

COMPORTAMENTO DO SULFATO EM ALGUNS SOLOS DO ESTADO DE SÃO PAULO

AIDA MARIA DO MARCO ALOISI

Orientador: VALDOMIRO CORREA DE BITTENCOURT

Dissertação apresentada à Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Mestre em Solos e Nutrição de Plantas.

PIRACICABA
Estado de São Paulo - Brasil
Junho, 1976

Ao Rafael, Rafaelzinho
e Roberta.

Aos meus pais e irmã
dedico.

A G R A D E C I M E N T O S

A autora agradece às seguintes pessoas e entidades:

- Prof. Dr. Valdomiro C. de Bittencourt - orientador.
- Sr. Virgilio F. do Nascimento - CENA
- Sr. Valdir Ximenes.
- Sra. Nelci Teixeira Maniero.
- Sra. Áurea B. Miquelotto e
- Sr. Benedito Davanzo.
- Comissão Nacional de Energia Nuclear - CNEN.
- Centro de Energia Nuclear na Agricultura - CENA
onde este trabalho foi desenvolvido.

Aqueles que, direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

ÍNDICE

	Página
1. RESUMO	1
2. INTRODUÇÃO	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
4. MATERIAIS E MÉTODOS	21
4.1. Materiais	21
4.2. Métodos	21
4.2.1. Coleta e preparo das amostras de solo	21
4.2.2. Adsorção	23
4.2.2.1. Determinação das isoter mas de adsorção de sul fato pelos solos	23
4.2.2.2. Determinação da ativida de do ³⁵ S	23
4.2.3. Liberação do ânion sulfato adsor vido e nativo dos solos	24
4.2.3.1. Determinação da densida de aparente	24
4.2.3.2. Determinação do poro-vo lume	25
4.2.3.3. Determinação do coefi - ciente de distribuição do ânion (Kd)	25
4.2.3.4. Liberação do ânion	26
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	27
6. CONCLUSÕES	57
7. SUMMARY	58
8. LITERATURA CITADA	60

1. RESUMO

Propõe-se a estudar os comportamentos da adsorção e liberação do íon sulfato em alguns solos do Estado de São Paulo, utilizando-se amostras superficiais de: Latossol Vermelho Escuro fase arenosa (LEa), Latossol Roxo (LR), Terra Roxa Estruturada (TE), Podzolizados Lins e Marília variação Lins e Podzolizados Lins e Marília variação Marília.

Os processos citados foram estudados através de isotermas de Langmuir e Freundlich, usando-se soluções de sulfato marcadas com ^{35}S . Desde que os dados obtidos apresentaram altos coeficientes de correlação ($r = 0,98$), conclui-se que o mecanismo de adsorção segue as interações desenvolvidas por essas equações.

Por outro lado, as tendências encontradas nas correlações entre as constantes de Langmuir, de Freundlich

e algumas características do solo (pH, CTC, % de argila, óxido de ferro e alumínio livre e fósforo) mostram a influência destas propriedades das amostras de solos no processo de adsorção do ânion.

2. INTRODUÇÃO

Apesar das inúmeras pesquisas desenvolvidas sobre o comportamento do íon sulfato nos solos, ainda não se conhece perfeitamente os mecanismos que interferem na retenção e na liberação do ânion, pelos coloides dos solos. A literatura nos fornece muitos pontos de controvérsia sobre esse assunto: assim, solos intensamente cultivados e apresentando-se deficientes em enxôfre somente fornecem respostas à adubações sulfatadas em níveis elevados de nitrogênio e fósforo; solos com alta capacidade de retenção de fósforo fixam enxôfre de maneira menos intensa; desde que este solo receba adubação pesada de fósforo, o enxôfre passa a apresentar-se mais disponível a planta. Além disso, uma enorme gama de interações deste elemento com outras propriedades químicas e físicas do solo como: pH, porcentagem de matéria orgânica, porcentagens de óxidos de ferro e alumínio livres, CTC, porcentagem de argila, também não são bem conhecidas.

Como se pode notar o comportamento do íon sul_fato, apesar de bastante estudado, ainda se reveste de inúmeras dúvidas.

Visando o estudo da adsorção e da liberação do íon sulfato em alguns solos do Estado de São Paulo, realizou-se o presente trabalho. Para tanto utilizaram-se noventa amostras superficiais representativas de cinco grandes grupos de solos, que ocorrem no Município de Jabotica - bal a saber: Latossol Roxo (LR), Latossol Vermelho Escuro fase arenosa (LEa), Terra Roxa Estruturada (TE), Podzolizado Lins e Marília variação Marília (Pml) e Podzolizado Lins e Marília variação Lins (Pln), as quais foram tratadas com soluções de equilíbrio de sulfato marcadas com ³⁵S para os estudos em questão.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O enxôfre é elemento essencial para as plantas uma vez que pode ser acumulado como reserva, metabolizado para constituir cadeias de amino ácidos, hormônios de plantas ou outros compostos orgânicos de enxôfre.

De acordo com JORDAN e ENSMINGER (1958) as fontes de enxôfre para as plantas podem provir da atmosfera através de precipitação e de formas adsorvidas pelo solo. As plantas podem, também, retirar enxôfre na forma de gás através de suas aberturas estomatais.

No solo, o enxôfre aparece na forma de enxôfre orgânico insolúvel, sulfatos solúveis e insolúveis havendo, geralmente, uma predominância da forma orgânica. Para as plantas a forma de sulfatos é a mais importante e está sujeita às grandes variações no solo, em virtude das perdas por lixiviação (FREIRE et alii, 1974).

O teor de enxôfre total nos solos é bem variável. Assim é que Robinson (JORDAN e ENSMINGER, 1958) determinou o conteúdo de enxôfre total em grande número de solos e seus dados variaram de 0,002 - 0,136 % de enxôfre na camada superficial dos solos. Byers et alii (JORDAN e ENSMINGER 1958) determinaram 0,045 % de enxôfre como conteúdo médio de horizontes A e B de alguns solos americanos.

EVANS e ROST (1945) determinaram o enxôfre orgânico em solos americanos. Seus dados mostraram que os "chernozens" "black prairie", podzolizados de nordeste e centro oeste continuam respectivamente 73,3, 71,0, 49,5 e 45,3 % do S total na forma orgânica. Mostraram ainda uma relação direta entre o enxôfre orgânico presente na superfície dos solos e Nitrogênio e Carbono.

BARROW (1960) provou que as proporções desses elementos influenciam as velocidades de mineralização do Enxôfre e Nitrogênio.

O enxôfre orgânico nos solos é uma importante fonte de reserva para as plantas, pois, com a decomposição da matéria orgânica, o elemento é liberado na forma de sulfato que é então disponível às plantas (JORDAN e ENSMINGER, 1958).

NICHOLSON (1970) mostrou que a deficiência de S está difundida em solos arenosos do sul da Austrália. A concentração de enxôfre na forma de sulfato a 30 cm de altura destes solos é extremamente baixa (0-2 ppm) e as reservas de enxôfre no solo estão quase na totalidade na forma orgânica. Para as plantas o valor do enxôfre orgânico depende da velocidade na qual a mineralização ocorre. Essa mineralização depende de fatores ambientais que influenciam a atividade microbiana que são: temperatura do solo, aeração, conteúdo de água, pH, tipo de substrato orgânico presente e o efeito de plantas. Freney e Spencer (NICHOLSON, 1970) concluíram que em solos cultivados a adição de enxôfre na forma de sulfato, influencia a mineralização e imobilização desse elemento.

Nos solos da Austrália podem ser encontrados sulfatos solúveis em H_2O , sulfato adsorvido e sulfato insolúvel associado com $CaCO_3$. Embora o sulfato solúvel seja realmente disponível às plantas, as quantidades presentes são pequenas e usualmente inadequadas para o crescimento das mesmas (WILLIAMS e STEINBERGS, 1964). Esses mesmos autores chegaram à conclusão de que a quantidade de enxôfre solúvel pode ser aumentada com a elevação da temperatura do solo a $100^{\circ}C$ antes da extração. Num estudo realizado em solos nos quais o enxôfre estava presente na forma orgânica, o S ex-

traído depois do tratamento a quente foi muito bem correlacionado com o S encontrado em campos de cultura e experiências em vasos.

Um estudo do enxôfre como nutriente de planta no sudeste dos Estados Unidos, levado a efeito por JORDAN et alii (1960) estabeleceu que o teor do elemento é baixo nos horizontes superficiais de solos podzolizados vermelho-amarelo, e que há acúmulos de sulfatos em horizontes mais inferiores os quais podem contribuir para as necessidades de algumas culturas. O enxôfre proveniente de chuva e da atmosfera dão pequena contribuição para as necessidades das culturas.

A fração de enxôfre orgânico é geralmente estimado pela diferença entre o enxôfre total e o sulfato inorgânico e somente em alguns poucos trabalhos tem-se medido a fração orgânica diretamente (FRENEY et alii, 1962). Ainda segundo esses autores há uma evidência indireta a qual sugere que uma considerável fração do enxôfre do solo está covalentemente ligado a certos compostos da matéria orgânica do solo. Esses compostos podem ser polissarídeos sulfatados de ésteres sulfatos de fenóis e ainda Parson e Tinsley (FRENEY et alii, 1962) mostraram que os polissarídeos podem constituir acima de 30 % da matéria orgânica dos solos.

Trabalho efetuado por MACKENZIE et alii (1967) em que foram determinados o enxôfre total, extraível por acetato e o sulfato isotopicamente trocável, revelou que o enxôfre total variou de 0,08 - 0,207 % o extraível com o acetato de Na de 11 a 144 mgS/g de solo os quais se concentraram mais no horizonte B e no horizonte calcário C. O sulfato isotopicamente trocável variou de 0,64 - 9,9 mgS/g e o maior valor foi obtido no horizonte B.

Estudos efetuados em trinta e sete solos de Iowa por TABATABAI e BREMNER (1972) revelaram que o S inorgânico representou somente 1 - 5 % (média 3 %) do enxôfre total e ocorre na forma de ânion sulfato. De 42 para 77 % do enxôfre total pode ser considerado como S - éster de sulfato e carbono ligado ao enxôfre nas porcentagens respectivamente de 50 % e 11 %.

Pelos dados acima, pode-se concluir que os solos apresentam-se deficientes de S. Este fato já vem sendo mencionado por uma série de autores como McCLUNG et alii (1959) para solos do Brasil, FRENEY et alii (1962) para solos da Austrália. WESTERMANN (1974), trabalhando com solos de vales montanhosos do oeste dos Estados Unidos, onde a agricultura é pouco desenvolvida, encontrou deficiências de S na alfafa (*Medicago sativa*). Ao mesmo tempo REHM e SORENSEN (1974), trabalhando também com alfafa em solos calcários

e 5 níveis de P, K e S, não encontraram resposta para adubação com K e S ao passo que para fósforo a resposta foi altamente significativa, indicando que este elemento é o mais importante para o aumento da produção, e que todo fósforo aplicado em solos calcários não é revertido em compostos insolúveis, e que algum fósforo aplicado é disponível para plantas em anos seguintes de aplicação.

HAQUE e WALMSLEY (1973) trabalharam em vaso com *Brasica chinensis* L. e obtiveram resposta ao enxôfre em todos os solos uma vez que o conteúdo desse elemento era baixo. Estudos de incubação mostraram diferentes padrões na velocidade de mineralização do enxôfre orgânico nos solos e também comprovam a teoria de que N e S não são mineralizados na mesma velocidade.

