

EL AZUFRE DEL SUELO

Ing. Agr. M.Sc. Agustín Sanzano

1. INTRODUCCIÓN

El azufre es un macronutriente esencial para el desarrollo de las plantas, es indispensable para muchas reacciones que ocurren en las células vivientes y constituye un componente básico de las proteínas. Por lo tanto, deficiencias del mismo se traducen en inhibición de la síntesis proteica que regula actividades tales como fotosíntesis y fijación de nitrógeno. Es también importante desde el punto de vista ambiental, por ser responsable de distintos tipos de contaminación del aire, del agua y del suelo. Los problemas ambientales asociados con el azufre incluyen la precipitación ácida, ciertos tipos de enfermedades forestales, el drenaje ácido de las minas, los suelos ácidos de sulfato, e incluso algunos efectos tóxicos en el agua de bebida de humanos y animales. Es también un ingrediente esencial en los alcoholes aromáticos que dan el olor y sabor característicos a Familias de plantas tales como el repollo y la cebolla. Por lo tanto, no es sorprendente que este tipo de plantas requieran cantidades especialmente grandes de azufre.

Las plantas deficientes en azufre tienden a demorar su crecimiento y la maduración. También hay una apariencia clorótica verde clara o amarillenta, similar a la que se observa por deficiencia de nitrógeno, aunque siendo el S relativamente inmóvil en la planta (a diferencia del N), la clorosis se desarrolla primero en las hojas jóvenes. Cada día se observan más cultivos con síntomas de deficiencia de S, lo cual tiene al menos dos explicaciones: a) los fertilizantes más usados en los diferentes cultivos fertilizantes suministran sus nutrientes primarios a bajo costo, pero no contienen cantidades significativas de impurezas de azufre y b) el mejoramiento genético y el manejo resultaron en cultivos de alto rendimiento, por lo que grandes cantidades de azufre se removieron de los suelos.

Las deficiencias de azufre han sido reportadas

en muchas regiones del mundo, aunque prevalecen en áreas en las que los materiales originales del suelo son pobres en azufre, o donde la fuerte meteorización y el lavado han removido este elemento, o donde es poco devuelto desde la atmósfera.

La quema de la biomasa vegetal resulta en una pérdida de azufre hacia la atmósfera en forma de dióxido de azufre.

2. ORIGEN

Las principales fuentes naturales de azufre que pueden hacerse disponibles para las plantas son la **materia orgánica**, los **minerales del suelo** y los **gases** de azufre en la atmósfera (Figura 1). En ecosistemas naturales donde la mayor parte del azufre tomado por las plantas vuelve al suelo, esas tres fuentes combinadas son usualmente suficientes para suplir las necesidades de crecimiento de las plantas.

