

PN ABL-439  
**COMISSÃO II - QUÍMICA E  
MINERALOGIA DO SOLO****EFEITOS DE ADIÇÕES DE ALFAFA E OXALATO  
NA MINERALIZAÇÃO DE ENXOFRE E NA ADSORÇÃO DE SULFATO  
EM LATOSSOLOS DOS CERRADOS<sup>(1)</sup>**P.P. MOTAVALLI<sup>(2)</sup> & J.M. DUXBURY<sup>(3)</sup>**RESUMO**

Foi realizado um experimento, usando-se os horizontes A e B de um latossolo vermelho-escuro e de um latossolo vermelho-amarelo dos Cerrados, com os objetivos de avaliar a adsorção de sulfato com o tempo em função de adições de alfafa (*Medicago sativa* L.) e de um ânion orgânico (oxalato); separar os efeitos do pH e dessas adições na adsorção de sulfato, e medir a mineralização de enxofre. Os solos foram incubados por 0, 8, 15, 29 e 63 dias. A mineralização foi medida a cada período, usando-se água como extrator. A adsorção de sulfato foi avaliada nos níveis de 0, 120 e 240 mg SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/litro em KCl 0,01 M. Numa parte das amostras, ajustou-se o pH para valores iguais ao da testemunha para examinar os efeitos do pH na adsorção de sulfato. As adições de alfafa reduziram significativamente a adsorção de sulfato em mais de 95% em relação à testemunha após 8 dias de incubação. Os efeitos das adições do oxalato dependeram muito das mudanças do pH e da sua taxa de decomposição. O horizonte B dos dois solos adsorveu mais sulfato do que o A, provavelmente devido ao maior teor de matéria orgânica nativa no horizonte A. A taxa de mineralização de enxofre após a adição da alfafa variou de 9,2 a 36,7 µg SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/grama solo por semana.

**Termos de indexação:** Adsorção de sulfato, mineralização de enxofre, Cerrados, alfafa, oxalato.

**SUMMARY: THE EFFECTS OF ADDITIONS OF ALFALFA AND OXALATE ON SULFUR MINERALIZATION AND SULFATE ADSORPTION IN LATOSOLS OF THE "CERRADO" REGION**

An experiment was performed, using the A and B horizons of a Dark Red Latosol and a Red-Yellow Latosol from the Cerrado Region, in order to evaluate sulfate adsorption over time as affected by additions of alfalfa (*Medicago sativa* L.) and an organic anion (oxalate); to separate the effects of pH and these additions on sulfate adsorption; and to measure sulfur mineralization. Soils were incubated for 0, 8, 15, 29 and 63 days. Mineralization was measured at each time using distilled water, and sulfate adsorption evaluated at levels of 0, 120 and 240 mg SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/l in 0.01 M KCl. One group of alfalfa- and oxalate-treated soils had pH adjusted to the pH level of the control in order to examine pH effects on sulfate adsorption. Additions of alfalfa significantly reduced sulfate adsorption greater than 95% of the adsorption of the control after 8 days. Effects of oxalate additions were highly dependent on soil pH and the rate of oxalate decomposition in the soil. The B horizons of both soils adsorbed more sulfate than the A horizons, perhaps due to higher native organic matter levels in the A horizons. The range of sulfur mineralization after alfalfa was added was between 9.2 and 36.7 µg SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/g soil/week.

**Index terms:** Sulfate adsorption, sulfur mineralization, Cerrados region, alfalfa, oxalate.

**INTRODUÇÃO**

O uso de fertilizantes concentrados que não contêm enxofre, associado à baixa disponibilidade desse nutriente em solos altamente intemperizados (Blair et al., 1980; Kamprath & Till, 1983; Viçti, 1986), como os dos Cerrados,

poderá causar a deficiência desse elemento em solos com regime de cultivo intensivo.