Esses mesmos autores dão algumas razões de grande ocorrência de deficiência desse elemento nestes últimos anos:

1. Aumento do uso de fertilizantes sem, ou com pequeno teor de enxofre.
2. Aumento nos campos de novas culturas tendo grande demanda de enxôfre no solo.
3. Decréscimo no uso de fungicidas e pesticidas contendo enxôfre.

4. Decréscimo na queima do enxôfre contido nos combustíveis.
5. Decréscimo nos níveis de matéria orgânica devido ao menor uso de adubos orgânicos.
6. Cultivo em solos pobres onde o S pode ser um fator limite para o crescimento de planta.

COLEMAN (1965) cita que numerosas espécies vegetais têm sido encontradas e que respondem às aplicações do enxôfre debaixo de condições de campo. Algumas dessas são: algodão, milho, juta, banana, café, frutas cítricas, ervilhas, etc. Em muitos casos, a aparência das plantas deficientes em enxôfre é semelhante às plantas deficientes em N. As respostas à fertilização de S dependem entretanto do grau de deficiência desse elemento no solo.

Segundo esse mesmo autor, embora fortes deficiências possam ocorrer em solos arenosos excessivamente drenados sob precipitações pluviométricas elevadas, elas não podem ser consideradas restritas para essas áreas, uma vez que podem ocorrer em regiões onde a precipitação pluviométrica é relativamente baixa como é o caso do norte da Califórnia onde a precipitação anual é de 15 - 20 polegadas.

Muitos solos têm capacidade de reter S e um exemplo típico é a Terra Roxa Estruturada que normalmente

apresenta uma alta capacidade de fixação do fósforo e não fornece uma resposta significativa à adubação com enxôfre e enquanto solos podzolizados de Lins e Marília que mostram uma baixa fixação aniônica respondem significativamente às adubações. Logo, os teores de S extraível com solução de acetato de amônio 1N são maiores na Terra Roxa Extruturada que nos solos podzolizados de Lins e Marília.

O comportamento físico-químico do enxôfre no solo é motivo de muitas dúvidas. Seu mecanismo de retenção não é perfeitamente definido. Assim é que ENSMINGER (1954), trabalhando com uma série de solos do Alabama, estudou alguns fatores que afetam a adsorção do sulfato. Concluiu que a capacidade dos solos em adsorver sulfato está afetada por certos tratamentos de solos, como acontece com as quantidades de superfosfato aplicado em um solo argilo-arenoso que resultou em quantidades decrescentes de sulfato solúvel. A adsorção mostrou-se também mais acentuada nos óxidos de alumínio hidratado do que em outros compostos como: alumina hidratada, bauxita, hematita, goetita, limonita e caolinita.

KAMPRATH et alii (1956), estudaram o efeito do pH na adsorção de sulfato para três solos. Os dados mos-

traram que a adsorção decresce com o aumento do pH, para todos os níveis de concentração, e que os óxidos de Fe e Al também mostram uma tendência marcante de reter o sulfato. Este fato foi comprovado por WILLIAMS e STEIMBERGS (1962) ou seja a adsorção de sulfato a valores mais altos de pH que 6,0 - 6,5 é negligenciável, mas não encontraram qualquer relação entre o sulfato adsorvido e o conteúdo de argila, óxidos de ferro livre e alumínio trocável.

Esses mesmos autores em 1964 estudaram a disponibilidade dos sulfatos em solos e do sulfato como impureza do carbonato de cálcio em experimentos de vaso usando como planta teste a aveia (*Medicago sativa*, L.). Concluíram que adicionando carbonato de cálcio, tendo como impureza o sulfato solúvel, a absorção de S pelas plantas era bem maior que quando o carbonato de cálcio puro era adicionado.

HARWARD et alii. (1962) estudando as propriedades e os constituintes dos solos em relação à adsorção dos sulfatos demonstraram que vários processos interferem e, dentre eles, citam em especial: troca aniônica com óxidos de Fe e Al e arestas de cristais de argila de baixo pH; a retenção do sulfato por coordenação com complexos de hidroxialumínio; a adsorção salina e molecular resultante da atração entre as superfícies dos colóides do solo e do sal; a retenção dos compostos orgânicos anfóteros. Concluíram tam-

bém que as argilas caoliníticas retêm mais sulfato do que argilas montmoriloníticas.

Esses mesmos autores, ao trabalharem com outros quinze solos, verificaram que quatro exibiam adsorção mais alta que os demais. Através dos dados obtidos concluíram que nem a troca aniônica e nem outros mecanismos de adição a essa troca estavam envolvidos na retenção de sulfato por estes solos, e que os sulfatos podiam ser facilmente liberados. Concluíram ainda que o sulfato, que está retido, está em equilíbrio dinâmico com o sulfato em solução e que os mecanismos de adsorção e desorção são dependentes da concentração da solução de equilíbrio.

De acordo com CHANG e THOMAS (1963) e THOMAS (1960), existem diferenças marcantes na retenção de diferentes ânions pelo solo e no efeito de outros ânions sobre o sulfato. O sulfato geralmente é considerado ser fracamente fixado ao solo. Seu poder de retenção é mostrado pelas séries fosfato sulfato nitrato cloreto. A quantidade de sulfato retido é afetada pelo cátion associado ao sal ou pelo cátion trocável.

McKELL e WILLIAMS (1960) demonstraram, num estudo feito em lisímetro, que o sulfato era lixiviado rapidamente em um solo areno-argiloso numa estação de precipitação.

ção elevada ou abundante.

A movimentação dos íons através do perfil de solo foi determinada por AYLMORE et alii (1967), como sendo similar àquela que ocorre nas colunas cromatográficas através de um processo de "stepwise" adsorção - liberação do ânion.

A adsorção específica de ânions depende do valor de pH conforme demonstraram HINGSTON et alii (1967). Estes autores ainda complementam observando que ânions adsorvidos conferem uma carga negativa na superfície ao se mudar o ponto 0 de carga para valores mais baixos de pH.

Mais especificamente BORNEMISZA e LLANOS (1967), utilizando amostras de horizontes A e B de três solos de Costa Rica para estudar o movimento de SO_4 , sua adsorção e liberação concluíram o seguinte: o movimento do sulfato em lisímetros, contendo solos com fertilizantes e sem fertilizantes, foi pequeno e que a presença de fosfatos aumentou ligeiramente o movimento dos sulfatos. Os experimentos de adsorção não atingiram máximos mesmo para soluções saturadas contendo 1000 ppm de SO_4 . A adsorção foi positivamente e a liberação negativamente correlacionadas com a textura fina e indicou uma moderada para intensiva retenção de sulfato pelos solos estudados, como foi o caso dos latossóis.

KINJO e PRATT (1971) consideraram dois tipos de cargas nos solos tropicais. Uma permanentemente localizada na superfície da caolinita e dos óxidos e a segunda, dependente do pH e formada pela dissociação de grupos OH^- do alumínio octaedral ou do silício tetraedral dos aluminossilicatos e dos óxidos hidratados de Fe e Al. As frações iônicas adsorvidas à caolinita são fracamente presas e portanto liberadas, enquanto que aquelas adsorvidas ao óxido de ferro ou alumínio são fortemente fixadas e conseqüentemente menos disponíveis às plantas (AYLMORE, 1967).

Novamente a influência do pH se faz sentir no trabalho de HINGSTON (1972) quando afirma que os valores de pH onde o ácido é totalmente dissociável a adsorção específica ocorre somente na extensão da carga positiva da superfície e pequenas adsorções específicas são encontradas a valores alcalinos próximos ao ponto 0 de carga.

Nesta mesma linha de pesquisa, BARROW (1972), estudando três solos todos com grande capacidade de adsorver ânions, mas, apresentando diferentes valores de pH, utilizou uma concentração de cálcio contendo sulfato, fosfato ou molibdato, para mostrar que para esses três ânions a concentração do ânion na solução diminuiu à medida que a concentração de Ca aumentou. Isto mostrou que o aumento do cálcio

cio trocável causou o aumento dos produtos iônicos.

Ainda BARROW (1969) concluiu que a quantidade de sulfato extraível presente nos solos foi altamente correlacionado com a habilidade do solo em adsorver o ânion. A relação variou em diferentes ambientes e uma importante característica ambiental foi a precipitação pluviométrica anual. Nos solos que podiam adsorver grandes quantidades de sulfato, o sulfato presente era adsorvido pelas plantas, mais lentamente que nos solos que não adsorviam sulfato. Com o fim de descrever o levantamento do enxôfre foi necessário considerar tanto a quantidade de sulfato presente no solo como a relativa habilidade de adsorver sulfato. Quando ambos eram incluídos em regressões múltiplas, uma boa relação com o levantamento era obtida.

JONES et alii (1972), trabalhando com solos de regiões úmidas e secas, determinaram que para regiões úmidas os níveis médios de enxôfre disponível à planta eram mais altos que para regiões secas e ainda os solos de regiões úmidas eram ácidos e os da região seca alcalinos. Isto refletiu nos níveis de enxôfre-sulfato adsorvido que estão originalmente presentes nos solos. A adsorção de sulfato é dependente do pH, óxidos de ferro livre e não é correlacionada significativamente com o teor de argila, indo de

encontro com as afirmações de autores anteriormente citados. Concluíram então que os altos níveis de enxôfre disponível à planta nos solos de regiões úmidas era devido em grande parte a sua grande retenção de sulfato pela adsorção.

HAQUE e WALMSLEY (1974), trabalhando com solos do oeste da Índia de diferentes materiais de origem como rochas sedimentares e vulcânicas, chegaram aos seguintes resultados: o sulfato adsorvido foi significativamente correlacionado com a matéria orgânica e o conteúdo de Al_2O_3 livre. O sulfato adsorvido, depois do tratamento com soluções de fosfato, foi correlacionado significativamente somente com o conteúdo de Al_2O_3 e não houve correlação significante com pH, matéria orgânica, argila e óxido de ferro livre.

Estudos levados a efeito por NEPTUNE et alii (1975) para adsorção de sulfato indicaram que os solos brasileiros têm uma apreciável capacidade para adsorver sulfato e que solos da região de Iowa não têm capacidade de adsorver sulfato. Essa capacidade dos solos brasileiros tem como causas a acidez e a presença de quantidades apreciáveis de Al e Fe.

COOPER (1968), comparou cinco métodos para determinação do conteúdo de enxôfre em solos de Nova Zelândia que foram: extração com solução 0,03M de $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$ em

ácido acético 2N (BARDSLEY e LANCASTER, 1960), 500 ppm de P como KH_2PO_4 (ENSMINGER, 1959) 0,15 % de CaCl_2 (WILLIAMS e STEINBERGS, 1959), enxôfre solúvel com cloreto de sódio 1 % (WILLIAMS e STEINBERGS, 1959) e solução de NaHCO_3 0,5M a pH 8,5 (KILMER e NEARPASS, 1960) e concluiu que o melhor método de extração foi o fosfato de sódio em ácido acético cujo nível crítico de enxôfre extraível por esse método foi cerca de 10 ppm em solo seco ao ar.

RHEM e CALDWELL (1968), trabalharam com três extratores NaHCO_3 , NH_4 , $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ e $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)$ e concluíram que os três extraem satisfatoriamente o enxôfre disponível às plantas.

HOEFT et alii (1973), trabalhando com diversos extratores para determinação de enxôfre disponível, concluíram que os melhores são os que contêm fosfato uma vez que é o mais efetivo na deslocação do SO_4 . Os mais indicados foram $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)$ e KH_2PO_4 .

