

**Universidade de São Paulo  
Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”**

**Oxidação no solo de enxofre elementar micronizado aplicado no recobrimento de MAP**

**Maick Meirelles Gonzaga**

Trabalho de conclusão de curso apresentado  
como requisito para obtenção do título de  
bacharel em Engenharia Agronômica.

**Piracicaba  
2019**

**Maick Meirelles Gonzaga**

**Oxidação no solo de enxofre elementar micronizado aplicado no recobrimento de MAP**

Orientador:

Prof. Dr. PAULO CESAR OCHEUZE  
**TRIVELIN**

Trabalho de conclusão de curso apresentado  
como requisito para obtenção do título de  
bacharel em Engenharia Agronômica.

**Piracicaba**  
**2019**

## **DEDICATÓRIA**

Dedico este trabalho à minha família, em especial aos meus pais, Otair Luiz Gonzaga (in memorian) e Aparecida Meirelles dos Santos, com toda gratidão pelo que fizeram por mim ao longo da vida, por proporcionarem as melhores oportunidades e garantirem o ensino e educação.

Dedico este trabalho à minha namorada Melissa pela ajuda e compreensão em cada momento da graduação.

Dedico aos amigos, que contribuíram diretamente para o meu crescimento científico e intelectual.

Dedico ainda a toda sociedade para o qual esse trabalho possa ser usado, sendo convertido em benefícios diretos a todos.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço aos meus pais, Otair (In memorian) e Aparecida por toda a minha educação, por terem sempre se empenhado, se dedicado e proporcionado toda a infraestrutura familiar necessária para o meu crescimento e aprendizado.

A minha namorada e companheira, Melissa, pelos anos ao meu lado, pelo apoio fornecido, pelo carinho, pela ajuda nos momentos difíceis e pela paciência nos momentos de estresse.

Aos meus amigos, em especial, Mak, Pikda, Amado, Polako, Tulão, Bodão, 1vez, Dorgas entre outros pela ajuda durante os momentos difíceis e pela participação no meu crescimento pessoal.

Agradeço ainda aos amigos que dentre anos difíceis proporcionaram momentos de diversão e noites de RPG épicas, obrigado, Nazir, Joaquim, Deboni, Puro Malte, Boi, Pau-Oco, entre outros.

Ao meu orientador, Professor Dr. Paulo Cesar Ocheuze Trivelin, pela oportunidade e confiança na realização dos trabalhos, disponibilização de artigos e ajudas durante a realização dos trabalhos e também pelos conselhos, pela ajuda no desenvolvimento pessoal e profissional e por todo o tempo investido para passar os conhecimentos.

A todos os funcionários e professores do LIE – CENA/USP: Professor doutor José Albertino Bendassoli, professor doutor Paulo Cesar Ocheuze Trivelin e aos funcionários José Aurélio Bonassi, Cristina, Miguel Luiz Beldessin, Bento Moçambique de Moraes Neto, Clélber Vieira Prestes, Hugo Henrique Batagello e Ana Paula Duarte pelo excelente ambiente de trabalho e amizade.

Aos colegas de laboratório pelas imensuráveis horas de descontração e bom trabalho desempenhado: Henrique Mendes, Catia Pereira, Mateus Rodrigues e Gustavo Soares.

A empresa Adfert pela oportunidade de realização do presente trabalho e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico-CNPq pelos fomentos ao longo da graduação e inserção no meio científico.

Ao ilustríssimo Ubyrajara Lorena pelos conselhos dados, pela oportunidade de emprego e pela influência para que eu encontrasse minha vocação na carreira agronômica.

A grande mansão República Vaktôa, pela convivência, crescimento e amadurecimento pessoal.

**Muito Obrigado!**

**“... Eia, pois, esalqueanos, sem guerra!  
Co'a bandeira da Escola na mão,  
ensinai que plantar nesta terra  
é lutar pela grande Nação!”**

(Ode à ESALQ, Salvador de Toledo Piza Jr., 1921)

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>9</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>11</b>
2.1	CICLO DO ENXOFRE.....	11
2.2	ENXOFRE NA AGRICULTURA .....	12
2.3	FERTILIZANTES RECOBERTOS.....	14
<b>3</b>	<b>MATERIAL E MÉTODOS .....</b>	<b>16</b>
3.1	DELINEAMENTO EXPERIMENTAL.....	16
3.2	CARACTERIZAÇÃO E MASSAS DOS FERTILIZANTES APLICADAS AOS SOLOS .....	16
3.3	CARACTERIZAÇÃO DOS SOLOS .....	17
3.4	INSTALAÇÃO DO EXPERIMENTO .....	18
3.5	DETERMINAÇÃO DA CAPACIDADE MÁXIMA DE RETENÇÃO DE ÁGUA (CMRA) DOS SOLOS .....	18
3.6	INCUBAÇÃO DOS SOLOS COM AS FONTES DE FÓSFORO E NITROGÊNIO RECOBERTAS COM S-ELEMENTAR .	19
3.7	DETERMINAÇÃO DE S-SO <sub>4</sub> NAS AMOSTRAS DE SOLO .....	20
3.8	DETERMINAÇÃO DO pH DAS AMOSTRAS DE SOLOS.....	21
3.9	ANÁLISE ESTATÍSTICA.....	21
<b>4</b>	<b>RESULTADOS .....</b>	<b>22</b>
4.1	RESULTADOS DO PRIMEIRO EXPERIMENTO.....	22
4.1.1	RESULTADOS DE pH DO PRIMEIRO EXPERIMENTO.....	26
4.1.2	ANÁLISE ESTATÍSTICA DO PRIMEIRO EXPERIMENTO.....	27
4.2	RESULTADOS DO SEGUNDO EXPERIMENTO.....	28
4.2.1	RESULTADOS DE pH .....	30
4.2.2	ANÁLISE ESTATÍSTICA DO SEGUNDO EXPERIMENTO .....	31
<b>5</b>	<b>DISCUSSÃO.....</b>	<b>32</b>
<b>6</b>	<b>CONCLUSÃO .....</b>	<b>35</b>
<b>7</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>36</b>

## **RESUMO**

### **Oxidação no solo de enxofre elementar micronizado aplicado no recobrimento de MAP**

O uso de fertilizantes na produção agrícola se tornou indispensável para se obter altas produtividades, porém o custo de aplicação também é alto principalmente por não existir uma formulação contendo em um único grânulo todos os nutrientes necessários para se obter um balanço nutricional adequado, por conta disso uma alternativa é o recobrimento de fertilizantes com outro nutriente, disponibilizando ambos em uma única aplicação. No caso do fosfato monoamônico (MAP), a necessidade de recobrimento dos grânulos para evitar a formação de pó torna o uso de um nutriente secundário uma opção muito viável e interessante. O enxofre elementar ( $S^0$ ) é um excelente recobrimento para grânulos de fertilizantes uma vez que sua oxidação lenta permite um fornecimento lento e gradual de enxofre para as culturas. O objetivo do presente trabalho foi quantificar a oxidação do enxofre elementar e o comportamento do pH do solo em dois solos contrastantes num primeiro experimento e um terceiro solo num segundo experimento, com análises ao longo de 80 dias, sendo as amostragens realizadas a cada 10 dias, utilizando-se o cloreto de bário ( $BaCl_2$ ) para determinar a concentração do sulfato. Os fertilizantes utilizados foram MAP's com diferentes porcentagens de enxofre elementar micronizado (5,4%, 8,7% e 14%) além de um MAP comercial com enxofre elementar por todo o grânulo (6,98%). No segundo as fontes foram as mesmas do primeiro experimento acrescidas de uma fonte de ureia revestida com 16% de enxofre elementar e uma fonte de ureia revestida com 16% de enxofre elementar e uma camada de polímeros. Foi possível observar os maiores valores de oxidação para o MAP recoberto com 5,4% enxofre elementar micronizado e também o tratamento com 6,98% enxofre elementar por todo o grânulo, houve ainda uma redução no pH do solo no primeiro experimento porém num segundo experimento houve um ligeiro aumento no pH.

**Palavras-chave:** MicroEssentials, Sulfato, Nutrientes, pH.

## **ABSTRACT**

### **Oxidation in soil of micronized elemental sulfur applied on MAP coating**

The use of fertilizers in agricultural production has become indispensable to obtain high yields, but the cost of application is also high mainly because there is no formulation containing in a single granule all the nutrients necessary to obtain an adequate nutritional balance, because of this. An alternative is to coat fertilizers with another nutrient, making both available in a single application. In the case of monoammonium phosphate (MAP), the need to coat the granules to prevent dust formation makes the use of a secondary nutrient a very viable and interesting option. Elemental sulfur ( $S^0$ ) is an excellent coating for fertilizer granules as its slow oxidation allows a slow and gradual supply of sulfur to crops. The objective of the present work was to quantify the elemental sulfur oxidation and soil pH behavior in two contrasting soils in a first experiment and a third soil in a second experiment, with analyzes over 80 days, and the samples were taken every 10 days. using barium chloride ( $BaCl_2$ ) to determine the sulfate concentration. The fertilizers used were MAPs with different percentages of micronized elemental sulfur (5.4%, 8.7% and 14%) and a commercial MAP with elemental sulfur throughout the granule (6.98%). In the second the sources were the same as in the first experiment plus a 16% elemental sulfur-coated urea source and a 16% elemental sulfur-coated urea source and a polymer layer. It was possible to observe the highest oxidation values for the MAP covered with 5.4% micronized elemental sulfur and also the treatment with 6.98% elemental sulfur throughout the granule, there was a reduction in soil pH in the first experiment but in a second one. In this experiment there was a slight increase in pH.

**Keywords:** MicroEssentials, Sulphate, Nutrients, pH.

## 1 INTRODUÇÃO

O potencial produtivo das culturas é determinado pela disponibilidade de luz, água e nutrientes que são elementos químicos essenciais para o completo desenvolvimento das plantas. Dentre eles existem os exigidos em maiores quantidades pelas plantas, na ordem de  $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$  de matéria seca denominados macronutrientes e os exigidos em menores quantidades, os micronutrientes com exigências da ordem de  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ .

Há uma correlação entre muitos fatores que determinam a eficiência e o custo do fertilizante utilizado como fonte nutricional para as plantas, como a qualidade do fertilizante, o tipo de solo a ser manejado, a época de aplicação, forma, localização e homogeneidade da aplicação, associados à água disponível no solo, cultivar da cultura e manejo (SOUZA & LOBATO, 2004).

Além dos fatores de aplicação, existe ainda a interação dos nutrientes com o próprio solo onde podem ocorrer transformações bioquímicas que acabam por muitas vezes imobilizar, disponibilizar ou potencializar as perdas dos nutrientes como é o caso do nitrogênio. (VARGAS et al., 2004).

O mono-amônio fosfato (MAP) é um fertilizante mineral que fornece fósforo (P) (50%  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) e nitrogênio (N) (11% N) sendo principalmente incorporado no solo juntamente com a semeadura. O MAP é utilizado como fertilizante na forma granulada é suscetível a se desagregar, gerando assim um pó desses grânulos que atrapalha as operações de distribuição de fertilizantes, para evitar tal fenômeno o MAP recebe uma camada de um fluido ligante.

O fósforo no Brasil apresenta baixa mobilidade no solo (MARSCHNER, 2002; Costa et al., 2009) por conta principalmente do caráter ácido dos nossos solos, que tem uma alta capacidade de retenção do fósforo (LOPES & GUILHERME, 2016) sendo frequentemente, o fator que restringe o crescimento de plantas (HINSINGER, 2001).

O nitrogênio é constituinte de proteínas, enzimas, coenzimas, ácidos nucléicos, fitocromos e da clorofila. Por essa razão, pode afetar a germinação e expansão foliar, o tamanho final e a senescência das folhas, sendo exigido em altas quantidades pelas plantas e de caráter essencial sendo assim um dos macronutrientes para a nutrição de plantas. (SCHRÖDER et al., 2000).

O enxofre (S) no solo se encontra nas formas orgânica e inorgânica, sendo a orgânica predominante, podendo representar mais de 90% do total (NASCIMENTO & MORELLI, 1980). As reservas de enxofre orgânico nos solos sem a interferência do homem dependem basicamente dos teores e tipos de argilominerais e óxidos, os quais protegem a matéria orgânica

do ataque microbiano e das condições ambientais que aceleram ou retardam a atividade biológica. A disponibilidade do enxofre orgânico às plantas depende da sua transformação para formas inorgânicas, quase que exclusivamente na forma de sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) (COSTA, 1980). O sulfato livre na solução do solo é facilmente lixiviado, pois é fracamente retido por meio do mecanismo de adsorção por coordenação no solo (ESSINGTON, 2005; ISHIGURO & MAKINO, 2011). No entanto, com o surgimento de novos fertilizantes formulados ou concentrados, com baixo teor ou ausência de S associados com as altas extrações do nutriente pelo aumento na produtividades exportando mais do nutriente, redução ou mesmo inexistência de S na formulação dos agrotóxicos, uso de queimadas e diminuição do teor de matéria orgânica do solo acarretam na baixa disponibilidade de S para as plantas (FURTINI NETO et al., 2000; SCHERER, 2001; SMATANOVÁ et al., 2004). Desta forma, o recobrimento com enxofre de um fertilizante fonte de N e P evitaria os problemas de deficiência de enxofre bem como forneceria fósforo e nitrogênio.

