



Revista Brasileira de Ciência do Solo

ISSN: 0100-0683

revista@sbccs.org.br

Sociedade Brasileira de Ciência do Solo  
Brasil

UCHÔA, 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, vol. 27, núm. 1, 2003, pp. 89-99

Sociedade Brasileira de Ciência do Solo

Viçosa, Brasil

Disponível em: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=180217698010>

- Como citar este artigo
- Número completo
- Mais artigos
- Home da revista no Redalyc

redalyc.org

Sistema de Informação Científica

Rede de Revistas Científicas da América Latina, Caribe, Espanha e Portugal  
Projeto acadêmico sem fins lucrativos desenvolvido no âmbito da iniciativa Acesso Aberto

## **SEÇÃO IV - FERTILIDADE DO SOLO E NUTRIÇÃO DE PLANTAS**

### **MÉTODO DE DETERMINAÇÃO DE ENXOFRE LÁBIL COM MEMBRANA DE TROCA ANIÔNICA<sup>(1)</sup>**

**S. C. P. UCHÔA<sup>(2)</sup>, V. H. ALVAREZ V.<sup>(3)</sup>, F. M. FREIRE<sup>(4)</sup>,  
C. E. G. R. SCHAEFER<sup>(5)</sup> & L. K. HARTMANN<sup>(6)</sup>**

#### **RESUMO**

A disponibilidade de enxofre no solo pode ser explicada pela inter-relação dos fatores intensidade, quantidade e capacidade-tampão. O fator quantidade refere-se à reserva lábil do nutriente, ou seja, a quantidade que, presente na fase sólida do solo, possa passar à solução, no tempo necessário para o ciclo vital de uma cultura de ciclo curto ou anual. Com o objetivo de desenvolver um método para determinar a quantidade de enxofre lábil do solo, utilizaram-se amostras de três solos que foram incubadas, por 60 dias, após receberem os seguintes tratamentos: (a) amostra não desinfetada e sem adição de enxofre (-D, -S); (b) amostra desinfetada sem adição de enxofre (+D, -S); (c) amostra não desinfetada com adição de enxofre (-D, +S), e (d) amostra desinfetada e com adição de enxofre (+D, +S). Para a determinação do enxofre lábil, foram utilizadas membranas de troca aniônica de 50 x 20 mm saturadas com o íon Cl<sup>-</sup>. Para definir o método de determinação do enxofre lábil, realizaram-se três ensaios, sendo: (1) extração com diferente número de membranas de troca aniônica; (2) extrações sucessivas de 16 h cada, com uma membrana, e (3) extração com uma membrana por diferentes tempos de agitação (1, 2, 4, 8, 16, 24, 36, 48 e 72 h). Os resultados indicaram que a extração com agitação contínua por 48 h com uma membrana de troca aniônica constitui método viável e eficiente, tendo extraído uma elevada percentagem do enxofre lábil, denominado enxofre rapidamente lábil (SRL). O enxofre extraído entre 48 e 152 h foi chamado de enxofre lentamente lábil (SLL), enquanto o enxofre do solo que não foi extraído com um tempo de agitação de até 152 h foi denominado não-lábil (SNL).

**Termos de indexação:** enxofre rapidamente lábil, enxofre lentamente lábil, enxofre não-lábil, fator quantidade de enxofre.

<sup>(1)</sup> Parte da Tese de Doutorado do primeiro autor, apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas, Universidade Federal de Viçosa - UFV. Recebido para publicação em setembro de 2001 e aprovado em setembro de 2002.

<sup>(2)</sup> Professora Adjunta, Departamento de Solos e Irrigação, Universidade Federal de Roraima – UFRR. Rodovia BR 174, s/n, Campus do Cauamé, CEP 69314-080 Boa Vista (RR).

<sup>(3)</sup> Professor Titular, Departamento de Solos, Universidade Federal de Viçosa – UFV. CEP 36571-000 Viçosa (MG). Bolsista do CNPq. E-mail: vhav@ufv.br

<sup>(4)</sup> Pesquisador da EPAMIG/CPACD. R. Teófico Otoni 702/501 CEP 35700-007 Sete Lagoas (MG). E-mail: freire@cnpms.embrapa.br

<sup>(5)</sup> Professor Adjunto, Departamento de Solos, UFV. Bolsista do CNPq. E-mail: carlosschaefer@solos.ufv.br

<sup>(6)</sup> Engenheira-Agrônoma, MS. R. Ernesto Mützel Filho 82 CEP 98700-000 Ijuí (RS). E-mail: ikhartmann@terra.com.br

**SUMMARY: METHOD OF LABILE SULPHUR DETERMINATION USING ANION-EXCHANGE MEMBRANES**

The availability of S in soils can be understood by the interplay among the intensity factor, quantity factor and soil S buffering capacity. The quantity factor is the labile nutrient pool, defined as the quantity present in the soil solid phase, capable of dissolving into the soil solution during one growing cycle of a given annual crop. Aiming to develop a quantification method for labile S, three soils samples were incubated for 60 days after the following treatments: (a) non-disinfected sample, and no S added (-D, -S); disinfected sample, and no S added (+D, -S); non-disinfected sample with S added (-D, +S); disinfected sample with S added (+D, +S). For the labile S determination, 50 x 20 mm of Cl-saturated anion-exchange membranes were used. In order to define the labile S determination method, three assays were carried out as follows: (1) extraction with a different number of anion-exchange membranes; (2) successive extractions every 16 h, with one anion-exchange membrane, and (3) extractions at different shaking times (1, 2, 4, 8, 16, 24, 36, 48 and 72 h). Results indicate that the continuous shaking for 48 h and extraction with a single anion-exchange membrane is a feasible and efficient method, extracting a greater proportion of labile S, henceforth termed readily labile sulphur (RLS). The sulphur amount extracted between 48 and 152 h was called slowly labile sulphur (SLS), whereas the not extracted amount of sulphur after 152 h of shaking was labeled non-labile pool (NLS).

*Index terms:* readily labile S, slowly labile S, non-labile S, S quantity factor.

## INTRODUÇÃO

O enxofre é absorvido pelas plantas, geralmente, na forma de sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) presente na solução do solo. A quantidade dessa forma, por sua vez, é dependente dos processos de adsorção e dessorção, de mineralização e imobilização, de absorção pelas plantas e de lixiviação. Dessa maneira, o enxofre ligado a compostos minerais e, ou, orgânicos que pode chegar à solução do solo durante o ciclo vital da cultura ficará em parte em condições de ser absorvido pelas plantas. Esse enxofre, em equilíbrio com o enxofre da solução do solo, é, convencionalmente, denominado lábil. Por outro lado, o não-lábil é atribuído às formas fortemente retidas pelos colóides inorgânicos e, ou, orgânicos do solo e que não se encontram em equilíbrio com aquelas da solução do solo.

A disponibilidade de enxofre, em termos físico-químicos, pode ser explicada pela inter-relação entre os fatores quantidade (Q), que mede a reserva lábil, intensidade (I), que mede esse nutriente na solução do solo, e capacidade-tampão (CT), que mede a capacidade de reposição do enxofre da forma lábil para a solução. Além dessas inter-relações, também existiria uma passagem, bem mais lenta, entre as reservas lábil e não-lábil deste nutriente (Alvarez V., 1988).

Apesar dessa conceituação simples do que se entende por lábil e por não-lábil, a quantificação dessas reservas é, contudo, complexa, especialmente quando se trata de relacioná-las com a determinação

das formas disponíveis, uma vez que não se conhece, por exemplo, quanto do total de enxofre lábil é obtido por extratores de formas disponíveis que extraem preferencialmente a fração do sulfato prontamente solúvel e quanto por extratores que, além desta fração, extraem parte do sulfato adsorvido. Quando se utilizam extratores que determinam o sulfato solúvel, parte do que está adsorvido e porções do enxofre orgânico, é também difícil separar do extraído quanto seria lábil, uma vez que existe a possibilidade de extração de formas não-lábeis.

