

UTILIZAÇÃO DA RESINA TROCADORA DE ÍONS PARA AVALIAÇÃO DO ENXOFRE DISPONÍVEL DO SOLO⁽¹⁾

L. I. PROCHNOW⁽²⁾, A. E. BOARETTO⁽³⁾ & G. C. VITTI⁽⁴⁾

RESUMO

Com o objetivo de verificar o comportamento da resina trocadora de íons para avaliar, além de P, K, Ca e Mg, o enxofre disponível do solo, realizou-se um experimento em um pomar de limão-siciliano, porta-enxerto de limão volkameriano, cultivado em um latossolo vermelho-escuro textura média, no município de Botucatu (SP). Neste, em julho de 1988, foram aplicadas doses crescentes de gesso agrícola (0, 1, 2 e 4 t ha⁻¹). Determinaram-se quantidades de enxofre nas folhas do limoeiro e de sulfato em diferentes profundidades do solo (0-5, 5-10, 10-20, 20-40, 40-80 e 80-120 cm), utilizando cinco diferentes métodos de extração: CaCl₂ 1,5 g L⁻¹; NH₄OAc 0,5 mol L⁻¹ em HOAc 0,25 mol L⁻¹; Ca(H₂PO₄)₂, 500 mg de P L⁻¹ em HOAc 2,0 mol L⁻¹, e resina trocadora de íons, empregando duas relações terra:resina (5:2,5:25 e 10:2,5:25), aos 6, 12 e 24 meses após a aplicação do gesso. As quantidades de enxofre extraídas pelo método da resina, nas duas relações, foram semelhantes às determinadas pelo método do acetato de amônio e apresentaram ainda boa relação com os outros extratores. A disponibilidade de enxofre no solo para as plantas foi praticamente a mesma para os diferentes métodos. Os resultados apontaram que a resina, empregando relação terra:extrator de 1:5, pode ser incluída como mais uma opção nos estudos de correlação e calibração de extratores para a avaliação da disponibilidade de enxofre dos solos.

Termos de indexação: enxofre disponível, resina iônica, gesso agrícola, limão-siciliano.

SUMMARY: ION-EXCHANGE RESIN TO EVALUATE SULPHUR AVAILABILITY IN SOILS

To study the possibility of using ion-exchange resin to extract available sulphur from soil samples as have been used for P, K, Ca and Mg extraction in routine analysis in Brazil, an experiment was conducted with soil samples taken from a citrus orchard, medium-textured dark-red latosol (Typic hapludox), located in Botucatu, State of São Paulo. In July of 1988 phosphogypsum was applied at rates of 0, 1, 2 and 4 t ha⁻¹ to establish increasing levels of sulphate in the soil. The amounts of sulphate in the leaves and in samples taken along the

⁽¹⁾ Parte da dissertação de mestrado apresentada pelo primeiro autor ao CENA/USP. Subvencionado pelo CNPq. Recebido para publicação em outubro de 1996 e aprovado em março de 1997.

⁽²⁾ Professor Doutor do Departamento de Ciência do Solo, ESALQ/USP. Caixa Postal 9, CEP 13418-900 Piracicaba (SP). E-mail: liprochn@carpa.ciagri.usp.br

⁽³⁾ Pesquisador do Centro de Energia Nuclear na Agricultura/USP. Caixa Postal 96, CEP 13400-970 Piracicaba (SP).

⁽⁴⁾ Professor Titular do Departamento de Ciência do Solo, ESALQ/USP. Caixa Postal 9, CEP 13418-900 Piracicaba (SP).

soil profile at the depths of 0-5, 5-10, 10-20, 20-40, 40-80 and 80-120 cm, using five different extraction procedures: CaCl_2 , 1.5 g L^{-1} ; NH_4OAc 0.5 mol L^{-1} in HOAc 0.25 mol L^{-1} ; $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, $500 \text{ mg of P L}^{-1}$ in HOAc 2.0 mol L^{-1} and ion-exchange resin in two soil:resin:extractor (5:2.5:25 and 10:2.5:25) were determined 6, 12 and 24 months after phosphogypsum application. The amounts of sulphur extracted by ion-exchange resin in either of the studied ratios were very close to those extracted by the ammonium acetate method. The ion-exchange resin methods also presented good correlations with other extractors traditionally used for sulphur availability determination. The results showed that resin, at soil:extractor ratio of 1:5, is a promising method for extracting available sulphur from the soil and hence, should be considered in future studies of sulphur availability in the soil.