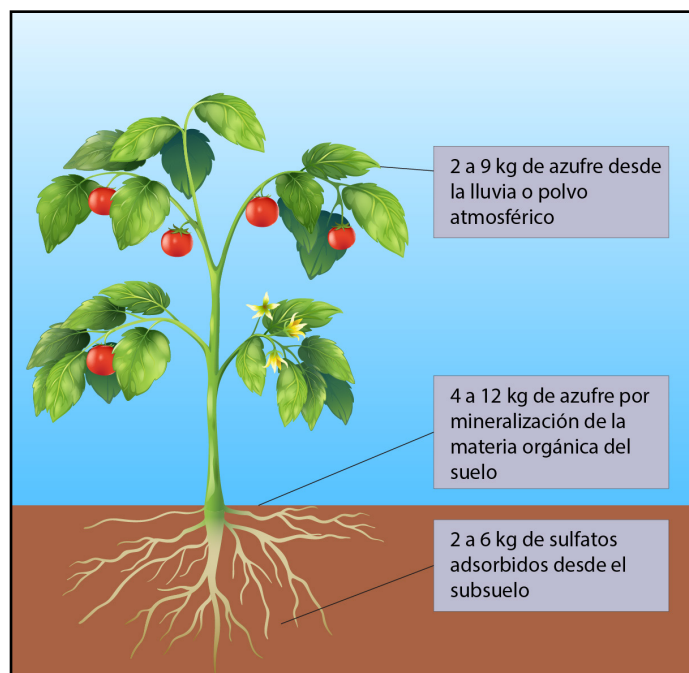


Figura 1: Tres formas generales de aporte de azufre para las plantas

La materia orgánica es una fuente importante de azufre. En la superficie de los suelos de las regiones templado-húmedas, el 90-98 % del azufre está presente en formas orgánicas. Al igual que en el caso del nitrógeno, las formas exactas del azufre en la materia orgánica no son conocidas. Más de la mitad del azufre está ligado al carbono, principalmente en proteínas y en aminoácidos tales como cisteína, cistina y methionina. Esos materiales están unidos con las fracciones arcilla y humus, y por lo tanto están protegidos del ataque microbiano. Pasado un tiempo, los microorganismos de suelo rompen esos compuestos orgánicos de azufre que se transforman en formas inorgánicas solubles, principalmente sulfato. Esta mineralización de los compuestos orgánicos hasta sulfato libre es análoga a la liberación del amonio y nitrato desde la materia orgánica discutida en el capítulo de nitrógeno del suelo.

En las regiones áridas y semiáridas, existe poca materia orgánica presente en la superficie de los suelos. Sin embargo, el yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), que suministra azufre inorgánico, está a menudo presente en los horizontes subsuperficiales. Por lo tanto, la proporción de azufre orgánico no es la misma en los suelos de regiones áridas y semiáridas que en los de regiones húmedas.

Las formas inorgánicas de azufre no son tan abundantes como las formas orgánicas, pero incluyen los compuestos solubles y disponibles de los que dependen plantas y microorganismos.

La fuente mineral más importante está constituida por los sulfuros de metales contenidos en las rocas plutónicas, las que al sufrir procesos de meteorización son oxidados y liberados como sulfatos. Los minerales de sulfato son más fácilmente solubilizados, y el ion sulfato (SO_4^{2-}) es fácilmente absorbido por las plantas. Los minerales de sulfato son más comunes en regiones de poca precipitación, en las que se acumula en los horizontes profundos de algunos Molisoles y Aridisoles. También se puede acumular como sales neutras en la superficie de los suelos salinos en las regiones áridas y semiáridas. Los minerales que se citan como fuentes de este elemento son:

- Yeso ($\text{SO}_4\text{Ca} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)
- Anhidrita (SO_4Ca)
- Pirita (SFe)
- Galena (SPb)
- Blenda (SZn)
- Cinabrio (SHg)

Algunos suelos ricos en óxidos de Fe, Al, y caolinita pueden considerarse una fuente de azufre ya que son capaces de adsorber fuertemente el sulfato de la solución del suelo y luego liberarlo lentamente por intercambio aniónico, especialmente a bajo pH. Por otra parte, los suelos de las regiones marítimas se encuentran, generalmente, bien provistos de este elemento.

Otra fuente importante de azufre es la atmósfera, que contiene cantidades variables de ácido sulfídrico (H_2S), dióxido de azufre (SO_2) y otros gases de azufre y también partículas de polvo que contienen azufre. Esas formas atmosféricas de azufre pueden provenir de erupciones volcánicas, volatilización desde el suelo, spray de los océanos, y de plantas industriales de generación de electricidad que queman carbono rico en azufre y plantas que funden metales, donde el SO_2 liberado por la combustión pasa al aire y luego al suelo por acción de las lluvias, como así también por difusión gaseosa. Los vegetales pueden tomar hasta el 30% del S necesario desde la atmósfera.

Algunos de esos materiales son oxidados a sulfatos en la atmósfera formando H_2SO_4 y sales de sulfato, tales como CaSO_4 y MgSO_4 . Cuando esos sólidos y gases retornan a la tierra como partículas secas y gases el proceso se llama deposición seca; cuando se depositan con la precipitación se llama deposición húmeda. Aunque la proporción de esas dos formas de deposición varía de un lugar a otro, cada una de ellas constituye aproximadamente la mitad del total.

3. FORMAS DE AZUFRE EN EL SUELO

3.1. AZUFRE ORGÁNICO

Proviene de los residuos vegetales y animales. Consiste en su mayor parte de proteínas, aminoáci-

dos y otros compuestos azufrados. En general, entre el 60 y el 90% del azufre total se encuentra en forma orgánica.