Nos latossolos dos Cerrados, a disponibilidade de enxofre através da mineralização da matéria orgânica (MO) nativa e das adições de adubo verde ter. sido pouco estudada. Os

(1) Parte da Tese de Doutorado do primeiro autor. Convênio Universidade de Cornell (EUA)-EMBRAPA. Recebido para publicação em janeiro e aprovado em setembro de 1987.

(2) Engenheiro-Agrônomo, aluno do Curso de Doutorado em Solos. Departamento de Agronomia da Universidade de Cornell. CPAC-EMBRAPA, Caixa Postal 70.0023, CEP 73300 Planaltina (DF).

(3) Professor Adjunto do Departamento de Agronomia da Universidade de Cornell (EUA).

horizontes Ap com alto nível de MO nativa muitas vezes tem menor teor de enxofre inorgânico do que os horizontes B (McClung et al., 1959). Esse efeito da MO talvez seja o resultado de interações entre suas frações orgânicas e as propriedades de carga de superfície dos solos com cargas dependentes de pH. Lopes & Cox (1977) mostraram correlação significativa entre o teor da MO dos solos dos Cerrados e a CTC efetiva de 518 amostras de solo superficial com pH acima de 5,5. Outros autores têm atribuído as altas taxas de adsorção de sulfato e as diferenças nas propriedades eletroquímicas do horizonte B em relação ao horizonte A ao maior teor da MO nos horizontes superficiais (Raj & Peech, 1972; Couto et al., 1979). Além disso, adições de ânions orgânicos, como oxalato, reduziram a adsorção de sulfato até 48% em alguns solos do Noroeste dos EUA (Chao, 1964).

Considerando que alguns solos do Brasil apresentam de 77 a 95% do enxofre total na forma orgânica (Neptune et al., 1975), provavelmente a mineralização da MO nesses solos e em latossolos dos Cerrados seja a principal fonte de enxofre para as plantas. As taxas de mineralização de enxofre para solos não tratados da região temperada da América do Norte encontrados na literatura variam de -0,3 a 11,7  $\mu\text{g SO}_4^{2-}$ /grama de solo por semana, dependendo do tipo de horizonte do solo e do método de incubação (Tabatabai & Al-Khafaji, 1980; Maynard et al., 1983; David et al., 1983).

Os objetivos deste trabalho foram: avaliar a adsorção de sulfato com o tempo em função de adições de adubo verde e de um ânion orgânico nos horizontes A e B de dois latossolos dos Cerrados; separar os efeitos de pH e dessas adições na adsorção de sulfato; e medir a mineralização de enxofre.

## MATERIAL E MÉTODOS

Coletaram-se amostras do horizonte A (0-20 cm de profundidade) e B (40-60 cm de profundidade) de um latossolo vermelho-escuro (LE) e de um latossolo vermelho-amarelo (LV), em agosto de 1985, na chapada da área experimental do Centro de Pesquisa Agropecuária dos Cerrados, Planaltina (DF). As amostras foram secas ao ar e peneiradas, utilizando-se uma peneira com malha de 2 mm de abertura. No quadro 1, encontram-se algumas características desses solos.

Os tratamentos constituíram-se na aplicação de 5 g de alfafa (*Medicago sativa* L.), seca e moída por 100 g de solo, e 10 meq de oxalato ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  puro) por 100 g de solo e uma testemunha. Todos os cálculos foram realizados com base no peso seco do solo. Os teores de S, Ca e Mg no tecido de alfafa eram de 0,321, 1,85 e 0,32% respectivamente.