Index terms: sulphur availability, ion-exchange resin, phosphogypsum, Sicilian lemon.

INTRODUÇÃO

A avaliação da disponibilidade de enxofre nos solos através da análise química de terra não apresenta métodos operacionais e confiáveis como ocorre para outros nutrientes, principalmente P, K, Ca e Mg. Segundo Reisenauer et al. (1974), embora nos EUA os extratores que incluem o sulfato adsorvido tenham tido a preferência nos laboratórios que analisam S para fins de fertilidade, nenhum dos procedimentos se tem mostrado consistentemente superior aos demais para predizer a resposta de plantas à adição de enxofre. Conforme esses autores, e de acordo com as formas de enxofre removidas, os métodos existentes podem ser agrupados em três: (1) os que removem o enxofre na forma de sulfato (SO_4^{2-}) prontamente solúvel; (2) os que removem o sulfato prontamente solúvel e parte do sulfato adsorvido, e (3) os que removem, além das duas formas citadas, parte do enxofre orgânico.

Entre as possibilidades existentes no Brasil, a utilização da resina trocadora de íons praticamente não tem merecido atenção. Esse extrator tem sido adotado no Estado de São Paulo para a avaliação simultânea de P, K, Ca e Mg (Raij & Quaggio, 1983), devendo a possibilidade de utilizá-lo também para avaliar o enxofre disponível ser mais bem estudada.

Calvet (1986), usando resina para extrair S, constatou que a modificação na relação solo:resina:extrator final resultou em menor variação nos resultados do que a extração pelo método originalmente descrito por Raij & Quaggio (1983). A resina foi ainda estudada na avaliação do enxofre disponível do solo para o eucalipto, por Ribeiro et al. (1991), concluindo haver necessidade de associar ao enxofre extraído por esse extrator um parâmetro relacionado à capacidade tampão de sulfato, como P remanescente, teor de argila ou equivalente de umidade. Há de ressaltar, entretanto, que o método usado para extração foi diferente do utilizado por Raij & Quaggio (1983), ou seja, o uso apenas de resina aniônica e agitação por uma hora em vez de 16.

O objetivo deste trabalho foi utilizar a resina trocadora de íons em duas relações terra-resina para avaliar, além do P, K, Ca e Mg, os teores de enxofre disponível dos solos, comparando a sua eficiência com a de outros extratores atualmente empregados.

MATERIAL E MÉTODOS

Foram utilizadas amostras de um experimento instalado num latossolo vermelho-escuro textura média da região de Botucatu (SP), no qual diferentes teores de enxofre no solo foram estabelecidos pela adição, em julho de 1988, das doses de 0, 1, 2 e 4 t ha^{-1} de gesso agrícola (150 e 270 g kg^{-1} , respectivamente, de S e CaO). O delineamento foi inteiramente casualizado, com nove repetições, sendo cada parcela composta de vinte árvores de limão-siciliano (*Citrus limon* Burm.), porta-enxerto de limão-volkameriano, com cerca de 8 anos, plantadas em espaçamento de $8 \times 6 \text{ m}$, utilizando seis plantas úteis e, as demais, como bordaduras.