En la caracterización del azufre orgánico se utiliza la relación C/N/S, pues estos elementos, junto al fósforo, son los componentes más importantes de la materia orgánica. La relación C/S oscila alrededor de 100, en casos extremos puede llegar a valores de 600-700. El azufre orgánico es importante como reserva del elemento. Los sulfatos pueden lavarse, mientras que los compuestos orgánicos resisten y gradualmente pasan a sulfatos, que es la forma predominante en que lo absorben las plantas. La cantidad de azufre mineralizado por año se estima entre 1-3% del azufre orgánico.

3.2. AZUFRE INORGÁNICO

La mayoría del azufre inorgánico se encuentra como sulfatos. En suelos anegados y pantanosos, se presentan sulfuros como la pirita, que al restablecerse las condiciones de aireación pasan a sulfatos. En suelos bien aireados, en cambio, solo el 1% está como sulfuro. Los sulfatos pueden encontrarse:

- En formas solubles (sulfatos de Mg; Na; K)
- En formas relativamente solubles (sulfatos de Ca)
- En formas insolubles (sulfatos de bario y estroncio)
- Adsorbidos al complejo de cambio (como fuentes de reserva)

Las cantidades presentes en la solución del suelo son generalmente pequeñas. En regiones áridas se lavan escasamente, y es posible encontrar en dichos suelos grandes concentraciones de SO_4Ca ; SO_4Mg y SO_4Na .

En regiones húmedas, por acción del lavado, tienden a acumularse en los horizontes subsuperficiales por adsorción sobre óxidos de Fe y Al o sobre caolinitas, materiales más típicos en estas regiones que en las áreas secas.

Las evidencias experimentales conducen a

aceptar que el proceso de adsorción de SO_4^{2-} es un mecanismo parecido al de la adsorción de fosfatos y se produce en los mismos sitios, aunque los sulfatos son retenidos con menor fuerza que los fosfatos, lo que hace que esté más disponible para las plantas que el fósforo. La adsorción decrece con el incremento de pH y aumenta con el contenido de arcilla.

4. DINÁMICA Y DISPONIBILIDAD DEL AZUFRE

Las principales transformaciones del azufre en el suelo están diagramadas en el ciclo que se muestra en la Figura 2. Es evidente que existe una gran similitud con el ciclo del nitrógeno. En cada caso, la atmósfera es una importante fuente del elemento en cuestión. Ambos elementos se encuentran en gran medida en la materia orgánica del suelo, ambos están sujetos a la oxidación y reducción microbiana, ambos pueden entrar y salir del suelo en forma gaseosa, y ambos están sujetos a algún grado de lavado en la forma aniónica. La actividad microbiana es responsable por muchas de las transformaciones que determinan el destino del nitrógeno y el azufre en plantas y suelos.

4.1. DINÁMICA

4.1.1. ABSORCIÓN

Las plantas absorben sulfatos, algunos aminoácidos y a veces dióxido de azufre (SO_2) atmosférico por difusión gaseosa a través de las hojas, sintetizando proteínas y otros compuestos azufrados.

4.1.2. MINERALIZACIÓN

Los residuos vegetales y animales son mineralizados por microorganismos especializados liberándose azufre inorgánico. Las proteínas, péptidos y otros compuestos son depolimerizados hasta aminoácidos y el azufre de éstos sale reducido (SH_2), y en condiciones normales de oxidación pasa a SO_4^{2-} . En este proceso intervienen bacterias heterótrofas aero-

