

ADSORÇÃO DE SULFATO PELO SOLO *

R. A. CATANI ***

N. A. GLÓRIA **

G. C. VITTI ***

Avaliou-se a capacidade de retenção ou adsorção do ânion sulfato por várias amostras de solos, mediante a agitação de dois gramas de material com 5 ml de soluções padrões contendo quantidades crescentes de sulfato. Após um repouso durante 16 horas, procedeu-se à determinação do teor de sulfato da solução de equilíbrio. Calculou-se a quantidade de sulfato adsorvida por diferença entre a originalmente existente e a determinada na solução de equilíbrio após a agitação da suspensão do solo e repouso.

O material estudado constituiu-se de amostras de solos procedentes de vários horizontes de diversas séries do Município de Piracicaba, tratadas com carbonato de cálcio a fim de se obter uma variação relativamente ampla do pH.

Os dados obtidos evidenciaram que a quantidade de sulfato adsorvido pelas amostras de solos estudadas aumenta com a concentração de sulfato da solução de equilíbrio e diminui à medida que se eleva o pH.

A equação de Freundlich, na sua forma linear, traduziu de um modo adequado a dependência da quantidade de sulfato adsorvida pelo solo ($\log \frac{x}{m}$) da concentração de sulfato da solução de equilíbrio ($\log c$) e do pH do solo.

INTRODUÇÃO

O enxôfre dos minerais primários apresenta-se na forma sulfetos de vários metais. Durante os processos relacionados com o intemperismo e com a formação dos solos o ânion sulfeto (S^{2-}) é transformado a sulfato (SO_4^{2-}).

Os vegetais absorvem o enxôfre principalmente na forma de sulfato e depois de reduzi-lo a sulfeto (S^{2-}) o incorporam em numerosos compostos orgânicos, dentre os quais se sobressaem os aminoácidos sulfurados, que vão integrar as proteínas.

* Entregue para publicação em 16-12-1971.

** Departamento de Química da ESALQ.

*** Bolsista da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo.

**** Agradecimentos ao Depto. de Matemática e Estatística da ESALQ. pelos cálculos no computador.

Os restos vegetais sofrem decomposição no solo e o enxôfre (S^{2-}) é transformado a sulfato, passando por diversos estágios intermediários, pela ação de microrganismos (ALEXANDER, 1961; FRENEY & STEVENSON 1966).

A concentração de sulfato em solo é muito baixa (menos de 10% do S total) quando comparada com a de enxôfre orgânico. Por outro lado, a distribuição do ânion sulfato nas fases sólida e líquida do solo depende dos fenômenos de adsorção e dessorção do citado íon. Admite-se que há um equilíbrio entre a concentração de sulfato na fase líquida e o adsorvido. Como consequência, resulta que tanto o teor de sulfato solúvel em água, como o solúvel em várias soluções e, talvez, a quantidade disponível às plantas, sejam uma função da concentração de sulfato adsorvido.

A quantidade de sulfato, e de outros ânions, que um solo pode adsorver depende de vários fatores, tais como: natureza do solo e do seu material coloidal, isto é, da concentração de óxidos hidratados de ferro e alumínio, pH do sistema e outros, conforme já foi assinalado em trabalhos anteriores (CHAO, HARWARD & FANG, 1962 e 1964; HARWARD & RESISENAUER, 1966; AYLMOORE, KARIM & QUIRK, 1967; BARROW, 1967; CATANI, ALCARDE & FURLANI, 1970; CATANI, ALCARDE & KROLL, 1971).

Neste trabalho são apresentados os dados obtidos relativos à variação da quantidade sulfato adsorvido em função da concentração de sulfato da solução de equilíbrio e do pH do solo.