Os tratamentos foram misturados com cada solo seguidos da adição de água até atingir umidade de 35%. Colocaram-se amostras em três repetições de aproximadamente 37 g dos solos tratados em sacos plásticos fechados, com um orifício de 8 mm de diâmetro na parte superior, para permitir a troca gasosa. Os sacos foram incubados numa incubadora úmida a uma temperatura de 28°C durante 0, 8, 15, 29 e 63 dias. Após cada período de incubação, eles eram retirados da incubadora e guardados no congelador (< 0°C) até que os solos fossem analisados. Para medir a adsorção de sulfato, amostras com 3 g de solo foram tratadas com 15 ml de uma solução 0,01 M de KCl com 0, 120 e 240 mg de  $\text{SO}_4^{2-}$ /litro (de  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ) e agitadas por 24 horas. Em metade das amostras de cada tratamento, o pH foi ajustado com soluções 0,1 M de HCl ou 0,1 M de NaOH para valores iguais aos da testemunha, após os períodos de uma e 23 horas de agitação. Depois do segundo ajustamento de pH, as amostras foram mantidas sem agitação por aproximadamente uma hora e centrifugadas. O pH do sobrenadante foi medido antes da filtração com filtros Whatman Nº 42. Esse processo foi feito para duas das três repetições incubadas. Todas as amostras foram analisadas para sulfato e oxalato, utilizando-se um aparelho de cromatografia iônica (Dionex 2000i) com uma coluna aniônica AS3, adaptando-se o método descrito por Dick & Tabatabai (1979). As alterações referem-se ao eluente utilizado (0,003 M de  $\text{NaHCO}_3$  + 0,0028 M de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) e à filtração das amostras (filtro com poros de 0,20  $\mu\text{m}$ ) antes da injeção no aparelho.

A adsorção relativa de sulfato, devido aos tratamentos de alfafa e oxalato, foi calculada através das proporções entre as quantidades de sulfato adsorvidas na testemunha (como uma base de 100%) e em cada nível de sulfato (120 e 240 mg de  $\text{SO}_4^{2-}$ /litro).

A mineralização de enxofre foi estimada através da evolução do teor de sulfato com tempo no tratamento com alfafa e na testemunha, para as três repetições incubadas. Para cada período de incubação, realizou-se a extração de sulfato com água na relação de 15 ml da solução extratora para 3 g de solo seco. O sulfato foi determinado por cromatografia iônica. A quantidade de sulfato que excedeu a quantidade desse ânion determinada antes da incubação foi considerada proveniente da mineralização de enxofre.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Adsorção de sulfato

Os resultados referentes à adsorção de sulfato entre 0 e 63 dias da incubação encontram-se respectivamente nas

Quadro 1. Características dos solos

Solo	Horizonte	Densidade aparente g/cm <sup>3</sup>	pH (1:1)		Al <sup>3+</sup> (1) meq/100 g	C orgânico %	S <sup>(2)</sup> total %
			Água	0,01 M CaCl <sub>2</sub>			
LE	A	1,01	4,8	4,1	0,56	2,82	0,212
	B	0,97	5,2	4,7	<0,03	1,20	0,204
LV	A	1,04	4,7	4,1	0,47	2,39	0,078
	B	0,98	5,0	4,6	<0,03	1,24	0,058

(1) Extraído com solução 1N de KCl. (2) Determinado por turbidimetria após calcinação com  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ .

figuras 1 e 2. Para os horizontes A e B dos dois solos, a adição de alfafa diminuiu a quantidade de sulfato adsorvido. Este efeito aconteceu logo após a adição de alfafa e foi mais intenso entre 0 e 8 dias. A diminuição na adsorção de sulfato com a incorporação de alfafa pode ser atribuído a: (a) grande quantidade de enxofre (sulfato) solúvel em KCl 0,01 M encontrado no tecido de alfafa (0,50 g SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> por 100 g de alfafa depois de três horas de agitação), que poderia saturar os sítios de troca no solo; (b) conteúdo de ânions orgânicos solúveis que competiram imediatamente pelos sítios de carga com outros ânions, ou (c) aumento do pH com o tempo após a aplicação de alfafa (Figura 3). Esse aumento no pH depois da incorporação de uma leguminosa (adubo verde), também observado no campo, foi atribuído ao aumento de cálcio e magnésio e à redução no alumínio (Wade & Sanchez, 1983). É importante lembrar que o nível de adição de alfafa foi muito alto (5 g alfafa/100 g solo igual aproximadamente a 100 t alfafa/hectare) e é superior aos níveis de adubos verdes normalmente aplicados em campo.