Trabalhos desenvolvidos por WESTERMANN (1974) em solos de agricultura não desenvolvida de vales montanhosos dos Estados Unidos usaram como extratores de enxôfre - sulfato a água, o cloreto de lítio 0,1M e o KH_2PO_4 0,032M. Os níveis de enxôfre encontrados foram respectivamente: 3,0; 3,0 e 4,0 ppm. A solução 0,1M de cloreto de lítio é recomen

dada para extrair S - SO₄ de solos em quantidades relativamente pequenas de sulfato adsorvido embora TABATABAI e BREMER (1972) afirmem que sua utilização em amostras subsuperficiais teve efeito similar às quantidades extraídas por solução de Ca(H₂PO₄)₂ contendo 500 ppm de P.

Trabalhos análogos em amostras de solos do Estado de São Paulo (BATISTA, 1976) mostram que a utilização do ácido clorídrico 0,0001N foi o mais eficiente extrator encontrado, contendo de 12 a 25 ppm de S.

O objetivo deste trabalho é então procurar estudar os mecanismos envolvidos na adsorção e liberação do sulfato para alguns solos do Estado de São Paulo.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Materiais

Foram utilizadas amostras superficiais de cinco solos que ocorrem no Município de Jaboticabal. Sua classificação ao nível de grande grupo segundo ALOISI, (1974) e outras características, encontram-se na Tabela 1.

4.2. Métodos

4.2.1. Coleta e preparo das amostras de solos

Através de excursões realizadas pela área de ocorrência dos diferentes tipos de solos, nomeou-se o local mais representativo de cada um deles e procedeu-se à retirada de amostras superficiais. Estas amostras de aproximadamente 2 kg, foram acondicionadas em sacos plásticos e trans

Tabela 1 - Características dos solos estudados.

Solos	H ₂ O	pH		CaCl ₂ 10 ⁻² M	Argila %	Matéria Orgânica % (I)	Fe ₂ O ₃ (II)	Al ₂ O ₃ (II)	K ⁺ (III)	P ppm (III)	Al ³⁺ (IV)	CTC e.eg./100 g (V)	Ca ²⁺ (VI)	Mg ²⁺ (VI)
		KCl IM	4,72											
LEa (HAPLORTHOX)	5,15	4,72	4,75	29,7	2,80	2,50	0,41	63,0	2,0	0,15	4,87	2,2	0,4	
TE (PALEHUMULT)	6,20	6,16	6,13	67,0	3,08	9,83	1,92	25,0	1,0	0,25	9,37	3,0	0,8	
LR (EUTRORTHOX)	5,26	4,73	4,68	46,4	3,87	10,28	1,37	16,0	2,0	0,25	5,37	2,0	0,3	
Pln (TROPUDALF)	5,27	4,82	4,83	11,0	0,77	0,79	0,86	66,0	3,0	0,20	5,50	2,7	0,5	
Pml (TROPUDALF)	5,27	4,68	4,59	18,5	0,50	0,86	1,06	26,0	1,0	0,20	6,50	3,2	1,8	

(I) - Digestão com Ca₂Cr₂O₇ em meio ácido.

(II) - Extraído com ditonito de sódio.

(III) - Extraído com H₂SO₄ 0,05N.

(IV) - Extraído com KCl 1N.

(V) - Soma das bases trocáveis + hidrogênio trocável.

(VI) - Extraído com KCl 1N.

portadas para laboratório, onde sofreram secamento, destoramento, peneiramento e armazenagem.

4.2.2. Adsorção

4.2.2.1. Determinação das isotermas de adsorção de sulfato pelos solos

O método utilizado para esta determinação foi o seguinte: porções de 5 g de solo foram transferidas para erlenmeyers de 125 ml aos quais foram acrescentados 50 ml de uma solução que continha cloreto de cálcio 0,05M e quantidades variáveis de solução padrão de sulfato de potássio contendo 1 mg de S/ml. Essa solução foi marcada com ^{35}S na forma de H_2SO_4 , com atividade de 2 mCi. Os erlenmeyers permaneceram em agitador cerca de 24 horas. Leu-se o pH nas suspensões, centrifugou-se e pipetou-se 1 ml desse extrato para frascos apropriados contendo 5 ml de solução cintiladora de Bray.

4.2.2.2. Determinação da atividade do ^{35}S

a. Solução cintiladora de Bray

Em um balão volumétrico de 1 l foram adicionados 4 g de PPO, 200 g de POPOP, 60 g de naftaleno, 100 ml

de metanol, 20 ml de etileno glicol e o volume foi completado com dioxano.

b. Procedimento

Foram pipetados 5 ml desta solução para frascos apropriados, mais 1 ml dos extratos de solos e dos padrões radioativos levados para contagem em cintilador líquido.

4.2.3. Liberação do ânion sulfato adsorvido e nativo dos solos

Para o estudo desse processo foram utilizadas colunas de vidro de 2,5 cm de diâmetro por 30 cm de altura. Na parte inferior dessas foram colocados papéis de filtro recortados com esse diâmetro.

4.2.3.1. Determinação da densidade aparente na coluna

Em cada coluna colocaram-se 20 g de solo seco em estufa a 105⁰C. Mediu-se a altura do solo na mesma e determinou-se o seu volume. Dividiu-se a massa de solo pelo seu respectivo volume obtendo-se assim a densidade aparente da amostra na coluna.

4.2.3.2. Determinação do poro-volume

Uma coluna contendo 20 g de solo foi imersa em uma proveta com 250 ml de água destilada, sendo deixada até que a água atingisse a superfície do solo. Pela diferença do volume de água, obteve-se o poro-volume.

4.2.3.3. Determinação do coeficiente de distribuição do ânion (Kd)

As colunas de solo foram lavadas com água destilada para remover o sulfato e então saturadas com solução marcada de $K_2^{35}SO_4$ (1 mgS/ml).

O coeficiente de distribuição Kd do ânion definido pela relação entre as concentrações de sulfato retidos pelo solo e na solução de equilíbrio pode ser avaliado em um sistema constituído de uma coluna de solo, a qual é eluída por uma solução de sulfato. Matematicamente é representada pela equação:

$$Kd = (V-1) \frac{f}{V}$$

onde: $V = \frac{V_s}{V_p}$ e

V_s = volume do eluído acumulado até que sua concentração atinja metade da concentração da solução original (ml).

V_p = poro-volume.

f = produção do poro espaço na coluna.

p = densidade aparente do solo na coluna (g/ml).

4.2.3.4. Liberação do ânion

As colunas contendo 20 g de solo foram saturadas com a solução marcada ($K_2^{35}SO_4$ 1mgS/ml), foram lavadas continuamente com água destilada e frações de 5 ml do eluído foram levadas para contagem até tornarem-se constantes.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As características químicas, físicas e mineralógicas dos solos estudados são apresentados na Tabela 1 . De acordo com a COMISSÃO DE SOLOS, o Latossol Roxo (LR) e a Terra Roxa Estruturada (TE) são solos formados a partir de rochas basálticas e apresentam então, altos teores de ferro e magnésio e baixos em sílica. O arenito Bauru constituído de quartzo, feldspato, argila e tendo cimentação calcária, dá origem aos solos podzolizados de Lins e Marília variação Marília (Pml) e podzolizados de Lins e Marília variação Lins (Pln), enquanto que o Latossol Vermelho Escuro fase arenosa (LEa) é proveniente do mesmo arenito porém sem cimento calcário. Estes solos apresentam teores baixos em argila e óxido de ferro com exceção do LEa que mostra valores intermediários; o pH varia de 4,59 a 6,2 sendo que o TE e o Pml apresentam-se com pH mais altos e o LEa, Pln e LR apresentam-se mais ácidos.

De acordo com os dados das Tabelas 1 e 2, o LR e o TE apresentam-se com altas porcentagens de argila, matéria orgânica, óxidos de Fe e Al livres e apresentam-se também com alto poder de adsorção de enxôfre enquanto que o Pml e Pln são os que retêm menos e o LEa fica ocupando uma posição intermediária.

Pode-se observar que os valores de sulfato adsorvido aumentam proporcionalmente com o aumento da concentração da solução de equilíbrio.

Ordenando-se os dados numa curva de adsorção obteve-se a Fig. 1, onde nota-se melhor a tendência dos acréscimos anteriormente citados, observando-se ainda que eles são maiores no início da isoterma e tendem a um valor constante no final.

Esses resultados obtidos confirmam aqueles de BARROW (1961) onde se mostrou que este tipo de isoterma era característica de adsorção química de uma monocamada de ânion pela face sólida adsorvente do solo.

Estes mesmos dados foram utilizados para a obtenção de equações de Langmuir e Freundlich que, fornecem informações a respeito da adsorção de sulfato pelos solos.

Tabela 2 - Adsorção de sulfato pelos solos Latossol Vermelho Escuro-fase arenosa (LEa), Terra Roxa Estruturada (TE), Latossol Roxo (LR), Podzolizado Lins e Marília, var. Lins (Pln) e Podzolizado Lins e Marília var. Marília (Pml).

Solos	Solução de equilíbrio		S adsorvido ug S/g solo x/M	C/x/M
	Conc.inicial ugS/g solo	Conc.final ugS/ml(C)		
LEa	10,0	0,50	5,00	0,1000
	20,0	1,01	9,90	0,1020
	40,0	2,20	18,00	0,1222
	80,0	5,02	29,80	0,1685
	120,0	8,65	33,50	0,2582
	160,0	12,31	36,90	0,3336
TE	10,0	0,62	3,80	0,1632
	20,0	1,35	6,50	0,2077
	40,0	2,83	11,70	0,2419
	80,0	5,91	20,90	0,2828
	120,0	9,30	27,00	0,3444
	160,0	12,80	32,00	0,4000
LR	10,0	0,55	5,50	0,1000
	20,0	1,10	9,00	0,1222
	40,0	2,34	16,60	0,1410
	80,0	5,46	25,40	0,2150
	120,0	8,85	31,50	0,2810
	160,0	12,40	36,00	0,3444
Pln	10,0	0,99	1,00	0,9900
	20,0	1,85	1,50	1,2333
	40,0	3,77	2,30	1,6391
	80,0	7,65	3,50	2,1857
	120,0	11,63	3,70	3,1432
	160,0	-	-	-
Pml	10,0	0,70	3,00	0,2333
	20,0	1,40	6,00	0,2333
	40,0	2,98	10,20	0,2922
	80,0	6,25	17,50	0,3571
	120,0	9,94	20,60	0,4825
	160,0	13,92	20,80	0,6692