Em relação ao enxofre não-lábil, a questão central seria determinar quais as formas de enxofre que constituem esta reserva. A literatura menciona, dentre outras, a existência de formas de enxofre precipitadas de baixa solubilidade, como o gesso ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), a alunita ( $\text{KAl}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$ ) e a basaluminita ( $\text{Al}_4(\text{OH})_{10}\text{SO}_4$ ); formas oclusas; formas em estrutura de anel de seis membros, e formas orgânicas de enxofre ligado a carbono de difícil mineralização (Adams & Rawajfih, 1977; Pavan et al., 1984; Rajan, 1978; He et al., 1996). A questão básica fundamenta-se em torno do grau de reversibilidade dessas formas, a fim de se colocar um limite metodológico entre o que pode ser considerado como o enxofre lábil e o não-lábil.

A quantidade de enxofre lábil tem sido determinada por troca isotópica, valores E, L e A. Nesse processo, a condição de equilíbrio nem sempre é atingida, podendo, assim, não representar um processo similar ao da liberação do enxofre absorvido pelas raízes. Além disso, a possibilidade de ocorrer

adsorção sem troca e alguma troca do enxofre marcado com algum enxofre não-lábil limita esse método. O emprego da resina trocadora de ânions, sugerido por Amer et al. (1955) para a determinação da reserva lábil de fósforo, seria um método alternativo para a determinação do enxofre lábil. Amer et al. (1955), correlacionando o valor "A", proposto para o fósforo por Fried & Dean (1952), com a disponibilidade desse elemento, avaliada pela resina e pelo extrator Bray-1, encontraram coeficientes de correlação mais elevados para a resina. A utilização da resina baseia-se, portanto, na possibilidade de extração de formas prontamente solúveis do  $\text{S-SO}_4^{2-}$  e as adsorvidas ou precipitadas, mas que podem passar à solução, estimando, assim, o fator quantidade.

Originalmente, a resina de troca iônica foi utilizada na forma de pequenos grânulos. Os principais problemas dessa forma de resina eram a dificuldade em separar a resina do solo e as perdas dos grânulos ocorridas durante a extração. Posteriormente, passou-se a utilizar a resina em sacos de náilon a fim de evitar tais perdas. Este procedimento ficou limitado, em decorrência do armazenamento de raízes finas e de solo no interior do saco, que só podiam ser removidos com o auxílio de lavagem sob pressão (Schoenau et al., 1993). O uso de membranas de resina em forma de lâminas introduzido por Saunders (1964) superou essas limitações, tornando todo o processo de extração mais ágil e eficiente.

Trabalho realizado por Cooperband & Logan (1994) com membrana de troca aniônica "in situ" revelou a sua eficiência em medir as mudanças nas concentrações de fósforo na solução e do fósforo lábil em um solo de alta capacidade de retenção desse nutriente. De acordo com esses pesquisadores, a membrana reteve fósforo da solução do solo em uma larga faixa de concentração e mostrou-se particularmente sensível naquelas que apresentaram menor concentração.

Alguns estudos indicam que a taxa de sorção do íon pela resina depende somente da taxa de dessorção do íon ou da sua dissolução da matriz do solo e não das suas propriedades, comportando-se como um trocador dinâmico, ao invés de reservatório infinito, pelo menos em solos que apresentam baixo pH e elevada capacidade de retenção de íons (Krause & Ramlal, 1987; Cooperband & Logan, 1994).

A utilização da resina trocadora de ânions na extração do enxofre é pouco citada na literatura e quase todas as pesquisas restringem-se à determinação do enxofre disponível. Dada a falta de informação sobre o uso da resina em estudos sobre enxofre lábil, procurou-se, neste trabalho, estabelecer um método de determinação dessa forma de enxofre com o uso de resina de troca aniônica, na forma de membrana.

## MATERIAL E MÉTODOS

No desenvolvimento do método de determinação do enxofre lábil, foram selecionadas três amostras de solos que apresentavam grande variabilidade nas suas características químicas, físicas, físico-químicas e mineralógicas (Quadro 1), sendo uma de um Latossolo Vermelho de Campina Verde (MG) (LV-CV) e duas de Latossolos Vermelho-Amarelos, um de Uberaba (MG) (LVA-Ub) e outro de Paracatu (MG) (LVA-Pa). Essas amostras de solo foram incubadas, por 60 dias, após receberem os seguintes tratamentos: (1) solo não desinfetado e sem adição de enxofre (-D, -S); (2) solo desinfetado sem adição de enxofre (+D, -S); (3) solo não desinfetado com adição de enxofre (-D, +S), e (4) solo desinfetado e com adição de enxofre (+D, +S). A desinfecção foi feita para eliminar organismos que poderiam atuarativamente sobre a matéria orgânica, alterando o equilíbrio das formas lábeis e não-lábeis de enxofre durante o tempo de incubação.

A adição de enxofre nas amostras dos solos foi feita na forma de  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , na dose de  $80 \text{ mg dm}^{-3}$  de S aplicado em solução, após a desinfecção, quando ocorreu, e homogeneizada em toda a amostra. A desinfecção, por sua vez, ocorreu por contato do solo com brometo de metila, por 72 h, na dose de  $131 \text{ cm}^3 \text{ m}^{-3}$  de solo. Durante a fase de incubação dos tratamentos, a umidade foi mantida próxima à capacidade de campo de cada solo, sendo o seu controle feito semanalmente por gravimetria.

Os tratamentos (fatorial  $3 \times 2 \times 2$ , sendo as amostras de três solos, dois níveis de desinfecção e duas doses de enxofre (0 e  $80 \text{ mg dm}^{-3}$  de S)) foram dispostos em um delineamento de blocos casualizados, com três repetições. A unidade experimental foi constituída por  $500 \text{ cm}^3$  de solo acondicionado em saco plástico.

Na determinação do enxofre lábil, utilizou-se resina de troca aniônica do tipo AR 103-QDP, na forma de membrana com 0,57 mm de espessura, fabricada com uma malha reforçada de co-polímeros de vinil e embebida em amônio quaternário (Ionics, 1987). A membrana apresenta uma capacidade de troca de  $2,80 \text{ mol}_c \text{ kg}^{-1}$  de resina seca, uma forte habilidade para excluir cátions e alta resistência a contaminações por materiais orgânicos.

O preparo das membranas iniciou-se com o seu corte em lâminas de 50 x 20 mm, pesagem ( $0,46 \pm 0,05 \text{ g}$ ) e pré-saturação com o íon  $\text{Cl}^-$ , usando uma solução de  $\text{NaCl}$  1 mol  $\text{L}^{-1}$ , durante um período de 18 h. Ao término desse período, procedeu-se à lavagem das lâminas com água destilada e ao seu acondicionamento em recipiente com água, estando prontas para uso. Essa etapa foi denominada pré-condicionamento das membranas.