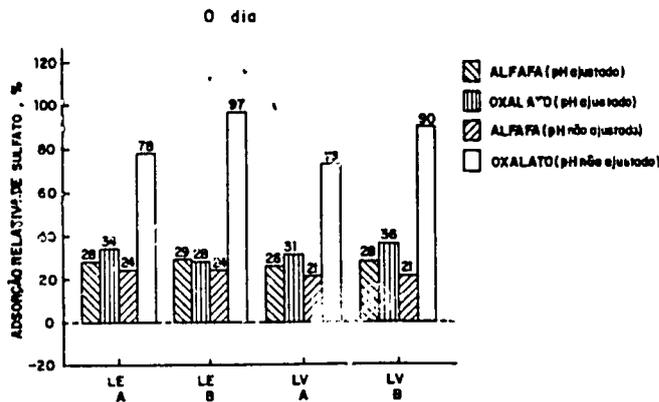


Figura 1. Adsorção relativa de sulfato (testemunha = 100%) afetada pela adição de alfafa e oxalato com e sem ajustamento do pH do início do experimento. Os resultados mostrados são as médias dos níveis de 120 e 240 mg de sulfato por litro.

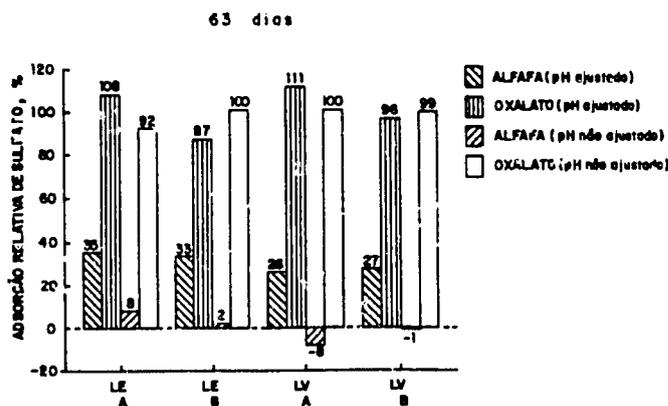


Figura 2. Adsorção relativa de sulfato (testemunha = 100%) afetada pela adição de alfafa e oxalato com e sem ajustamento do pH após 63 dias de incubação. Os resultados mostrados são as médias dos níveis de 120 e 240 mg de sulfato por litro.

Com a adição de oxalato, sem ajustamento do pH, a redução na adsorção de sulfato foi muito pequena (Figuras 1 e 2). Esse efeito foi acentuado apenas no tempo zero. O