Além do efeito nutricional, segundo Haneklaus et al., (1997), a adição de  $\text{S}_0$  ao solo pode estimular a solubilização de P. Além disso, uma vez adicionado ao solo, o  $\text{S}^0$  forma ácido sulfúrico podendo disponibilizar nutrientes antes insolúveis, como o P, mas em altas concentrações inibe a atividade dos microrganismos que transformam  $\text{S}_0$  em S-sulfato.

Portanto com a necessidade da aplicação de um agente ligante para evitar a formação de pó durante o manuseio e operações com o MAP, o enxofre elementar pode ser utilizado como nutriente complementar durante a operação de aplicação desse agente ligante. Uma vez que a operação já é efetuada, utilizar o enxofre para disponibilizar outro nutriente é uma alternativa para aumentar os benefícios da operação.

A hipótese é que o  $\text{S}^0$  do recobrimento venha a ser uma fonte de  $\text{SO}_4^{2-}$  para as plantas ao longo do tempo, reduzindo assim as perdas por lixiviação e realizando uma nutrição ao longo de todo o ciclo produtivo.

O objetivo então é avaliar a oxidação do enxofre elementar micronizado, aplicado no recobrimento de MAP contendo 5, 8 e 14% de  $\text{S}_0$ , em três solos e compará-los com fontes comerciais de P e N contendo  $\text{S}_0$ , em dois experimentos distintos.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Ciclo do enxofre

O enxofre é naturalmente encontrado em diversos estados de oxidação graças a sua grande capacidade de realizar ligações químicas, com números de oxidação entre (-2) e (+6). Naturalmente o enxofre está presente em aproximadamente 0,5% da matéria seca vegetal e, aproximadamente, 1,3% do tecido animal (MARTINS et al., 2003).

Muitas destas espécies químicas que compõe a grande variedade de compostos apresentam-se na natureza em pequenas quantidades, já que algumas destas são intermediárias de reações bioquímicas, ou sua concentração está diretamente relacionada com as condições ambientais encontradas, como pH, potencial redox e temperatura (SANTANA, 2006).

A maior parte das transformações que ocorrem na natureza tem participação de agentes biológicos e químicos que atuam na redução ou oxidação das formas de enxofre de um estado para outro. Microrganismos com papel fundamental nas reações de oxidação e redução na natureza principalmente no caso do enxofre elementar cuja oxidação feita por microrganismos têm um papel muito importante (WAINWRIGHT, 1984).

O ciclo global do enxofre comprehende um conjunto de transformações do enxofre presente em todo ambiente, incluindo a litosfera, hidrosfera biosfera e atmosfera e que contempla todo o sistema ambiental, incluindo transformações ambientais causadas pelo homem. Tais transformações ocorridas no ciclo do enxofre podem ser observadas na Figura 1.

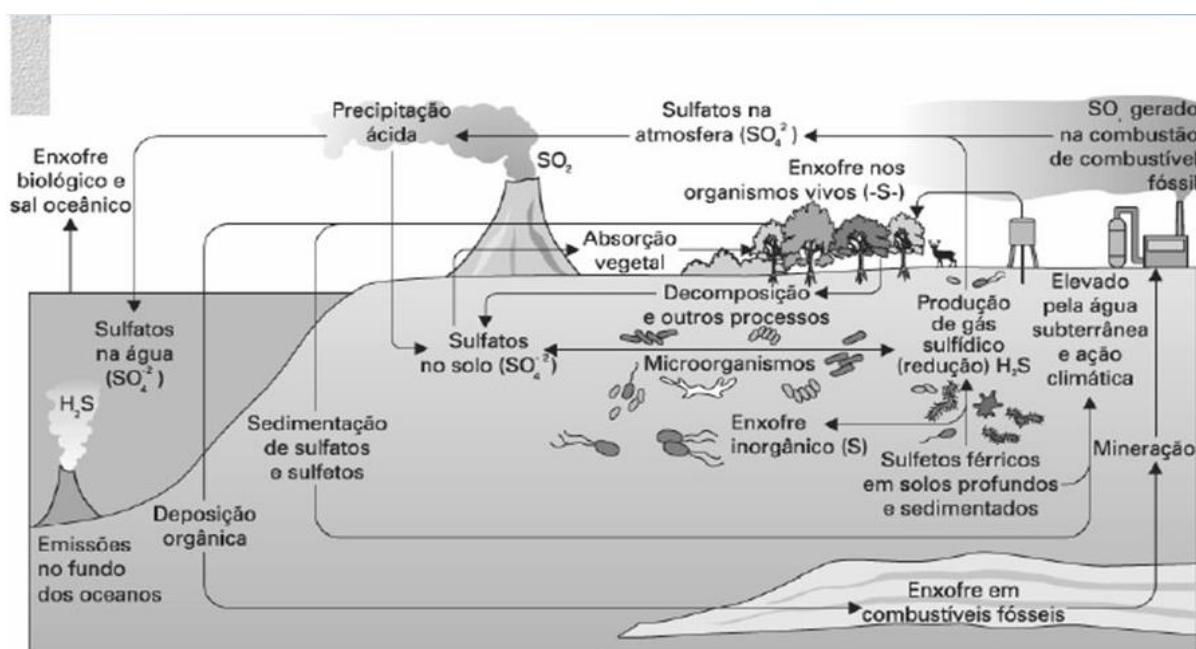


Figura 1. ciclo biogeoquímico do enxofre (BRAGA, 2005).

Os processos envolvidos nas transformações do enxofre tem similaridade com as transformações do nitrogênio, uma vez que apresentam características físico-químicas que regem suas transformações semelhantes, apresentam um número grande de estados de oxidação, ocorrem de forma natural e orgânica em solos agrícolas, têm forte atuação de microrganismos em suas transformações (Figura 2) e ocorrem em formas gasosas que interferem nos processos de físico-químicos nesses ambientes.

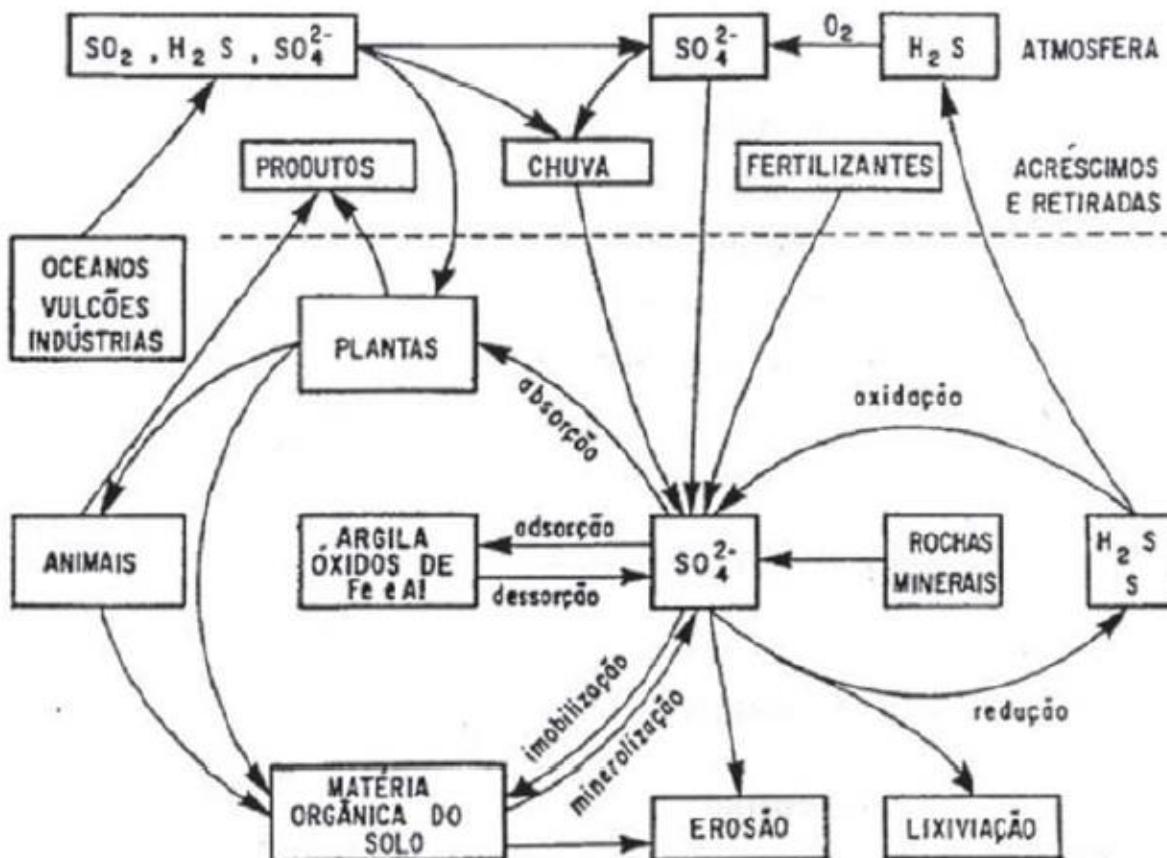


Figura 2. Principais componentes e processos do ciclo do enxofre (BISSANI & TEDESCO, 1988; GOMES et al., 2000).

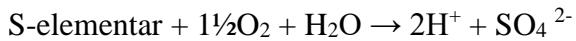
Com as mudanças na forma como o suprimento de enxofre é feito nos sistemas agrícolas torna-se muito importante a condução de pesquisas que esclareçam cada vez mais a dinâmica desse nutriente no sistema solo-planta-atmosfera visto que apesar de existirem estudos para tal temática tais estudos ainda são escassos.

## 2.2 Enxofre na agricultura

O enxofre (S) é um macronutriente, ou seja, um elemento essencial ao desenvolvimento das plantas sendo exigido na proporção de g kg<sup>-1</sup> nas plantas. O elemento participa de diversos compostos metabólicos nas espécies vegetais sendo possível citar por exemplo os aminoácidos,

as proteínas, coenzimas, nucleotídeos, lipídeos, glucossinolatos entre outros diversos compostos que têm função vital no metabolismo vegetal, incluindo a fotossíntese. (DUKE & REISENAUER, 1986).

É crescente a utilização do S<sup>0</sup> como fertilizante hoje na agricultura, em diversos países, fertilizantes contendo S-elementar vêm sendo utilizados de forma crescente (EDMEADES et al., 1994; ZHAO et al., 1996). Porém, para a utilização pelas plantas o enxofre deve ser convertido em sulfato. Saik (1995) descreveu a reação de oxidação do S-elementar no solo da seguinte forma:



A deficiência de S na agricultura está presente em diversas regiões do Brasil por conta da baixa fertilidade do solo (MALAVOLTA, 1982), que juntamente com o baixo teor de matéria orgânica, as altas exportações via produção agrícola que é retirada do sistema para consumo, comércio ou armazenamento e a facilidade em ser lixiviado tem limitado a produção nacional em obter alta produtividade.

No solo 90% do S total se encontra junto da matéria orgânica, tornando-se disponível para absorção dos vegetais em sua forma mineral ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) pela mineralização da fração orgânica, sendo as bactérias do grupo *Thiobacillus spp* as principais responsáveis. (TABATABAI; BREMNER, 1972). Porém outros fatores como pH, textura, temperatura ou fertilidade podem afetar a oxidação do enxofre elementar à sulfato (GERMIDA & JANZEN, 1993). Existe forte correlação entre o fenômeno da oxidação e o pH do solo sendo este relacionado com a capacidade do solo em tamponar o ácido sulfúrico formado pela oxidação e inibe a atividade dos microrganismos (LAWRENCE & GERMIDA, 1988; FOX et al., 1964; BARROW, 1971).

O enxofre atualmente está se tornando um nutriente cada vez mais limitante comparado com o passado (SALES, 2007). Segundo Stipp & Casarin (2010) as razões que do baixo teor de S nos solos tropicais, é por conta do baixo teor de matéria orgânica no solo, o constante aumento de exportação consequência do aumento de produtividade das culturas, aumento no uso de fertilizantes com baixa concentração de enxofre, redução na incorporação de enxofre no sistema solo-planta-atmosfera por conta das medidas de conscientização ambiental e controle de emissões, redução das reservas no solo por conta da mineralização da matéria orgânica e perdas por erosão, além da mudança no uso de agrotóxicos contendo enxofre em sua composição. Ainda segundo os autores concomitantemente existem outros fatores que dificultam a disponibilização do enxofre para as plantas, é o caso das cargas naturalmente negativas do solo que repelem a fração facilmente absorvível que é o sulfato por ser um ânion ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), a calagem também contribui no aumento da disponibilidade de cargas negativas

favorecendo esse deslocamento do sulfato para as camadas mais profundas e outro fato que torna sua disponibilidade reduzida é a ocupação preferencial das posições de troca nos colóides pelos fosfatos. Outro fator importante sobre a indisponibilização do S se refere a imobilização do S por parte dos microrganismos, isso ocorre quando há uma alta relação C/S (>200/1) fato importantíssimo no caso por exemplo de culturas submetidas ao sistema de plantio direto ou culturas como a cana-de-açúcar cuja palha fica no campo após a colheita, condição na qual a palha chega a atingir uma relação C/S maior que 450 (OLIVEIRA et al. 1999) reduzindo a mineralização pela.