MATERIAL E MÉTODOS

Material

O material utilizado constitui-se de solos do Município de Piracicaba. A descrição geral dos mesmos pode ser condensada da seguinte maneira (RANZANI, KINJO & FREIRE, 1967):

Grande Grupo	Série	Horizonte	Classe textural
Podzólico Vermelho			
Amarelo, var. Piracicaba	Godinhos	Ap	Barro limoso
" " "	"	A ₁₂	" "
" " "	"	A ₂	" "
" " "	"	A ₃ /B ₁	Barro - argiloso - arenoso
Latosólico Vermelho			
Escuro - orto	Guanium	Ap	Argila
"	"	B ₁	"
"	"	B ₂	"
"	"	B ₃	"

De cada horizonte dos solos descritos, foram retiradas 5 amostras de 100 gramas, que, depois de preparadas, foram tratadas com 0 (zero), 100, 200, 300 e 400 mg de carbonato, fornecendo um total de 40 amostras (CATANI & ALONSO, 1969).

As amostras ficaram incubadas com umidade favorável, até a estabilização do pH (40 dias), quando adquiriram as características descritas nos quadros 1, 2, 3 e 4.

QUADRO 1 — Principais características químicas das amostras procedentes dos horizontes Ap e A₁₂ da Série Godinhos, pertencente ao Podzólico Vermelho Amarelo, variação Piracicaba.

Amostras n.º	Horizonte	pH da Susp. aquosa (1:2,5)	e. mg por 100 g de solo		
			Ca ²⁺ *	Mg ²⁺ *	Al ⁺³ *
1	Ap	4,20	1,40	0,68	3,80
2	"	4,75	3,60	0,67	1,66
3	"	5,25	5,97	0,88	0,26
4	"	6,00	7,62	0,79	tr
5	"	6,70	9,35	0,80	tr
6	A ₁₂	4,60	1,04	0,56	3,43
7	"	5,10	3,29	0,48	1,27
8	"	5,75	5,30	0,43	tr
9	"	6,60	7,17	0,27	tr
10	"	7,10	8,75	0,37	tr

* Em extratos com solução normal de KCl (ZUNIGA & CATANI 1967).

QUADRO 2 — Principais características químicas das amostras procedentes dos horizontais A₂ e A₃/B₁ da Série Godinhos, pertencente ao Podzólico Vermelho Amarelo, variação Piracicaba.

Amostras n.º	Horizonte	pH da Susp. aquosa (1:2,5)	e. mg por 100 g de solo		
			Ca ²⁺ *	Mg ²⁺ *	Al ⁺³ *
11	A ₂	4,70	1,05	0,55	3,34
12	"	5,20	3,12	0,25	1,40
13	"	5,95	4,86	0,21	tr
14	"	6,60	6,51	0,17	tr
15	"	7,30	8,40	0,21	tr
16	A ₃ /B ₁	4,65	0,84	0,76	4,80
17	"	5,00	2,98	0,50	2,58
18	"	5,70	4,28	0,42	tr
19	"	6,10	6,93	0,38	tr
20	"	6,70	8,28	0,42	tr

QUADRO 3 — Principais características químicas das amostras procedentes dos horizontes Ap e B₁ da Série Guamium pertencente ao Latossólico Vermelho Escuro-orto.

Amostras n.º	Horizonte	pH da Susp. aquosa (1:2,5)	e. mg por 100 g de solo		
			Ca ²⁺ *	Mg ²⁺ *	Al ⁺³ *
21	Ap	4,80	1,23	0,52	0,76
22	"	5,50	3,43	0,41	tr.
23	"	6,10	4,96	0,46	tr.
24	"	6,55	6,46	0,47	tr.
25	"	7,20	7,74	0,40	tr.
26	B ₁	4,75	2,01	0,58	0,81
27	"	5,50	4,17	0,32	0,10
28	"	6,00	6,23	0,33	tr.
29	"	6,50	7,25	0,60	tr.
30	"	7,10	8,73	0,48	tr.

QUADRO 4 — Principais características químicas das amostras procedentes dos horizontes B₂ e B₃ da Série Guamium pertencente ao Latossólico Vermelho Escuro-orto.