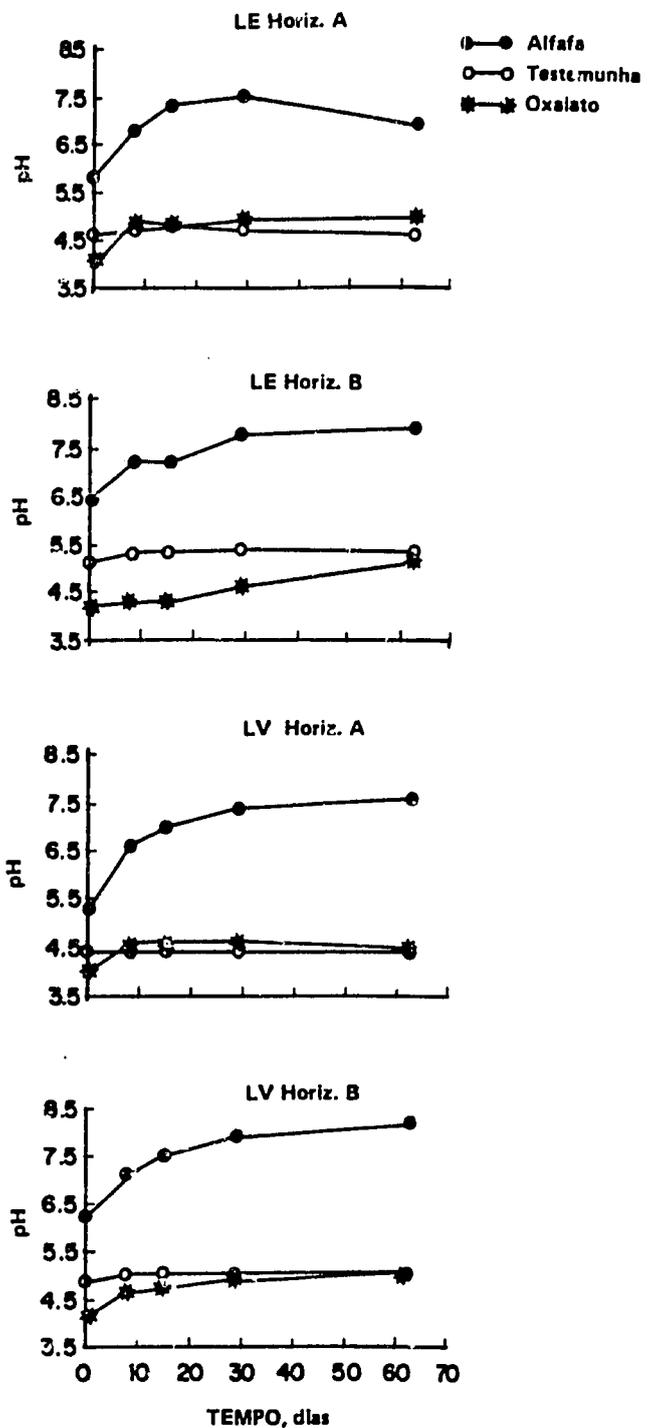


Figura 3. Efeito da aplicação de alfafa e oxalato na variação do pH (não ajustado; sem adição do sulfato) com o tempo. Latossolo vermelho-escuro = LE; latossolo vermelho-amarelo = LV.

oxalato aparentemente se decompôs rapidamente entre 0 e 8 dias, exceto no horizonte B de LE que tinha níveis detectáveis de oxalato até 29 dias (Figura 4). O conteúdo de oxalato no solo não foi afetado pelo ajustamento do pH; por isso, os resultados não são mostrados para os solos com pH ajustado.

A quantidade e a forma de adsorção de sulfato entre os dois solos não foram muito diferentes quando o pH não foi ajustado, exceto quando se adicionou oxalato. Em geral, os horizontes B das testemunhas dos dois solos adsorveram mais sulfato do que os horizontes A. A adsorção de sulfato no horizonte A dos dois solos, quando se adicionou uma solu-

3

ção de  $240 \text{ mg SO}_4^{2-}/\text{litro}$ , variou de  $354$  a  $419 \text{ } \mu\text{g SO}_4^{2-}/\text{grama}$  de solo e, no horizonte B, de  $486$  a  $699 \text{ } \mu\text{g SO}_4^{2-}/\text{grama}$  de solo. Uma vez que a mineralogia dos horizontes desses solos é similar (Macedo, 1986), maior adsorção de sulfato no horizonte B talvez possa ser atribuída ao menor teor de MO no subsolo.