### **2.3 Fertilizantes recobertos**

O recobrimento de fertilizantes com outro elemento essencial ao desenvolvimento das plantas têm em geral duas funções principais, a liberação gradual do elemento primário que é recoberto, sendo principalmente recoberto por um elemento insolúvel, como é o caso do enxofre elementar ( $S^0$ ) e também o fornecimento de um segundo elemento num único grânulo.

Em geral esse tipo de fertilizante pode ser classificado como fertilizante de liberação lenta no qual o fertilizante não é solubilizado imediatamente por conta da adição de compostos que evitam essa ocorrência porém não necessariamente a liberação ocorre gradualmente ao longo do tempo ou controlada onde o fertilizante é liberado ao longo do tempo e disponibilizado aos poucos ao longo de todo o tempo de desenvolvimento da cultura (GUELFI, 2017).

Tais fertilizantes contribuem ainda com a redução nas perdas por volatilização. Cancellier et al. (2016) mediou as perdas por volatilização de N-NH<sub>3</sub> a partir de várias fontes de N-fertilizante com auxílio da utilização de coletor estático semi-aberto e constatou que as perdas resultantes da fonte ureia revestida com polímeros e enxofre foram, juntamente com a ureia tratada com NBPT, as menores dentre as fontes testadas.

O principal recobrimento encontrado é o com enxofre elementar por conta de seu menor custo de obtenção e pelas suas características físico-químicas que garantem uma liberação gradual do nutriente principal. O enxofre elementar como recobrimento foi uma das primeiras tecnologias desenvolvidas para a redução da hidrólise da ureia no solo e as perdas por volatilização consequentes dessa hidrólise ao mesmo tempo que reduz a higroscopidade da ureia (GUELFI, 2017).

Um dos problemas encontrados no recobrimento com  $S^0$  é a ocorrência de fissuras que reduzem a eficiência de tal recobrimento, segundo Guelfi (2017) pelo menos 1/3 dos grânulos é danificado no processo de produção e apenas 1/3 fica intacto, reduzindo assim a eficiência em reduzir as perdas por volatilização. Tal problema foi solucionado com a adição de polímeros

por cima do recobrimento de enxofre, aumentando assim sua eficiência de recobrimento e reduzindo ainda mais as perdas de nitrogênio por volatilização e a disponibilização ao longo do tempo, o que não foi possível apenas com a adição de enxofre.

### **3 MATERIAL E MÉTODOS**

#### **3.1 Delineamento experimental**

Os experimentos foram conduzidos em câmaras de incubação com temperatura controlada do tipo Biochemical Oxigen Demand (BOD) (25°C), em delineamento experimental inteiramente casualizado, com três repetições. O primeiro experimento foi um fatorial: 4 x 2 + 2 (10 tratamentos), com as fontes sendo constituídas por: (i) quatro tipos de MAP que corresponderam a três fontes de MAP com recobrimento de S-elementar ( $S^0$ ) de tecnologia ADFERT (S-elementar micronizado) contendo, respectivamente, 5,4 / 2,2; 8,07 / 2,9 e 14 / 2,2 % de  $S^0 / SO_4^{2-}$  no produto, e uma fonte de MAP comercial recoberta com  $S^0$  (MicroEssentials Mosaic – 6,98% de  $S^0$  e 3,07 de  $S-SO_4$ ); (ii) Dois solos contrastantes: um de textura argilosa e outro de textura média-arenosa; (iii) dois controles (dois tipos de solos) sem adição de fontes de P.

Para o segundo experimento um fatorial 6 x 1+1(7 tratamentos) com as fontes sendo constituídas por: (i) quatro tipos de MAP que corresponderam a três fontes de MAP com recobrimento de S-elementar ( $S^0$ ) de tecnologia ADFERT (S-elementar micronizado) contendo, respectivamente, 5,4 / 2,2; 8,07 / 2,9 e 14 / 2,2 % de  $S^0 / SO_4^{2-}$  no produto, e uma fonte de MAP comercial recoberta com  $S^0$  (MicroEssentials Mosaic – 6,98% de  $S^0$  e 3,07 de  $S-SO_4$ ) e duas fontes comerciais de N (Producote, Produquímica sendo uma ureia revestida com enxofre e polímero (URSP) – 16%  $S^0$  e Nitrogold Heringer sendo uma ureia revestida com enxofre (URS) – 16%  $S^0$ ); (ii) Um solo de textura média-arenosa; (iii) Um controle sem a adição das fontes de P ou N. As amostragens foram realizadas em todos os tratamentos para a quantificação da concentração de  $S-SO_4^{2-}$  no solo (mg de  $S-SO_4^{2-}$  por kg de solo), em nove tempos, sendo eles: Início (tempo zero; t=0), e mais oito tempos após o início da incubação (DAI) dos solos a 25°C, a saber: 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70 e 80 DAI. Realizaram-se 270 determinações de  $S-SO_4^{2-}$  nos solos que corresponderam ao número total de unidades experimentais do primeiro experimento e 189 determinações que corresponderam ao segundo experimento. As determinações de  $S-SO_4^{2-}$  no solo (mg de  $S-SO_4$  por kg de solo) foram realizadas através do princípio da turbidimetria cuja precipitação do sulfato com adição de cloreto de bário ( $BaCl_2$ ) seguidas da análise em espectrofotômetro conforme metodologia descrita em Cantarella e Prochnow (2001).

#### **3.2 Caracterização e massas dos fertilizantes aplicadas aos solos**

No primeiro experimento, a dose de fósforo (P) aplicada nas unidades experimentais que continham 50 g de solo corresponderam a uma recomendação de adubação de 90 kg/ha de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> na semeadura da cultura de soja (espaçamento de 0,5 m entre linhas).

As fontes de P utilizadas no experimento continham, as seguintes porcentagens de N, P, e S. (Tabela 1).

Tabela 1. Porcentagens de N, P e S (S-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, S-S<sup>0</sup> e S-total) das fontes usadas nos experimentos

<b>Fertilizante</b>	<b>Garantias analisadas (%)</b>				
	<b>N</b>	<b>P</b>	<b>S-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b>	<b>S-S<sup>0</sup></b>	<b>S-total</b>
1-MAP + SL 700 6%	9,7	49,28	2,2	5,4	7,6
2-MAP + SL 700 10%	9,4	46,29	2,9	8,07	10,97
3-MAP + SL700 16%	9,2	45,76	2,2	14	16,2
4-MicroEssentials (MAP comercial)	9,9	43,37	3,07	6,98	10,05
5-Ureia recoberta com S+Polímero (URSP)	39	0	0	16	16
6-Ureia recoberta com S <sup>0</sup> (URS)	40	0	0	16	16

No segundo experimento, optou-se por fixar a aplicação dos fertilizantes com base no teor de enxofre, fixando-se a dose em 600 mg por unidade experimental por conta dos dados obtidos no primeiro experimento, no qual ocorreu grande variação nas análises por conta do baixo teor de S, sua variabilidade por conta da pequena quantidade de fertilizante aplicada e também alguns valores próximos ao limite inferior de detecção, aumentando a possibilidade de erro e variação.

### 3.3 Caracterização dos solos

Foram utilizados, no primeiro experimento, dois solos contrastantes, sendo um de textura média-arenosa, coletado da camada 0-20 cm, da região de Piracicaba, SP, nas dependências da ESALQ\USP. O segundo solo foi de textura argilosa, coletado da camada de 0-20 cm, na região de Tanquinho, Piracicaba, SP.

O solo de textura média-arenosa apresentou as seguintes características químicas: pH CaCl<sub>2</sub> 5,2; 16 g dm<sup>-3</sup> de matéria orgânica (MO); <3 mg dm<sup>-3</sup> de P-resina; 1,3 mmol<sub>c</sub> dm<sup>-3</sup> de K;

14 mmol<sub>c</sub> dm<sup>-3</sup> de Ca; 6 mmol<sub>c</sub> dm<sup>-3</sup> de Mg; 2 mg dm<sup>-3</sup> de S-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>; 11 mmol<sub>c</sub> dm<sup>-3</sup> de H + Al; 0 mmol<sub>c</sub> dm<sup>-3</sup> de Al; 32,3 mmol<sub>c</sub> dm<sup>-3</sup> de CTC, 66 de V% ; 0 de m%. A composição textural do solo foi de 733 g kg<sup>-1</sup> de areia total, 64 g kg<sup>-1</sup> de silte e 203 g kg<sup>-1</sup> de argila.

O solo de textura argilosa apresentou as seguintes características químicas: pH CaCl<sub>2</sub> 5,3; 22 g dm<sup>-3</sup> de matéria orgânica (MO); 27 mg dm<sup>-3</sup> de P-resina; 6,6 mmol<sub>c</sub> dm<sup>-3</sup> de K; 37 mmol<sub>c</sub> dm<sup>-3</sup> de Ca; 15 mmol<sub>c</sub> dm<sup>-3</sup> de Mg; 4 mg dm<sup>-3</sup> de S-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>; 15 mmol<sub>c</sub> dm<sup>-3</sup> de H + Al; 1 mmol<sub>c</sub> dm<sup>-3</sup> de Al; 73,6 mmol<sub>c</sub> dm<sup>-3</sup> de CTC, 80 de V% ; 2 de m%. A composição textural do solo foi de 349 g kg<sup>-1</sup> de areia total, 66 g kg<sup>-1</sup> de silte e 585 g kg<sup>-1</sup> de argila.

Para o segundo experimento foi utilizado o solo de textura média-arenosa. O solo utilizado apresentou as seguintes características químicas: pH CaCl<sub>2</sub> 4,5; 13 g dm<sup>-3</sup> de matéria orgânica (MO); 5 mg dm<sup>-3</sup> de P-resina; 0,9 mmolc dm<sup>-3</sup> de K; 3 mmol<sub>c</sub> dm<sup>-3</sup> de Ca; 3 mmol<sub>c</sub> dm<sup>-3</sup> de Mg; 5 mg dm<sup>-3</sup> de S-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, 13 mmolc dm<sup>-3</sup> de H + Al; 2 mmol<sub>c</sub> dm<sup>-3</sup> de Al; 19,9 mmol<sub>c</sub> dm<sup>-3</sup> de CTC, 35 de V% ; 22 de m%.

Após a coleta em campo, os solos de ambos os experimentos foram secos ao ar (TFSA). Após a secagem, os solos foram peneirados em peneira de malha de 2 mm e acondicionados dentro de saco plástico, em local seco e livre de umidade para posterior utilização.

### **3.4 Instalação do experimento**

Os fertilizantes foram pesados em balança analítica com quatro dígitos de precisão e a massa aplicada em cada unidade experimental foi anotada para posterior correção nos cálculos de % de S-total aplicado no fertilizante que foi recuperado no solo com S-sulfato. Após a pesagem dos fertilizantes os mesmos foram incorporados manualmente, através da agitação dos frascos de vidro (Snap cap) de forma a ficarem completamente cobertos por solo, simulando uma adubação fosfatada ou nitrogenada com incorporação. Posteriormente os frascos contendo solo + fertilizante foram pesados e a umidade foi estabelecida para 50% da capacidade máxima de retenção de água (CMRA).

### **3.5 Determinação da Capacidade Máxima de Retenção de Água (CMRA) dos solos**

A determinação da CMRA dos solos do experimento foi feita com cerca de 30 g de solo (TFSA) usando frascos plásticos cilíndricos com 7 cm de diâmetro e 5,5 cm de altura. Os frascos plásticos possuíam fundos perfurados e cobertos com papel de filtro de 20 micra, permitindo somente a passagem de água. Após a pesagem do solo nos frascos plásticos (três repetições por

tipo de solo), eles foram levados para bandejas com água deionizada, com uma lâmina de água com a mesma altura dos solos nos frascos, sem ultrapassar o nível máximo de altura dos solos nos recipientes. O solo foi mantido nas bandejas por 3 horas para as amostras saturarem em água. Após esse tempo os recipientes foram retirados da água e deixados em uma bandeja com areia por 2 horas, visando eliminar o excesso de água contido nas amostras de solo, permanecendo nelas apenas a água de saturação das amostras de solo. Posteriormente, foi pesado 20g de solo úmido de cada unidade experimental e colocados em anéis metálicos com fundo, cuja massa desses, sem o solo, foi previamente anotada. Os anéis contendo os solos úmidos foram colocados em estufa a 105°C por 24 h, a fim de se remover toda umidade contida nas amostras de solo. Após esse tempo foram tomadas as massas dos anéis contendo os solos secos. A determinação da CMRA foi realizada por meio da diferença entre a massa do solo saturado e a massa de solo seco, descontando-se o peso de cada anel metálico.

### **3.6 Incubação dos solos com as fontes de fósforo e nitrogênio recobertas com S-elementar**

As fontes de fósforo e nitrogênio foram misturadas com 50 g de solo em cada unidade experimental (Snap Cap), ficando completamente incorporados ao solo, antes da incubação a 25°C, quando receberam água desionizada visando atingir 50% da máxima capacidade de retenção de água dos solos (CMRA).

As tampas dos frascos de vidro “Snap Cap” foram perfuradas para possibilitar a aeração dos solos e a oxidação do S-elementar durante o tempo de incubação. As perdas de água dos solos por evaporação foram avaliadas por meio de pesagem dos frascos no início e em cada tempo de avaliação, sendo a umidade reposta a intervalos de tempo de dois a três dias.