Amostras compostas de terra foram coletadas na projeção da copa das plantas em todas as parcelas, nas camadas de 0-5, 5-10, 10-20, 20-40, 40-80 e 80-120 cm, aos 6, 12 e 24 meses após a aplicação do gesso agrícola. Nestas, após secagem ao ar, foram realizadas as análises de S-SO_4^{2-} , por meio dos extratores: (1) Cloreto = CaCl_2 , $1,5 \text{ g L}^{-1}$ (Willians & Steinbergs, 1959); (2) Acetato = NH_4OAc $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em HOAc $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ (Bardsley & Lancaster, 1960); (3) Fosfato = $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, $500 \text{ mg de P L}^{-1}$ em HOAc $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ (Hoeft et al., 1973); (4) Resina 5 = resina trocadora de íons empregando 5 cm^3 de terra, $2,5 \text{ cm}^3$ de resina e $25 \text{ mL de NH}_4\text{Cl}$ $0,8 \text{ mol L}^{-1}$ em HCl $0,2 \text{ mol L}^{-1}$, e (5) Resina 10 = resina trocadora de íons empregando 10 cm^3 de terra, $2,5 \text{ cm}^3$ de resina e $25 \text{ mL de NH}_4\text{Cl}$ $0,8 \text{ mol L}^{-1}$ em HCl $0,2 \text{ mol L}^{-1}$. No caso da resina, modificou-se o método original de Raij & Quaggio (1983), a fim de que a relação terra:extrator fosse mais próxima dos outros extratores utilizados (1:2,5), uma vez que esta constitui a relação geralmente adotada. Os procedimentos para extração, tais como preparo da resina, tempo de agitação, separação resina-solo, foram os mesmos descritos no método original para extração de P, K, Ca e Mg.

A quantidade de enxofre extraído pelos cinco métodos foi determinada por turbidimetria (Bardsley & Lancaster, 1965 modificado por Vitti, 1989), partindo-se de 10 mL do extrato passado em papel-de-filtro qualitativo contendo $0,25 \text{ g}$ de carvão ativado e adicionando-se 1 mL da solução de HCl 6 M contendo $20 \text{ mg de S L}^{-1}$ e $0,5 \text{ g}$ de cristais de BaCl_2 (granulometria entre 20 e 60 mesh). Após um minuto de contato,

agitou-se a solução por 30 segundos e procedeu-se à leitura num prazo máximo de até oito minutos após a adição do BaCl_2 , num espectrofotômetro em 420 nm. Curvas de calibração foram estabelecidas para cada extrator.

Por ocasião da amostragem do solo, coletaram-se, em todos os tratamentos, amostras de folhas (terceira ou quarta a partir do fruto e da altura mediana da copa). Estas, após secas e moídas, foram submetidas às determinações dos teores de enxofre, com extração nitroperclórica e quantificação por turbidimetria (Malavolta et al., 1989).

Determinações de P, K, Ca e Mg foram realizadas nos extratos obtidos a partir da resina 5, sendo os resultados comparados aos obtidos empregando-se o método original ($2,5 \text{ cm}^3$ de terra, $2,5 \text{ cm}^3$ de resina e 50 mL de NH_4Cl 0,8 mol L^{-1} em HCl 0,2 mol L^{-1}).

Quadro 1. Valores mínimos, máximos e médios de teores de S-SO_4^{2-} obtidos nas amostras de terra para todas as profundidades em função do extrator empregado

Extrator ⁽¹⁾	Valor		
	Mínimo	Máximo	Médio
Cloreto	2,9	67,9	10,4
Acetato	3,7	118,7	31,5
Fosfato	2,4	79,6	16,7
Resina 5	4,9	100,6	27,5
Resina 10	6,4	122,7	30,5

⁽¹⁾ Cloreto = CaCl_2 1,5 g L^{-1} ; Acetato = NH_4OAc 0,5 mol L^{-1} em HOAc 0,25 mol L^{-1} ; Fosfato = $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 500 mg de P L^{-1} em HOAc 2,0 mol L^{-1} ; Resina 5 = resina trocadora de íons empregando 5 cm^3 de terra, $2,5 \text{ cm}^3$ de resina e 25 mL de NH_4Cl 0,8 mol L^{-1} em HCl 0,2 mol L^{-1} ; Resina 10 = resina trocadora de íons empregando 10 cm^3 de terra, $2,5 \text{ cm}^3$ de resina e 25 mL de NH_4Cl 0,8 mol L^{-1} em HCl 0,2 mol L^{-1} .