A etapa de recuperação das membranas de troca aniônica utilizadas na extração do enxofre lábil

**Quadro 1. Características químicas, físico-químicas, físicas e mineralógicas das amostras dos solos estudados**

<b>Característica</b>	<b>Solo</b>		
	<b>LV-CV<sup>(1)</sup></b>	<b>LVA-Ub<sup>(2)</sup></b>	<b>LVA-Pa<sup>(3)</sup></b>
pH (H <sub>2</sub> O) (1:2,5)	4,97	5,00	4,64
P-solo (mg dm <sup>-3</sup> ) <sup>(4)</sup>	242,60	363,00	439,60
P-disp. (mg dm <sup>-3</sup> ) <sup>(5)</sup>	1,30	0,20	0,20
P-rem. (mg L <sup>-1</sup> ) <sup>(6)</sup>	21,10	4,80	1,80
S-Solo (mg dm <sup>-3</sup> ) <sup>(7)</sup>	50,73	96,75	98,40
K-disp. (mg dm <sup>-3</sup> ) <sup>(5)</sup>	45,00	30,00	72,00
SB (cmolc dm <sup>-3</sup> )	0,78	0,14	0,54
CTC efetiva (cmolc dm <sup>-3</sup> )	2,19	1,22	1,06
CTC pH 7 (cmolc dm <sup>-3</sup> )	7,41	9,50	9,72
V (%)	10,50	1,47	5,56
C.O. (dag kg <sup>-1</sup> ) <sup>(8)</sup>	0,82	2,13	2,85
CMAS (mg cm <sup>-3</sup> de S) <sup>(9)</sup>	0,063	0,188	0,279
CMAS (mg cm <sup>-3</sup> de S) <sup>(10)</sup>	0,008	0,201	0,350
CMAF (mg cm <sup>-3</sup> de P) <sup>(11)</sup>	0,659	1,887	1,936
Areia grossa (%) <sup>(12)</sup>	52,0	15,0	18,0
Areia fina (%) <sup>12/</sup>	23,0	6,0	4,0
Silte (%) <sup>(12)</sup>	2,0	19,0	24,0
Argila (%) <sup>(12)</sup>	23,0	60,0	54,0
C.C. (dag kg <sup>-1</sup> ) <sup>(13)</sup>	18,90	35,40	37,30
Densidade aparente (kg dm <sup>-3</sup> ) <sup>(14)</sup>	1,25	0,96	1,00
SiO <sub>2</sub> (dag kg <sup>-1</sup> ) <sup>(15)</sup>	7,72	8,82	6,02
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (dag kg <sup>-1</sup> ) <sup>(15)</sup>	6,63	36,32	28,93
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (dag kg <sup>-1</sup> ) <sup>(15)</sup>	6,89	5,89	13,67
TiO <sub>2</sub> (dag kg <sup>-1</sup> ) <sup>(15)</sup>	2,30	2,25	0,78
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (dag kg <sup>-1</sup> ) <sup>(15)</sup>	0,06	0,07	0,09
Caulinita (dag kg <sup>-1</sup> ) <sup>(16)</sup>	16,5	35,4	14,4
Gibbsita (dag kg <sup>-1</sup> ) <sup>(16)</sup>	-	35,4	30,4
Goethita (dag kg <sup>-1</sup> ) <sup>(16)</sup>	6,7	9,6	17,7

<sup>(1)</sup> Latossolo Vermelho - Campina Verde. <sup>(2)</sup> Latossolo Vermelho-Amarelo – Uberaba. <sup>(3)</sup> Latossolo Vermelho-Amarelo – Paracatu. <sup>(4)</sup> P-solo obtido por ataque com HNO<sub>3</sub>/HClO<sub>4</sub>. <sup>(5)</sup> Extrator Mehlich -1 (Defelipo & Ribeiro, 1981). <sup>(6)</sup> P remanescente (Alvarez V. et al., 2001). <sup>(7)</sup> S do solo obtido por calcinação (Bardsley & Lancaster, 1960). <sup>(8)</sup> Método Walkley-Black (Defelipo & Ribeiro, 1981). <sup>(9)</sup> Capacidade Máxima de Adsorção de Sulfato (Alvarez V. et al., 2001). <sup>(10)</sup> Capacidade Máxima de Adsorção de Sulfato nos Solos Após o Ataque com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30 volumes (Alvarez V. et al., 2001). <sup>(11)</sup> Capacidade Máxima de Adsorção de Fosfato (Olsen & Watanabe, 1957 com as doses definidas de acordo com o teor de P remanescente (Alvarez V. et al., 2000)). <sup>(12)</sup> Método da Pipeta (Moura Filho, 1964). <sup>(13)</sup> Capacidade de Campo – Método da Coluna (Fernandes, 1967). <sup>(14)</sup> Método da Proveta. <sup>(15)</sup> Ataque sulfúrico (EMBRAPA, 1997). <sup>(16)</sup> Composição mineralógica - Método da Alociação (Resende et al., 1987).

consistiu na lavagem dessas membranas com jatos de água destilada até estarem completamente livres de todas as partículas de solo aderidas. Em seguida, foram colocadas em uma solução de NaCl 1 mol L<sup>-1</sup> por 16 h. Após este período, nova lavagem com água destilada foi realizada, sendo finalmente acondicionadas em recipiente com água, tampado e rotulado de membranas prontas para uso. Quando a utilização das membranas não for imediata, deve-se guardar este recipiente na geladeira. Esse procedimento foi repetido por diversas vezes ao longo de toda coleta de dados. De acordo com a literatura, a reutilização das membranas pode ser feita por diversas vezes. Schoenau et al. (1993) utilizaram a mesma membrana em mais de 500 extrações sem que houvesse deterioração física ou perda de eficiência.

Para definir o método de determinação do enxofre lábil, realizaram-se três ensaios, os dois primeiros

com a finalidade de confirmar que a capacidade de troca e adsorção da lâmina da membrana (50 x 20 mm) é suficiente para reter todo o enxofre lábil dessorvido ou solubilizado das amostras em análise. No primeiro, o aumento grande de sítios de adsorção se dá pelo aumento do número de lâminas, e, no segundo, pela substituição de novas lâminas para as extrações sucessivas. No terceiro ensaio, confirmada a capacidade de troca de uma lâmina, procedeu-se ao estudo da cinética de dessorção e solubilização do enxofre lábil e da sua adsorção à membrana de resina.

Os ensaios foram:

1. Extrações com diferente número de lâminas - As amostras dos solos foram submetidas a extrações com 1, 2 ou 3 lâminas da membrana pronta para uso, na relação solo: água de 2,5 cm<sup>3</sup>:10 mL, por um período de 16 h de agitação. Após esse período

de agitação, as membranas foram lavadas abundantemente com água destilada, para que fosse retirado todo o solo aderido, secas com papel de filtro e, em seguida, agitadas em 25 mL de NaCl 0,5 mol L<sup>-1</sup> por 1 h. Do extrato obtido, retirou-se uma alíquota e determinou-se o enxofre por turbidimetria.

2. Extrações sucessivas do enxofre – As amostras dos solos, na relação solo:água de 2,5 cm<sup>3</sup>:10 mL, foram submetidas a sete extrações sucessivas, usando uma membrana por extração e amostra. Cada extração ocorreu por um período de 16 h de agitação e repouso por 8 h. Durante este período de 8 h, entre uma extração e outra, o solo permaneceu submerso em água. Após as 16 h de agitação, a membrana foi coletada, lavada e agitada em 25 mL de NaCl 0,5 mol L<sup>-1</sup>. A extração subsequente ocorria após o intervalo de 8 h, utilizando outra membrana pronta para uso. Esse procedimento foi repetido para as demais extrações. Do extrato obtido, retirou-se uma alíquota e determinou-se o enxofre turbidimetricamente.
3. Extração do enxofre em diferentes tempos de agitação – O ensaio consistiu em avaliar com uma membrana de troca aniônica o efeito de diferentes tempos de agitação (1, 2, 4, 8, 16, 24, 36, 48 ou 72 h) na extração de enxofre.

Os resultados obtidos de cada ensaio foram submetidos à análise de variância. Nos ensaios de extrações sucessivas e de extrações em diferentes tempos de agitação, foram ajustadas equações de regressão para os teores de enxofre como variável dependente do número de extrações sucessivas (inversa:  $(\hat{y}) = b_0 + b_1 /x)$  ou do tempo t de agitação (Elovich modificada<sup>(7)</sup>:  $\hat{y} = (1/\beta) \ln(\alpha\beta) + (1/\beta) (\ln t)^{0.5}$ ).