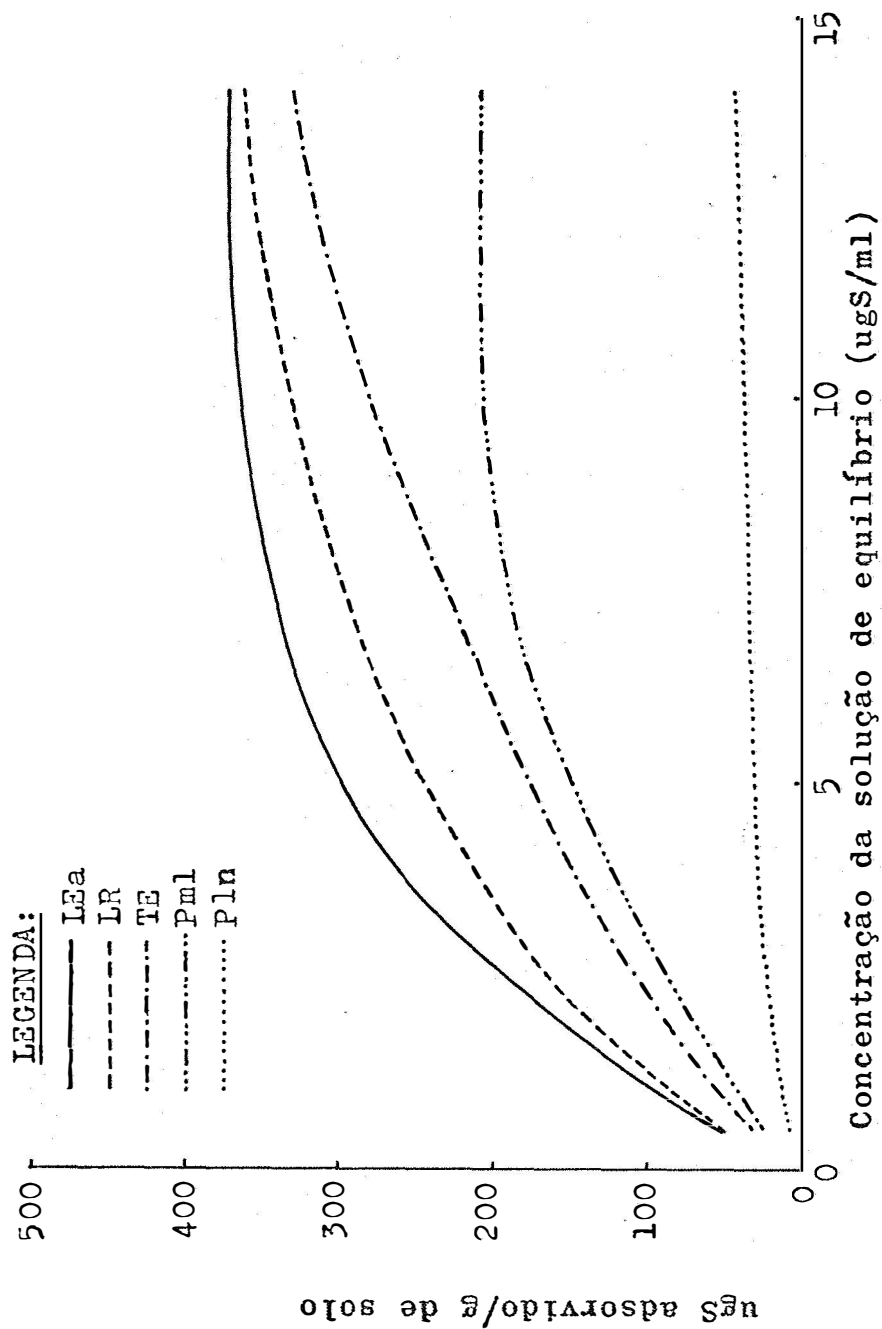


Figura 1 - Isotermas de Langmuir de Adsorção de Enxôfre dos vários solos (LEa, LR, TE, Pml e Pln).

Enquanto a equação de Freundlich é uma equação empírica a de Langmuir é deduzida considerando-se apenas uma camada iônica adsorvida na superfície (GLASSTONE e LEWIS, 1960; KHAN, 1973).

A equação de Langmuir fornece a quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa do adsorvente (x/M) em função da concentração da solução de equilíbrio (C). Então pode ser expressa da seguinte forma:

$$\frac{x}{M} = \frac{K_1 C}{K_2 C + 1}$$

onde: K_1 e K_2 são constantes de proporcionalidade relacionadas com a adsorção, liberação e fração da superfície de adsorvente coberta pelo adsorvido. A forma linear da equação é obtida considerando-se $K_1 = K_b$ e $K_2 = K$ nas quais b representa a adsorção máxima e K a constante de seletividade para o sistema considerado (Fig. 2), isto é:

$$\frac{\frac{C}{x}}{M} = \frac{1}{K_b} + \frac{1}{b}$$

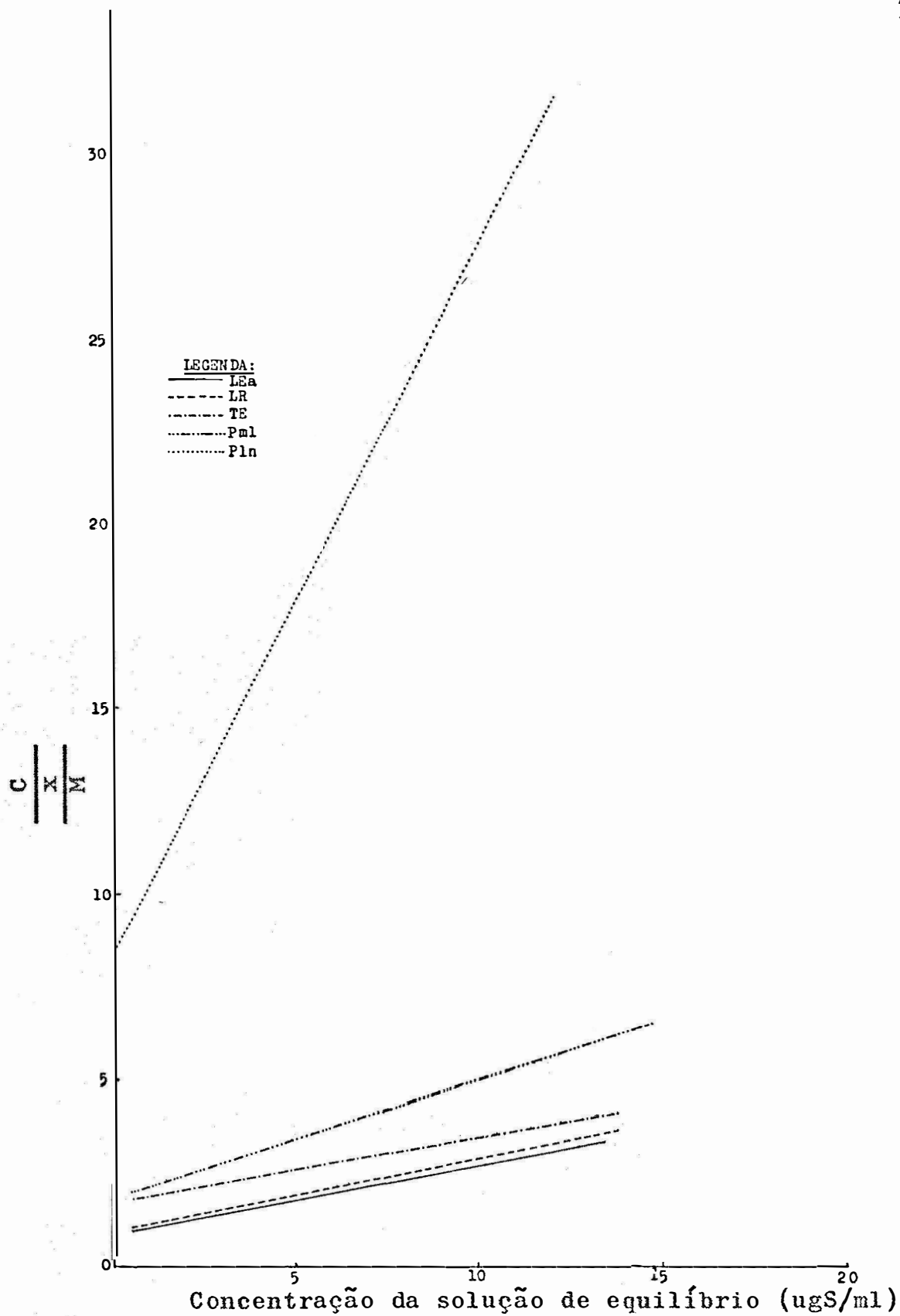


Figura 2 - Forma linear das isothermas de adsorção de Langmuir para os diversos solos (LEa, LR, TE, Pln, Pml).

A equação de Freundlich pode ser adaptada à descrição do processo para uma variação limitada da concentração da solução de equilíbrio. Então pode ser expressa as sim:

$$X = K' C^m$$

onde:

$$X = \frac{x}{M}$$

então temos:

$$\frac{x}{M} = K' C^m$$

onde:

$\frac{x}{M}$ é a quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa do adsorvente, C é a concentração de equilíbrio na solução; m e K' são constantes representando a inclinação e a intercepção da isoterma, respectivamente.

Ordenando-se os dados de log. de x/M e log. C obtém-se as isotermas de Freundlich para cada solo (Fig. 3). Os valores de log. K e m foram estimados destes dados através de regressões lineares (KHAN, 1974).

Pelos altos coeficientes de correlação obtidos para os dois tipos de isotermas, podemos concluir que os da dos de adsorção seguem essas isotermas.

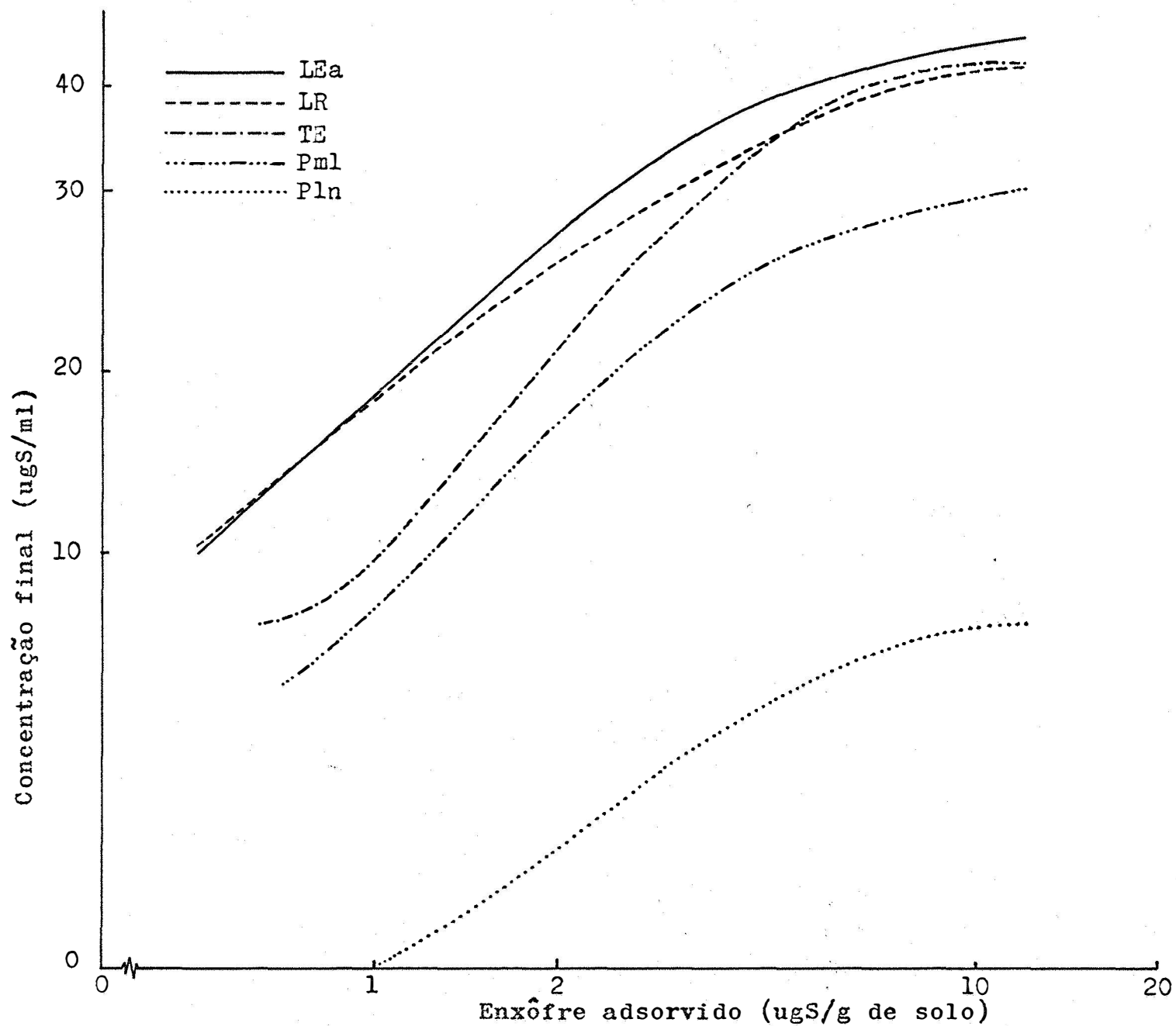


Figura 3 - Isothermas de Freundlich de Adsorção de Enxôfre pelos vários solos (TE, LEa, LR, Pln e Pml).