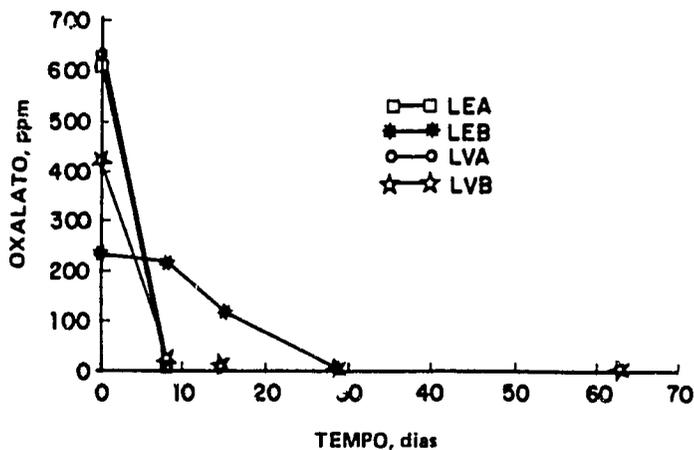


Figura 4. Variação dos teores de oxalato com o tempo para o horizonte A e B de latossolo vermelho-escuro (LE) e latossolo vermelho-amarelo (LV).

Como era esperado, as adições de sulfato para fazer as isotermas de adsorção aumentaram o pH da solução. Esse efeito foi atribuído ao deslocamento de grupos de oxidrila na superfície de óxidos de ferro e alumínio pelo sulfato adicionado (Parfitt & Smart, 1978; Rajan, 1978). Quando o pH foi ajustado para valores iguais aos da testemunha (para o tratamento de alfafa, esse ajustamento requereu adições de ácido e, para o tratamento de oxalato, adicionou-se uma base), a adsorção de sulfato foi afetada (Figuras 1 e 2). Apesar do aumento de aproximadamente 30%, na adsorção após 63 dias, a alfafa ainda diminuiu a adsorção de sulfato em relação à testemunha. O efeito do ajustamento de pH na redução da adsorção de sulfato pela alfafa só foi observado após o início da incubação (Figuras 1 e 2).

O oxalato mostrou maior redução na adsorção quando o pH foi ajustado (Figura 1). Talvez com o aumento do pH pelo ajustamento, mais oxalato existisse na forma de ânion orgânico ( $pK_1$  de oxalato = 1,27;  $pK_2$  = 4,27) em relação à forma não dissociada. Nagarajah et al. (1970) mostraram que o efeito dos ânions orgânicos na diminuição de adsorção de fosfato foi maior no pH correspondente do valor do segundo pK do ácido orgânico. A diminuição da adsorção de sulfato ou fosfato pelos ânions orgânicos pode ser atribuída à competição desses ânions pelos sítios de troca, à complexação com ferro e alumínio, e às reações de precipitação (Chao, 1964; Lopez-Hernandez et al., 1986). Também é provável que o aumento do pH pelo ajustamento tenha afetado diretamente a adsorção de sulfato através de outros mecanismos descritos na literatura (Kamprath et al., 1956; Couto et al., 1979; Hue et al., 1985). Portanto, nesse caso, não foi possível separar os efeitos diretos e indiretos do ajustamento do pH no oxalato na adsorção de sulfato.

No horizonte B de LV, em que sua decomposição foi menor (Figura 4), o oxalato diminuiu a adsorção de sulfato até 29 dias. Enfim, seu efeito na adsorção depende muito de mudanças no pH e da sua taxa de decomposição.

## Mineralização de enxofre

A mineralização de enxofre durante 63 dias, avaliada através de extração com água, em amostras com e sem adição de alfafa, é mostrada na figura 5: o nível de sulfato antes da incubação foi subtraído de cada tratamento.