Após a correção da umidade nas unidades experimentais, em cada tempo, inclusive as do tempo inicial ( $t=0$ ), as três repetições de amostras correspondentes aos tratamentos do estudo foram retiradas e colocadas em estufa de ventilação forçada a 40°C, acelerando assim o processo de secagem e evitando que a oxidação continuasse ocorrendo, para posterior determinação da concentração de S-sulfato. As demais unidades experimentais de todos os tratamentos do primeiro e segundo experimentos foram alocadas em bandejas plásticas em estufas de incubação do tipo BOD que permaneceu na temperatura de  $25^{\circ}\text{C} \pm 1,5^{\circ}\text{C}$ . Juntamente com as reposições de água foi feita a rotação de bandejas entre BOD's de forma a padronizar os possíveis erros de condução do experimento, sendo feita a rotação entre posições na BOD e

também a rotação de bandejas entre BOD's no caso do primeiro experimento, evitando assim, erros provenientes de localizações que interferissem na oxidação do enxofre.

### 3.7 Determinação de S-SO<sub>4</sub> nas amostras de solo

Nos tempos 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70 e 80 dias após o início da incubação (DAI) em ambos os experimentos, as três unidades experimentais de todos os tratamentos correspondentes aos referidos tempos foram retiradas da incubadora, levadas para estufa com aeração forçada, na temperatura de 40°C durante 72 horas, para secagem do solo. Posteriormente o solo foi uniformizado de maneira a desagregar qualquer agregado que se formou e o fertilizante foi desestruturado (macerado) ficando na forma de pó, sendo homogeneizado dentro da respectiva amostra. A seguir, foram pesadas amostras de 10 gramas de solo em um frasco do tipo “Snap Cap”, adicionados 25 mL de solução extratora de fosfato de cálcio (0,01 mol L<sup>-1</sup>) e 0,25 g de carvão ativado. Após a adição da solução extratora e do carvão ativado os frascos foram colocados em agitador orbital a 250 rotações por minuto, por 30 minutos. Após a agitação, as amostras foram filtradas em papel de filtro quantitativo de filtragem lenta, com porosidade de 2,0 micra. A solução filtrada foi recolhida em frascos plásticos com tampa do tipo “J30”. Alíquotas de 10 mL da solução filtrada foram transferidas para bêqueres de vidro de 50 ml, adicionando-se 1 mL de solução de ácido clorídrico (HCl) 6 mol L<sup>-1</sup>, contendo 20 mg L<sup>-1</sup> de enxofre na forma de sulfato (S-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) cuja função é facilitar a formação dos cristais de sulfato de bário, a solução é denominada solução semente ácida. Após 1 minuto adicionou-se 0,50g de Cloreto de Bário Di-Hidratado (BaCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O) e aguardou-se 1 minuto, então os bêqueres foram agitados manualmente até a dissolução dos cristais de cloreto de bário. Na sequência foi feita a leitura das amostras em um espectrofotômetro da marca BEL modelo SP 2000 UV a 420 nm, cujo zero foi obtido realizando todo procedimento de extração em um “Snap Cap” sem solo, apenas com os reagentes utilizados. Foram também utilizados 6 padrões com concentrações de 2,5; 5; 10; 15; 20 e 60 mg L<sup>-1</sup> de S-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> para posterior construção da curva padrão e quantificação dos teores de S-sulfato nos solos de cada unidade experimental. Cada tempo de amostragem das amostras de solo foi analisado logo após a secagem dos mesmos e para cada tempo foi também gerada uma curva padrão para garantir que não houvessem erros oriundos do espectrofotômetro ou da cubeta de quartzo (CANTARELLA & PROCHNOW, 2001).

Para a obtenção do valor real de S-sulfato nos solos, os valores de absorbância obtidos no espectrofotômetro foram submetidos a equação gerada pela curva padrão e também multiplicados por um fator de 2,5 que representa o fator de diluição gerado pelo uso de 25 mL de solução extratora.

### **3.8 Determinação do pH das amostras de solos**

A determinação de pH foi realizada pesando 10g de solo em frascos do tipo “Snap Cap”, adicionado 25 mL de solução de Cloreto de Cálcio ( $\text{CaCl}_2$ ) 0,01 mol L<sup>-1</sup>, sendo em seguida os frascos agitados por 30 minutos em mesa agitadora orbital a 250 rpm, por 30 minutos, deixando-se após essa operação as amostras em repouso durante 1 hora, após o período de repouso o pH das amostras foi determinado utilizando um medidor de pH, Marconi modelo MA 522 e eletrodo MS Tecnopon modelo AF405.

As análises de pH em  $\text{CaCl}_2$  foram realizadas a cada tempo ao longo dos 80 dias de experimento a fim de observar se juntamente com a oxidação do enxofre pelos microrganismos também ocorreria a redução do pH (NOR & TABATABAI, 1977; LAWRENCE & GERMIDA, 1988).

### **3.9 Análise Estatística**

A comparação de médias foi realizada comparando-se os tratamentos dentro de cada tempo e entre os diferentes tipos de solo, ou seja, cada tratamento foi comparado entre ele mesmo nos dois tipos de solo e com os outros tratamentos, dentro do mesmo tipo de solo. As comparações foram feitas com o auxílio do software estatístico AgroEstat (Barbosa & Maldonado Junior, 2010), pelo teste de comparação de médias t-Student (LSD) com significância de 5%.

## 4 RESULTADOS

### 4.1 Resultados do primeiro experimento

O aumento nas concentrações de S-sulfato nos dois tipos de solo ao longo do tempo de incubação (80 dias), evidenciou a ocorrência de oxidação do  $S^0$  aplicado nos fertilizantes, como ilustram os resultados das Figuras 3 a 6. Nas Figuras 3 e 4 constam os resultados no solo arenoso e argiloso com a presença do controle, enquanto que nas Figuras 5 e 6 aparecem somente as concentrações de S-sulfato dos tratamentos com fertilizantes, a fim de se visualizar melhor as diferenças entre tratamentos.

A concentração de média de S-sulfato no solo de textura média-arenosa, após 80 dias de incubação, para as fontes 1, 2, 3 e 4, foram respectivamente de: 54,17; 49,83; 50,89; 53,04  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  (Figura 3). Para o solo argiloso, os teores de S-sulfato para as fontes 1, 2, 3 e 4 (vide Tabela 1), após 80 dias de incubação, foram respectivamente de: 55,94; 65,25; 77,65; 90,56  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  (Figura 4). No caso dos controles em que não se aplicou fertilizante P+S os teores de S-sulfato no solo permaneceram constantes para ambos os solos (Figuras 3 e 4).

Os resultados também foram representados pela porcentagem da concentração de  $\text{S-SO}_4^{2-}$  ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) no solo, descontado o valor correspondente do controle (solo sem aplicação de fertilizante P+S), em relação a quantidade de S-total aplicada ao solo ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) de cada fertilizante, nos tempos de amostragem durante o período de incubação de 80 DAI, como constam das Figura 7 e 8.

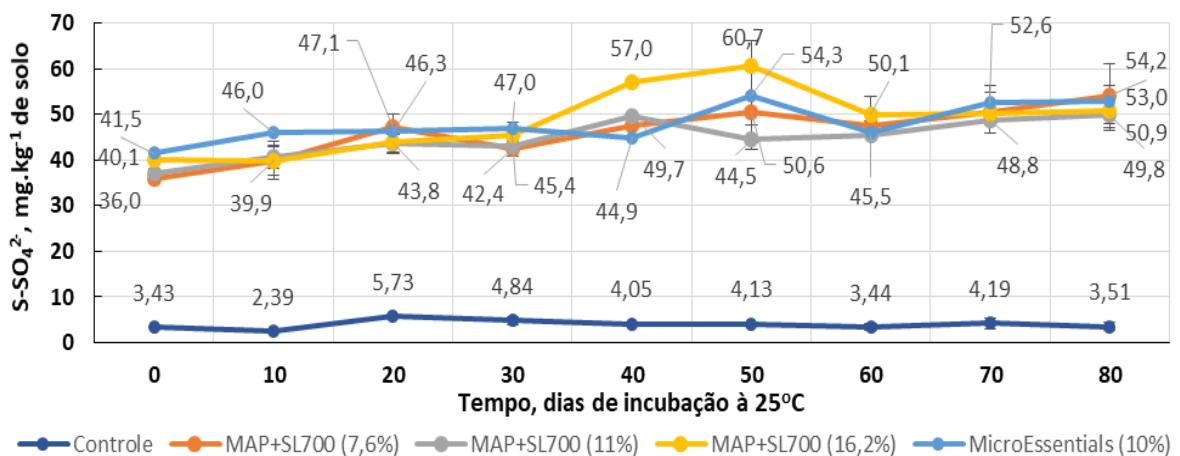


Figura 3. Concentrações de  $\text{S-SO}_4^{2-}$  no solo de textura média-arenosa ( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) dos tratamentos do experimento com fertilizantes P+S e do controle, nos tempos de incubação de 0 a 80 DAI. As barras significam o erro padrão da média

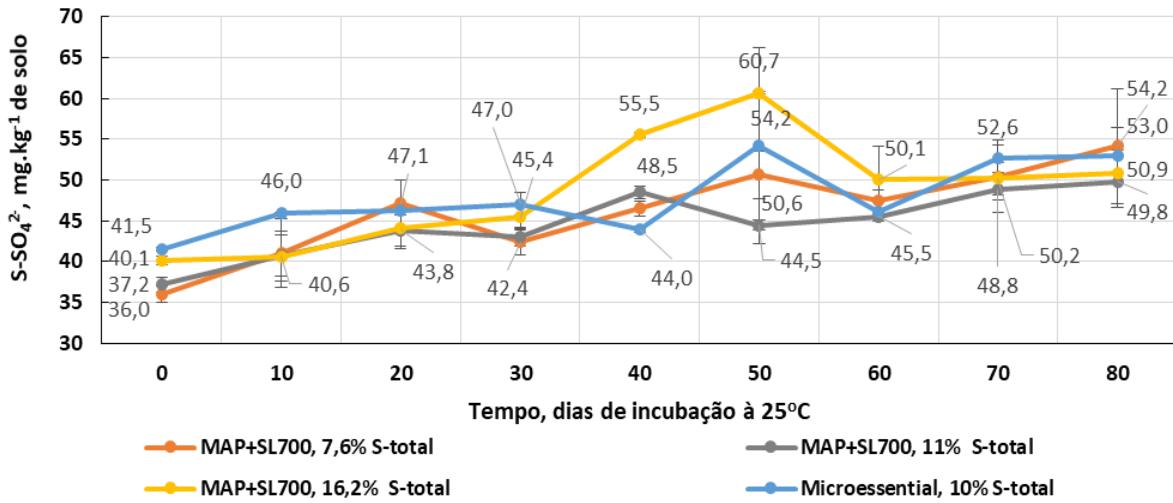


Figura 4. Concentrações de S-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> no solo de textura média-arenosa (mg.kg<sup>-1</sup>) dos tratamentos do experimento com fertilizantes P+S, nos tempos de incubação de 0 a 80 DAI. As barras significam o erro padrão da média

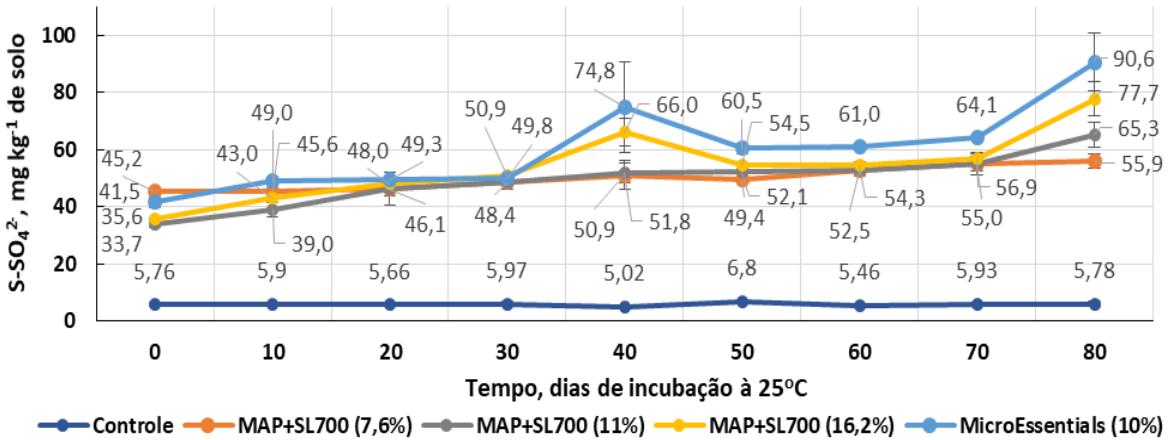


Figura 5. Concentrações de S-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> no solo de textura argilosa (mg.kg<sup>-1</sup>) dos tratamentos do experimento com fertilizantes P+S e do controle, nos tempos de incubação de 0 a 80 DAI. As barras significam o erro padrão da média

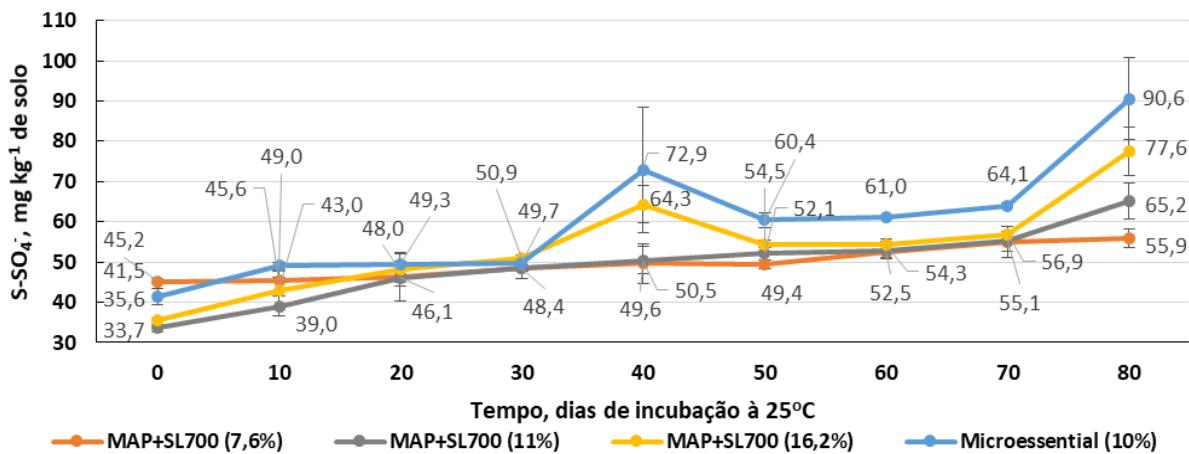


Figura 6. Concentrações de S-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> no solo de textura argilosa (mg.kg<sup>-1</sup>) dos tratamentos do experimento com fertilizantes P+S, nos tempos de incubação de 0 a 80 DAI. As barras significam o erro padrão da média.