Este último modelo ajusta-se bem às mudanças dos teores de enxofre com os aumentos do tempo de agitação, os que provocam mudanças na tendência da curva (ramo ascendente para ramo assintótico). Depois, determinou-se o tempo de agitação em que ocorre mais acentuadamente a mudança de declividade, calculou-se a declividade correspondente, bem como a milésima parte da mesma. O tempo requerido para obter esta última declividade foi considerado o tempo necessário para extração do total do enxofre lável.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Com vistas em definir o método de análise do enxofre lável, foram utilizados os teores de enxofre dos extratos obtidos nos três ensaios com membranas de troca aniônica, teores que variaram entre os solos e os tratamentos (Quadro 2).

<sup>(7)</sup>  $(\ln t)^{0.5}$  em lugar de  $(\ln t)$ , informação pessoal de Víctor Hugo Alvarez V., Professor do Departamento de Solos, UFV.

No ensaio com 1, 2 ou 3 lâminas da membrana de troca aniônica, para um mesmo volume de solo e agitação por 16 h, verificou-se que o uso de diferente número de membranas influenciou significativamente a extração do enxofre nos tratamentos estudados (Quadro 3). O desdobramento do efeito de diferente número de lâminas da membrana dentro de cada solo, sem e com adição de enxofre, tanto sem desinfecção como após a desinfecção, indicou efeito linear, exceto para o solo LV com adubação.

Esses resultados indicam que o aumento em área na superfície de adsorção, pelo número de membranas, criou no tempo de 16 h um gradiente maior no sentido dos sítios de adsorção das membranas, favorecendo, assim, a extração das formas de enxofre que se encontram mais fortemente retidas. Provavelmente, o uso de quatro ou mais membranas para esse mesmo volume de solo determinaria extrações mais elevadas do que a obtida com três membranas, até se atingir um platô, como constatou Fullin (1986), para a resina em forma de grânulos, na extração do P em diferentes relações solo:resina. De acordo com os resultados desse pesquisador, a máxima extração ocorreu na relação solo:resina de 1:3, quando, a partir daí, atingiu-se um platô. Entretanto, deve-se ressaltar que o número ideal de membranas ou volume de resina para o mesmo volume de solo pode variar de acordo com a concentração de enxofre no solo e com o tipo de solo, como foi observado no solo LV-CV com adubação, cuja máxima extração de enxofre foi conseguida com apenas uma membrana (Quadro 2).

O efeito significativo da variação do número de membranas entre solos na extração de enxofre pode ser justificado pelas variações nas características químicas, físicas, físico-químicas e mineralógicas, destacando a capacidade máxima de adsorção de sulfato (CMAS) (Quadro 1). Nota-se que o solo LV-CV, no qual esse efeito não foi significativo quando se adicionou enxofre, foi o que apresentou menor valor de CMAS, logo o enxofre aplicado a esse solo encontrava-se fracamente retido, sendo facilmente extraído pelo efeito competitivo dos sítios de adsorção de uma única membrana, cuja capacidade de troca aniônica (2,8 mol<sub>c</sub> kg<sup>-1</sup> de resina seca) foi superior à reserva de enxofre nestes solos. No LV-CV sem adubação, por sua vez, o efeito linear significativo para número de lâminas (Quadro 3) deveu-se, possivelmente à baixa saturação dos sítios de troca dos colóides desse solo que elevou a força de ligação do sulfato a eles, sendo necessário um gradiente mais intenso, ou seja, o somatório dos sítios de adsorção de três lâminas de membrana para forçar o deslocamento dos ânions para as superfícies das membranas.

O efeito do tratamento de desinfecção dos solos com brometo de metila, que visava diminuir a atividade microbiana e, consequentemente, a mineralização da matéria orgânica, não apresentou resultado significativo na extração média com

**Quadro 2. Teores de enxofre das amostras de solo submetidas a tratamentos de desinfecção e de adubação com enxofre obtidos com diferente número de membranas em 16 h de agitação, com sete extrações sucessivas e com diferentes tempos de agitação com membrana de troca aniónica**

<b>Solo (tratamento)</b>	<b>Número de membranas</b>			<b>Extração sucessiva</b>							
	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>	<b><math>\Sigma^I</math></b>
<b>mg dm<sup>-3</sup></b>											
LV-CV (-D, -S)	2,92	4,26	5,32	2,36 (17) <sup>(3)</sup>	1,97	1,41	1,98	2,53	1,83	1,83	13,91
LV-CV (-D, +S)	2,62	3,16	5,02	5,04 (46) <sup>(3)</sup>	2,55	1,81	1,00	0,40	0,20	0,00	11,00
LV-CV (-D, +S) <sup>(2)</sup>	78,20 (94) <sup>(2)</sup>	79,63 (94) <sup>(2)</sup>	79,18 (92) <sup>(2)</sup>	77,76 (97) <sup>(4)</sup>	<u>2,59</u>	3,17	3,31	3,02	2,88	2,88	95,61 (120) <sup>(4)</sup>
LV-CV (+D, +S) <sup>(2)</sup>	76,58 (92) <sup>(2)</sup>	76,97 (92) <sup>(2)</sup>	78,14 (92) <sup>(2)</sup>	70,59 (88) <sup>(4)</sup>	<u>0,78</u>	0,94	0,63	1,25	0,63	0,63	75,45 (94) <sup>(4)</sup>
LVA-Ub (-D, -S)	2,27	3,29	4,39	2,27 (25) <sup>(3)</sup>	1,25	0,78	1,41	1,41	1,10	1,02	9,24
LVA-Ub (+D, -S)	1,85	2,46	3,49	2,29 (20) <sup>(3)</sup>	1,31	2,12	1,96	1,31	1,31	0,98	11,28
LVA-Ub (-D, +S)	54,17 (65) <sup>(2)</sup>	58,91 (70) <sup>(2)</sup>	63,33 (74) <sup>(2)</sup>	53,72 (67) <sup>(4)</sup>	5,73	<u>1,41</u>	2,66	2,35	1,72	1,10	68,69 (86) <sup>(4)</sup>
LVA-Ub (+D, +S)	54,00 (65) <sup>(2)</sup>	58,46 (70) <sup>(2)</sup>	60,61 (71) <sup>(2)</sup>	51,15 (64) <sup>(4)</sup>	9,41	1,47	1,47	1,31	1,31	1,14	67,26 (84) <sup>(4)</sup>
LVA-Pa (-D, -S)	1,77	3,57	4,63	1,14 (13) <sup>(3)</sup>	0,81	1,31	1,80	1,63	1,14	0,98	8,81
LVA-Pa (+D, -S)	2,53	2,70	4,27	1,36 (19) <sup>(3)</sup>	0,91	1,82	1,13	0,68	0,68	0,68	7,26
LVA-Pa (-D, +S)	37,15 (44) <sup>(2)</sup>	41,59 (48) <sup>(2)</sup>	43,15 (48) <sup>(2)</sup>	38,66 (48) <sup>(4)</sup>	6,17	1,59	1,82	1,36	1,36	0,91	51,87 (65) <sup>(4)</sup>
LVA-Pa (+D, +S)	36,60 (43) <sup>(2)</sup>	40,50 (49) <sup>(2)</sup>	43,16 (49) <sup>(2)</sup>	34,16 (43) <sup>(4)</sup>	8,66	1,59	1,59	1,36	0,91	49,86 (62) <sup>(4)</sup>	
<b>Tempo de agitação (h)</b>											
	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>4</b>	<b>8</b>	<b>16</b>	<b>24</b>	<b>36</b>	<b>48</b>	<b>72</b>		
<b>mg dm<sup>-3</sup></b>											
LV-CV (-D, -S)	1,25	1,48	4,03	7,16	8,17	8,92	10,12	11,26	11,60		
LV-CV (+D, -S)	1,75	2,22	5,04	5,68	5,75	6,06	6,85	7,61	8,31		
LV-CV (-D, +S)	61,55	68,35	73,06	79,22	84,36	88,18	88,61	90,69 (113) <sup>(4)</sup>	85,15		
LV-CV (+D, +S)	58,42	68,50	72,79	76,97	82,15	83,02	87,18	88,01(110) <sup>(4)</sup>	85,86		
LVA-Ub (-D, -S)	1,16	1,33	2,76	3,11	3,44	5,26	6,65	9,08	9,88		
LVA-Ub (+D, -S)	1,00	1,83	3,92	4,90	5,01	7,53	7,53	8,08	7,06		
LVA-Ub (-D, +S)	27,58	37,36	44,35	57,55	61,90	71,37	73,41	71,59(89) <sup>(4)</sup>	70,00		
LVA-Ub (+D, +S)	26,82	32,55	41,65	59,70	65,68	66,39	70,89	70,71(88) <sup>(4)</sup>	67,00		
LVA-Pa (-D, -S)	1,37	1,85	2,61	4,20	5,82	6,91	9,86	9,70	5,55		
LVA-Pa (+D, -S)	0,86	2,70	3,05	4,65	4,84	5,55	6,53	8,86	8,36		
LVA-Pa (-D, +S)	12,60	19,06	27,21	40,38	47,86	48,72	52,96	54,76(68) <sup>(4)</sup>	53,32		
LVA-Pa (+D, +S)	9,58	15,56	27,32	38,71	46,92	49,57	53,60	54,59(68) <sup>(4)</sup>	52,68		

