada;
- b. O método oficial de diagnóstico da fertilidade não detectou flutuações decorrentes da adição de enxofre;
- c. A aplicação de fertilizantes sulfatados manteve os teores de sulfato na solução do solo a 20 cm superiores à testemunha durante a maior parte do ciclo das culturas;
- d. A média estimada para o enxofre depositado pela água da chuva foi de 3,2 kg ha⁻¹ ano⁻¹, suficiente para repor as quantidades deste nutriente extraído por um cultivo anual;
- e. Mesmo que a aplicação de enxofre incrementasse a absorção pelas plantas, a capacidade de fornecimento dos quatros solos foi suficiente para a exigência das culturas, exceto um cultivo de milho.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A recomendação de fertilizantes sulfatados continua apresentando grande complexidade em função dos inúmeros fatores que controlam a dinâmica do enxofre no solo. Alguns esclarecimentos sobre a resposta das plantas a aplicação de enxofre foram obtidas através deste estudo.

Nos trabalhos que abordam esse assunto, comumente não são encontradas respostas das plantas à adubação sulfatada. Alguns fatores que mascaram estes resultados foram levantados, destacando-se a contribuição das chuvas e das irrigações como veículo de deposição do enxofre atmosférico, a ciclagem do enxofre através de plantas de cobertura com sistema radicular bem desenvolvido e o fluxo ascendente de sulfato em períodos de balanço hídrico negativo. Nesse sentido o método oficial de diagnose da disponibilidade de enxofre deve ser melhor aferido, ou mesmo deve ser testado com resinas trocadoras de ânions (RTA). A introdução de outros parâmetros além da disponibilidade de enxofre extraído, pode auxiliar a tomada de decisão na aplicação deste elemento e a definição das doses a serem aplicadas. Como parâmetros potenciais destacam-se (a) a constituição granulométrica e mineralógica do solo, (b) a contribuição dos resíduos das culturas antecessoras, (c) o teor de matéria orgânica do solo, (d) a contribuição do enxofre atmosférico e do sulfato acumulado em sub-superfície e (e) a busca de métodos com melhores correlações com as doses aplicadas e com a absorção pelas plantas.

Também, sugere-se que seja quantificada a deposição de sulfato pela chuva e irrigação nas diferentes regiões agroecológicas dos estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina, a fim de melhor avaliação do déficit desse nutriente no solo.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHMAD, A; KHAN, I; ANJUM, N.A; ABROL, Y.P; IQBAL, M. Role of sulphate transporter systems in sulphur efficiency of mustard genotypes **Plant Science**, v. 169, p. 842–846, 2005.

ALVAREZ, J.W R. **Disponibilidade e resposta de culturas ao enxofre em solos do Rio Grande do Sul**. 2004. 84 p. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo) Universidade Federal de Santa Maria, 2004.

ALVAREZ, V.V.H. **Enxofre: critérios de diagnose para solo e planta, correção de deficiências e excessos**.. In: XVII Reunião Brasileira de Fertilidade do Solo, Anais...Londrina – PR. 1988.

ALVES, M.D. **Atributos mineralógicos e eletroquímicos, adsorção e dessorção de sulfato em solos paulistas**. 2002. 154p. Tese (Doutorado em Agronomia) Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2002.

ALWAYS, F.J; MARSH, A.W; METHLEY, W.J. Sufficiency of atmospheric sulfur for maximum crop yields. **Soil Science Society American Proceeding**, Madison, v. 2, p.229-238, 1937.

BARDSLEY, Jr. C.E.; JORDAN, H.V. Sulfur availability in seven southeastern soils as measured by growth and composition of white clover. **Agronomy Journal**, Madison, v. 49, p.310-312, 1957.

BARROW, N.J. Studies on extraction and on availability to plants of adsorbed plus soluble sulfate. **Soil Science**, Baltimore, v. 104, p. 242-249, 1967.

BAYER, C; MIELNICZUK, J. Características químicas do solo afetadas por métodos de preparo e sistemas de cultura. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v .21, p.105-112, 1997.

BAYER, C.; MIELNICZUK, J. **Dinâmica e função da matéria orgânica**. In: SANTOS, G. de A.; CAMARGO, F. A. de O. (Eds.). Fundamentos da matéria orgânica do solo: ecossistemas tropicais e subtropicais. Porto Alegre: Gênese, 1999. cap. 2, p. 9-26.