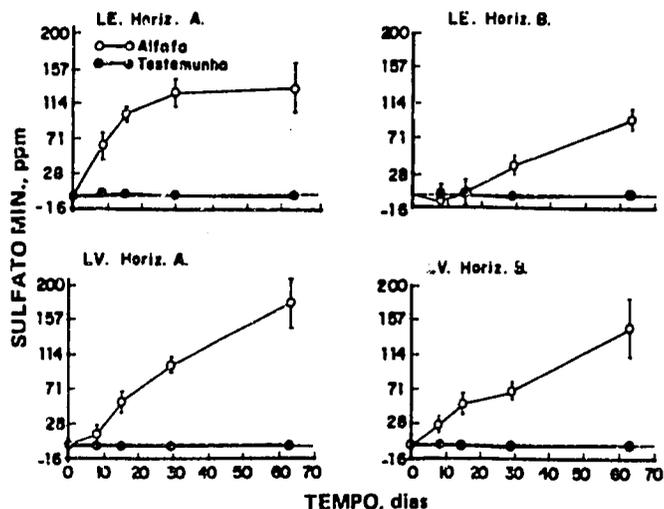


Figura 5. Mineralização de enxofre extraído por água com o tempo para o horizonte A e B de latossolo vermelho-escuro (LE) e latossolo vermelho-amarelo (LV). Os desvios da testemunha são negligenciáveis.

Quando se utilizou água destilada como extrator (Figura 5), a mineralização do enxofre em solos tratados com alfafa aumentou de forma linear com o tempo, exceto no horizonte A do LE em que a mineralização se estabilizou em aproximadamente  $128 \text{ } \mu\text{g SO}_4^{2-}/\text{grama}$  de solo depois de 29 dias. Em média, as taxas de mineralização para o LE com alfafa foram de  $36,7 \text{ } \mu\text{g SO}_4^{2-}/\text{grama}$  de solo/semana para o horizonte A e  $9,2 \text{ } \mu\text{g SO}_4^{2-}/\text{grama}$  de solo/semana (depois de 29 dias) para o horizonte B. Para o LV, a mineralização teve uma taxa de  $20,3 \text{ } \mu\text{g SO}_4^{2-}/\text{grama}$  de solo/semana para o horizonte A e  $19,7 \text{ } \mu\text{g SO}_4^{2-}/\text{grama}$  de solo/semana para o horizonte B. As quantidades de sulfato mineralizado no tratamento testemunha mostraram muita variabilidade e não excederam  $2,2 \text{ } \mu\text{g SO}_4^{2-}/\text{grama}$  de solo/semana. Em geral, nos horizontes A a mineralização foi maior do que nos horizontes B.

## CONCLUSÕES

1. As adições de alta quantidade de alfafa tiveram um efeito imediato na diminuição de adsorção de sulfato nos horizontes A e B de dois latossolos dos Cerrados. É provável que essa diminuição seja proveniente de outra causa além do aumento do pH do solo pela aplicação de alfafa. Em comparação, o efeito do oxalato na adsorção de sulfato também depende do pH do solo e da taxa de decomposição do oxalato no solo.

2. A mineralização de enxofre após adições de alfafa variou em função do solo e do horizonte. Em solos com baixo teor de enxofre, ou seja, solos sem adições de alfafa, essa medida foi relativamente imprecisa, devido ao método utilizado.

## AGRADECIMENTOS

Aos pesquisadores Lourival Vilela e Jamil Macedo, do Centro de Pesquisa Agropecuária dos Cerrados, respectivamente pela revisão do trabalho e pelos dados cedidos para o Quadro 1.