— Os valores sublinhados não foram utilizados no ajuste das equações de regressão (Quadro 4). <sup>(1)</sup>  $\Sigma$  = Somatório dos teores de enxofre obtidos nas sete extrações. <sup>(2)</sup> (%) Percentagem obtida pela diferença entre o enxofre recuperado com aplicação de 80 mg dm<sup>-3</sup> de S e o enxofre extraído sem adição de enxofre, dentro de cada nível de desinfecção, multiplicado pelo fator 1,25 (100/80). <sup>(3)</sup> (%) Percentagem de enxofre recuperado em relação ao acumulado ( $\Sigma$ ) ao longo das sete extrações. <sup>(4)</sup> (%) Percentagem de enxofre recuperado em relação ao enxofre adicionado (80 mg dm<sup>-3</sup>).

**Quadro 3. Análise de variância dos teores de enxofre extraídos, considerando a desinfecção e o diferente número de lâminas de membrana (NL) de troca aniónica, para cada solo e dose de adubação de enxofre [0 (-S) e 80 (+S) mg dm<sup>-3</sup>]**

<b>FV</b>	<b>GL</b>	<b>QM</b>					
		<b>LV-CV</b>		<b>LVA-Ub</b>		<b>LVA-Pa</b>	
		<b>(-S)</b>	<b>(+S)</b>	<b>(-S)</b>	<b>(+S)</b>	<b>(-S)</b>	<b>(+S)</b>
Blocos	2	0,29	12,69	0,62	2,56	2,03	41,02***
Desinfecção	1	1,51	11,17	2,33**	5,57	0,11	1,40
NL 1 d/ -D <sup>(1)</sup>	1	8,62**	1,44	6,70**	125,85**	12,30**	54,06***
NL q d/ -D	1	0,11	1,77	0,004	0,005	0,28	4,14
NL 1 d/ +D	1	8,21**	7,00	4,03**	65,47**	4,54*	64,55***
NL q d/ +D <sup>(2)</sup>	1	0,94	0,94	0,091	2,66	0,97	0,67
Resíduo	10	0,70	11,31	0,17	3,89	0,61	2,72
C.V. (%)		20,77	3,99	13,27	3,32	25,53	3,80

<sup>(1)</sup> NL d/ -D = Número de lâminas linear dentro de "sem-desinfecção". <sup>(2)</sup> NL q d/ +D = Número de lâminas quadrático dentro de "com-desinfecção". \*, \*\* e \*\*\*: Significativos a 5, 1 e 0,1 %.

diferente número de membranas, exceto no solo LVA-Ub sem adição de enxofre (Quadro 3). Isto evidencia que, nos outros solos, o método não foi suficientemente sensível para detectar as diferenças, resultantes da mineralização da matéria orgânica nos tratamentos sem desinfecção, no teor de enxofre extraído.

O uso de até três membranas determinou variadas proporções de recuperação do enxofre adicionado de acordo com o tipo de solo. O Solo LVA-Pa apresentou a menor proporção de recuperação, abaixo de 50 %, do enxofre adicionado (Quadro 2). Esses baixos índices de recuperação ocorridos no LVA-Pa podem ser explicados pelo maior teor de argila e pela grande proporção de óxidos de ferro e de alumínio presentes que proporcionam sua elevada capacidade de adsorção do sulfato (Quadro 1). Estes óxidos, segundo Aylmore et al. (1967), adsorvem o sulfato quase que irreversivelmente, tornando-o resistente à lixiviação e possivelmente menos disponível às plantas. Apesar do baixo índice de recuperação da membrana para esse solo, pode-se observar em trabalho realizado com resina por Accioly (1985) que o seu índice de recuperação máximo foi de 48 % em um solo com apenas 4 % de argila. Estes dados revelam que a eficiência da resina em membrana pode ser, no mínimo, comparável à da resina em grânulos. Entretanto, as facilidades operacionais no uso da membrana concorrem para que a resina em grânulos seja preferida como extrator do enxofre em favor da membrana de troca aniônica.

Considerando os resultados obtidos para o ensaio com número diferente de membranas, é desnecessário testar um número maior de lâminas, uma vez que, com uma ou duas lâminas e 16 h de agitação, já se aproximou do ponto de máxima extração ou platô para todos os solos, em que se adicionou o enxofre. Isto indica que se poderia utilizar uma lâmina de membrana com maior tempo de agitação.

Na determinação do enxofre obtido por meio de extrações sucessivas com membranas de troca aniônica (Quadro 2), observou-se que as sete extrações, em total, provocaram uma reversibilidade na passagem do enxofre, que passou de não-lábil para lábil em todos os solos e tratamentos. A oscilação entre valores maiores e menores ao longo das extrações sucessivas pode ter sido causada pelo período de repouso de 8 h entre uma extração e outra, na qual os solos permaneceram submersos, possibilitando, assim, uma série de reações que poderiam forçar a saída do enxofre não-lábil para a reserva lábil.

Cabe lembrar que a presença e a ausência de condições de redução também podem determinar variações nos resultados de extrações sucessivas, como observado para o fósforo por Fernandez R. (1994). De acordo com os resultados desse autor, dez extrações sucessivas não foram suficientes para exaurir todo o fósforo dos solos que sofreram redução,

enquanto nos demais solos esse número de extrações foi suficiente. Os resultados de Campello (1993) indicaram, também, que os solos, após passarem por um período de redução, tiveram um ligeiro incremento no teor de fósforo extraído, mas a completa exaustão do fósforo lábil só ocorreu após 13 extrações sucessivas. Os resultados indicam que, para os solos em estudo, principalmente nos tratamentos sem adubação, não haveria necessidade de se trabalhar com um número maior de extrações, pois com a primeira extração de 16 h já se extraí, dos solos adubados, muito mais que com as sete extrações sucessivas, nos sem adição de enxofre. Entretanto, como as extrações sucessivas continuam apresentando enxofre no extrato, seria necessário maior tempo de agitação, com uma lâmina de membrana.

Relacionando os teores de enxofre com o número de extrações sucessivas, ajustou-se uma equação de regressão para cada solo e tratamento. Nos solos sem adubação, de modo geral, o modelo ajustado (inverso) representativo do fenômeno de dessorção não obteve significância para os seus coeficientes, não sendo indicado no quadro 4. O modelo ajustado para os demais tratamentos (com adição de enxofre) mostrou-se semelhante ao da curva de cinética do fósforo recuperado pela resina de troca aniónica em função das extrações sucessivas, descrito por Fernandez R. (1994).