BERTRAMSON, B.R; FRIED,M; TISDALE S.L. Sulfur studies of Indiana soils and crops. **Soils Science**, Baltimore, v. 70, p. 27-41, 1950.

BISSANI, C.A. & TEDESCO, M.J. **O enxofre no solo**. In: XVII Reunião Brasileira de Fertilidade do Solo, Anais...Londrina – PR. 1988

CAIRES, E. F.; FONSECA, A. F. Absorção de nutrientes pela soja cultivada no sistema de plantio direto em função da calagem na superfície. **Bragantia**, Campinas, v. 59, n. 2, p. 213-320, 2000.

CAMARGO, C.E. de.; VEIGA. A.A.; PESSINI, A.L.; MONTEIRO, D.A. Adubação do trigo. VII – Experiências com N, P, K e S em diferentes tipos de solos do Estado de São Paulo. **Bragantia**, Campinas, v. 34, n. 18, p. 273-286, 1975.

CASAGRANDE, J.C.; SOUZA, O.C.de. Efeito de níveis de S sobre quatro gramíneas forrageiras tropicais; em solos sob vegetação de cerrado do Estado de Mato Grosso do Sul, Brasil. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 1, n. 2, p. 21-25, 1981.

CHAO, T.T.; HARWARD, M.E.; FANG, S.C. Soil constituents and properties in the absorption of sulfate ions. **Soil Science**, Baltimore, v. 94, p. 276-286, 1962.

CHEN, B; SHAN, X; SHEN, D; MOU, S. Nature of the HCl-soluble sulfate in the sequential extraction for sulfur speciation in soils. **Fresenius Journal Analytical Chemistry**, v. 357, p.941–945, 1997.

CHEN, P.J. **Sulfur deposition and sulfur balance in Sichuan basin**. In: State Environment Protection Agency. Study on Air Pollution Prevention and Control Technology. Beijing: Science Press, p. 640–645, 1993.

COMISSÃO DE QUÍMICA E FERTILIDADE DO SOLO – RS/SC. **Manual de adubação e calagem para os estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina**. Sociedade Brasileira de Ciência do Solo – Núcleo Regional Sul. 10ed, 400p. Porto Alegre, 2004.

CROUÉ, J.P., BENEDETTI, M.F., VIOLLEAU, D., LEENHEER, J.A., Characterization and copper binding of humic and nonhumic organic matter isolated from the South Platte River: evidence for the presence of nitrogenous binding site. **Environmental Science and Technology** 37(2), 328-336, 2003.

EDWARDS, P.J; GREGORY, J.D; ALLEN, H.L. Seasonal sulfate deposition and export patterns for a small appalachian watershed. **Water, Air, and Soil Pollution** v.110, p.137–155, 1999.

ELKINS, D.M. & ENSMINGER, L.E. Effect of soil pH on the availability of adsorbed sulfate. **Soil Science Society American Proceeding**, Madison, v. 35, p.931-934, 1971.

ENSMINGER, L.E. Some factors affecting the absorption of sulfate by Alabama. **Soil Science Society American Proceeding**, Madison, v. 18, p. 259-264, 1954.

EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisas de Solos. **Sistema Brasileiro de Classificação dos solos**. Brasília: Embrapa. Rio de Janeiro,1999. 412 p.

ERIKSEN, J; OLESEN, J.E; ASKEGAARD, M. Sulphate leaching and sulphur balances of an organic cereal crop rotation on three Danish soils. **European Journal of Agronomy**, v. 17, p. 1–9, 2002.

EVANS, C.A; ROST, C.O. Total organic sulfur and humus sulfur of Minnesota soils. **Soil Science**, v. 25, p. 125-137, 1945.

FOX, R.L; OLSON, R.A.; RHOADES, H.F. Evaluating the sulphur status of soils by plant and soil tests. **Soil Science Society American Proceeding**, Madison, v. 28, p. 243-246, 1964.

FRIED, M. The adsorption of sulfur dioxide by plants as shown by the use of radioactive sulfur. **Soil Science Society American Proceedings**, Madison, v. 13, p. 135-138, 1948.

FURTINI NETO, A.E; FERNANDES,L.A; FAQUIM, V; DA SILVA, I.R; ACCIOLY, A.M.A. Resposta de cultivares de feijoeiro ao S. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 35, n. 3, p.567-573, 2000.