Com os dados de b e K , K' e m (Tabelas 3 e 4) foi possível efetuar correlações simples com as propriedades químicas dos solos estudados. Esses dados se encontram nas Tabelas 5, 6, 7 e 8.

Pelos dados estatísticos ou seja pelos coeficientes de correlação, podemos notar que não houve correlação significativamente mas sim tendências que vão de encontro às afirmações de vários autores.

Assim é que $b \times \%$ de argila é quase significativa, indicando que essa fração de solo pode influir no processo de adsorção, o mesmo acontecendo com $\%$ de matéria orgânica e óxido de Fe livre; já com óxido de alumínio isso não foi notado.

Portanto, pode-se observar que os constituintes responsáveis pela adsorção do sulfato em solos estão na fração argila, sendo de origem orgânica e mineral como os óxidos de ferro livres.

Passando-se para a constante K , esta se correlacionou significativamente com o pH em KCl e CaCl_2 . Não houve correlação significativa com $\%$ de argila, matéria orgânica e óxido de Fe livre e, foi quase significativa, com a $\%$ de óxido de alumínio livre. Por outro lado, houve correla -

Tabela 3 - Valores da adsorção máxima (b) de enxôfre, constante de seletividade (K), equações lineares de Langmuir e coeficientes de correlação, para os diversos solos.

Solo Grande Grupo	b ug S adsorvido por g de solo	K ml/ug S na so- lução de eq.	Equação de regressão	Coefficientes de correlação
TE	55,56	0,1034	$\frac{C}{\frac{x}{M}} = 0,174+0,018x$	0,988
LEa	49,50	0,2525	$\frac{C}{\frac{x}{M}} = 0,080+0,0202x$	0,997
LR	48,78	0,2157	$\frac{C}{\frac{x}{M}} = 0,095+0,0205x$	0,998
Pml	31,06	0,1712	$\frac{C}{\frac{x}{M}} = 0,189+0,0322x$	0,988
Pln	5,18	0,2303	$\frac{C}{\frac{x}{M}} = 0,838+0,193x$	0,995

Tabela 4 - Valores de K' e m obtidos através da equação linear de Freundlich e respectivos coeficientes de correlação.

Solo Grande Grupo	K'	m	Coefficientes de Correlação
TE	5,4000	0,7209	0,999
LEa	9,2491	0,6200	0,979
LR	8,5802	0,6054	0,993
Pml	4,4483	0,6610	0,982
Pln	1,0534	0,5511	0,992

Tabela 5 - Relações entre a adsorção máxima (b) obtida pela equação de Langmuir e algumas características dos solos estudados (LEa, LR, TE, Pml e Pln).

Características do solo	Equação de regressão	Coefficientes de correlação
bx $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$	$y = 5,09 + 0,0088$	0,417
px pH_{KCl}	$y = 4,52 + 0,0133$	0,427
px $\text{pH}_{\text{CaCl}_2}$	$y = 4,50 + 0,0130$	0,418
bx % Arg.	$y = 0,030 + 0,907$	0,826
bx % mat.org.	$y = 0,035 + 0,0589$	0,811
bx % Fe_2O_3	$y = 1,473 + 0,166$	0,710
bx % Al_2O_3	$y = 0,727 + 0,0104$	0,378
bx K	$y = 62,1 - 0,603$	0,527
bx P	$y = 2,78 - 0,026$	0,633
bx Al^{+++}	$y = 0,190 + 0,0050$	0,245
bx CTC	$y = 5,14 + 0,031$	0,354
bx Ca^{2+}	$y = 2,88 - 0,0068$	0,274
bx Mg	$y = 0,92 - 0,0042$	0,141

Tabela 6 - Relações entre a constante de seletividade (K) obtida pela equação de Langmuir e algumas características dos solos estudados (LEa, LR, TE, Pml, e Pln).

Características dos solos	Equação de regressão	Coefficientes de correlação
K x pH_{H_2O}	$y = 6,71 - 6,60x$	0,899
K x pH_{KCl}	$y = 6,79 - 9,09x$	0,840
K x pH_{CaCl_2}	$y = 6,68 - 8,66x$	0,799
K x % Arg.	$y = 82,8 - 247,9x$	0,650
K x % Mat.org.	$y = 2,50 - 1,55x$	0,0613
K x % Fe_2O_3	$y = 12,21 - 37,8x$	0,465
K x % Al_2O_3	$y = 2,75 - 8,37x$	0,874
K x K^+	$y = 8,96 + 247,5x$	0,623
K x P	$y = 0,299 + 10,8x$	0,761
K x Al^{+++}	$y = 0,299 - 0,459x$	0,648
K x CTC	$y = 12,13 - 29,82x$	0,976
K x Ca^{2+}	$y = 3,78 - 5,94x$	0,685
K x Mg	$y = 1,71 - 4,87x$	0,470

Tabela 7 - Relações entre a constante K' de Freundlich e algumas características dos solos estudados (LEa, LR, TE, Pln e Pml).

Características dos solos	Equação de regressão	Coefficientes de correlação
$K' \times \text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$	$y = 5,53 - 0,017x$	0,134
$K' \times \text{pH}_{\text{KCl}}$	$y = 5,14 - 0,020x$	0,105
$K' \times \text{pH}_{\text{CaCl}_2}$	$y = 5,11 - 0,019x$	0,099
$K' \times \% \text{ Arg.}$	$y = 16,7 + 3,098x$	0,457
$K' \times \% \text{ Mat.org.}$	$y = 0,192 + 0,350x$	0,781
$K' \times \% \text{ Fe}_2\text{O}_3$	$y = 0,988 + 0,672x$	0,465
$K' \times \% \text{ Al}_2\text{O}_3$	$y = 1,22 + 0,017x$	0,101
$K' \times K$	$y = 50,4 + 1,952x$	0,277
$K' \times P$	$y = 2,20 + 0,069x$	0,274
$K' \times \text{Al}^{+++}$	$y = 0,216 - 0,011x$	0,091
$K' \times \text{CTC}$	$y = 7,00 - 0,118x$	0,217
$K' \times \text{Ca}$	$y = 3,20 - 0,102x$	0,660
$K' \times \text{Mg}$	$y = 1,12 - 0,061x$	0,334

Tabela 8 - Relações entre a constante m de Freundlich e algumas características dos solos estudados (LEa, LR, TE, Pln e Pml).

Características dos solos	Equações de regressão	Coefficientes de correlação
$m \times \text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$	$y = 2,12 + 5,25x$	0,769
$m \times \text{pH}_{\text{KCl}}$	$y = 0,364 + 7,37x$	0,734
$m \times \text{pH}_{\text{CaCl}_2}$	$y = 0,540 + 7,05x$	0,700
$m \times \% \text{ Arg.}$	$y = 124,7 + 252,00x$	0,711
$m \times \% \text{ Mat.org.}$	$y = 1,43 + 5,76x$	0,246
$m \times \% \text{ Fe}_2\text{O}_3$	$y = 16,3 + 33,4x$	0,442
$m \times \% \text{ Al}_2\text{O}_3$	$y = 2,50 + 5,72x$	0,643
$m \times \text{K}$	$y = 175,5 - 215,84x$	0,585
$m \times \text{P}$	$y = 9,59 - 12,4x$	0,937
$m \times \text{Al}$	$y = 0,063 + 0,232x$	0,352
$m \times \text{CTC}$	$y = 8,76 - 23,9x$	0,841
$m \times \text{Ca}$	$y = 0,048 + 4,07x$	0,505
$m \times \text{Mg}$	$y = 2,03 + 4,42x$	0,460

ção significativa da constante com a CTC a 5 e 1 %.

Esses dados mostram que a intensidade de adsorção do sulfato pode ser devida a vários fatores atuando em conjunto não se podendo, por isso, avaliá-los individualmente.

Os valores de K' e m , obtidos pela equação de Freundlich, estimam a capacidade adsorvente e a intensidade de adsorção do sulfato pelos solos (KHAN, 1974). De acordo com os dados da Tabela 7, pode-se observar que houve uma tendência dos valores da constante em apreço, variar com o teor de matéria orgânica dos solos, o que vem indicar, mais uma vez, a influência desses compostos na retenção do ânion. Analogamente a constante m (Tabela 8) também não mostrou qualquer relação significativa com os teores de matéria orgânica e % de óxido de ferro e alumínio livres. Porém, foi significativa com os teores de fósforo dos solos, o que mostra que a intensidade de adsorção do sulfato está relacionada com a capacidade de adsorção aniônica dos solos, a qual, como já foi visto, é devida aos óxidos de ferro livres dos solos.

Os valores de K_d (Tabela 9 e Fig. 4), expressando a relação entre as quantidades de sulfato adsorvido e o sulfato na solução de equilíbrio, mostram, até certo ponto,

Tabela 9 - Valores do coeficiente de distribuição (Kd) do sulfato para os vários solos (LEa, LR, TE, Pln e Pml).

Solos	P (g/ml)	V (ml)	f	Kd (ml/g)
LEa	1,2728	2,1808	0,4964	0,4605
Pln	1,3583	2,4291	0,4195	0,4413
LR	1,1637	1,7969	0,5029	0,3443
TE	1,1635	1,5535	0,5247	0,2495
Pml	1,3583	1,4469	0,4695	0,1544