O efeito da desinfecção dos microrganismos do solo, no ensaio de extrações sucessivas, só foi significativo para o solo LV-CV sem adubação (Quadro 4), o qual causou um decréscimo de 21 % no teor de enxofre acumulado. Este resultado diferiu daquele obtido no ensaio com número diferente de membranas, indicando que o aumento no número de extrações melhorou a sensibilidade do método em detectar as pequenas diferenças no teor de enxofre resultantes da mineralização da matéria orgânica nos solos não desinfetados. Entretanto, para os solos que apresentaram um poder-tampão mais elevado, a eficiência desse método ainda não foi suficiente para revelar as possíveis diferenças decorrentes da mineralização da matéria orgânica.

A eficiência da membrana de troca aniónica ao longo das sete extrações na recuperação do enxofre adicionado ( $80 \text{ mg dm}^{-3}$  de S) variou de 62 a 120 % (Quadro 2). A maior recuperação do enxofre deu-se no solo LV-CV, com e sem desinfecção, graças ao seu baixo poder-tampão. De modo geral, a primeira extração foi a que recuperou a maior percentagem do enxofre adicionado, pois variou de 43 a 97 % (Quadro 2). Trabalho com extrações sucessivas de fósforo de Kuo & Lotse (1974) indicou que, na primeira extração, os sítios de adsorção encontram-se saturados e, desta maneira, a quantidade de fosfato dessorvida é relativamente alta. Após as sucessivas extrações, os sítios que contêm fosfato adsorvido tornam-se menos saturados, aumentando,

**Quadro 4. Equações de regressão do teor de enxofre extraído, em função do número de extrações sucessivas (inversa:  $\hat{y} = b_0 + b_1 \frac{1}{x}$ , ou do tempo de agitação (equação de Elovich modificada:  $y = (1/\beta) \ln(\alpha\beta) + (1/\beta) (\ln t)^{0.5}$ ) e os respectivos coeficientes de determinação de acordo com o solo, desinfecção e adição de enxofre**

Solo (tratamento)	Equação do modelo					
	Inverso			Elovich modificado		
	$b_0$	$b_1^{(1)}$	$R^2$	$\alpha$	$\beta^{(1)}$	$R^2$
LV-CV(-D, -S)	1,99			4,7949	0,1787	0,88
LV-CV (+D, -S)	-0,58	5,817	0,98	4,2899	0,3160	0,90
LV-CV (-D, +S)	-16,44	91,565	0,96	828,6066	0,0683	0,92
LV-CV (+D, +S)	-17,88	86,025	0,96	710,9134	0,0679	0,98
LVA-Ub (-D, -S)	1,32			3,1544	0,2537	0,67
LVA-Ub (+D, -S)	1,61			3,6575	0,2748	0,88
LVA-Ub (-D, +S)	-11,27	59,710	0,90	61,0153	0,0409	0,93
LVA-Ub (+D, +S)	-12,19	58,838	0,92	57,1867	0,0408	0,90
LVA-Pa (-D, -S)	1,26			3,7727	0,2440	0,62
LVA-Pa (+D, -S)	1,04			3,5056	0,2763	0,84
LVA-Pa (-D, +S)	-8,81	43,791	0,91	30,8721	0,0432	0,93
LVA-Pa (+D, +S)	-7,40	39,217	0,95	28,3526	0,0402	0,93

<sup>(1)</sup> Os coeficientes de regressão  $b_1$  e  $1/\beta$  foram significativos a 0,1 %.

assim, a energia de adsorção é dificultando a recuperação do fósforo. Já nos solos sem adubação, a eficiência da primeira extração em relação ao valor de enxofre acumulado ao longo das sete extrações não foi tão elevada, variando de 13 a 46 % (Quadro 2), não por falta de sítios de adsorção da membrana, mas porque, nesta situação de baixa saturação da superfície adsorvente do solo, o enxofre é mais firmemente retido. Portanto, sendo muito baixos os teores de enxofre lável e muito mais lenta a sua reposição pela reserva de enxofre não-lável, é necessário maior número de extrações.

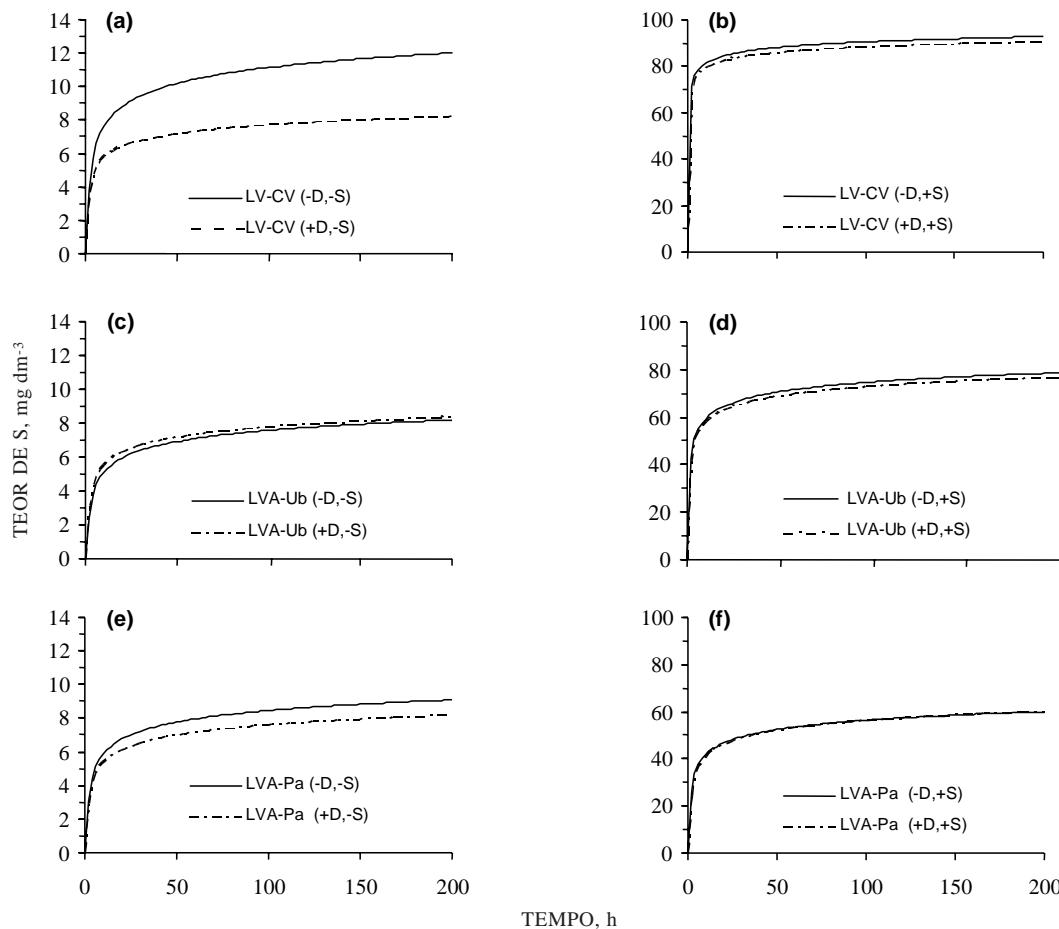
Os resultados do ensaio de extração contínua de 1 a 72 h encontram-se no quadro 2. Verificou-se, pelas equações do modelo de Elovich modificado, que a desinfecção influiu na extração do enxofre em função do tempo de agitação em todos os solos com adubação e no LV-CV sem adubação (Quadro 4), reduzindo, de maneira geral, o teor de enxofre extraído. Comparando esses resultados com os dos ensaios anteriores, observa-se que o aumento contínuo no tempo de contato entre membrana e solo (maior que 16 h) proporcionou maior sensibilidade ao método de extração que pôde detectar os ligeiros acréscimos no teor de enxofre resultante da mineralização da matéria orgânica verificada ao longo do período de incubação nos solos não desinfestados, sendo este efeito mais pronunciado onde ocorreu adubação.