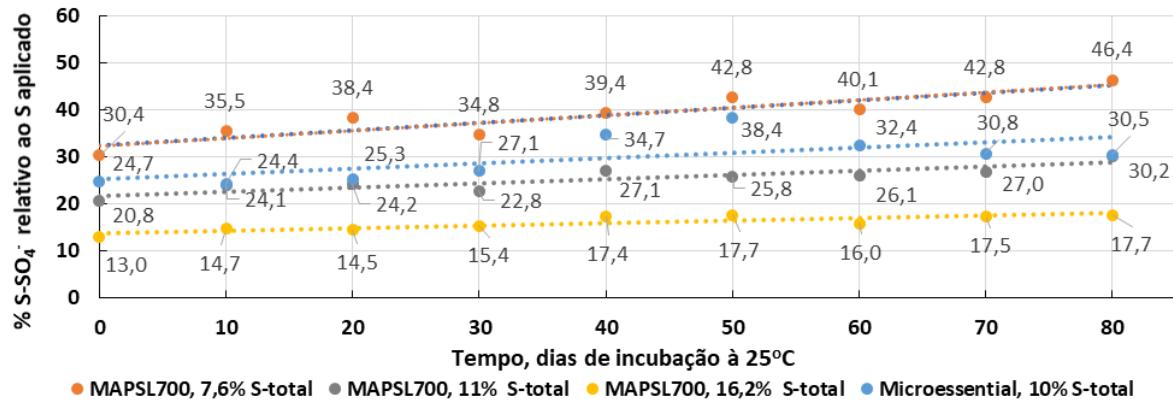


Figura 7. Gráfico das porcentagens das concentrações de  $\text{S-SO}_4^{2-}$  ( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) dos tratamentos do experimento com fertilizantes P+S, descontados os valores correspondentes do controle, em relação ao S-total ( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) aplicado ( $\text{S-SO}_4^{2-} + \text{S}^0$ ) em solo de textura média-arenosa, nos tempos de incubação de 0 a 80 DAI. As linhas pontilhadas representam a tendência (ajuste) linear do conjunto de resultados de cada tratamento.

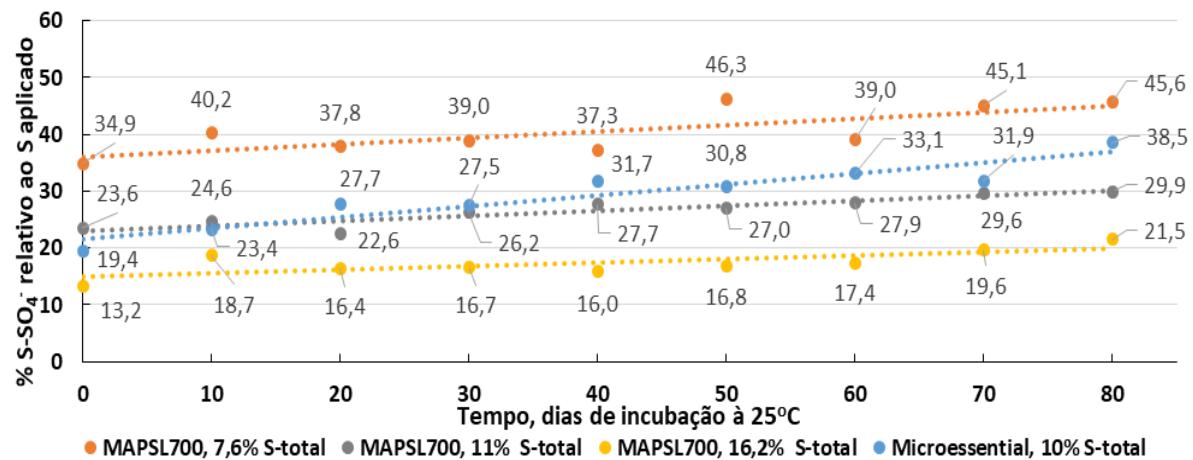


Figura 8. Gráfico de porcentagens das concentrações de  $\text{S-SO}_4^{2-}$  ( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) dos tratamentos do experimento com fertilizantes P+S, descontados os valores correspondentes do controle, em relação ao S-total ( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) aplicado ( $\text{S-SO}_4^{2-} + \text{S}^0$ ) em solo de textura argilosa, nos tempos de incubação de 0 a 80 DAI. As linhas pontilhadas representam a tendência (ajuste) linear do conjunto de resultados de cada tratamento

Nesses resultados foi possível observar resultados semelhantes para ambos os solos, foram aplicadas as linhas de tendência (ajuste) linear do conjunto de valores de cada fertilizante e pode-se verificar que o MAP+SL700 (7,6% de S-total) destacou-se dos demais, seguido pelo MicroEssentials-Mosaic (10,05% de S-total) que se mostrou pouco superior ao MAP+SL700 (10,97% de S-total), muito embora o S-total do primeiro seja menor que o do segundo, o que pode ter implicação nesse resultado. O fertilizante que mostrou a mais baixa linha de tendência

foi o MAP+SL700 (16,2% de S-total). Os valores percentuais podem ter tido influência da maior ou menor quantidade de S-total aplicada ao solo, devido a maior ou menor porcentagem de S-total de cada fertilizante.

Os resultados da porcentagem de oxidação do S-elementar ( $S^0$ ) para o solo de textura média-arenosa são apresentados na Figura 9. Os valores foram calculados através da diferença dos resultados percentuais do  $S\text{-}SO_4^{2-}$  relativo ao  $S^0$  aplicado nas unidades experimentais de cada tratamentos e dentro de cada tempo de incubação, de 10 a 80 DAI, subtraídos dos resultados correspondentes ao tempo inicial ( $t=0$  DAI).

Observando a linha de tendência de cada tratamento pode-se inferir que o tratamento MAPL700, 5,4% de  $S^0$  foi o que apresentou as maiores percentagens de oxidação de  $S^0$  a  $S\text{-}SO_4^{2-}$  no solo de textura media-arenosa, comparativamente aos demais. Os fertilizantes MicroEssentials - Mosaic, 7% de  $S^0$  e MAPL700, 8,1% de  $S^0$  evidenciaram linhas de tendência linear muito próximas entre si, o que pode significar que possuem o mesmo potencial de oxidação do  $S^0$  no solo de textura média-arenosa. O fertilizante MAPL700, 14% de  $S^0$  mostrou valores percentuais de oxidação de  $S^0$  a  $S\text{-}SO_4^{2-}$  inferiores aos demais o que foi representado pela sua linha de tendência linear inferior (menor inclinação ou coeficiente angular da reta).

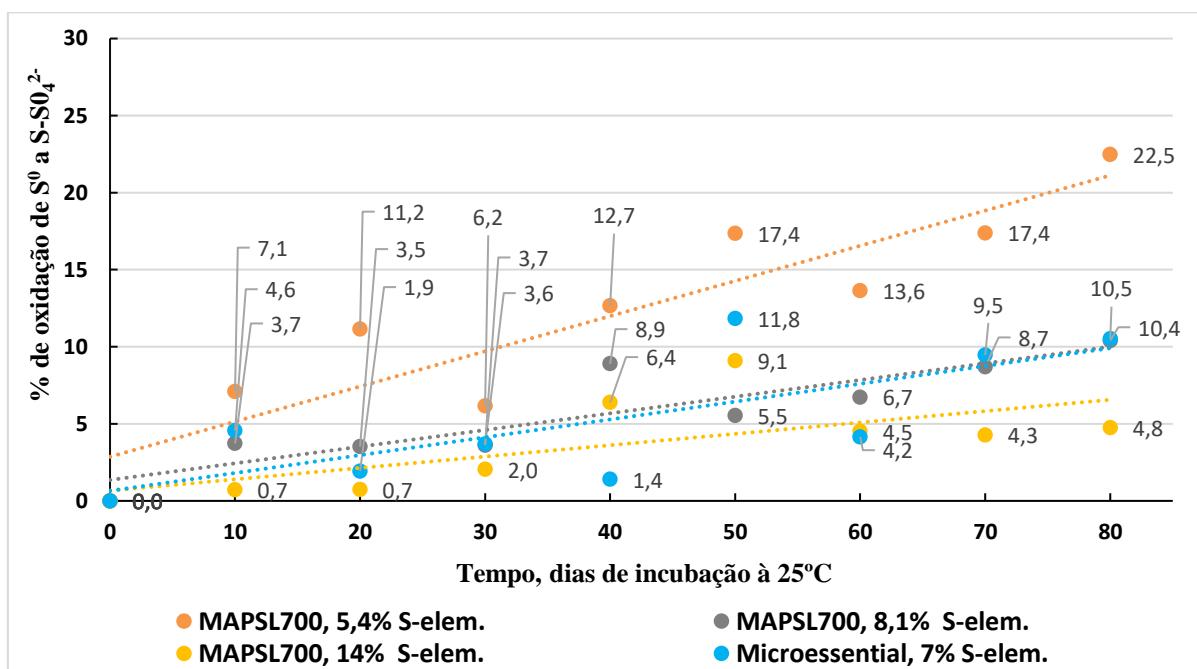


Figura 9. Porcentagem de oxidação do  $S^0$  a  $S\text{-}SO_4^{2-}$  no solo de textura média-arenosa, nos tempos de incubação de 10 a 80 DAI. As linhas pontilhadas representam a tendência (ajuste) linear do conjunto de resultados de cada tratamento.

Da mesma forma, partindo-se do mesmo princípio e da mesma base de cálculos na Figura 10, são apresentados os resultados obtidos para o solo de textura argilosa, onde também é possível observar alguns valores discrepantes principalmente aos 40 e aos 80 DAI.

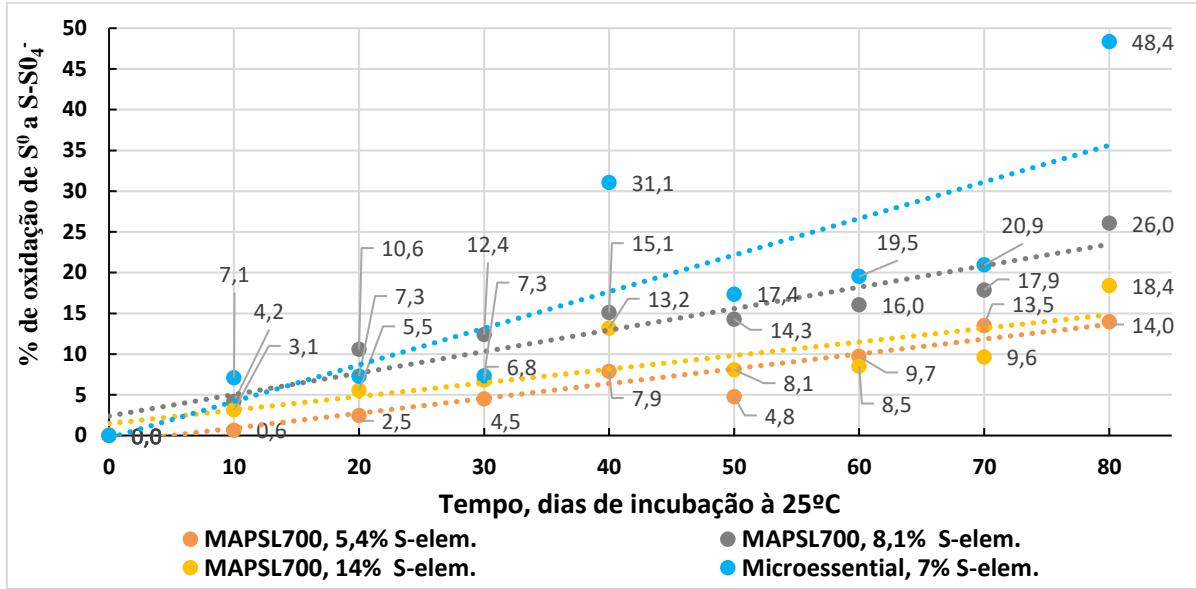


Figura 10. Porcentagem de oxidação do  $S^0$  a  $S-SO_4^{2-}$  no solo de textura argilosa, nos tempos de incubação de 10 a 80 DAI. As linhas pontilhadas representam a tendência (ajuste) linear do conjunto de resultados de cada tratamento

#### 4.1.1 Resultados de pH do primeiro experimento

Como mostram as Figuras 11 e 12 é possível observar uma redução do pH o que confirma a ocorrência da oxidação visto que essa redução está diretamente ligada com a disponibilização do sulfato no solo, visto que o tratamento sem adição de fertilizante (controle) não sofreu uma redução tão acentuada no pH.