## LITERATURA CITADA

- BLAIR, G.J.; MAMARIL, C.P. & ISMUNADJI, M. Sulfur deficiency in soils in the tropics as a constraint to food production. In: METZ, J.F. & BRADY, N.C. ed. Priorities for alleviating soil-related constraints to food production in the tropics. Los Banos, Philippines, International Rice Research Inst., 1980. p.233-252.
- CHAO, T.T. Anionic effects on sulfate adsorption by soils. Soil Sci. Soc. Am. J., Madison, 28:581-583, 1964.
- COUTO, W.; LATHWELL, D.J. & BOULDIN, D.R. Sulfate adsorption by two oxisols and an alfisol of the tropics. Soil Sci., New Brunswick, 127:108-116, 1979.
- DAVID, M.B.; SCHINDLER, S.C.; MITCHELL, M.J. & STRICK, J.E. Importance of organic and inorganic sulfur to mineralization processes in a forest soil. Soil Biol. Biochem., Oxford, 15:671-677, 1983.
- DICK, W.A. & TABATABAI, M.A. Ion chromatographic determination of sulfate and nitrate in soils. Soil Sci. Soc. Am. J., Madison, 43:899-904, 1979.
- HUE, N.V.; ADAMS, F. & EVANS, C.E. Sulfate retention by an acid BE horizon of an ultisol. Soil Sci. Soc. Am. J., Madison, 49:1.196-1.200, 1985.
- KAMPRATH, E.J.; NELSON, W.L. & FITTS, J.W. The effect of pH, sulfate and phosphate concentrations on the adsorption of sulfate by soils. Proc. Soil Sci. Soc. Am., Madison, 20:463-466, 1956.
- KAMPRATH, E.J. & TILL, A.R. Sulfur cycling in the tropics. In: BLAIR, G.J. & TILL, A.R. ed. Sulfur in S.E. Asian and S. Pacific Agriculture. Armidale, Australia, Univ. of New England, 1983. p.1-14.
- LOPES, A.S. & COX, F.R. Cerrado vegetation in Brazil: an edaphic gradient. Agron. J., Madison, 69:828-831, 1977.
- LOPEZ-FERNANDES, D.G.; SIEGERT, G. & RODRIGUEZ, J.V. Competitive adsorption of phosphate with malate and oxalate by tropical soils. Soil Sci. Soc. Am. J., Madison, 50:1.460-1.462, 1986.
- McCLUNG, A.C.; DeFREITAS, L.M.M. & LOTT, W.L. Analyses of several Brazilian soils in relation to plant responses to sulfur. Proc. Soil Sci. Soc. Am., Madison, 23:221-224, 1959.
- MACEDO, J. Morphology, mineralogy, and genesis of a hydrosequences of oxisols in Brazil. Ithaca. Dept. of Agronomy, Cornell University, 1986. 73p. (Tese de Mestrado)
- MAYNARD, D.G.; STEWART, J.W.B. & BETTANY, J.R. Sulfur and nitrogen mineralization in soils compared using two incubation techniques. Soil Biol. Biochem., Oxford, 15:251-256, 1983.
- NAGARAJAH, S.; POSNER, A.M. & QUIRK, J.P. Competitive adsorption of phosphate with polygalacturonate and other organic anions on kaolinite and oxide surfaces. Nature, London, 228:83-84, 1970.
- NEPTUNE, A.M.L.; TABATABAI, M.A. & HANWAY, J.J. Sulfur fractions and carbon-nitrogen-phosphorus-sulfur relationships in some Brazilian and Iowa soils. Proc. Soil Sci. Soc. Am., Madison, 39:51-55, 1975.
- PARFITT, R.L. & SMART, R.S.C. The mechanism of sulfate adsorption on iron oxides. Soil Sci. Soc. Am. J., Madison, 42:48-50, 1978.
- RAIJ, B. van & PEECH, M. Electrochemical properties of some oxisols and alfisols of the tropics. Proc. Soil Sci. Soc. Am., Madison, 36:587-593, 1972.
- RAJAN, S.S.S. Sulfate adsorbed on hydrous alumina, ligands displaced, and changes in surface charge. Soil Sci. Soc. Am. J., Madison, 42:39-44, 1978.
- TABATABAI, M.A. & AL-KHAFAJI, A.A. Comparison of nitrogen and sulfur mineralization in soils. Soil Sci. Soc. Am. J., Madison, 44:1.000-1.006, 1980.
- VITTI, G.C. O enxofre na agricultura, perspectivas e sugestões. In: SEMINÁRIO FÓSFORO, CÁLCIO, MAGNÉSIO, ENXOFRE E MICRONUTRIENTES - Situação atual e perspectivas na Agricultura, 1., São Paulo, 1984. Anais. São Paulo, Manah, 1986. p.98-105.
- WADE, M.K. & SANCHEZ, P.A. Mulching and green manure applications for continuous crop production in the Amazon Basin. Agron. J., Madison, 75:39-45, 1983.