Amostras n.º	Horizonte	pH da Susp. aquosa (1:2,5)	e. mg por 100 g de solo		
			Ca ²⁺ *	Mg ²⁺ *	Al ⁺³ *
31	B ₂	4,70	1,19	0,41	1,14
32	"	5,35	3,74	0,19	0,16
33	"	6,00	5,23	0,44	tr
34	"	6,45	6,84	0,38	tr
35	"	7,00	8,14	0,24	tr
36	B ₃	4,85	0,68	0,32	1,17
37	"	5,45	3,18	0,23	0,15
38	"	6,00	4,96	0,23	tr
39	"	6,50	6,62	0,14	tr
40	"	7,05	7,76	0,15	tr

Métodos

Reativos

Dos reativos utilizados, merecem menção especial os seguintes:

Cloranilato de bário. Reativo foi preparado pela reação entre solução aquosa de cloreto de bário a 5% e de ácido cloranílico a 0,1% conforme técnica descrita por BERTOLACINI & BARNEY (1957).

Solução tampão 0,1 M em ácido acético e em acetato de sódio. Preparada a partir de ácido acético glacial e acetato de sódio.

Solução estoque de sulfato contendo 1000 ppm de SO_4^{2-} . O sulfato de potássio anidro, K_2SO_4 , foi sêco a 110°C durante 1 hora e após esfriar, em dessecador, pesou-se 0,9070 g que foi transferido para balão volumétrico de 500 ml e o volume completado com água desmineralizada.

Soluções padrões de sulfato. A partir da solução estoque, foram preparadas soluções padrões contendo 5,0 — 10,0 — 20,0 — 40,0 — 80,0 e 120,0 ppm de SO_4^{2-} .

Suspensão de cloranilato de bário, em solução tampão 0,01M em ácido acético e 0,01M em acetato de sódio. Um grama de cloranilato de bário, $\text{BaC}_6\text{Cl}_2\text{O}_4$, foi colocado em suspensão em 10 ml de solução tampão de ácido-acético-acetato de sódio 0,01M, e o volume foi completado a 100 ml com água desmineralizada.

Resina Dowex 50 — X8 (50 — 100 mesh), com capacidade total de troca de cátions de 5,4 e.mg por grama de resina sêca.

Preparo da curva padrão ou relação entre a concentração de SO_4^{2-} e a absorbância das soluções padrões (GLÓRIA & VITTI, 1968; VITTI, 1969).

Foram passados através das colunas de resina trocadora de cátions, 2 ml das soluções padrões de sulfato, contendo 5,0 — 10,0 — 20,0 e 40,0 ppm de SO_4^{2-} , que depois de lavadas com mais ou menos 5 ml de água desmineralizada, os eluídos foram recebidos em balões volumétricos de 50,0 ml. Acrescentaram-se aos balões, 25 ml de álcool etílico, 99,5°GL, 5 ml de suspensão de cloranilato de bário em solução de ácido acético-acetato de sódio 0,01M e os volumes foram completados com água desmineralizada. Após 15 minutos, intervalo nos quais as suspensões foram agitadas intermitentemente, contrifugou-se parte das suspensões (2500 rpm durante 3-4 minutos) e procedeu-se às leituras no espectrofotômetro Beckman, modelo DB a 308 milimicrons, sendo 100% de transmitância obtida com solução isenta de sulfato e tratada de forma similar às demais.

Procedimento

Foram pesados quatro vêzes 2,000 g de cada amostra de solo, transferidos para tubos de centrífuga e acrescentaram-se a cada um dêles 5 ml de solução padrão de sulfato contendo, respectivamente, 20,0 — 40,0 — 80,0 e 120,0 ppm de SO_4^{2-} . Os tubos foram agitados energicamente e deixados em repouso por 16 horas. Transcorrido êsse período, foi realizada nova agitação do material e procedeu-se à centrifugação a 3000 rpm, até o líquido sobrenadante permanecer límpido. Dos tubos contendo soluções com 20 e 40 ppm de SO_4^{2-} foram re-

tirados 2 ml do sobrenadante; dos tubos contendo solução com 80 ppm de SO_4^{2-} , foi retirado 1 ml do sobrenadante; e dos tubos contendo solução com 120 ppm de SO_4^{2-} , foi retirado 0,5 ml do sobrenadante. As mencionadas alíquotas foram passadas através das colunas de resina trocadora de cátions, que depois de lavadas com, aproximadamente, 5 ml de água desmineralizada, os eluídos foram recebidos em balões volumétricos de 50 ml. Daí por diante, prosseguiu-se conforme descrito no preparo da curva padrão.