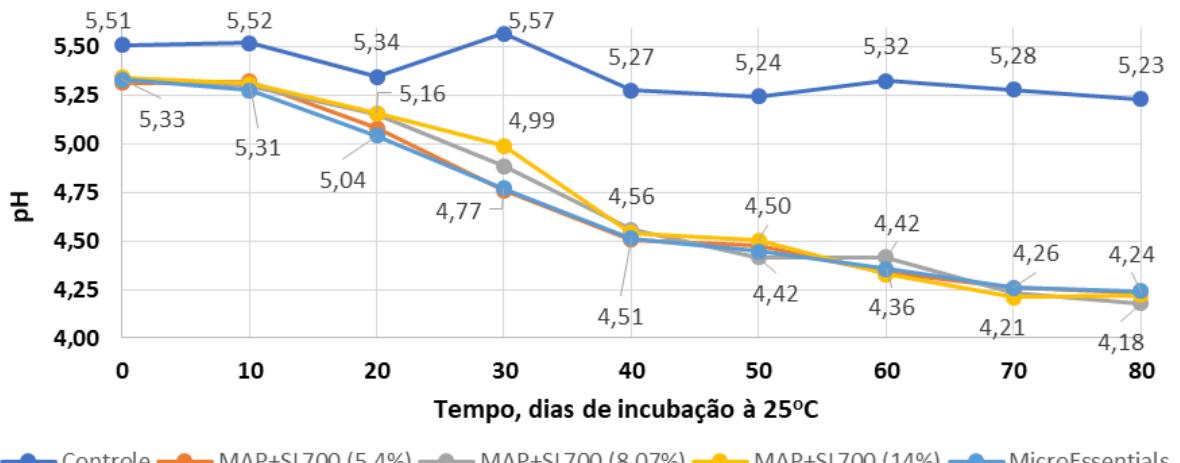


Figura 11. Variação do pH do solo de textura média-arenosa, dos tratamentos, nos tempos de incubação de 0 a 80 DAI

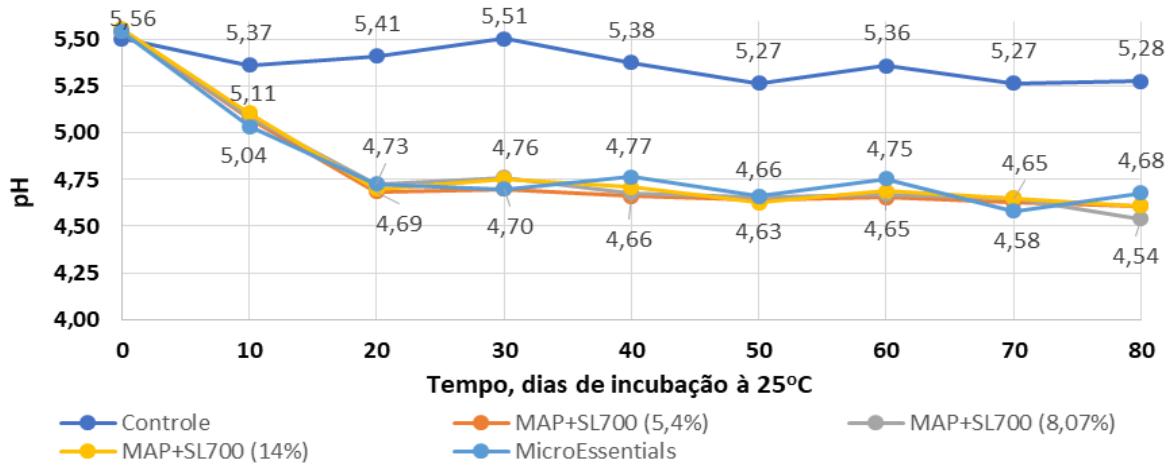


Figura 12. Variação do pH do solo de textura argilosa, dos tratamentos, nos tempos de incubação de 0 a 80 DAI

Destaque-se que ocorreu acentuada redução no pH entre 10 e 40 DAI no solo de textura media arenosa, com pH médio das fontes ficando em 4,5, chegando ao final do experimento, aos 80 DAI, com valor em torno de 4,2 (Figura 11). No solo argiloso a redução acentuada de pH ocorreu entre 0 e 20 DAI ficando com um pH médio das fontes de 4,7 e chegando ao final do experimento (80 DAI) com o pH médio das fontes entre 4,5 e 4,7 (Figura 12).

#### 4.1.2 Análise Estatística do primeiro experimento

Na tabela 2 é possível observar a análise estatística do experimento com os dados de oxidação do  $S^0$  para  $SO_4^{2-}$ , houve diferença significativa entre tipos de solo dentre um mesmo tratamento ao longo do tempo, porém como foram resultados apenas em determinados tempo não é possível afirmar que nesse experimento o tipo de solo interferiu diretamente na oxidação do  $S^0$ . É possível ainda apontar o Microessentials como melhor fonte de enxofre complementar, visto que apresentou maior porcentagem de oxidação comparado aos outros juntamente com o tratamento MAP+SL700 (5,4%) que não diferiu estatisticamente no solo de textura média-arenosa, porém foi menor no solo de textura argilosa aos 80 dias.

Se for levado em conta o experimento até os 70 dias podemos notar um desempenho muito bom na porcentagem da oxidação do MAP+SL700 (5,4%) mostrando-se até os 70 dias de incubação a melhor fonte complementar de enxofre sendo inferior ao Microessentials apenas no último tempo (80 dias).

Tabela 2. Tabela da análise estatística em relação a cada tempo das porcentagens das concentrações de S-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (mg kg<sup>-1</sup>) dos tratamentos do primeiro experimento com 4 fertilizantes e 2 solos contrastantes, descontados os valores correspondentes do controle, em relação a quantidade de S<sup>0</sup> aplicada (mg kg<sup>-1</sup>).

<b>Tratamentos</b>	<b>Dias de Incubação</b>							
	<b>10</b>	<b>20</b>	<b>30</b>	<b>40</b>	<b>50</b>	<b>60</b>	<b>70</b>	<b>80</b>
<b>Textura media-arenosa</b>								
MAP+SL700 (5,4%)	7,58 aA	11,15 aA	6,16 aA	12,66 aA	17,36 aA	13,65 aA	17,37 aA	22,47 aA
MAP+SL700 (8,07%)	3,72 aA	3,53 bA	3,61 aB	8,89 bA	5,53 aA	6,72 bB	8,70 abA	10,40 abA
MAP+SL700 (14%)	1,33 aA	1,22 bA	2,04 aB	6,39 cA	9,1 aA	4,52 bA	4,26 bA	4,75 bA
MicroEssentials	4,56 aA	1,93 bA	3,68 aA	1,40 dA	11,83 aA	4,15 bB	9,46 abA	10,53 abB
<b>Textura Argilosa</b>								
MAP+SL700 (5,4%)	1,09 bA	5,89 aA	4,47 bA	7,88 aA	4,76 cA	9,71 bA	13,50 abA	13,96 bA
MAP+SL700 (8,07%)	4,17 abA	10,57 aA	12,39 aA	15,10 aA	14,29 aA	16,03 aA	17,86 abA	26,04 bA
MAP+SL700 (14%)	3,37 abA	5,54 aA	6,81 bA	13,19 aA	8,07 bA	8,51 bA	9,64 bA	18,41 bA
MicroEssentials	7,08 aA	7,30 aA	7,31 bA	31,07 aA	17,35 aA	19,52 aA	20,94 aA	48,35 aA

Médias seguidas de mesma letra minúscula na coluna não diferem entre si dentro de cada tipo de solo e médias seguidas de mesma letra maiúscula não diferem o tratamento comparado nos dois tipos de solo pelo teste de t-Student (LSD) com 5% de significância.

## 4.2 Resultados do segundo experimento

Para o segundo experimento os resultados do experimento podem ser analisados pela porcentagem da concentração de S-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (mg kg<sup>-1</sup>) no solo, descontado o valor correspondente do controle (solo sem aplicação de fertilizantes), assim como no primeiro experimento, em relação a quantidade de S<sup>0</sup> aplicada ao solo de cada fertilizante, nos tempos de amostragem durante o período de incubação de 80 DAI, como constam da Figura 13.

É possível observar um aumento gradual na porcentagem de oxidação nos tratamentos com enxofre micronizado e no MicroEssentials (6,98%), comportamento que ocorre e forma mais lenta nos tratamentos nitrogenados, o destaque foi para o MAP + SL700 (5,4%) que obteve uma porcentagem e oxidação aos 80 dias de 25,42%, por outro lado o tratamento com ureia recoberta com enxofre e polímero (URSP), mostrou uma baixa porcentagem de oxidação chegando no máximo a 1,5% de oxidação, fato que pode ser explicado pela camada de polímero que impedia fisicamente a ação microbiana de oxidar o enxofre, com uma porcentagem de oxidação um pouco mais elevada a ureia recoberta com enxofre elementar (URS) chegou a oxidar 3,8% do S<sup>0</sup> nos 80 dias com um valor máximo observado de

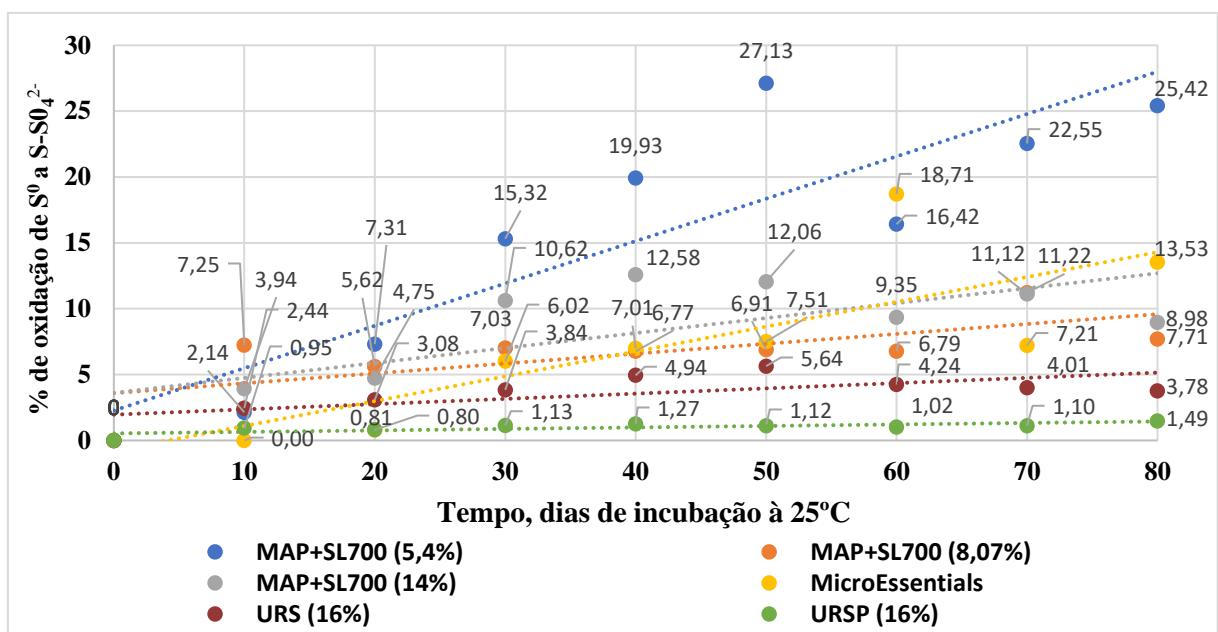


Figura 13. Porcentagem de oxidação do S<sup>0</sup> a S-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> no solo ao longo dos tempos de incubação de 10 a 80 DAI. As linhas pontilhadas representam a tendência (ajuste) linear do conjunto de resultados de cada tratamento.

Na Figura 14 são apresentadas as concentrações de S-sulfato no solo ao longo do tempo de incubação (80 dias), evidenciando a ocorrência de oxidação do S<sup>0</sup> aplicado através dos fertilizantes, como ilustram os resultados. É possível notar um aumento no teor de sulfato ao longo do tempo, também é possível notar uma elevada disponibilização de sulfato nos tratamentos com MicroEssentials e com MAP recoberto com 5,4% de enxofre elementar.