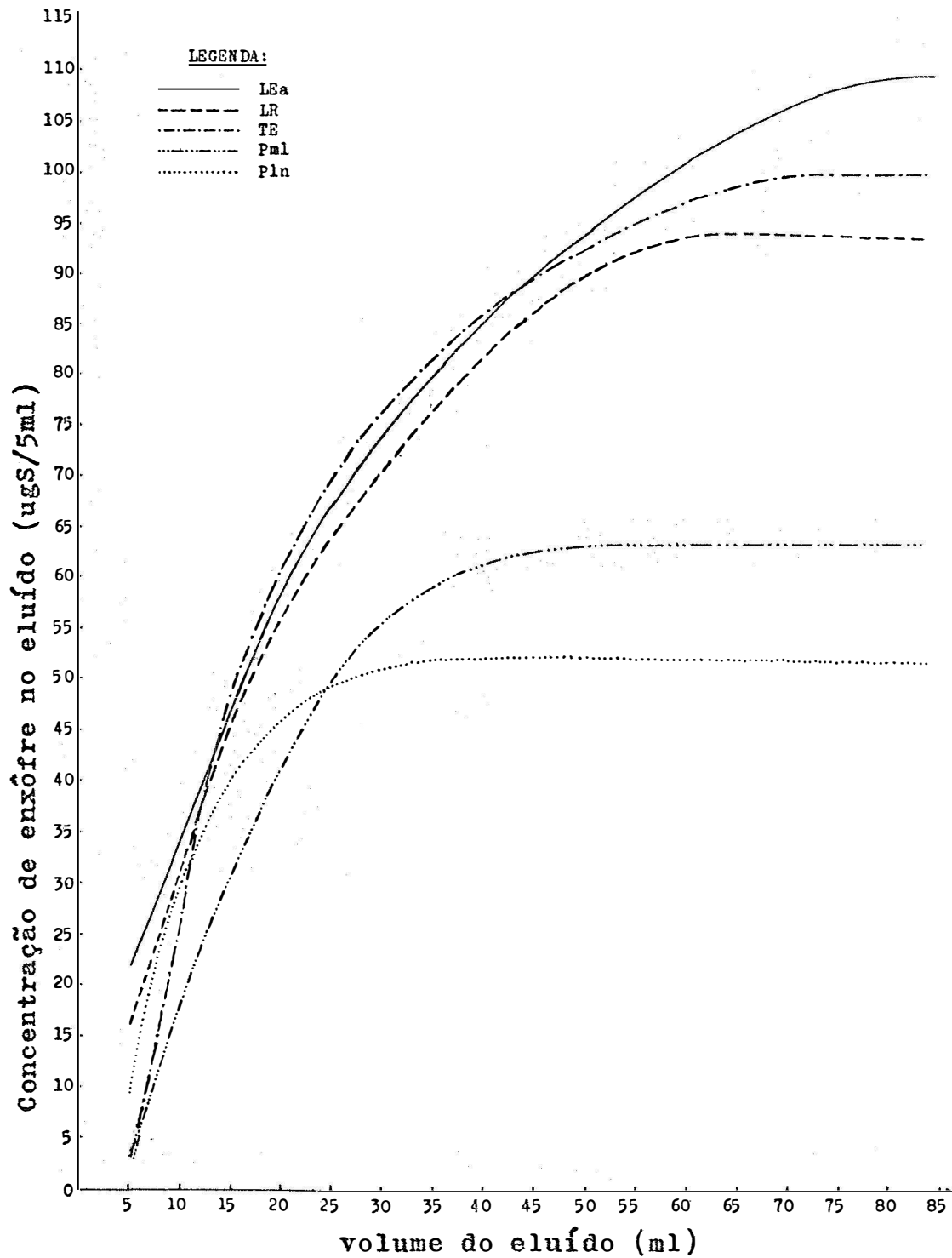


Figura 4 - Concentração de sulfato no eluído de solos estudados lavados com solução padrão contendo 1mgS/ml marcada com ^{35}S .

um comportamento diferente daquele demonstrado pelos valores obtidos das isotermas de adsorção.

Assim, em termos de adsorção relativa, seus maiores valores são mostrados pelos solos LEa e Pln, valores intermediários pelo LR e TE e menores pelo Pml. Esses aspectos, em algumas situações, podem ser explicadas usando os valores das correlações apresentadas na Tabela 10.

Novamente uma maior tendência de correlação pode ser notada do Kd com os teores de P extraível com H_2SO_4 0,05N e com os níveis de Mg, Ca e K trocáveis.

Admitindo-se que o teor de P retido está relacionado com as cargas positivas dos óxidos de ferro livres do solo, sabe-se que esses, muitas vezes, são mais ativos em solos arenosos (BITTENCOURT e ZAMBELLO, 1975a e 1975b), devido a uma maior subdivisão e exposição de superfície, a qual, também pode ser responsável pela adsorção de bases.

Os dados da liberação do sulfato adsorvido (Tabelas 11, 12, 13, 14 e 15 e Fig. 5) mostram os diferentes comportamentos dos solos em retenção do ânion. A TE libera grandes quantidades do ânion adsorvido, seguida do LR e LEa, e do Pml e Pln.

Tabela 10 - Relações entre o coeficiente de distribuição aniônica (Kd) e algumas características dos solos estudados (LEa, TE, LR, Pln e Pml).

Características dos solos	Equações de regressão	Coefficientes de correlação
Kd x $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$	$y = 5,88 - 1,35x$	0,404
Kd x pH_{KCl}	$y = 5,50 - 1,46x$	0,296
Kd x $\text{pH}_{\text{CaCl}_2}$	$y = 5,34 - 1,22x$	0,227
Kd x % Arg.	$y = 48,7 - 43,00x$	0,247
Kd x % Mat.org.	$y = 1,36 + 2,55x$	0,222
Kd x % Fe_2O_3	$y = 6,73 - 5,70x$	0,153
Kd x % Al_2O_3	$y = 1,97 - 2,57x$	0,588
Kd x K	$y = 6,24 - 137,7x$	0,760
Kd x P	$y = 0,011 - 5,49x$	0,849
Kd x Al^{+++}	$y = 0,258 - 0,147x$	0,454
Kd x CTC	$y = 9,14 - 8,53x$	0,612
Kd x Ca	$y = 3,54 - 2,80x$	0,707
Kd x Mg	$y = 2,08 - 4,01x$	0,849

Tabela 11 - Liberação do ânion sulfato pela Terra Roxa Estruturada (TE).

Solo	Conc. de S no eluído ugS/ml	Conc. de S no eluído ugS/5ml	Acumulado ugS/5ml	Volume do eluído (ml)
TE	8,43	42,15	42,15	5
	6,90	34,50	76,65	10
	4,64	23,20	99,85	15
	1,84	9,20	109,05	20
	1,43	7,15	116,20	25
	1,06	5,30	121,50	30
	0,46	2,30	123,80	35
	0,45	2,25	126,05	40
	0,20	1,00	127,05	45
	0,21	1,01	128,10	50
	0,18	0,90	129,00	55
	0,20	1,00	130,00	60
	0,14	0,70	130,70	65
	0,12	0,60	131,30	70
	0,13	0,65	131,95	75
	0,11	0,55	132,50	80
	0,10	0,50	133,00	85
	0,07	0,35	133,35	90
	0,08	0,40	133,75	95
	0,07	0,35	134,10	100

Tabela 12 - Liberação do ânion sulfato pelo Latossol Vermelho Amarelo-fase arenosa (LEa).

Solo	Conc. de S no eluído ugS/ml	Acumulado ugS/5ml	Volume do eluído (ml)
LEa	1,14	5,70	5
	0,97	10,55	10
	2,02	20,65	15
	0,96	25,45	20
	0,80	29,45	25
	0,68	32,85	30
	0,56	35,65	35
	0,35	37,40	40
	0,35	39,15	45
	0,32	40,75	50
	0,36	42,55	55
	0,30	44,05	60
	0,24	45,25	65
	0,21	43,30	70
	0,22	47,40	75
	0,16	48,20	80
	0,16	49,00	85
	0,16	49,80	90
	0,15	50,45	95
	0,10	50,95	100
	0,17	51,80	105
	0,21	52,85	110
	0,19	53,80	115
	0,14	54,50	120
	0,14	55,20	125
	0,16	56,00	130

Tabela 13 - Liberação do ânion sulfato pelo Podzolizado Lins e Marília var. Lins.

Solo	Conc. de S ugS/ml	no eluído ugS/5ml	Acumulado ugS/ml	Volume do eluído (ml)
Pln	0,140	0,70	0,70	5
	0,040	0,20	0,90	10
	0,020	0,10	1,00	15
	0,010	0,05	1,05	20
	0,010	0,05	1,10	25
	0,000	0,00	1,10	30
	0,010	0,05	1,15	35
	0,010	0,05	1,20	40
	0,008	0,04	1,24	45
	0,008	0,04	1,28	50
	0,006	0,03	1,31	55
	0,008	0,04	1,35	60
	0,007	0,04	1,39	65
	0,009	0,05	1,44	70
	0,008	0,04	1,48	75
	0,009	0,04	1,52	80
	0,007	0,04	1,56	85
	0,009	0,04	1,60	90
	0,008	0,03	1,63	95

Tabela 14 - Liberação do ânion sulfato pelo Podzolizado de Lins e Marília var. Marília (Pml).

Solo	Conc. de S ugS/ml	no eluído ugS/5ml	Acumulado ugS/ml	Volume do eluído (ml)
Pml	0,358	1,790	1,790	5
	0,065	0,325	2,115	10
	0,016	0,080	2,195	15
	0,007	0,035	2,230	20
	0,007	0,035	2,265	25
	0,006	0,036	2,295	30
	0,007	0,035	2,330	35
	0,005	0,025	2,355	40
	0,004	0,020	2,375	45
	0,003	0,015	2,390	50
	0,023	0,115	2,505	55
	0,005	0,025	2,530	60
	0,010	0,050	2,580	65

Tabela 15 - Liberação do ânion sulfato pelo Latossol Roxo
(LR).

Solo	Conc. de S ugS/ml	no eluído ugS/5ml	Acumulado ugS/5ml	Volume do eluído (ml)
LR	0,54	2,70	2,70	5
	1,52	7,60	10,30	10
	1,01	5,05	15,35	15
	0,82	4,10	19,45	20
	0,79	3,95	23,40	25
	0,73	3,65	27,05	30
	0,61	3,05	30,10	35
	0,52	2,60	32,70	40
	0,50	2,50	35,20	45
	0,34	1,70	36,90	50
	0,27	1,35	38,25	55
	0,35	1,75	40,00	60
	0,47	2,35	42,35	65
	0,44	2,20	44,55	70
	0,34	1,70	47,95	75
	0,32	1,60	51,15	80
	0,33	1,65	52,80	85
	0,22	1,10	53,90	90
	0,20	1,00	54,90	95
	0,19	0,95	55,85	100

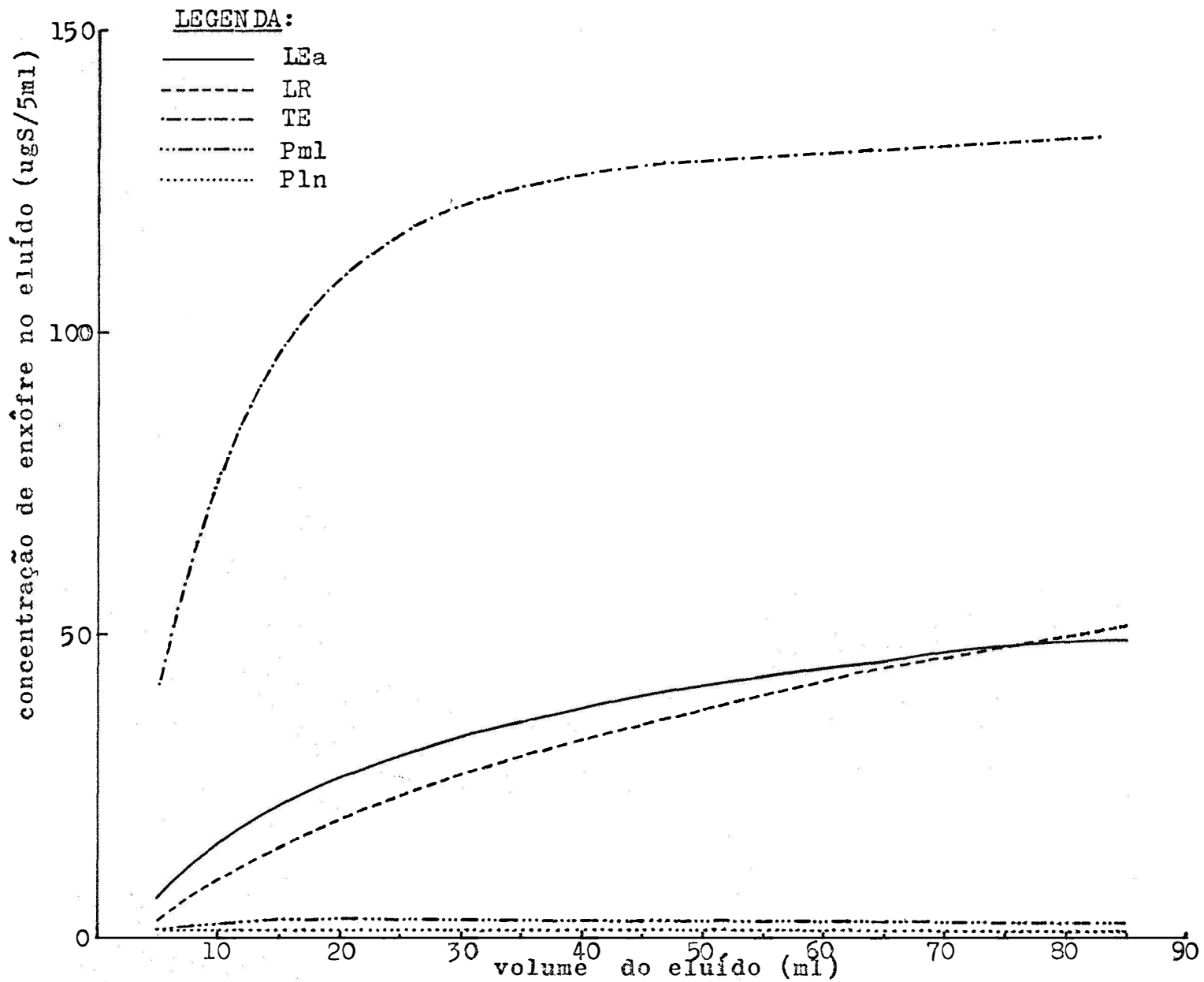


Figura 5 - Liberação do ânion sulfato pelos vários solos estudados (LEa, TE, LR, Pln e Pml).