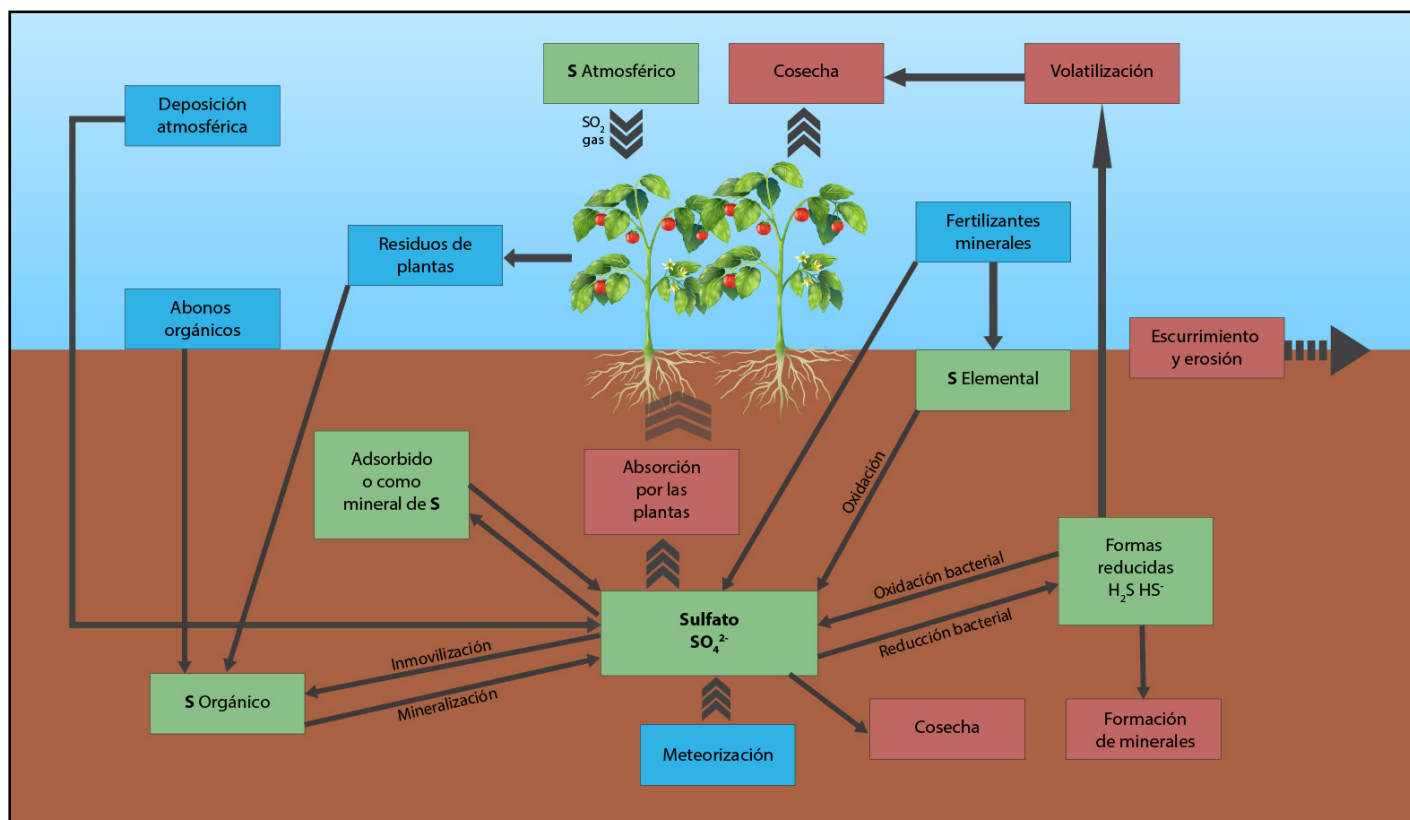


Figura 2: Esquema del ciclo del azufre en la naturaleza

bias o anaerobias y hongos. El SO_4^{2-} producido por la mineralización es en parte tomado por los microorganismos del suelo. Entre los factores que afectan la mineralización, al igual que para el nitrógeno, están la humedad y la temperatura (cerca a capacidad de campo y 30°C , respectivamente).

4.1.3. INMOVILIZACIÓN

Ocurre cuando se adicionan al suelo materiales orgánicos ricos en carbono pero pobres en azufre. El mecanismo de inmovilización es el mismo que para el nitrógeno (el material rico energéticamente estimula el crecimiento microbiano), y el sulfato inorgánico es asimilado en el tejido de los microorganismos. Una relación C/S mayor a 400 generalmente lleva a que ocurra esta inmovilización. Cuando la actividad microbiana decrece, el sulfato inorgánico reaparece en la solución del suelo. Una relación C/N/S de 100:8:1 es razonablemente representativa.

El H_2S es comúnmente producido en los sue-

los anegados por reducción de los sulfatos por acción de las bacterias anaeróbicas. Aunque esos gases pueden ser adsorbidos por los coloides del suelo, algunos escapan hacia la atmósfera donde sufren cambios químicos y eventualmente retornan al suelo.