Calculou-se a quantidade de sulfato adsorvido por diferença entre a originalidade existente e a determinada na solução de equilíbrio após a agitação da suspensão do solo e repouso.

RESULTADOS OBTIDOS E DISCUSSÃO

Os dados obtidos constam dos quadros n.os 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 e 12

QUADRO 5 — Adsorção de sulfato pelo horizonte Ap, da série Guamim, do Grande Grupo Latosólico Vermelho Escuro-orto, em função da concentração de sulfato da solução de equilíbrio e do pH do solo.

Concentração da solução de equilíbrio	pH do solo				
	4,80	5,50	6,10	6,55	7,20
ug SO_4 /ml	Sulfato adsorvido em ug/g de solo (ppm)				
20	28	2	—	—	—
10	52	21	—	—	—
80	93	50	11	—	—
120	125	70	47	24	24

QUADRO 6 — Adsorção de sulfato pelo horizonte B₁, da série Guamim, do Grande Grupo Latosólico Vermelho Escuro-orto, em função da concentração de sulfato da solução de equilíbrio e do pH do solo.

Concentração da solução de equilíbrio	pH do solo				
	4,75	5,50	6,00	6,50	7,10
ug SO_4 /ml	Sulfato adsorvido em ug/g de solo (ppm)				
20	22	4	—	—	—
40	39	19	—	—	—
80	74	38	11	—	—
120	117	78	31	24	24

QUADRO 7 — Adsorção de sulfato pelo horizonte B₂, da série Guamim, do Grande Grupo Latosólico Vermelho Escuro-orto, em função da concentração de sulfato da solução de equilíbrio e do pH do solo.

Concentração da solução de equilíbrio	pH do solo				
	4,70	5,35	6,00	6,45	7,00
ug SO ₄ ⁻² /ml	Sulfato adsorvido em ug/g de solo (ppm)				
20	44	21	20	8	0,4
40	62	47	35	25	7
80	120	89	81	54	34
120	180	133	109	109	102

QUADRO 8 — Adsorção de sulfato pelo horizonte B₃, da série Guamium, do Grande Grupo Latosólico Vermelho Escuro-orto, em função da concentração de sulfato da solução de equilíbrio e do pH do solo.

Concentração da solução de equilíbrio	pH do solo				
	4,85	5,45	6,00	6,50	7,05
ug SO ₄ /ml	Sulfato adsorvido em ug/g de solo (ppm)				
20	38	34	24	10	16
40	70	62	48	43	31
80	120	113	93	85	74
120	172	172	148	141	133

QUADRO 9 — Adsorção de sulfato pelo horizonte Ap da série Godinhos, do Grande Grupo Podzólico Vermelho-Amarelo, variação Piracicaba em função da concentração de sulfato da solução de equilíbrio e do pH do solo.

Concentração da solução de equilíbrio	pH do solo				
	4,20	4,75	5,25	6,00	6,70
ug SO ₄ /ml	Sulfato adsorvido em ug/g de solo (ppm)				
20	2	2	—	—	—
40	25	23	—	—	—
80	42	38	23	19	11
120	102	94	70	63	55

QUADRO 10 — Adsorção de sulfato pelo horizonte A₁₂, da série Godinhos, do Grande Grupo Podzólico Vermelho-Amarelo, variação Piracicaba, em função da concentração de sulfato da solução de equilíbrio e do pH do solo.