A comparação destes valores com os da constante de seletividade das mesmas análises, e obtidas através da isoterma de Langmuir (Tabela 3), permite a observação de uma certa concordância de dados. Através dela pode-se notar a baixa seletividade da TE para a retenção do ânion em contraposição aos valores mais elevados do LEa, LR e Pln, indicando que esses solos podem manter com maior intensidade o íon na sua fase sólida.

O Pml apresenta um valor um pouco inferior a esses solos e, portanto, deve manter o íon com menor energia. Desse modo pode-se esperar que de uma maneira geral, o íon se desloque com relativa facilidade na TE e no Pml, sendo portanto lixiviado com facilidade.

O Pln, por sua vez, apresenta uma baixa capacidade de adsorção máxima do íon; porém, para pequenas quantidades, pode ser retido com maior energia que os dois solos citados.

No LEa e LR o íon se mostra menos móvel e deve resistir menos aos processos de lixiviação.

Os valores do potencial de ácido sulfúrico para os vários solos são mostrados na Tabela 16 e Fig. 6. Esses dados refletem o teor de enxofre disponível em cada so-

Tabela 16 - Relações entre a adsorção de sulfato e potencial de ácido sulfúrico para os diversos solos estudados.

Solos	S adsorvido ugS/g solo x/m	Concentração de SO_4^- mol/l na solução de equilíbrio x 10^3	$a_{\text{SO}_4^-}$	$\text{Log. } a_{\text{SO}_4^-}$	pH	$\text{pH} + 1/2\text{pSO}_4$
LEa	5,00	1,498	0,75	0,125	4,4	4,46
	9,90	3,026	1,51	0,179	4,3	4,21
	18,00	6,591	3,30	0,518	4,4	4,14
	29,80	15,034	7,52	0,876	4,5	4,06
	33,50	25,915	12,96	1,114	4,5	3,94
	36,90	36,880	18,44	1,265	4,4	3,77
TE	3,89	1,858	0,93	0,032	5,6	5,62
	6,50	4,045	2,02	0,305	5,7	5,43
	11,70	8,479	4,24	0,627	5,5	5,19
	20,90	17,706	8,85	0,947	5,5	5,03
	27,00	27,863	13,93	1,143	5,6	5,03
	32,00	38,349	19,17	1,283	5,9	5,26
LR	5,50	1,648	0,82	0,086	5,3	5,34
	9,00	3,296	1,65	0,217	5,3	5,19
	16,60	7,011	3,51	0,545	5,4	4,96
	25,40	16,358	8,18	0,913	5,3	4,84
	31,50	26,515	13,26	1,124	5,3	4,74
	36,00	37,150	18,57	1,269	5,3	4,66
Pln	1,00	2,966	1,48	0,170	5,6	5,51
	1,50	5,543	2,77	0,442	5,5	5,28
	2,30	11,295	5,65	0,752	5,4	5,02
	3,50	22,919	11,46	1,061	5,5	4,97
	3,70	34,843	17,42	1,240	5,4	4,78
	-	-	-	-	-	-
Pml	3,00	2,097	1,05	0,021	4,7	4,69
	6,00	4,194	2,10	0,322	4,7	4,54
	10,20	8,928	4,46	0,649	4,8	4,47
	17,50	18,725	9,36	0,971	4,8	4,31
	20,60	29,780	14,89	1,173	4,9	4,31
	20,80	41,700	20,85	1,319	5,0	4,34

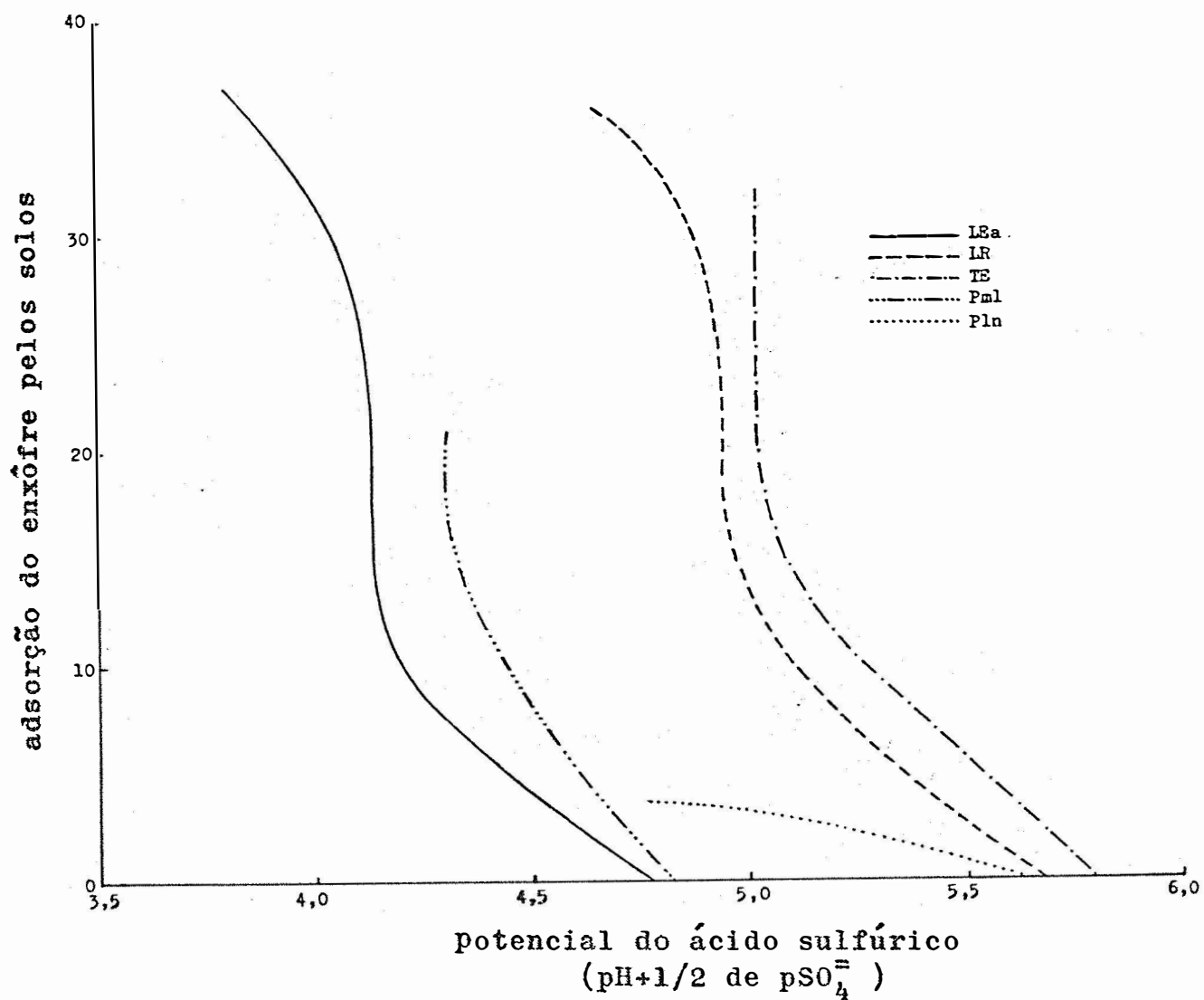


Figura 6 - Relação entre o enxofre adsorvido pelos vários solos (LEa, LR, TE, Pln e Pml) e o potencial do ácido sulfúrico.

lo. Assim, quando a quantidade do íon adsorvido ou liberado for igual a zero, a concentração do íon na solução está em equilíbrio com uma certa quantidade de sulfato na fase sólida do solo. Portanto, nessas condições, e de acordo com os dados obtidos, a "intensidade" de SO_4^- na solução é maior no LEa e Pml, decrescendo para o LR, TE e Pln. Isto é, os primeiros solos (LEa e Pml) mantêm um menor teor do íon prontamente disponível quando comparados com os outros solos (LR, TE e Pln).

A inclinação das curvas por sua vez, reflete o fator capacidade do solo, isto é, a quantidade de reservas do íon existente na fase sólida. De um modo geral, os solos LEa, Pml, LR e TE, apresentam aproximadamente as mesmas quantidades, enquanto que o Pln apresenta teores mais baixos de reserva de sulfato. Este solo deve, portanto, receber continuamente fertilizantes sulfatados afim de não haver prejuízo para os vegetais.

6. CONCLUSÕES

Os solos estudados apresentam diferentes características de capacidade de adsorção e intensidade de retenção do íon sulfato, as quais devem principalmente aos teores de matéria orgânica, de óxido de ferro livre e teor de argila.

Em geral o íon sulfato apresenta boa mobilidade nos nossos solos e conseqüentemente pode se lixiviado com facilidade. Sendo assim, para que uma agricultura eficiente seja conduzida é necessária uma fertilização constante com adubos sulfatos.

7. SUMMARY

The behaviour of ion sulphate adsorption and release in some soils of the State of São Paulo is studied, using surface samples of: "Latosol Vermelho Escuro fase arenosa (LEa), Latossol Roxo (LR), Terra Roxa Estruturada (TE), Podzolizados Lins e Marília variação Lins e Podzolizados Lins e Marília variação Marília".

The sulphate behaviour in soils, were studied through Langmuir's and Freundlich's isotherms, using ^{35}S labeled sulphate solutions. Since the data obtained indicated high correlation coefficients ($r = 0,98$), it was concluded that the adsorption mechanism follows the interactions developed by these equations.

On the other hand, the tendencies found in the correlations between Langmuir's and Freundlich's constants and some soil characteristics (pH, CTC, clay %, iron

oxide and free aluminum and phosphorus) indicated the influence of these properties of the soil samples on the anion adsorption process.