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Comparação entre a resina e os extratores convencionais

A resina, nas duas relações utilizadas, extraiu, em média, quantidades semelhantes às extraídas pelo acetato (Quadro 1). Isso é um indicativo de que a resina deve extrair basicamente as mesmas formas de S-SO_4^{2-} que o acetato, as quais, segundo Reisenauer et al. (1974) e Tabatabai (1982), compreendem o sulfato solúvel e o adsorvido, além de parte do S orgânico. A menor quantidade de S-SO_4^{2-} extraída pelo cloreto, em relação ao acetato e ao fosfato, deve-se, de acordo com Tabatabai (1982), ao fato de que o primeiro extrator removeria basicamente o S-SO_4^{2-} solúvel, enquanto os dois últimos retirariam também porções do S-SO_4^{2-} adsorvido e orgânico.

Os teores de S-SO_4^{2-} extraídos pelas resinas, além de se correlacionarem bem entre si (resinas 5 e 10), mostraram boa correlação com os outros extratores tradicionalmente utilizados (Quadro 2). Pode-se alegar que as boas correlações encontradas entre a resina e tais extratores teriam ocorrido devido à presença de grande quantidade de enxofre em solução, remanescente das aplicações no solo; contudo, as diferentes quantidades de S-SO_4^{2-} determinadas empregando-se os extratores (Quadro 1) evidenciam que formas adsorvidas e orgânicas também foram determinadas por alguns dos procedimentos empregados.

É importante ressaltar que quando se utilizam 10 cm^3 de terra (resina 10), a rotina de análise na fase de separação terra-resina é dificultada. Isso ocorre devido à impossibilidade de lavar a resina com um mínimo de água como recomenda o método original. Esse problema deve intensificar-se para amostras de terra com maior quantidade de argila.

Os altos coeficientes de correlação e, ainda, os coeficientes angulares próximos de 1 das equações de regressão atestam que os teores de P, Ca e Mg

Quadro 2. Coeficientes de correlação entre extratores de S-SO_4^{2-} do solo e respectivas equações de regressão aos 6, 12 e 24 meses após a aplicação do gesso agrícola para os resultados obtidos nas profundidades estudadas

Extrator ⁽¹⁾		r			Equações de regressão		
Y	X	6	12	24	6	12	24
Cloreto	Resina 5	0,80	0,82	0,88	$Y = -5,14 + 0,58X$	$Y = -0,92 + 0,43X$	$Y = 2,94 + 0,16X$
Cloreto	Resina 10	0,81	0,63	0,83	$Y = -5,19 + 0,50X$	$Y = -1,67 + 0,46X$	$Y = 2,45 + 0,15X$
Acetato	Resina 5	0,84	0,93	0,91	$Y = 5,86 + 1,09X$	$Y = 3,59 + 0,92X$	$Y = 4,95 + 0,86X$
Acetato	Resina 10	0,86	0,80	0,91	$Y = 5,82 + 0,94X$	$Y = -1,81 + 1,12X$	$Y = 1,12 + 0,88X$
Fosfato	Resina 5	0,88	0,96	0,93	$Y = -3,09 + 0,75X$	$Y = 4,28 + 0,50X$	$Y = 1,37 + 0,45X$
Fosfato	Resina 10	0,90	0,86	0,94	$Y = -3,33 + 0,65X$	$Y = 0,54 + 0,63X$	$Y = -0,82 + 0,46X$
Resina 5	Resina 10	0,96	0,85	0,93	$Y = 1,57 + 0,81X$	$Y = -5,15 + 1,19X$	$Y = -2,86 + 0,96X$

⁽¹⁾ Cloreto = CaCl_2 1,5 g L^{-1} ; Acetato = NH_4OAc 0,5 mol L^{-1} em HOAc 0,25 mol L^{-1} ; Fosfato = $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 500 mg de P L^{-1} em HOAc 2,0 mol L^{-1} ; Resina 5 = resina trocadora de íons empregando 5 cm^3 de terra, $2,5 \text{ cm}^3$ de resina e 25 mL de NH_4Cl 0,8 mol L^{-1} em HCl 0,2 mol L^{-1} ; Resina 10 = resina trocadora de íons empregando 10 cm^3 de terra, $2,5 \text{ cm}^3$ de resina e 25 mL de NH_4Cl 0,8 mol L^{-1} em HCl 0,2 mol L^{-1} .

determinados nas amostras de terra coletadas seis meses após a aplicação do gesso agrícola foram semelhantes quando se empregou a resina original e a 5 (Quadro 3), indicando que a alteração no método não influenciou nos resultados desses elementos.