Concentração da solução de equilíbrio	pH do solo				
	4,60	5,10	5,75	6,60	7,10
* ug SO ₄ ⁻² /ml	Sulfato adsorvido em ug/g de solo (ppm)				
20	16	8	—	—	—
40	25	21	5	—	—
80	58	54	38	3	—
120	109	109	94	24	24

QUADRO 10 — Adsorção de sulfato pelo horizonte A₂, da série Godinhos, do Grande Grupo Podzólico Vermelho-Amarelo, variação Piracicaba, em função da concentração de sulfato da solução de equilíbrio e do pH do solo.

Concentração da solução de equilíbrio	pH do solo				
	4,70	5,20	5,95	6,60	7,30
ug SO ₄ /ml	Sulfato adsorvido em ug/g de solo (ppm)				
20	24	14	6	8	—
40	41	27	7	11	—
80	63	54	50	34	18
120	125	102	102	94	94

QUADRO 12 — Adsorção de sulfato pelo horizonte A₃/B₁, da série Godinhos, do Grande Grupo Podzólico Vermelho-Amarelo, variação Piracicaba, em função da concentração de sulfato da solução de equilíbrio e do pH do solo.

Concentração da solução de equilíbrio	pH do solo				
	4,65	5,00	5,70	6,10	6,70
ug SO ₄ ⁻² /ml	Sulfato adsorvido em ug/g de solo (ppm)				
20	24	26	24	12	6
40	50	58	52	25	23
80	113	89	73	54	46
120	172	172	156	109	94

Os dados dos quadros n.os 5 a 12 evidenciam que a quantidade de sulfato (SO_4^{2-}) adsorvida por grama de solo (ppm de sulfato adsorvido) aumenta com a elevação da concentração de sulfato da solução de equilíbrio e diminui com o aumento do pH do solo.

A equação de Freundlich (WEISER, 1949; GLASSTONE & LEWIS 1960) em sua forma linear, é apresentada em 1, onde $\frac{x}{m}$ representa a quantidade em microgramas de sulfato adsorvido por grama de solo; c é a concentração de sulfato na solução de equilíbrio, e n e K são constantes.

$$\log \frac{x}{m} = n \log c + \log K \quad (1)$$

A equação de adsorção de Freundlich foi empregada no estudo de adsorção de sulfato porque, da mesma maneira com o que ocorreu com o estudo da adsorção de molibdato (CATANI, ALCARDE & FURLANI, 1970) e de boro (CATANI, ALCARDE & KROLL, 1971), a citada equação traduziu de modo mais adequado a adsorção, do que a expressão de Langmuir, nos intervalos de concentrações utilizados.

Colocando-se no eixo das abcissas o valor de $\log c$ (concentração de sulfato na solução de equilíbrio) e no eixo das ordenadas os respectivos valores de $\log \frac{x}{m}$, foram obtidas 27 equações de regressão. Vinte e cinco apresentaram um valor para o coeficiente de regressão (r) significativo ao nível de 5% (ou menor) de probabilidade.

Colocando-se no eixo das abcissas o valor do pH do solo e no eixo das ordenadas os respectivos valores de $\log \frac{x}{m}$ conservando-se constante a concentração de sulfato da solução de equilíbrio, foram calculadas 19 equações de regressão. Das 19 equações, em 8 o valor de r foi significativo ao nível de 5% (ou menor) de probabilidade. Em 6 equações o valor de r foi significativo ao nível compreendido entre 5 e 10% de probabilidade, e em 5 não foi significativo (probabilidade maior de 10%).

O comportamento do ânion sulfato, relativo à adsorção pelo solo, foi muito semelhante ao do ânion molibdato, conforme esclarecem os dados já apresentados (CATANI, ALCARDE & FURLANI, 1970).

Assim, de um modo geral, pode-se afirmar que o pH do solo exerce um efeito importante sobre a adsorção de sulfato, isto é, aumentando-se o pH diminui a adsorção.

CONCLUSÕES

a) A adsorção de sulfato pelas amostras de solos estudadas cresce com o aumento da concentração do citado íon na solução de equilíbrio, conservando-se constante o pH do solo.

b) A adsorção de sulfato pelas amostras de solos estudados decresce com o aumento do pH do solo, conservando-se constante a concentração de SO_4^{2-} na solução de equilíbrio.

c) Os dados obtidos se adaptaram de um modo mais adequado à equação de adsorção de Freundlich, quando comparada com a de Langmuir, no intervalo de concentração de sulfato estudado.