GUEDES, R.M.M. **Enxofre e nitrogênio na água da chuva e enxofre atmosférico na região metropolitana de Porto Alegre (RS), Brasil**. 1985. 117 p. Dissertação (Mestrado em Ecologia) Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Faculdade de Agronomia, 1985.

HARWARD, M.E.; CHAO, T.T.; FANG, S.C The sulphur status and sulphur supplying power of Oregon soils. **Agronomy Journal**, Madison, v. 54, p.101-106, 1962.

HARWARD, M.E.; REISENAUER, H.M. Reactions and movement of inorganic soil sulfur. **Soil science**, Baltimore v. 101, p. 326-335, 1966.

HICORE, R.; GALLO, J.R. Efeito do S na produção da soja. **Bragantia**, Campinas, v. 31, p. 11-12, 1972.

HILLEL, D. **Environmental soil physics**. Academic Press, San Diego, Califórnia, 1998.

HINGSTON, R.J; POSNER, A.M; QUIRK, J.P. Anion adsorption by goethite and gibbsite I. The role of the proton in determining adsorption envelopes. **Journal of Soil Science**, v. 23, p.177-193, 1972.

JORDAN, H.V.; ENSMINGER, L.E. The role of sulphur in soil fertility. **Advance in Agronomy**, Madison, v. 10, p. 407-434, 1958.

KAMPRATH, E.J.; NELSON, W.L.; FITTS, J.W. The effect of pH, sulfate and phosphate concentrations on the adsorption of sulfate by soils. **Soil Science Society American Proceeding**, Madison, v. 19, p. 463-466, 1956.

KARLTUN, E. Modelling SO_4^{-2} surface complexation on variable charge minerals. II. Competition between SO_4^{-2} , oxalate and fulvate. **European Journal of Soil Science**, v.49, 113-120, 1998.

MACARENHAS, A.A.; BULISANI, E.A.; BELLINAZZI Jr., R. **O enxofre na adubação**. Campinas. Coordenadoria de Assistência Técnica Integral CATI, 1976. 11p.

MALAVOLTA, E. **Efeitos de doses e fontes de enxofre em culturas de interesse econômico. I- Capim colonião. II- Colza. III- Sorgo Sacarino**. Centro de Pesquisa e promoção de Sulfato de Amônio. São Paulo, 1984. 60 p. (Boletim técnico, 3).

MARSH, K.B; TILLMAN, R.W; SYERS, J.K. Charge relationships of sulfate sorption by soils. **Soil Science Society American Journal**, v. 51, n.2, p. 318-323, 1987.

MARTINEZ, C.E; KLEINSCHMIDT, A.W; TABATABAI, M.A. Sulfate adsorption by variable charge soils: Effect of low-molecular-weight organic acids. **Biology and Fertility of Soils** v. 26, p.157–163, 1998.

MARTINS, C.R; ANDRADE, J.B; Química atmosférica do enxofre (iv): emissões, reações em fase aquosa e impacto ambiental. **Química Nova**, v. 25, n. 2, p. 259-272, 2002.

McCLUNG, A.C.; FLEITAS, L.M.N.; LOTT, W.L. Analysis of several Brazilian soils in relation to plant responses to sulphur. **Soil Science Society American Proceedings**, Madison, v. 23, p. 221-224, 1959.

MACINTIRE, W.H, SHAW, W.M. ROBINSON, B. The divergent behavior of KPO_3 and K_2SO_4 in soils, with and without limestone and dolomite. **Soil Science**, v. 59, 155-162, 1945.

MEHLICH, A; Influence of sorbed hydroxyl and sulfate on liming efficiency, pH and conductivity. **Soil Science Society American Proceedings**, Madison, v. 28, p. 496-499, 1964.

MILLÉO, M.V.R; DONI FILHO, L. Marcha de absorção de enxofre por plantas de canola. **Scientia Agrária**, Brasília, v.2 p.25-30, 2001.

MIYASAKA, S.; FREIRE, E.S.; MACARENHAS, H.A.A. Adubação da soja. III- efeito do NPK, do S e dos micronutrientes em solo do arenito Botucatu, com vegetação de cerrado. **Bragantia**, Campinas, v. 23, n. 7, p. 65-71, 1964.