Quadro 3. Coeficientes de correlação e respectivas equações de regressão para a faixa de teores indicada, entre as quantidades de P, K, Ca e Mg obtidas, empregando-se o método original da resina e o método modificado (resina 5) para a determinação do enxofre em amostras de terra, seis meses após a aplicação do gesso agrícola (amostras de todas as profundidades)

Elemento	Faixa de teores obtidos		r	Equação de regressão ⁽¹⁾
	Original ⁽²⁾	Modificado		
P	1 a 19	1 a 22	0,93	$Y = 0,80 + 0,93X$
K	0,1 a 1,4	0,1 a 1,4	0,57	$Y = 0,014 + 0,51X$
Ca	2,0 a 54,0	2,0 a 39,0	0,96	$Y = 0,20 + 0,83X$
Mg	1,0 a 24,0	1,0 a 25,0	0,96	$Y = 0,06 + 1,07X$

⁽¹⁾ Y = Resina 5; X = Resina, método original. ⁽²⁾ Unidades: P = mg dm⁻³; K, Ca e Mg = mmolc dm⁻³.

Quadro 4. Teores de S nas folhas de limoeiro aos 6, 12 e 24 meses após a aplicação de doses de gesso agrícola (Média de 9 repetições) ⁽¹⁾

Gesso	Meses após a aplicação		
	6	12	24
t ha ⁻¹	g kg ⁻¹		
0	2,26 c	2,26 c	2,44 a
1	2,54 bc	2,50 c	2,47 a
2	2,97 ab	2,76 b	2,59 a
4	3,36 a	3,28 a	2,53 a

⁽¹⁾ Médias seguidas da mesma letra na coluna não diferem entre si pelo teste de Tukey ao nível de 5%.

Quanto ao potássio, a extração pelo método da resina 5 foi, em média, de, aproximadamente, 50% das quantidades extraídas pelo método original. Embora novos estudos devam ser realizados com o objetivo de melhor avaliar a modificação proposta no método da resina, há de ressaltar que a aparente discrepância de resultados para o potássio não alterou a interpretação dos teores obtidos, isso devido ao fato de 93% dos valores serem classificados como muito baixos, o que foi evidenciado pelos dois métodos (resina 5 e original).

Avaliação da disponibilidade de enxofre para o limão-siciliano

A aplicação de gesso agrícola elevou os teores de enxofre nas folhas do limão-siciliano nas duas primeiras amostragens, realizadas aos 6 e 12 meses, deixando de exercer efeito significativo, contudo, 24 meses após a aplicação (Quadro 4). Isso deve ter ocorrido pelo deslocamento do elemento para camadas do solo nas quais as plantas não absorvem o elemento.

As correlações obtidas entre os teores de S-SO₄²⁻ extraídos da camada de 0-20 cm de profundidade e os teores do elemento nas folhas de limão evidenciam que a eficiência dos extratores empregados para avaliar a disponibilidade de enxofre situou-se na faixa de 50-60% (coeficiente de determinação) e foram similares entre si (Quadro 5). As correlações na terceira amostragem deixaram de ser significativas porque não mais ocorreram diferenças nos teores de enxofre nas folhas de limão-siciliano, em função das doses de gesso agrícola aplicadas.

CONCLUSÃO

A resina, empregando relação terra:extrator de 1:5, é um método promissor para a avaliação do enxofre disponível, devendo ser incluída como nova possibilidade nos estudos de correlação e calibração de extratores para a avaliação da disponibilidade de enxofre dos solos.