Para avaliar a relação entre o teor de enxofre extraído com membrana de troca aniónica e os diferentes tempos de agitação, realizou-se a análise de variância. O desdobramento dos efeitos de diferentes tempos de agitação indicou a tendência quadrática para o fenômeno, exceto para os

tratamentos (-D, -S) do solo LV-CV e (+D, -S) do solo LVA-Pa. A partir dessa tendência, foram estudados vários modelos curvilineares que a ela se adequavam, escolhendo-se a equação de Elovich modificado por apresentar um bom ajuste aos pontos observados e melhor representar a cinética de adsorção do sulfato à membrana de troca aniónica (Quadro 4). Esta expressão indica que a curva desta função é formada de duas seções: a primeira, que cresce positivamente, e a segunda, que é assintótica à abscissa (Figura 1).

O tempo de agitação em que ocorreu mais acentuadamente esta mudança foi estimado para cada solo e tratamento de acordo com as seguintes etapas: (1) determinou-se a declividade do teor de enxofre extraído de acordo com o tempo de agitação pela primeira derivada da equação de Elovich modificada ( $\partial y / \partial t = (0,5/\beta) (1/\ln t)/t$ ); (2) calculou-se a declividade para  $t = 1,1$  h, pois para  $t = 1$  h, tinha-se uma indeterminação matemática; (3) a partir dos valores da declividade para  $t = 1,1$  h, calculou-se a milésima parte desta declividade (denominada menor declividade) baseando-se no conceito de unidades Baule (UB), em que 10 UB representam 99,9 % (0,001) da produção máxima, correspondendo, neste trabalho, a 99,9 % da extração máxima do enxofre lável, ou seja, aproximadamente, ao total de enxofre lável (SL); (4) o tempo correspondente à menor declividade foi considerado o tempo necessário para extração do total de enxofre lável (tSL) (Quadro 5).

O tempo de agitação correspondente à menor declividade foi utilizado para separar o tempo de extração do enxofre lável do enxofre não-lável. Com o valor de tSL, estimou-se por extrapolação da equação de Elovich modificada o teor de enxofre lável



**Figura 1. Teor de enxofre obtido com membrana de troca aniónica em diferentes tempos de agitação em três solos submetidos aos tratamentos do fatorial 2<sup>2</sup>: não desinfetado (-D) e desinfetado (+D) e, sem adubação (-S) e com adubação com enxofre (+S).**

(SL) nos solos e tratamentos estudados (Quadro 5). A partir dos teores de SL, passou-se a avaliar a eficiência de cada tempo de agitação (1, 2, 4, 8, 16, 24, 36, 48 e 72 h). Os teores de enxofre estimados nos tempos estudados foram relacionados com o teor de SL para cada solo e tratamento. Com 48 h de agitação, obteve-se eficiência variando de 87 a 96 % do SL (Quadro 5). Com base nestes resultados, foi escolhido o tempo de 48 h de agitação para determinar uma proporção representativa do SL, ou seja, o SL que mais rapidamente se torna disponível, o qual foi designado de enxofre rapidamente lável (SRL).

O tempo de agitação de 48 h é mais prático e viável para a rotina de laboratório que o de 72 h, ou de 152 h. Embora a eficiência desse tempo tenha sido ligeiramente superior (Quadro 5), o incremento alcançado não compensa a sua utilização. Além disso, o uso de 48 h de agitação já é utilizado na determinação do fósforo isotopicamente trocável (Fried, 1964) e do enxofre isotopicamente trocável nas pesquisas de SL (Alvarez V. et al., 1976). O enxofre extraído entre

48 e 152 h foi, por sua vez, denominado enxofre lentamente lável (SLL) (Quadro 5), e, não-lável (SNL), o enxofre que não foi extraído com tempo de agitação igual ou inferior a 152 h, sendo calculado pela diferença entre o enxofre do solo (Quadro 1) e o SL (Quadro 5).

Comparando os teores de SRL (48 h de agitação) com os valores obtidos nos demais ensaios (Quadro 6), verificou-se que esse método de extração mostrou-se, de modo geral, mais eficiente em relação ao uso de diferente número de membranas que, com três delas, extraiu unicamente de 43 a 89 % em relação à extração contínua de 48 h de agitação. Por outro lado, as extrações sucessivas apresentaram boa eficiência, extraíndo, na totalidade de sete extrações, de 82 a 142 % de enxofre em relação à extração contínua de 48 h de agitação, eficiência que foi maior no solo de menor capacidade-tampão LV-CV. Entretanto, para atingir esses valores, foram necessários maior número de horas de agitação (mais de 80 h) e uma rotina de laboratório mais trabalhosa.

**Quadro 5. Valores da declividade do modelo Elovich modificado em 1,1 h ( $\Delta t_{1,1}$ ), tempo de agitação necessário para determinação do enxofre lável (tSL), teores de enxofre lável estimado ( $\hat{S}_{L}$ ), enxofre rapidamente lável estimado ( $\hat{S}_{RL}$ ), enxofre lentamente lável ( $\hat{S}_{LL}$ ) e enxofre não-lável ( $\hat{S}_{NL}$ ) dos tratamentos estudados e percentagem do teor de enxofre estimado 48 (PSL<sub>48</sub>) e 72 h (PSL<sub>72</sub>) em relação ao  $\hat{S}_L$**

Solo (tratamento)	$\Delta t_{1,1}$	tSL	$\hat{S}_L$	$\hat{S}_{RL}$	$\hat{S}_{LL}$	$\hat{S}_{NL}^{(1)}$	PSL <sub>48</sub>	PSL <sub>72</sub>
	mg dm <sup>-3</sup> h <sup>-1</sup>	h		mg dm <sup>-3</sup>			%	
LV-CV (-D,-S)	8,2392	151,55	11,67	10,15	1,52	86,73	87	92
LV-CV (+D,-S)	4,6593	151,55	8,05	7,19	0,86	90,35	89	93
LV-CV (-D,+S)	21,5569	151,55	91,90	87,90	4,00	86,50	96	97
LV-CV (+D,+S)	21,6839	151,55	90,10	86,07	4,03	88,30	96	97
LVA-Ub (-D,-S)	5,8035	151,55	7,95	6,88	1,07	42,78	86	91
LV-Ub (+D,-S)	5,3579	151,55	8,17	7,18	0,99	42,56	88	92
LV-Ub (-D,+S)	35,9985	151,55	77,15	70,47	6,68	53,58	91	95
LV-Ub (+D,+S)	36,0867	151,55	75,69	68,99	6,70	55,04	91	94
LVA-Pa (-D,-S)	6,0342	151,55	8,84	7,72	1,12	87,91	87	92
LVA-Pa (+D,-S)	5,3288	151,55	7,99	7,01	0,98	88,76	88	92
LVA-Pa (-D,+S)	34,0819	151,55	58,53	52,21	6,32	118,22	89	93
LVA-Pa (+D,+S)	36,6253	151,55	58,99	52,20	6,79	117,76	88	93

<sup>(1)</sup>  $\hat{S}_{NL} = S$  do solo + dose de S adicionada -  $\hat{S}_L$ .

**Quadro 6 . Percentagem de enxofre obtida com diferente número de membranas de troca aniônica e com sete extrações sucessivas em relação ao teor de enxofre rapidamente lável ( $\hat{S}_{RL}$ ) (48 h de agitação contínua) nos solos e tratamentos estudados**

Solo (tratamento)	$\hat{S}_{RL}$	Número de membranas			Extração sucessiva						
		1	2	3	1	2	3	4	5	6	7
	mg dm <sup>-3</sup>							%			
LV-CV (-D, -S)	11,26	23	38	47	21	38	51	69	91	107	123
LV-CV (+D, -S)	7,61	34	42	66	66	100	124	137	142	142	142
LV-CV (-D, +S)	90,69	86	88	87	86	89	92	96	99	102	105
LV-CV (+D, +S)	88,01	96	87	89	80	81	82	83	84	85	86
LV-Ub (-D, -S)	9,08	25	36	48	25	39	48	64	80	92	103
LV-Ub (+D, -S)	8,08	23	30	43	28	44	70	94	110	126	138
LV-Ub (-D, +S)	71,59	76	82	88	75	83	85	89	92	94	96
LV-Ub (+D, +S)	70,71	76	83	86	72	85	87	89	91	93	95
LVA-Pa (-D, -S)	9,70	18	37	48	12	20	34	53	70	82	92
LVA-Pa (+D, -S)	8,86	29	30	48	15	25	45	58	66	74	82
LVA-Pa (-D, +S)	54,76	68	76	79	71	82	85	88	90	92	94
LVA-Pa (+D, +S)	54,59	67	74	79	63	79	82	85	88	90	92

## CONCLUSÕES

1. Preferiu-se separar o enxofre rapidamente lável (SRL) do enxofre lentamente lável mais o não-lável (SLL + NL) em lugar de definir o limite entre enxofre lável (SL) e enxofre não-lável (SNL), como anteriormente proposto.