NACIMENTO, J.A.L.; MORELLI, M. Enxofre em solos do Rio Grande do Sul. I. Formas no solo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 4, p. 131-135, 1980a.

NACIMENTO, J.A.L.; MORELLI, M. Enxofre em solos do Rio Grande do Sul. II. Disponibilidade. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 4, p. 135-138, 1980b.

NEPTUNE, A.M.L.; TABATABAI, M.A.; HANWAY, J.J. Sulphur fractions and carbon-nitrogen-phosphorus-sulphur relationship in some Brazilian and Iowa soils. **Soil Science Society American Proceeding**, Madison, v. 39, n. 1, p. 51-55, 1975.

NOGUEIRA, M.A.; MELO, W.J. Sulphur availability to soybean and arilsulphatase activity in a soil treated with phosphogypsum. **Revista Brasileira de Ciências do Solo**, Campinas, v. 27, n. 4, p. 655-663, 2003.

NORMAN, A.L; GIESEMANN, A; KROUSE, H.R; JÄGER, H.J. Sulphur isotope fractionation during sulphur mineralization: results of an incubation–extraction experiment with a Black Forest soil. **Soil Biology & Biochemistry**, v. 34 p. 1425–1438, 2002.

NZIGUHEBA, G; SMOLDERS, E; MERCKX, R. Sulphur immobilization and availability in soils assessed using isotope dilution. **Soil Biology & Biochemistry**, v. 37 p.635–644, 2005.

ÖSTERHOLM, P; ASTRÖM, M. Quantification of current and future leaching of sulfur and metals from Boreal acids sulfate soils, Western Finland. **Australian Journal of Soil Research**. v. 42, p. 547-551, 2004.

PARFITT, R.L.; SMART, R.S.C. The mechanism of sulfate absorption of iron oxides. **Soil Science Society American Journal**, Madison, v. 42, p. 48-50,1978.

RAIJ, B; QUAGGIO, J.A; **Métodos de análise de solo para fins de fertilidade**. Campinas, Instituto Agronômico, 31p, 1983 (Boletim técnico n.81).

RANDO, E.M; SILVEIRA, R.I. Desenvolvimento da alfafa em diferentes níveis de acidez, potássio e enxofre no solo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 19, p.235-242, 1995.

RHEINHEIMER, D.S; GATIBONI, L.C; KAMINSKI, J; ROBAINA, A.D; ANGHINONI,I.; FLORES, J.P.C; HORN, D. **Situação da fertilidade dos solos no Estado do Rio Grande do Sul**. Universidade Federal de Santa Maria, Centro de Ciências Rurais, Departamento de solos, Santa Maria, 2001. 41p (Boletim técnico, n. 2).

SCHERER, H.W. Sulphur in crop production. **European Journal of Agronomy**, v. 14 p. 81–111, 2001.

SILVA, D.J; VENEGAS, V.H.A; RUIZ, H.A. Transporte de enxofre para as raízes de soja em três solos de Minas Gerais. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v.8, p. 1161-1167, 2002.

SPENCER, K; FRENEY, J.R; A comparison of several procedures for estimating the sulphur status of soil. **Australian Journal Agricultural Research**, v. 11, p. 948-959, 1960.

STARKEY, R.L. Relations of microorganisms to transformations of sulfur in soils. **Soils Science**, Baltimore, v. 70, p. 55-65, 1950.

STEVENSON, F.J. **Humus chemistry: genesis, composition, reactions**. 2.ed. New York: John Willey & Sons, 1994. 512p.

TABATABAI, M.A; BREMNER, J.M. An alkaline oxidation method for determination of total sulphur in soils. **Soil Science Society American Proceeding**. Madison, v. 34, p. 62-65, 1970.

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.

THOMAS, M.D; HENDRICKS, R.H; HILL, G.R. Sulfur metabolism in alfafa. **Soil Science**, Baltimore, v. 70, p. 19-26, 1950.

UCHOA, S.C.P; ALVAREZ V, V.H; FREIRE, F.M; SCHAEFER, C.E.G.R; HARTMANN, L.K. Método de determinação de enxofre lábil com membrana de troca aniônica. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 27 p.89-99, 2003.

VITTI, G.C.; FERNASIERI FILHO, D.; FERREIRA, M.E.; RAGAZZI, D.; LIEM, T.H. Efeito de doses de gesso na cultura do feijoeiro (*Phaseolus vulgaris* L.). **Revista Agrícola**, v. 57, n.3, p.119-132, 1982.