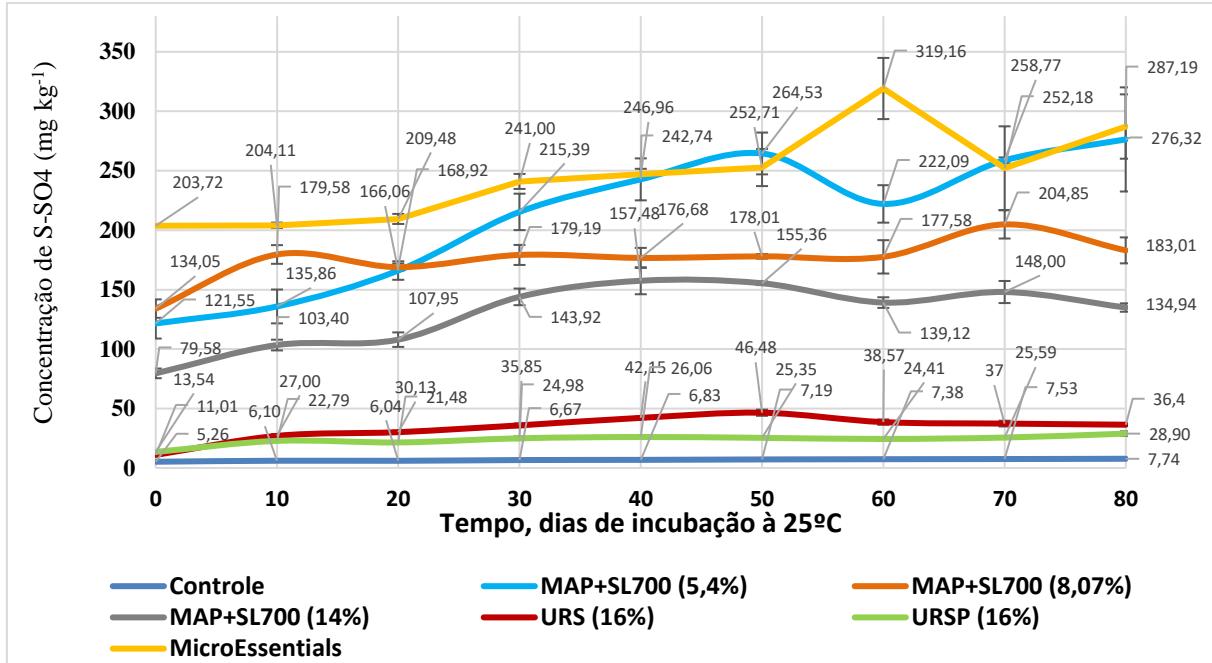


Figura 14. Concentrações de S-SO<sub>4</sub> no solo dos tratamentos do experimento com fertilizantes e do controle, nos tempos de incubação de 0 a 80 DAI. As barras significam o erro médio da média

#### 4.2.1 Resultados de pH

Para o segundo experimento foram realizadas as análises de pH assim como no primeiro experimento, porém observou-se um aumento do pH do solo, obtendo-se resultados contrários aos do primeiro experimento. Tais resultados podem ser observados na Figura 15.

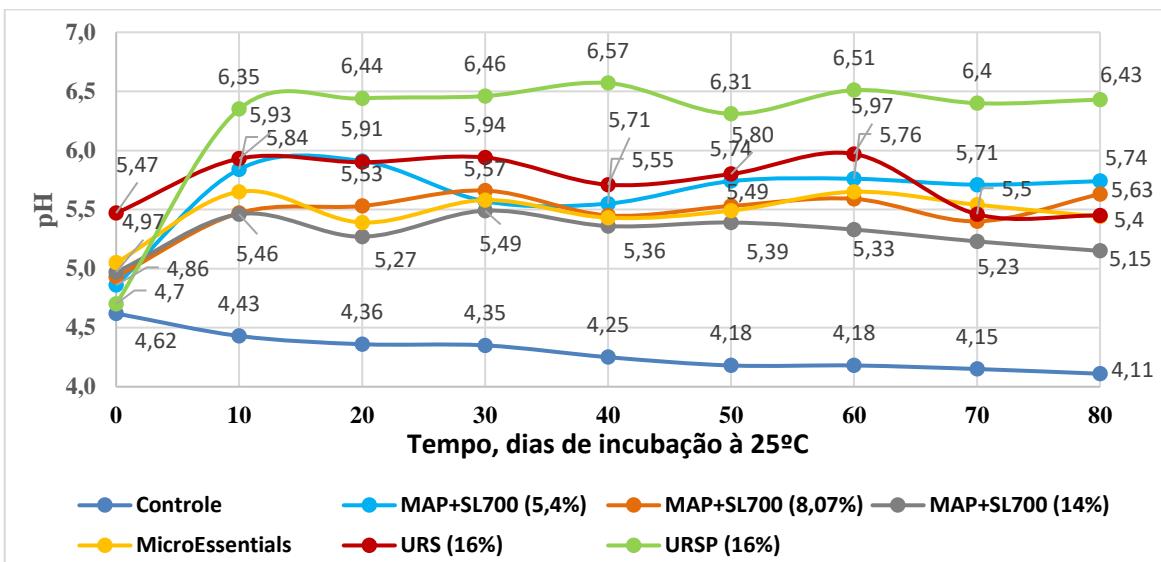


Figura 15. Variação do pH do solo, dos tratamentos, nos tempos de incubação de 0 a 80 DAI.

Observa-se um leve aumento do pH em todos os tratamentos, principalmente nos que contém ureia, o maior aumento foi no tratamento com Producote, saindo de um pH de 4,5 para um pH máximo de 6,5, o menor aumento foi no MAP + SL700 (14%) que partiu de

aproximadamente 5 e foi até 5,6 em seu máximo aumento. Todos os tratamentos exceto o controle tiveram um comportamento de manter o pH após uma elevação no início o comportamento contrário ao primeiro experimento pode ter ocorrido por conta da interferência dos tratamentos com ureia, cuja volatilização pode ter tido um efeito tamponante no pH.

#### 4.2.2 Análise estatística do segundo experimento

É possível observar valores maiores de oxidação para o MAP+SL 700 (5,4%), que no último tempo apresentou a maior porcentagem de oxidação, o menor valor ficou com a ureia recoberta com enxofre e polímero, porém diferindo estatisticamente apenas do MAP+SL 700 (5,4%). Um valor esperado uma vez que o produto apresenta uma camada de polímero sobre a camada de enxofre, tornando assim a oxidação do enxofre dependente da degradação da camada de polímero.

Tabela 4. Tabela da análise estatística em relação a cada tempo das porcentagens das concentrações de S-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (mg kg<sup>-1</sup>) dos tratamentos do experimento com fertilizantes, descontados os valores correspondentes do controle, em relação a quantidade de S<sup>0</sup> aplicada (mg kg<sup>-1</sup>) em solo de textura média-arenosa do experimento 2.

#### Oxidação de enxofre a partir do enxofre elementar

Tratamentos	Dias de Incubação							
	10	20	30	40	50	60	70	80
1- MAP+SL700 (5,4%)	2,14 bc	7,31 a	15,31 a	19,93 a	27,13 a	16,42 ab	22,55 a	15,42 a
2- MAP+SL700 (8,07%)	7,25 a	5,62 ab	7,03 bc	6,77 c	6,91 bc	6,79 cd	11,22 b	7,71 bc
3- MAP+SL700 (14%)	3,94 b	4,75 bc	10,62 b	12,58 b	12,05 b	9,35 bc	11,12 b	8,98 bc
4- MicroEssentials (7%)	1,16 c	1,16 de	6,02 c	7,00 c	7,50 bc	18,71 a	7,21 bc	13,53 b
5- URS (16%)	2,44 bc	3,08 cd	3,84 cd	4,94 cd	5,64 bc	4,24 cd	4,01 bc	3,78 bc
6- URSP (16%)	0,95 c	0,81 e	1,13 d	1,27 d	1,12 c	1,01 d	1,10 c	1,50 c

Médias seguidas de mesma letra na coluna não diferem entre si pelo teste de t-Student (LSD) com 5% de significância.

## 5 DISCUSSÃO

Em ambos os experimentos foi possível observar um aumento linear na porcentagem de oxidação do S<sup>0</sup> a S-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, mostrando a existência de oxidação do enxofre, os modelos com ajuste linear exemplificam e tornam mais fácil essa observação, resultados que também foram obtidos por Horowitz & Meurer (2006) que utilizou doses mais elevadas de enxofre no solo justamente por conta dos limites de detecção do método analítico, porém contrariamente aos autores o solo com maior teor de argila e matéria orgânica teve maior oxidação, podendo ser explicado pela mineralização da matéria orgânica e pelo crescimento mais rápido dos microrganismos capazes de oxidar o enxofre.

No primeiro experimento as variações dentre as repetições ocorreram por conta da baixa quantidade de enxofre aplicada, variações que foram reduzidas para o segundo experimento que recebeu uma quantidade maior de fertilizante em comparação ao primeiro experimento.

A grande variação nas taxas de oxidação se dá também pela influência de diversos fatores, visto que a oxidação é um processo que depende de todas as características do solo para ocorrer e que pequenas mudanças nesse ambiente podem acarretar em uma grande variabilidade, assim como apresentado na Figura 16.

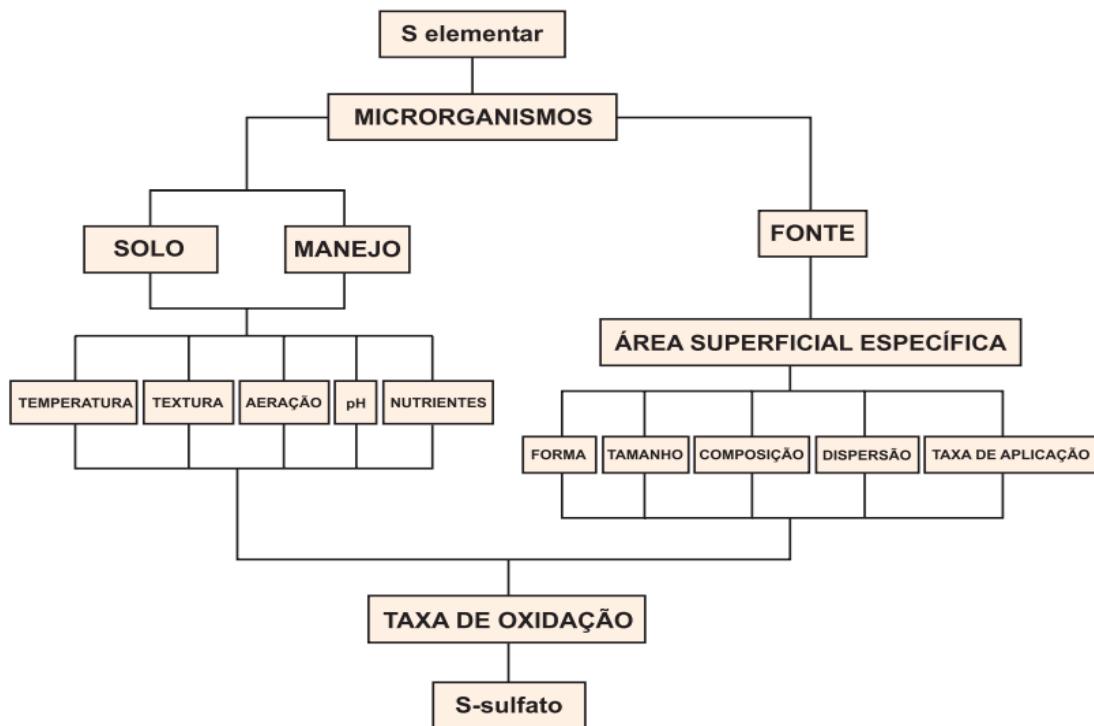


Figura 16. Fatores que afetam a transformação do enxofre elementar para sulfato. Adaptado de (HOROWITZ, 2003)

No segundo experimento, os dados de porcentagem de oxidação tiveram menor variação e os valores chegaram próximos aos valores obtidos para o solo argiloso no primeiro experimento, o que mostra grande variabilidade na oxidação do enxofre mesmo dentro de um ambiente controlado, pois a oxidação depende diretamente do crescimento de microrganismos que não tem um comportamento totalmente padronizado. Fortalecendo também a ideia de que existe o efeito relativo ao tipo de solo, porém ele nem sempre tem o efeito esperado, não podendo então basear-se apenas na textura do solo e suas características físicas para determinar sua capacidade para oxidar o enxofre elementar e sim no conjunto de características do solo e da microbiota existentes no ambiente (GERMIDAe JANZEN, 1993).

Outro fator observado foi a baixa oxidação de enxofre no tratamento contendo ureia revestida com S<sup>0</sup> (URS), tal fenômeno pode estar relacionado diretamente ao tamanho de partícula e área superficial visto que os tratamentos com enxofre com menor tamanho de partícula tiveram maior porcentagem de oxidação, confirmando o fato que um tamanho reduzido de partícula de enxofre elementar acentua a porcentagem de oxidação ao longo do tempo devido ao aumento de área superficial, que favorece o contato com os microrganismos oxidantes (WAINWRIGHT, 1984).