8. LITERATURA CITADA

- ALOISI, R.R., 1973. Caracterização de algumas famílias de solos do Município de Jaboticabal. Faculdade de Medicina, Veterinária e Agronomia de Jaboticabal, 157 p. (Tese de Doutorado).
- AYLMORE, L.A.G.; K. MESBAHUL e J.P. QUIRCK, 1967. Adsorption e desorption of sulfate ions by soil constituents. Soil Science 103: nº 1,10-15.
- BARROW, G.M., 1961. Physical Chemistry. McGraw Hill. Book Co. Inc. New York, 694 p.
- BARROW, N.J., 1960. A comparison of the mineralization of nitrogen and of sulphur from decomposing organic materials. Australian J.Agr. Research 11: 331-338.

- BARROW, N.J., 1969. Effects of adsorption of sulphate by on soils on the amount of sulphate present and its availability to plants. Soil Science 108: nº 3 193-201.
- BARROW, N.J., 1972. Influence of solution concentration of calcium on the adsorption of phosphate, sulphate and the molybdate by soils. Soil Science 113: nº 3.
- BATISTA, L., 1976. Comunicação verbal.
- BITTENCOURT, V.C. e E.Z. JUNIOR, 1975a. Comportamento do fósforo em solos tropicais. II. Cinética de retenção. Boletim Científico - 032. Centro de Energia Nuclear na Agricultura. Piracicaba, S.P., 22 p.
- BITTENCOURT, V.C. e E.Z. JUNIOR, 1975b. Comportamento do fósforo em solos tropicais. III. Reações de retenção. Boletim Científico - 033. Centro de Energia Nuclear na Agricultura. Piracicaba, S.P., 22 p.
- BORNEMISZA, E. e R.L. LLANOS, 1967. Sulfate movement, adsorption and desorption in three Costa Rica soils. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 31: 356-360.

CHANG, M.L. e G.W. THOMAS, 1963. A suggested mechanism for sulphate adsorption by soils. Soil Sci. Soc.Am.Proc.27: 281-283.

COLEMAN, R., 1965. The importance of sulphur as a plant nutrient in world crop productions. Soil Science 101:230 239.

COMISSÃO DE SOLOS, 1960. Levantamento de reconhecimento dos solos do Estado de São Paulo. Boletim 12, Serviço Nacional de Pesquisas Agronômicas, Ministério da Agricultura, Rio de Janeiro, Brasil.

COOPER, M., 1968. A comparison of five methods for determining the sulphur status of New Zeland soils. In: 9th. Ant.Cong. of Soil Science. Austrália 2: 263-271.

COWLING, D.W. e L.H.P. JONES, 1970. A deficiency in soil sulfur supplies for perennial ryegrass in England. Soil Science 110: 346-354.

†ENSMINGER, L.E., 1954. Some factors affecting the adsorption of sulphate by Alabama soils. Soil Sci.Soc.Am.Proc. 18: 259-264.

EVANS, C.A. e C.O. ROST, 1945. Total organic sulphur and humus sulphur of Minnesota soils. Soil Science 59: 125-137.

FREIRE, J.C.; R. MATTOS; J.J. SOUZA e F.G.F.T. de CASTRO BAHIA, 1974. Resposta a níveis de enxôfre em solos de baixada - vale do Sapucaí, Minas Gerais. Agros 4: nº 1

FRENEY, J.R.; N.J. BARROW e K. SPENCER, 1962. A review of certain aspects of sulphur as a soil constituent and plant nutrient. Plant and soil XVII, nº 3 295-307.

GLASSTONE, S. e D. LEWIS, 1960. Elements of Physical Chemistry. D. Van Nostrand Co. Inc. New Jersey 758 p.

HAQUE, I, e D. WALMSLEY, 1974. Sulphur investigations in some West Indian soils. Trop. Agric. (Trinidad) 51: nº 2 253-263.

HARWARD, M.E.; T.T. CHAO e S.C. FANG, 1962. Soil properties and constituents in relation to mechanism of sulphate adsorption. Proc. of the Symposium on the use of radioisotopes in soil-plant nutrition studies. Bombay.

HINGSTON, F.J.; R.J. ATHIKINSON; A.M. POSNER e J.P. e J. P. QUIRCK, 1967. Specific adsorption of anions. Nature 215: nº 30 1459-1461.

HINGSTON, F.J.; A.M. POSNER e J.P. QUIRCK, 1972. Anion adsorption by goethite and gibbsite. 1. The role of the proton in determining adsorption envelopes. Jour. of Soil Science 23: nº 1 117-192.

HOEFT, R.G.; L.M. WALSH e D.R. KEENEY, 1973. Evaluation of various extractants for available soil sulphur. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 37: 401-404.

JONES, L.H.P.; D.W. COWLING e D.R. LOCKYER, 1972. Plant available and extractable sulphur in some soils of England and Wales. Soil Science 114: 104-114.

JORDAN, H.V.; R.W. PEARSON e C.E. BARDSLEY, 1960. Sulphur as a plant nutrient in soils of the South Eastern United States. 7th. Intern. Congress of Soil Science, Madison, Wisc., USA 563-569.

JORDAN, H.V. e L.E. ENSMINGER, 1958. The role of sulphur in soil fertility. Adva. Agron. 10: 407-433.

KAMPRATH, D.C.; W.L. NELSON e J.W. FITTS, 1956. The effect of pH, sulphate and phosphate concentrations on the adsorption of sulphate by soils. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 20:, 463-466.

KHAN, S.V. e R. MAZURKOWICZ, 1974. Adsorption of linuron on humic acid. Soil Science 118: nº5, 341-343.

McCLUNG, A.C.; L.M.M. FREITAS e W.L. LOTT, 1959. Estudos sobre o enxôfre em solos do Estado de São Paulo. Bole-tim nº 17. IBEC Research Institute, 37 p.

McKELL, C.M. e W.A. WILLIAMS, 1960. Lysimeter study of sulphur fertilization of an annual range soil. J. range Manage 13: 113-117.

MACKENZIE, A.F.; W.A. DELONG e I.S. GHANEM, 1967. Total sulphur, acetate extractable sulphur and isotopically exchangeable sulphate in some Eastern Canadian Soils. Plant and soil XXVII nº 3, 408-414.

NEPTUNE, A.M.L.; M.A. TABATABAI e J.J. HANWAY, 1975. Sulphur fractions Carbon - Nitrogen - Phosphorus - Sulphur relationships in some Brazilian and Iowa soils. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 39: 51-55.

- NICHOLSON, A.J., 1970. Soil sulphur balance studies in the presence and absence of growing plants. *Soil Science* 109: 345-349.
- RHEM, G.W. e A.C. CALDWELL, 1968. Sulphur supplying capacity of soils and the relation ship to soil type. *Soil Science* 105: 335-361.
- RHEM, G.W. e R.C. SORENSEN, 1974. Effects of the application of phosphorus, potassium and sulphur to alfafa grown on a calcareous silt loam. *Soil Science* 117: 58-65.
- TABATABAI, M.A. e J.M. BRENMER, 1972. Distribution of total and available sulphur en selected soils and soil profiles. *Agronomy Journal* 64: 40-44.
- THOMAS, G.W., 1963. Effects of electrolyte imbibition upon cation exchange behavious of soils. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 24: 329-332.
- WESTERMANN, D.T., 1974. Indexes of sulphur deficiency in alfafa. I. Entractable soil SO_4-S . *Agronomy Journal* 66: 578-581.

WILLIAMS, C.H. e A. STEIMBERGS, 1962. The evaluation of plant-available sulphur in soils. I) The chemical nature of sulphate in some Australian soils. Plant and soil XVII, nº 3. 272-294.

WILLIAMS, C.H. e A. STEIMBERGS, 1964. The evaluation of plant-available sulphur in soils. II) The availability of adsorbed and insoluble sulphates. Plant and soil XXI, nº 1. 50-62.

APÊNDICE

Tabela 1 - Concentração de sulfato no eluído de solos estudados lavados com solução padrão contendo 1mg S/ml marcada com ^{35}S .

Solo	Concentração de S na solução ugS/ml	Concentração de S na solução ugS/5ml	Volume do eluído (ml)
LEa	4,42	22,10	5
	6,06	30,30	10
	9,10	45,50	15
	11,46	57,30	20
	13,46	67,30	25
	15,48	77,40	30
	15,48	77,40	35
	16,27	81,35	40
	18,21	91,05	45
	18,21	91,05	50
	19,35	96,75	55
	19,35	96,75	60
	19,35	96,75	65
	20,64	103,20	70
	19,35	96,75	75
	22,12	110,60	80
	22,11	110,55	85
	22,12	110,60	90
	22,12	110,60	95
	19,35	96,75	100
	20,64	103,20	105
	20,64	103,20	110
	20,64	103,20	115

Tabela 2 - Concentração de sulfato no eluído de solos estudados lavados com solução padrão contendo 1mg S/ml marcada com ^{35}S .

Solo	Concentração de S na solução ugS/ml	Concentração de S na solução ugS/5ml	Volume do eluído (ml)
LR	3,12	15,60	5
	7,14	35,70	10
	9,37	46,85	15
	11,10	55,50	20
	13,63	68,15	25
	14,28	71,40	30
	15,78	78,90	35
	16,66	83,30	40
	15,78	78,90	45
	18,75	93,75	50
	18,74	93,70	55
	19,99	99,95	60
	20,00	100,00	65
	18,75	93,75	70
	20,00	100,00	75
	21,42	107,10	80
	20,00	100,00	85
	18,75	93,75	90
	20,00	100,00	95

Tabela 3 - Concentração de sulfato no eluído de solos estudados lavados com solução padrão contendo 1mg S/ml marcada com ^{35}S .

Solos	Concentração de S na solução ugS/ml	Concentração de S na solução ugS/5ml	Volume do eluído (ml)
TE	0,65	3,25	5
	5,95	29,75	10
	9,65	48,25	15
	12,72	63,60	20
	13,99	69,95	25
	14,73	73,65	30
	15,55	77,75	35
	16,47	82,35	40
	18,66	93,30	45
	18,66	93,30	50
	19,99	99,95	55
	18,66	93,30	60
	18,66	93,30	65
	19,99	99,95	70
	20,00	100,00	75
	21,53	107,65	80
	20,00	100,00	85
	20,00	100,00	90
	20,00	100,00	95

Tabela 4 - Concentração de sulfato no eluído de solos estudados lavados com solução padrão contendo 1mg S/ml marcada com ^{35}S .

Solo	Concentração de S na solução ugS/ml	Concentração de S na solução ugS/5ml	Volume do eluído (ml)
Pml	0,66	3,30	5
	2,31	11,55	10
	6,13	30,65	15
	9,34	46,70	20
	9,76	48,80	25
	11,93	59,65	30
	11,30	56,50	35
	11,30	56,50	40
	12,64	63,20	45
	10,23	51,15	50
	12,64	63,20	55
	12,64	63,20	60
	13,43	67,15	65
	12,64	63,20	70
	13,43	67,15	75
	12,64	63,20	80
	12,64	63,20	85
	12,64	63,20	90
	13,43	67,15	95

Tabela 5 - Concentração de sulfato no eluído de solos estudados lavados com solução padrão contendo 1mg S/ml marcada com ^{35}S .

Solo	Concentração de S na solução ugS/ml	Concentração de S na solução ugS/5ml	Volume do eluído (ml)
Pln	1,92	9,60	5
	6,00	30,00	10
	9,54	47,70	15
	9,54	47,70	20
	10,50	52,50	25
	9,54	47,70	30
	10,50	52,50	35
	10,50	52,50	
	10,00	50,00	45
	10,00	50,00	50
	10,50	52,50	55
	10,50	52,50	60
	10,50	52,50	65
	10,50	52,50	70
	10,00	50,00	75
	10,50	52,50	80
	10,50	52,50	85
	10,50	52,50	90