4.1.4. OXIDACIÓN

El azufre es oxidado a SO_4^{2-} por diversas especies bacterianas del género *Thiobacillus*, aerobios autótrofos, que obtienen su energía de la oxidación de un material inorgánico, en este caso el azufre, y su carbono lo toman del CO_2 , para sintetizar sus compuestos carbonados. La oxidación de azufre a SO_4^{2-} disminuye el pH del suelo por formación de H_2SO_4 . Este proceso es aprovechado a veces en suelos alcalinos, agregando a los mismos S para reducir el pH.

La oxidación del azufre puede llevar al suelo a condiciones de acidez extremas, por ejemplo cuando tierras costeras inundadas con agua salada o agua de mar se drenan para incorporarlas al cultivo, ya que el agua y los sedimentos marinos contienen cantidades



relativamente grandes de azufre. Durante el período en que las tierras están inundadas, los sulfatos se reducen a sulfuros de hierro y manganeso, generalmente estables. Si existe un período de desecamiento parcial por drenaje, se puede formar azufre elemental por oxidación parcial de los sulfuros antes mencionados. El contenido de sulfuro y azufre elemental de estos suelos es cientos de veces más grande que el de los mismos suelos de las tierras altas.

Si los suelos ricos en sulfuro son drenados, se produce una rápida oxidación tanto de los sulfuros como del azufre elemental y se forma ácido sulfúrico, ocasionando una baja de pH del suelo de hasta 1,5, en donde el crecimiento de las plantas no puede ocurrir. La cantidad de cal necesaria para neutralizar la acidez es tan alta que hace impracticable la corrección de esos suelos por encalado. En el sudeste de Asia y a lo largo de la costa atlántica de Sudamérica y África existen importantes áreas de humedales ricos en azufre (clasificados por la taxonomía americana de suelos como Sulfaquepts y Sulfaquents y llamados comúnmente suelos ácidos de sulfato). También se encuentran en áreas afectadas por la marea como en Holanda y en el sudeste y oeste de la costa de Estados Unidos. En los suelos saturados de los arrozales, el azufre reducido no se oxida y el pH del suelo no baja a niveles prohibitivos para la producción.

4.1.5. REDUCCIÓN

En condiciones de anaerobiosis, el sulfato es reducido a H_2S , FeS , FeS_2 . Este proceso, no muy bien conocido, se produce especialmente en suelos arcillosos o inundados (como en arrozales). Se efectúa por acción de microorganismos heterótrofos que usan la materia orgánica como fuente energética, principalmente bacterias del género *Desulfovibrio*. El H_2S , de olor desagradable, puede ser oxidado a S por bacterias fotosintetizadoras grises y púrpuras. Cuando este proceso es restringido, el H_2S puede acumularse a niveles tóxicos, afectando el desarrollo de los vegetales. Este efecto negativo puede minimizarse con el agregado de sales de hierro, que forman FeS soluble.

4.1.6. RETENCIÓN E INTERCAMBIO

Existen muchos compuestos sulfatados que son bastante solubles y pueden lavarse rápidamente especialmente en las regiones húmedas, sin que exista adsorción por los coloides del suelo. Como la mayor parte de los suelos tienen alguna capacidad de intercambio de aniones, que está asociada con los óxidos de hierro y aluminio y con las arcillas, especialmente con las del tipo 1:1, los iones sulfato son atraídos por las cargas positivas que caracterizan a estas arcillas en los suelos ácidos. Esta adsorción aumenta a bajos valores de pH tanto como se incrementan las cargas positivas en la superficie de las partículas. Algunos sulfatos reaccionan con las partículas de arcilla con una unión tan fuerte que sólo pueden ser lentamente liberados para su disponibilidad por la planta o para el lavado.

En las regiones cálidas y húmedas, la superficie de los suelos es bastante pobre en azufre, especialmente cuando los contenidos de materia orgánica son pobres también. Sin embargo, puede existir mucho sulfato retenido por los óxidos de hierro y aluminio y por las arcillas 1:1, que tienden a acumularse en los horizontes profundos de suelos Ultisoles y Oxisoles, por lo que los síntomas de deficiencia de azufre pueden desaparecer cuando las raíces de las plantas alcanzan las capas de suelo en donde el sulfato está retenido.