WANG, T..J;HU, Z.Y; XIE, M; ZHANG, Y; XU, C.K; CHAO, Z.H. Atmospheric sulfur deposition onto different ecosystems over China. **Environmental Geochemistry and Health**, v.26, p. 169–177, 2004.

WESTERMANN, D.T. Indexes of sulfur deficiency in alfalfa. I. Extractable soil sulfur. **Agronomy Journal**, Madison, v. 66, p. 578-581, 1974.

WILLIAMS, C.H.; STEINGERGS, A. Soil sulphur fractions as chemical indices of available sulphur in some Australian soils. **American Journal of Agricultural Research**, v.10, n.3, p. 340-352, 1959.

WRIGLEY, C.W.; DU CROS, D.L.; MOSS, H.J.; PULLINGTON, J.G.; KASARDA, D.D. Effect of sulphur deficiency on wheat quality. **Sulfur in Agriculture**, Washington, v. 8, p. 2-7, 1984.

ZHANG, G.Y; YU; T.R. **Coordination Adsorption of anions**. In: YU, T.R. Chemistry of variable charge soils. Oxford University Press, New York, p. 175-218, 1997.

8. APÊNDICES

APÊNDICE A: Análise de enxofre em amostras de solo

Material

- a) Bloco digestor;
- b) 32 snap-caps
- c) 40 tubos de ensaio pequenos (10 cm) para digestão;
- d) Seringas de 1 e 10 mL;
- e) dosador de 50 mL;
- f) Medidor calibrado a 10 cm³ para solo;
- g) Espectrofotocolorímetro.

Reagentes e soluções

- a) Solução Extratora de CaHPO₄ 100 mg P L⁻¹;
2,16 L de ácido hipofosfórico (H₃PO₄), e 0,71g de Ca(OH)₂ e avolumar para 1L.

- b) Solução de HNO₃-HClO₄ 3:1
Misturar 30mL de HNO₃ concentrado com 10 mL de HClO₄ concentrado.
Cuidado: essa mistura é explosiva;

- c) Solução de Cloreto de bário (BaCl₂) + gelatina:
Dissolver 0,6g de gelatina sem sabor em 200 mL de água destilada aquecida a 60-70 °C;
Colocar na geladeira por 16-18 horas;
Adicionar 2,0 g de cloreto de bário (BaCl₂) e dissolver.
Esta solução deve ser mantida na geladeira e se mantém estável por até 10 dias.
Antes de usar, trazer à temperatura ambiente e agitar.

- d) Solução de sulfato de potássio (K₂SO₄) 50 mg L⁻¹ de Spara confecção da curva.

Dissolver 2,717 g de K_2SO_4 (seco a $105\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 horas) a 1 L com água destilada.

Dessa solução, sacar 100 mL e diluir em 1 L utilizando água destilada .

Procedimento

- a) Em snap-caps de tampa rosca medir 10 cm^3 de solo;
- b) Adicionar 50 mL de solução extratora;
- c) Agitar por 30 minutos em agitador horizontal;
- d) Retirar do agitar, organizar os snap-caps e retirar as tampas;
- e) Deixar decantar até o dia seguinte;
- f) Pipetar 20 mL do sobrenadante para tubos de digestão (pequenos);
- g) Reservar dois tubos para branco, um como padrão e cinco tubos para a curva;
- h) Em bloco de digestão, aquecer a $120\text{-}130^\circ\text{C}$ até secagem dos tubos;
- i) Após esfriar, adicionar 1 mL de $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$ 3:1
- j) Aquecer à $150\text{-}160\text{ }^\circ\text{C}$ por 15 minutos com funis;
- k) Retirar os funis;
- l) Manter o aquecimento por mais 10 minutos, sem deixar os tubos secarem;
- m) Retirar, deixar esfriar e adicionar 10mL de água destilada;
- n) Adicionar 1 mL de BaCl_2 -gelatina e aguardar 30 minutos;
- o) Agitar e ler no espectrofotocolorímetro, determinando a absorbância em 440nm.