SUMMARY

ADSORPTION OF SULFATE BY SOILS

The adsorption of sulfate by soil samples was studied and the data obtained showed that amount of SO_4^{2-} adsorbed increased with the equilibrium aqueous phase sulfate concentration at constant soil pH and decreased with soil pH at constante sulfate concentration of the equilibrium solution.

The linear form of the Freundlich adsorption equation expressed the relationship between $\log \frac{x}{m}$ and between $\log C$ and soil pH.

LITERATURA CITADA

- ALEXANDER, M., 1961 — Introduction to Soil Microbiology. J. Wiley & Sons, Inc. New York and London. Toppan Coompany, Ltd, Tokyo Japan. 472 pp.
- AYLMORE, L. A. C., KARIM, M. & QUIRK, J. P., 1967 — Adsorption and desorption of sulfate ions by soil constituentes. Soil Sci., 103:10-15.
- BARROW, N. J., 1967 — Studies on the adsorption of sulfate by soils. Soil Sci., 104:342-349.
- BERTOLACINI, R. J. & J. E. BARNEY II, 1957 — Colorimetric determination of sulfate with barium chloranilate. Anal. Chem. 29:281-283.

- CATANI, R. A. & ALONSO, O., 1969 — Avaliação de exigência de calcário do solo. Anais da E. S. A. "Luiz de Queiroz", 26:141-155.
- CATANI, R. A., ALCARDE, J. C. & FURLANI, P. R., 1970 — A adsorção de molibdênio pelo solo. No prelo dos Anais da E. S. A. "Luiz de Queiroz", vol. 27(1970).
- CATANI, R. A., ALCARDE, J. C. & KROLL, F. M. 1971. Adsorção de boro pelo solo. No prelo dos Anais da E. S. A. "Luiz de Queiroz", vol. 28 (1971).
- CHAO, T. T., M. E. HARWARD & S. C. FANG, 1962 — Soil constituents and properties in the adsorption of sulfate ions. Soil Sci., 94:276-283.
- CHAO, T. T., M. E. HARWARD & S. C. FANG, 1964 — Iron or aluminum coatings in relation to sulfate adsorption characteristics of soils. Soil Sci. Soc. Am. Proc. Am. Proc., 28:632-635.
- FRENEY, J. R. & STEVENSON, F. J. 1966 — Organic sulfur transformations in soils. Soil Sci. 101:707-316.
- GLÓRIA, N. A., 1968 — A determinação colorimétrica do enxôfre pelo método do cloranilato de bário. Tese para obtenção do título de Docente-Livre da Cadeira n.º 10, Química Analítica e Físico-Química da E. S. A. "Luiz de Queiroz", U.S.P. Piracicaba, S.P., 134 pp. (mimeografadas).
- GLÓRIA, N. A. da & G. C. VITTI, 1968 — Emprêgo de coluna de resina trocadora de cátions na separação de cátions e ânions de extrato de material vegetal. Anais da E. S. A. "Luiz de Queiroz", 25:189-202.
- HARWARD, M. E. & H. M. REISENAUER, 1966 — Reaction and movement of inorganic soil sulfur. Soil Sci., 101:326-335.
- RANZANI, G., FREIRE, O & KINJO, T., 1967 — Carta de solos do Município de Piracicaba. Centro de Estudos de Solos. ESALQ, U.S.P. Piracicaba, S.P., 85 pp. (mimeografado).
- VITTI, G. C., 1969 — "A determinação de sulfato pelo método colorimétrico do cloranilato de bário. *Em*: Relatório Geral apresentado à FAPESP 9 pp. (datilografo).
- ZUÑIGA, A. A. T. & CATANI, R. A., 1967 — Extração de diversos íons do solo com solução normal de KCl, Anais da E.S.A. "Luiz de Queiroz", 24:289-313.