Quanto ao pH no primeiro experimento houve um decréscimo de 1 unidade chegando respectivamente a 4,25 no solo de textura média-arenosa e 4,5 no solo de textura argilosa, mostrando uma redução do pH ao longo do tempo, o que contraria as afirmações de Barrow (1971) e Fox et al. (1964) e fortalece as observações de Horowitz (2003) que observou uma redução ainda mais acentuada do pH com um mesmo efeito no que diz respeito ao tipo de solo, já que ele encontrou menor valor de pH num solo mais arenoso enquanto o solo mais argiloso teve menor redução no pH.

Assim como no primeiro experimento era esperada a redução do pH no solo, porém houve um efeito de manutenção do pH durante todo o experimento com redução apenas no controle, tal fenômeno pode ser explicado pela presença de uma alta concentração de amônia dentro da BOD, a formação de ácido sulfúrico funcionou como um coletor ácido de volatilização (MARIANO et al. 2016). Após a aplicação da ureia no solo, a mesma é hidrolisada pela enzima urease, presente no solo, resultando amônio, bicarbonato e hidroxila após a degradação do carbonado de amônio formado pela hidrólise da ureia, o que causa uma elevação no pH ao redor dos grânulos de ureia (Ernani et al., 2001), o que explica também os valores mais elevados de pH nos tratamentos contendo ureia.

A alta disponibilidade de H<sup>+</sup> associado a uma saturação do ambiente por parte da amônia explica os resultados diferentes do primeiro experimento que não continha tratamentos com

fontes de nitrogênio passíveis de uma volatilização tão acentuada. A combinação de uma alta disponibilidade e  $H^+$  associada a um ambiente saturado de amônia e um ambiente com condições favoráveis pode ter sido responsável pela ação da amônia como tamponante do pH do solo.

É importante ainda ressaltar a dificuldade em realizar experimentos utilizando-se as doses usuais de nutrientes visto que o recobrimento com enxofre representa uma pequena porcentagem da massa do fertilizante, atrelado com a reduzida taxa de oxidação que o mesmo sofre, torna as análises imprecisas e muito variáveis principalmente por se encontrarem muito próximas do limite inferior de detecção dos equipamentos, a necessidade da utilização de doses de enxofre e nutrientes maior do que o que comumente é utilizado na produção agrícola é a solução encontrada para que dados mais confiáveis sejam disponibilizados.

As oscilações apresentadas em todos os gráficos com o aparecimento de pontos mais elevados seguidos de uma queda nas porcentagens ou teores pode ser explicada pela forma como foi conduzido o experimento. Como as parcelas eram destrutivas, a variação entre unidades experimentais leva em conta o fato de que o resultado de cada tempo (DAI) é independente de outros tempos e que os fatores que afetam a oxidação do enxofre são diversos.

## 6 CONCLUSÃO

A partir dos resultados dos dois experimentos em conjunto, é possível observar um padrão onde o MAP + SL700 (5,4%) e o MicroEssentials se destacam como principais fontes de enxofre a partir da oxidação do enxofre elementar. Quando comparados com os tratamentos nitrogenados, é possível inferir que o tamanho de partícula menor e uma menor quantidade de enxofre elementar no recobrimento também tem efeito direto na oxidação do enxofre uma vez que os tratamentos de menor quantidade de enxofre elementar e menor tamanho de partícula tiveram as maiores porcentagens de oxidação comparados aos com o recobrimento tradicional.

Quanto ao pH é possível observar uma redução no pH em tratamentos sem ureia, fonte de amônia, e um aumento no pH em fontes que continham ureia, nitrogênio com alto potencial de volatilização, por conta das condições ambientais e da forma em que o nitrogênio foi aplicado a volatilização foi favorecida, saturando o ambiente com amônio e possivelmente tamponando e aumentando o pH do solo dos tratamentos.

Os resultados de oxidação podem estar relacionados com a área superficial do enxofre exposta aos microrganismos, uma vez que, um menor teor de enxofre no recobrimento e doses fixas de aplicação de enxofre fazem com que mais grânulos de fertilizantes com menor teor de enxofre sejam aplicados.

## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BARBOSA, J.C.; MALDONADO JUNIOR, W. Agrostat – Sistema para análises estatísticas de ensaios agronômicos. Versão 1.0. Jaboticabal: Departamento de Ciências Exatas, 2010.
- BARROW, N.J. Slowly available sulphur fertilizers in south-western Australia. I.Elemental sulphur. Australian Journal of Experimental Agriculture and Animal Husbandry, Collingwood, v.2, p.211-216, 1971.
- BISSANI, C.A.; TEDESCO, M.J. O enxofre no solo. In: BORKET, C.M.; LANTMANN, A.F. Anais do Simpósio sobre Enxofre e Micronutrientes na Agricultura Brasileira. Londrina: EMBRAPA- NPSo/IAPAR/SBCS, p.11-29, 1988.
- BRAGA, B. Introdução à Engenharia Ambiental: o desafio do desenvolvimento sustentável, Pearson Prentice Hal, São Paulo, 2<sup>a</sup> ed., cap. 4. 2005.
- CANCELLIER, E. L., SILVA, D. R. G., FAQUIN, V., GONÇALVES, B. D. A., CANCELLIER, L. L., & SPEHAR, C. R. Ammonia volatilization from enhanced-efficiency urea on no-till maize in brazilian cerrado with improved soil fertility. Ciência e Agrotecnologia, v.40, no.2, 133-144 p, 2016.
- CANTARELLA, H. et al. Determinação de sulfato em solos. RAIJ, B. van; ANDRADE, JC; CANTARELLA, H. & QUAGGIO, JA, eds. Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais. Campinas, Instituto Agronômico de Campinas, p. 225-230, 2001.
- CHAPMAN, S.J. Oxidation of micronized elemental sulphur in soil. Plant and Soil, Dordrecht, v.116, p.69-76, 1989.
- COSTA, C.A.S. Mineralização do S orgânico e adsorção de sulfato em solos. 65f. Dissertação (Mestrado em Ciências do Solo) – Programa de Pós-graduação em Ciência do Solo, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1980.
- DOUGLAS, G. Fertilizantes Nitrogenados Estabilizados, de Liberação Lenta ou Controlada. Informações Agronômicas Nº157. 32p, 2017.

DUKE, S.H.; REISENAUER, H.M. Roles and requetiments of sulfur in plant nutrition. In: SULFUR in agriculture. Madison: ASA: CSSA: SSSA. p. 123-168. (Agronomy monography, 27), 1986.

EDMEADES, D. C.; SINCLAIR, A. G.; WATKINSON, J. H.; LEDGARD, S. F.; GHANI, A.; THORROLD, B. S.; BOSWELL, C. C.; BRAITHWAITE, A. C.; BROWN, M. W. Some recent developments in sulphur research in New Zealand agriculture. Sulphur in Agriculture, Washington, v. 18, p. 3-8, 1994.

ERNANI, P.R.; BAYER, C. & STECKLING, C. Características químicas de solo e rendimento de matéria seca de milho em função do método de aplicação de fosfatos, em dois níveis de acidez. R. Bras. Ci. Solo, 25:939-946, 2001.

ESSINGTON, ME. Soil and water chemistry: an integrative approach. London, CRC Press. 534p, 2005.

FOX, R.L. et al. Factors influencing the availability of sulfur fertilizers to alfalfa and corn. Soil Science Society Proceedings, Madison, v.28, p.406-408, 1964.

FURTINI NETO AE; FERNANDES LA; FAQUIN V; SILVA IR; ACCIOLY AMA. Resposta de cultivares de feijoeiro ao enxofre. Pesquisa Agropecuária Brasileira 35: 567-573, 2000. GERMIDA, J. J.; JANZEN, H. H. Factors affecting the oxidation of elemental sulfur in soils. Fertilizer Research, Wageningen, v. 35, p. 101-114, 1993.

GOMES, M.A.F.; SOUZA, M.D. de; BOEIRA, R. C.; TOLEDO, L. G. de. Nutrientes vegetais no meio ambiente: ciclos biogeoquímicos, fertilizantes e corretivos. Jaguariúna: Embrapa Meio Ambiente. 50 p. (Embrapa Meio Ambiente. Documentos, 18), 2000.

HANEKLAUS S; HOPPE L; BAHADIR M; SCHNUG E. Sulphur nutrition and alliin concentrations in Allium species. In: CRAM WJ; DE KOK LJ; STULEN I; BRUNOLD C; RENNENBERG H (eds). Sulphur metabolism in higher plants: molecular, ecophysiological and nutritional aspects. Leiden, Backhuys Publishers. 367p, 1997.

HINSINGER, P. Biology availability of soil inorganic P in the rhizosphere as affected by root-induced chemical changes: A review. *Plant and Soil*, v. 237, p. 173-195, 2001.

HOROWITZ, N. Oxidação e eficiência agronômica do enxofre elementar em solos do Brasil. 2003. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2003.

HOROWITZ, Nelson; MEURER, Egon José. Oxidação do enxofre elementar em solos tropicais. *Ciência Rural*, 36.3: 822-828, 2006.

ISHIGURO, M.; MAKINO, T. Sulfate adsorption on a volcanic ash soil (allophanic Andisol) under low pH conditions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 384:121-125, 2011.

LAWRENCE, J.R.; GERMIDA, J.J. Relationship between microbial biomass and elemental sulfur oxidation in agricultural soils. *Soil Science Society of America Journal*, Madison, v.52, p.672-677, 1988.

LOPES, A. S.; GUILHERME, L. R. G. Career perspective on soil management in the cerrado region of Brazil. *Advances in Agronomy*, 137:1-72, 2016.

MALAVOLTA, E. Nitrogênio e enxofre nos solos e culturas brasileiras. São Paulo: Centro de Pesquisa e Promoção do Sulfato de Amônio, 59p, 1982.

MARIANO, E; SANTANA, C.R; FRITSCHE, L.S.; SOARES, G.J.; CAON, C.Z.; BENDASSOLLI, J.A.; TRIVELIN, P.C.O. Volatilização de amônia a partir de fertilizantes de eficiência aumentada. XXI Congresso Latino-Americano e XV Congresso Equatoriano de Ciência do Solo. Quito, 2016.

MARSCHNER, H. Mineral nutrition of higher plants. San Diego: Academic Press, 889p, 2002. MARTINS, C. R., PEREIRA, P. D. P., LOPES, W. A., & ANDRADE, J. D. Ciclos globais de carbono, nitrogênio e enxofre. *Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola*, (5), 28-41, 2003.

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

NOR, Y.M.; TABATABAI, M.A. Oxidation of elemental sulfur in soils. Soil Science Society of America Journal, Madison, v.41, p.736-741, 1977.

OLIVEIRA, M. V.; TRIVELIN, P. C. O.; PENATTI, C. P.; PICCOLLO, M. C., Decomposição e liberação de nutrientes da palhada de cana-de-açúcar em campo. Pesquisas Agropecuária Brasileira, v. 34, n. 12, p. 2359-2362, 1999.

SAIK, R. D. The evolution of a sulphur bentonite fertilizer: one company's perspective. Sulphur in Agriculture, Washington, v. 19, p. 74-77, 1995.

SANTANA, F. B. Eliminação Autotrófica de Nitrogênio via Integração dos Ciclos do Nitrogênio e Enxofre em Reator SBR. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Universidade Federal de Santa Catarina, 2006.

SCHERER HW. Sulphur in crop production. European Journal of Agronomy 14: 81-111, 2001. SCHRÖDER, J.J.; NEETESON, J.J.; OENEMA, O.; STRUIK, P.C. Does the crop or the soil indicate how to save nitrogen in maize production? Reviewing the state of the art. Field Crops Research, Amsterdam, v.66, p.151-164, 2000.

SMATANOVÁ M; RICHTER R; HLUSEK J. Spinach and Red Pepper Response to Nitrogen and Sulphur Fertilization. Plant, Soil and Environment 50: 303-308, 2004.

SOUZA, DMG.; LOBATO, E. Adubação fosfatada em solos da região do cerrado. In: Yamada T & Abdalla SRS (Eds.) Fósforo na agricultura brasileira. Piracicaba, fotafos. p.157-200, 2004. STIPP, S. R.; CASARIN, V. A importância do enxofre na agricultura brasileira. Informações Agronômicas, v.129, n.1, p.14-20, 2010. 25 Jun. 2014.

TABATABAI, M.A.; BREMNER, J.A. Forms of sulfur and carbon, nitrogen and sulfur relationships in Iowa soils. Soil Science, New Brunswick, v.114, p.380-385, 1972.

VARGAS, L. K. SELBACH, P. B.; SÁ, E, L, S. Alterações microbianas no solo durante o ciclo do milho nos sistemas plantio direto e convencional. Pesquisa Agropecuária Brasileira, Brasília, v.39, n.8, p.749-755, 2004.

WAINWRIGHT, M. Sulfur oxidation in soils. Advances in Agronomy, San Diego, CA, v. 37, p. 349-396, 1984.

WAINWRIGHT, M., Súlfur oxidation in soils. Adv. Agron. In: ALVAREZ V. H. et al., Enxofre: Módulo IX. Curso de Fertilidade e Manejo do Solo. Editora UFV:Viçosa. 1984.

ZHAO, F. J.; LOKE, S. Y.; CROSLAND, A. R.; McGRATH, S. P. Method to determine elemental sulphur in soils applied to measure sulphur oxidation. Soil Biology & Biochemistry, Oxford, v. 28, n. 8, p. 1083-1087, 1996.