2. Optou-se pelo seguinte método de determinação do SRL: pesar o equivalente a 2,5 cm<sup>3</sup> de TFSA em frasco de boca larga, adicionar 10 mL de água destilada e uma membrana de troca aniônica pronta para uso. Agitar por 48 h. Após o período de

agitação, retirar a membrana com auxílio de uma pinça, lavar com jatos de água destilada, secar o excesso com papel filtro e colocar em outro frasco de boca larga com 25 mL de NaCl 0,5 mol L<sup>-1</sup>. Agitar por 1 h. Do extrato, retirar uma alíquota e determinar o enxofre.

3. O enxofre lentamente lável mais o não-lável (SLL + NL) foram determinados pela diferença entre o enxofre do solo e o SRL.

4. Para determinar o SL, agitar por 152 h. O SLL será igual à diferença do SL menos o SRL, enquanto o SNL será igual ao S do solo menos o SL.

## LITERATURA CITADA

- ACCIOLY, L.J. Avaliação do enxofre disponível pelo método da resina trocadora de ânions. Viçosa, Universidade Federal de Viçosa, 1985. 60p. (Tese Mestrado)
- ADAMS, F. & RAWAJFIH, Z. Basalluminite and alunite: A possible cause of sulfate retention by acid soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 41:686-692, 1977.
- ALVAREZ V., V.H. Enxofre: critérios de diagnose para o solo e planta, correção de deficiências e excessos. In: BORKERT, C.M. & LANTMANN, A.F., eds. Enxofre e micronutrientes na agricultura brasileira. Londrina, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 1988. p.31-59.
- ALVAREZ V., V.H.; DIAS, L.E.; RIBEIRO Jr., E.S.; SOUZA, R.B. & FONSECA, C.A. Métodos de análises de enxofre em solos e plantas. Viçosa, Universidade Federal de Viçosa, 2001. 131p.
- ALVAREZ V., V.H.; ESTEVÃO, M.M.; BRAGA, J.M. & PINTO, O.C.B. Equilíbrio de formas disponíveis de fósforo e enxofre em dois Latossolos de Minas Gerais: II. Formas isotopicamente trocáveis de fósforo e enxofre. *Experientiae*, 22:293-328, 1976.
- ALVAREZ V., V.H.; NOVAIS, R.F.; DIAS, L.E. & OLIVEIRA, J.A. Determinação e uso do fósforo remanescente. B. Inf. SBCS, 25:27-32, 2000.
- AMER, F.; BOUNDIN, D.R.; BLACK, C.A. & DUKE, F.R. Characterization of soil phosphorus by anion exchange resin adsorption and <sup>32</sup>P-equilibration. *Plant Soil*, 6:391-400, 1955.
- AYLMORE, L.A.G.; KARIM, M. & QUIRK, J.P. Adsorption and desorption of sulphate ions by soil constituents. *Soil Sci.*, 103:10-15, 1967.
- BARDSLEY, C.E. & LANCASTER, J.D. Determinations of reserve sulfur and soluble sulfates in soils. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 24:265-268, 1960.
- CAMPELLO, M.R. Avaliação da reversibilidade de fósforo não-lábil para lábil em solos com diferentes características químicas, físicas e mineralógicas. Viçosa, Universidade Federal de Viçosa, 1993. 63p. (Tese de Mestrado)
- COOPERBAND, L.R. & LOGAN, T.J. Measure in situ changes in labile soil phosphorus with anion-exchange membranes. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 58:105-117. 1994.
- DEFELIPO, B.V. & RIBEIRO, A.C. Análise química do solo (metodologia). Viçosa, Universidade Federal de Viçosa, 1981. 17p. (Boletim de Extensão, 29)
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Serviço Nacional de Levantamento e Conservação de Solos. Manual de métodos de análise de solo. 2.ed. Rio de Janeiro, Ministério da Agricultura e do Abastecimento, 1997. 212p.
- FERNANDES, B. Retenção e movimento de água no solo. Viçosa, Universidade Federal de Viçosa, 1967. 48p. (Tese de Mestrado)
- FERNANDEZ R., I.E.J. Reversibilidade de fósforo não lábil em diferentes solos, em condições naturais e quando submetidos à redução microbiológica e química. Viçosa, Universidade Federal de Viçosa, 1994. 93p. (Tese de Doutorado)
- FRIED, M. "E", "L" and "A" values. In: INTERNATIONAL CONGRESS OF SOIL SCIENCE, 8., Bucharest, 1964. Transactions. Bucharest, Publish house of the Academy of Socialist Republic of Romania, v.4. p.29-39. 1964.
- FRIED, M. & DEAN, L.A. A concept concerning the measurement of available soil nutrients. *Soil Sci.*, 73:263-271, 1952.
- FULLIN, E.A. Avaliação do fósforo disponível do solo pelo método da resina trocadora de ânions. Viçosa, Universidade Federal de Viçosa, 1986. 69p. (Tese de Mestrado)
- HE, L.M.; ZELANY, L.W.; BALIGAR, V.C.; RITCHIEY, K.D. & MARLENS, D.C. Ionics strength on sulfate and phosphate adsorption on  $\gamma$ -alumina and kaolinite: triple-layer model. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 61:784-793, 1996.
- IONICS. Properties and characteristics of anion transfer membranes type 204-U386. Watertown, 1987. (Bulletin AR 204.3-A. Ionics)
- KUO, S. & LOTSE, E.G. Kinetics of phosphate adsorption and desorption by hematite and gibbsite. *Soil Sci.*, 116:400-406, 1974.
- KRAUSE, H.H. & RAMLAL, D. In situ nutrient extraction by resin from forest, clear-cut and site-prepared soil. *Can. J. Soil Sci.*, 67:943-952, 1987.
- MOURA FILHO, W. Métodos de campo e laboratório. Viçosa, Universidade Rural do Estado de Minas Gerais, 1964. 24p.
- OLSEN, S.R. & WATANABE, F.S. A method to determine a phosphorus adsorption maximum of soils as measured by the Langmuir Isotherm. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 21:144-149, 1957.
- PAVAN, M.A.; BINGHAM, F.T. & PRATT, P.F. Redistribution of exchangeable calcium, magnesium, and aluminum following lime or gypsum applications to a Brazilian Oxisol. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 48:33-38, 1984.
- RAJAN, S.S.S. Sulfate adsorbed on hydrous alumina, ligands displaced, and changes in surface charge. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 42:39-44, 1978.
- RESENDE, M.; BAHIA FILHO, A.F.C. & BRAGA, J.M. Mineralogia da argila de Latossolos estimada por alocação a partir do teor total de óxidos do ataque sulfúrico. *R. Bras. Ci. Solo*, 11:17-23, 1987.
- SAUNDERS, W.M.H. Extraction of soil phosphate by anion-exchange membrane. *N. Z. J. Agr. Res.*, 7:427-431, 1964.
- SCHOENAU, J.; QIAN, P. & HUANG, W.Z. Assessing sulphur availability in soil using exchange membranes. *Sulphur Agric.*, 17:13-17, 1993.