Curva

- a) Adicionar 1, 2, 3, 4 e 5 mL da solução em tubos para digestão de enxofre;
- b) Adicionar 10mL de água em cada tubo;
- c) A concentração final da curva torna-se:

1,0 mL – 5 mg S L^{-1}

2,0 mL – 10 mg S L^{-1}

3,0 mL – 15 mg S L^{-1}

4,0 mL – 20 mg S L^{-1}

5,0 mL – 25 mg S L^{-1}

APÊNDICE B: Análise de enxofre em tecido vegetal

Material

- a) Bloco digestor;
- b) 40 snap-caps;
copos plásticos (cafezinho);
- c) 40 tubos de ensaio para digestão;
- d) Seringas de 0,5; 1; 3 e 10 mL;
- e) Espectrofotocolorímetro.

Reagentes e soluções

- a) Ácido nítrico (HNO_3) PA
- b) Ácido perclórico (HClO_3) PA
- c) Solução de Cloreto de bário (BaCl_2) + gelatina:
Dissolver 0,6 g de gelatina sem sabor em 200 mL de água destilada aquecida a 60-70 °C;
Colocar na geladeira por 16-18 horas;
Adicionar 2,0 g de cloreto de bário (BaCl_2) e dissolver.
Esta solução deve ser mantida na geladeira e se mantém estável por até 10 dias.
Antes de usar, trazer à temperatura ambiente e agitar.
- d) Solução de ácido clorídrico (HCl) 0,1 M
- e) Solução de sulfato de potássio (K_2SO_4) 50 mg L⁻¹ de S para confecção da curva.
Dissolver 3,586g de K_2SO_4 (seco a 105 °C por 2 horas) a 1 L com água destilada.

Procedimento

- a) Pesar 0,5 g de material vegetal em tubo de digestão;
- b) Reservar três tubos para amostras em branco e cinco tubos para a curva;

- c) Adicionar 3 mL de ácido nítrico PA em todos os tubos;
- d) Deixar reagir por uma noite;
- e) No bloco digestor, aquecer a 90 °C por 30 minutos;
- f) Elevar a temperatura a 120 °C até restar aproximadamente 1 mL no tubo de digestão;
- g) Deixar esfriar;
- h) Adicionar 0,5 mL de ácido perclórico PA;
- i) Aquecer a 190 °C;
- j) Quando houver desprendimento de vapor esbranquiçado (cerca de 15 minutos após o aumento de temperatura) colocar funis nos tubos de digestão;
- k) Deixar por 2 horas com os funis;
- l) Tirar as amostras do bloco digestor e deixar os tubos esfriarem;
- m) Completar o volume dos tubos a 20 mL com água destilada;
- n) Agitar manualmente os tubos;
- o) Colocar todo o conteúdo do tubo em snap-caps;
- p) Deixar as amostras decantarem por uma noite;
- q) Retirar 1 mL da solução do snap-cap para copos plásticos (cafezinho);
- r) Colocar 10 mL de solução de ácido clorídrico 0,1 M;
- s) Colocar 1 mL da solução cloreto de bário com gelatina;
- t) Agitar;
- u) Deixar em repouso por 30 minutos;
- v) Agitar;
- w) Realizar a leitura determinando a absorbância em 440 nm.

Curva

- a) Adicionar 1, 2, 3, 4 e 5 mL da solução para curva em tubos para digestão de S;
- b) A concentração final da curva torna-se:
 - 1,0 mL – 3 mg S L⁻¹
 - 2,0 mL – 6 mg S L⁻¹
 - 3,0 mL – 9 mg S L⁻¹
 - 4,0 mL – 12 mg S L⁻¹
 - 5,0 mL – 15 mg S L⁻¹

APÊNDICE C: Análise de sulfato em água

Material

- a) Copos plásticos (cafezino);
- b) Seringas de 1 e 10 mL;
- c) Espectrofotocolorímetro.

Soluções

- a) Solução de Cloreto de bário (BaCl_2) + gelatina:

Dissolver 0,6 g de gelatina sem sabor em 200 mL de água destilada aquecida a 60-70 °C;

Colocar na geladeira por 16-18 horas;

Adicionar 2,0 g de cloreto de bário (BaCl_2) e dissolver.

Esta solução deve ser mantida na geladeira e se mantém estável por até 10 dias.

Antes de usar, trazer à temperatura ambiente e agitar.

- b) Solução de sulfato de potássio (K_2SO_4) 50 mg L⁻¹ de S para curva.

Dissolver 2,717 g de K_2SO_4 (seco a 105°C por 2 horas) a 1 L com água destilada.