Quadro 5. Coeficientes de correlação (r) entre teores de S-SO₄²⁻ extraídos de amostras de terra da camada de 0-20 cm de profundidade para os cinco extratores e teores de enxofre nas folhas de limoeiro para cada época de amostragem após a aplicação de gesso agrícola (6, 12 e 24 meses)

Amostragem	Extrator ⁽¹⁾				
	Cloreto ⁽²⁾	Acetato ⁽²⁾	Fosfato ⁽²⁾	Resina 5 ⁽²⁾	Resina 10 ⁽²⁾
6	0,71*	0,71*	0,73*	0,64*	0,66*
12	0,74*	0,69*	0,82*	0,75*	0,68*
24	0,08ns	0,26ns	0,19ns	0,27ns	0,42*

⁽¹⁾ * e ns: significativo e não significativo ao nível de 5%. ⁽²⁾ Cloreto = CaCl₂ 1,5 g L⁻¹; Acetato = NH₄OAc 0,5 mol L⁻¹ em HOAc 0,25 mol L⁻¹; Fosfato = Ca(H₂PO₄)₂ 500 mg de P L⁻¹ em HOAc 2,0 mol L⁻¹; Resina 5 = resina trocadora de íons empregando 5 cm³ de terra, 2,5 cm³ de resina e 25 mL de NH₄Cl 0,8 mol L⁻¹ em HCl 0,2 mol L⁻¹; Resina 10 = resina trocadora de íons empregando 10 cm³ de terra, 2,5 cm³ de resina e 25 mL de NH₄Cl 0,8 mol L⁻¹ em HCl 0,2 mol L⁻¹.

LITERATURA CITADA

- BARDSLEY, C.E. & LANCASTER, J.D. Determination of reserve sulfur and soluble sulfates in soils. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, Madison, 24:265-268, 1960.
- BARSLEY, C.E. & LANCASTER, J.D. Sulfur. In: BLACK, C.A., ed. *Methods of soil analysis*. Madison, American Society of Agronomy, 1965. pt.2, cap. 79, p.1103-1116. (Agronomy, 9)
- CALVET, J.L.R. Estudo do enxofre em diversos solos da região de Piracicaba-SP e avaliação de métodos de extração do enxofre disponível usando ³⁵S. Piracicaba, ESALQ/USP, 1986. 102p. (Dissertação de Mestrado)
- HOEFT, R.G.; WALSH, L.M. & KEENEY, D.R. Evaluation of various extractants for available soil sulfur. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, Madison, 37:401-404, 1973.
- MALAVOLTA, E.; VITTI, G.C. & OLIVEIRA, S.A. Avaliação do estado nutricional das plantas; princípios e aplicações. Piracicaba, Assoc. Bras. Pesq. Potassa e Fósforo, 1989. 201p.
- RAIJ, B. van & QUAGGIO, J.A. Métodos de análise de solo para fins de fertilidade. Campinas, Instituto Agronômico, 1983. 31p. (Boletim técnico, 81)
- REISENAUER, H.M.; WALSH, L.M. & HOEFT, R.G. Testing soil for sulphur, boron, molybdenum and chlorine. In: WALSH, L.M. & BEATON, J.D., eds. *Soil testing and plant analysis*. Madison, Soil Sci. Soc. Am., 1974. p.173-200.
- RIBEIRO, A.C.; ACCIOLY, L.J.O.; ALVAREZ, V.H.; BRAGA, J.M. & ALVES, V.M.C. Avaliação do enxofre disponível pelo método da resina trocadora de ânions. *R. bras. Ci. Solo*, Campinas, 15:321-327, 1991.
- TABATABAI, M.A. Sulphur. In: PAGE, A.L.; MILLER, R.H. & KEENEY, D.R., eds. *Methods of soil analysis*. 2.ed. Madison, American Society of Agronomy, 1982. pt.2, p.501-538. (Agronomy, 9)
- VITTI, G.C. Avaliação e interpretação do enxofre no solo e na planta. Jaboticabal, FUNEP, 1989. 37p.
- WILLIAMS, C.H. & STEINBERG, A. Soil sulphur fractions as chemical indices of available sulphur in some Australian soils. *Aust. J. Agric. Res.*, East Melbourne, 10:340-352, 1959.