Si la capacidad de adsorción de aniones es baja, los iones sulfato se lavan acompañados por cantidades equivalentes de cationes Ca, Mg y otros cationes básicos. Por lo tanto, el azufre es considerado un conservador de esos cationes en la solución del suelo.

5. CONSIDERACIONES FINALES

El azufre y el nitrógeno tienen mucho en común en relación con la manera en que cumplen su ciclo en el suelo. Ambos son retenidos por los coloides del suelo en formas lentamente disponibles. Ambos se encuentran en las proteínas y en otras formas orgánicas como parte de la materia



orgánica del suelo. Su liberación como iones inorgánicos (SO_4^{2-} ; NH_4^+ ; y NO_3^-), que son las formas aprovechables por las plantas, se hace por medio de los microorganismos del suelo. Los organismos anaeróbicos son capaces de cambiar esos elementos a formas gaseosas que luego son liberadas a la atmósfera donde se unen con gases similares producidos por las plantas industriales o los vehículos. Esos gases son luego depositados en las plantas, en el suelo y en otros objetos en formas que se conocen comúnmente como lluvia ácida, lo que tiene serias consecuencias para la silvicultura, la agricultura y para la sociedad en general.

Existen algunas diferencias significativas entre nitrógeno y azufre. Aunque grandes cantidades de ambos se encuentran en el suelo en los compuestos orgánicos, una gran proporción del azufre del suelo está presente en compuestos inorgánicos, especialmente en áreas secas en las que el yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) es abundante en el subsuelo. Algunos organismos del suelo tienen la capacidad de fijar el N_2 gaseoso elemental en compuestos utilizables para las plantas, mientras que no existe un proceso análogo para el azufre. Además, el nitrógeno, que es removido en gran cantidad por las plantas, puede volver al suelo regularmente a través de los residuos orgánicos, los abonos, o los fertilizantes químicos.

En áreas rurales lejanas a las ciudades y las industrias, las deficiencias de azufre en las plantas son cada vez más comunes. Como resultado del aumento de la remoción por los cultivos y de la disminución de la aplicación de azufre a los suelos, este elemento deberá considerarse junto con el nitrógeno en los programas de fertilización.

Muchos problemas ambientales serios son causados por la excesiva cantidad de ciertas formas de nitrógeno o azufre. Mientras que la contaminación del agua por los nitratos es probablemente el problema más importante relacionado al nitrógeno, la deposición

ácida y el drenaje son los mayores problemas asociados con el ciclo del azufre en el suelo.

El problema del mantenimiento de cantidades adecuadas de azufre para la nutrición mineral de las plantas es cada vez más importante. Inclusive, aunque probablemente las deficiencias de azufre no se generalicen tanto como las de nitrógeno, fósforo, y potasio, la creciente remoción de azufre por los cultivos hace que los productores deban estar atentos para prevenirlas. En algunas partes del mundo (especialmente en áreas de pastoreo semiáridas), el azufre es ya el segundo nutriente limitante para la producción después del nitrógeno.

Los residuos de cultivo, y los abonos orgánicos pueden ayudar a reponer el azufre removido en las cosechas, pero esas fuentes generalmente pueden reciclar solo aquel azufre que ya existe en el campo. En las regiones con suelos pobres en azufre puede haber una gran dependencia de la adición de fertilizantes. Las aplicaciones regulares de materiales que contienen azufre son necesarias para el buen rendimiento de los cultivos en extensas áreas lejos de las plantas industriales.

5. BIBLIOGRAFÍA

1. BRADY, N. and R. WEIL. 2002. The Nature and Properties of Soils. 13th Edition. Prentice Hall, Inc. New Jersey. USA.
2. NELSON, D. W.; ELRICK, D. E. and TANJI, K. K. 1992. Chemical Mobility and Reactivity in Soil Systems. SSSA Special Publication Number 11. American Society of Agronomy, Inc.
3. TABATABAI 1986. Sulfur in Agriculture. American Society of Agronomy, Inc.
4. SANZANO G.A. 2001. El Azufre del Suelo. Cátedra de Edafología. FAZ. UNT.
5. STEVENSON, F. J. and M. A. COLE. 1999. Cycles of Soils. John Wiley & Sons, Inc.