Dessa solução, sacar 100 mL e diluir em 1 L utilizando água destilada .

Procedimento

1. Colocar 10 mL de água (amostra) em copos de plástico;
2. Adicionar 1 mL de gelatina- BaCl_2 e agitar;
3. Aguardar 30 minutos, agitar e determinar a absorbância em 440 nm.

Curva

1. Adicionar 0,5, 1, 2, 3 e 4 mL da solução em copos plásticos ;
2. Adicionar 10 mL de água em cada copo;
3. A concentração final da curva torna-se:

0,5 mL – 2,38 mg S L⁻¹

1,0 mL – 4,55 mg S L⁻¹

2,0 mL – 8,33 mg S L⁻¹

3,0 mL – 14,29 mg S L⁻¹

4,0 mL – 16,67 mg S L⁻¹

APÊNDICE D: Parâmetros das regressões polinomiais ajustadas entre a absorção de S, mg vaso⁻¹ nas culturas de feijoeiro, milho I, milho II e centeio (y) e as doses residuais de S-SO₄⁻², g vaso⁻¹ (x) em quatro tipos de solo com diferentes teores de argila e matéria orgânica.

Solo	Parâmetros de regressão			
	b ₀	b ₁ x	b ₁₁ x ²	R ²
.....feijoeiro.....				
LVdf	6,00	0,0239	-0,00002	0,90
LVA _d	4,78	0,0102	-	0,86
PV _d	11,82	-0,0191	0,00002	0,77
NQ _o	9,00	0,0168	-	0,90
.....milho I.....				
LVdf	2,82	0,0187	-	0,90
LVA _d	6,80	0,0166	-	0,92
PV _d	10,68	0,0452	-0,00005	0,74
NQ _o	11,92	0,0241	-	0,99
.....milho II.....				
LVdf	25,27	0,0368	-0,00002	1,00
LVA _d	26,20	0,0042	0,00004	1,00
PV _d	28,87	0,0058	0,00001	1,00
NQ _o	26,83	-0,0092	0,00006	0,96
.....centeio.....				
LVdf	2,54	0,00352	-	0,82
LVA _d ^{ns}	-	-	-	-
PV _d ^{ns}	-	-	-	-
NQ _o	0,91	0,00444	-	0,83

ns.: regressões não significativas a 5% de probabilidade.

APÊNDICE E: Parâmetros das regressões polinomiais ajustadas entre o teor de S disponível em quatro tipos de solo com diferentes teores de argila e matéria orgânica nas profundidades de 0-10 e 10-20 cm (y) e as doses residuais de S-SO₄⁻², g vaso⁻¹ (x).

Solo	Parâmetros de regressão			
	b ₀	b ₁ x	b ₁₁ x ²	R ²
.....antes do sorgo a 10 cm.....				
LVdf	16,38	0,0106	-	0,85
LVAd	10,10	0,0137	-	0,96
PVd ^{ns}	-	-	-	-
NQo ^{ns}	-	-	-	-
.....antes do sorgo a 20 cm.....				
LVdf	21,19	0,0197	-	0,86
LVAd	25,42	0,0292	-	1,00
PVd	16,39	0,0396	-	1,00
NQo	-0,74	0,0580	-	0,95
.....após o milho I a 10 cm.....				
LVdf	10,77	-0,0099	0,00002	0,97
LVAd	9,20	0,0045	-	0,53
PVd ^{ns}	-	-	-	-
NQo ^{ns}	-	-	-	-
.....após o milho I a 20 cm.....				
LVdf	10,36	0,0154	-	0,82
LVAd	12,28	0,0140	-	0,86
PVd	8,01	0,0241	-	0,99
NQo	7,26	-0,0105	0,00005	0,99
.....após o centeio a 10 cm.....				
LVdf	2,03	0,0084	-	0,84
LVAd	7,22	-0,0392	0,00005	0,62
PVd ^{ns}	-	-	-	-
NQo ^{ns}	-	-	-	-
.....após o centeio a 20 cm.....				
LVdf	5,29	-0,0082	0,00003	1,00
LVAd	14,51	-0,0010	0,00002	1,00
PVd	4,04	0,0098	-	0,80
NQo	4,21	-0,0220	0,00006	1,00

ns.: regressões não significativas a 5% de probabilidade.