

Adsorção de sulfato em solos do estado da Paraíba

L.H.G. Chaves¹; J.D. Fernandes²

¹Departamento de Engenharia Agrícola/Centro de Tecnologia e Recursos Naturais/Universidade Federal de Campina Grande, 58.429-140, Campina Grande-PB, Brasil

²Departamento de Agroecologia e Agropecuária/Centro de Ciências Agrárias e Ambientais/Universidade Estadual da Paraíba, 58.117-000, Lagoa Seca-PB, Brasil

lhgarofalo@hotmail.com

(Recebido em 21 de agosto de 2012; aceito em 29 de outubro de 2013)

O objetivo deste trabalho foi estudar a adsorção de sulfato em amostras superficiais de um Latossolo Amarelo (LA), um Argissolo Acinzentado (PAC) e um Argissolo Vermelho eutrófico (PVe) do estado da Paraíba. Foram coletadas amostras de três solos intemperizados na camada de 0-30 cm de profundidade, de modo a ter ampla variação de valores de características físicas e químicas dos solos. As concentrações de $S-SO_4^{2-}$ das soluções de equilíbrio utilizadas para o ajuste da isoterma de Langmuir foram baseadas nos valores de P-rem dos solos e corresponderam a 0,0; 2,5; 5,0; 7,5; 10,0 e 12,5 $mg L^{-1}$ de $S-SO_4^{2-}$ para os solos LA e PAC; 0,0; 3,5; 7,0; 10,5; 14,0 e 17,5 $mg L^{-1}$ de $S-SO_4^{2-}$ para os solos PVe. O modelo hiperbólico da isoterma de Langmuir foi ajustado por meio da técnica de linearização obtendo a adsorção máxima de sulfato pelos solos. A espontaneidade da reação de adsorção foi obtida a partir do fator de separação e pela energia livre de Gibbs. O modelo de Langmuir conseguiu descrever satisfatoriamente a adsorção do sulfato para os solos estudados. Dentre os solos estudados, o que mais adsorveu sulfato foi o Latossolo Amarelo. Em geral, a capacidade de adsorção do sulfato pelos solos LA, PAC e PVe foi muito baixa. O estudo termodinâmico indicou que o comportamento da energia livre da adsorção foi inversamente em relação à concentração do sulfato na solução de equilíbrio e a reação de adsorção do sulfato foi favorável e espontânea.

Palavras-chave: enxofre, isoterma, energia livre

Sulfate adsorption in soils of the Paraíba State

The aim of this study was to investigate the adsorption of sulfate in surface samples of a Yellow Latosol (Oxisol), and Gray Argisol (Ultisol) and a Red Argisol eutrophic (Ultisol) of the Paraíba State. Samples were collected from three weathered soils in the layer of 0-30 cm depth, in order to have a wide variation of values of physical and chemical characteristics of soils. The $S-SO_4^{2-}$ concentrations of equilibrium solutions used for adjusting the Langmuir isotherm were based on soil values P-rem and corresponded to 0.0; 2.5; 5.0; 7.5; 10.0 and 12.5 $mg L^{-1}$ of $S-SO_4^{2-}$ for LA and PAC soil; 0.0; 3.5; 7.0; 10.5; 14.0 and 17.5 $mg L^{-1}$ $S-SO_4^{2-}$ for PVe soil. The hyperbolic model of Langmuir isotherm was adjusted by means of linearization technique obtaining the maximum adsorption of sulfate by soils. The spontaneity of adsorption reaction was obtained from the separation factor and the Gibbs free energy. The Langmuir model was able to satisfactorily describe the adsorption of sulfate to the soils. Among the soils studied, Yellow Latosol was the most adsorbed sulfate. In general, the adsorption capacity of sulfate in these soils was very low. The thermodynamic study indicated that the behavior of the free energy of adsorption was inversely with the concentration of sulfate in equilibrium solution and the reaction of sulfate adsorption was favorable and spontaneous.

Keywords: sulfur, isotherm, free energy.

1. INTRODUÇÃO

O enxofre, macronutriente essencial para as plantas, tem sua origem, principalmente devido a adição de matéria orgânica, fertilizantes, corretivos e condicionadores no solo [1]. Este elemento desempenha importante função no metabolismo e, por conseguinte, no ciclo vital das plantas participando, principalmente, da estrutura de aminoácidos essenciais, da clorofila, enzimas e coenzimas, além de ser ativador enzimático.

O íon sulfato é a forma na solução do solo absorvida pelas plantas e a sua disponibilidade no solo depende de diversos processos, um deles, a adsorção. A adsorção, nos solos mais intemperizados, é responsável pelos óxidos e hidróxidos de ferro e de alumínio e pelo efeito do

pH o qual varia com a constituição mineralógica do solo. Para o sulfato, normalmente, ocorre decréscimo na adsorção com a elevação do pH, dependendo do aumento do número de cargas negativas na superfície dos colóides do solo.

O fenômeno de adsorção é estudado a partir do uso de isotermas, as quais descrevem quantitativamente a adsorção de solutos à superfície de sólidos, sob condições constantes de temperatura e pressão, mostrando a quantidade de adsorvato sorvido em função de uma concentração de equilíbrio [2]. Dentre as isotermas de adsorção mais utilizadas, destaca-se a de Langmuir. Esta equação tornou-se mais atrativa por permitir a estimativa de um parâmetro quantitativo, a capacidade máxima de adsorção dos íons pelo solo (CMA), e um qualitativo que expressa a constante relacionada com a energia de adsorção [3]. O valor da CMA de solos revela o que poderá ocorrer com o sulfato adicionado ao solo para as culturas, em termos de aproveitamento; também tem sido usado como uma estimativa da quantidade desse nutriente requerida pelos solos para condicionar o crescimento máximo das plantas [4].

O estudo da adsorção do sulfato no solo possibilita o cálculo termodinâmico da energia livre das reações (ΔG). As mudanças na energia livre que ocorrem quando um elemento é adsorvido podem servir como medida da força de determinada reação [5]. Seu sinal indica se a reação é espontânea ou não, em um sistema fechado, sob temperatura e pressão constantes. Seu valor também indica quão distante do equilíbrio está o estado inicial do sistema. Com a utilização de doses crescentes de sulfato, o valor da energia livre indica a magnitude da força de reação entre o íon e a superfície do adsorvente. Quanto maior seu valor, maior será a força da reação [6].

O objetivo deste trabalho foi avaliar a adsorção de sulfato em amostras de solos do Estado da Paraíba, por meio dos parâmetros da isoterma Langmuir de adsorção de $S-SO_4^{-2}$.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

O experimento foi realizado no Laboratório de Irrigação e Salinidade do Departamento de Engenharia Agrícola do Centro de Tecnologia e Recursos Naturais UFCG. Foram utilizadas amostras de três solos intemperizados ($K_i \leq 2,46$) representativos do Estado da Paraíba: Latossolo Amarelo (LA); Argissolo Acinzentado (PAC); Argissolo Vermelho eutrófico (PVe). As amostras foram destorroadas, secas ao ar, passadas por peneira de 2 mm de malha e caracterizadas química e fisicamente (Tabela 1), conforme Embrapa [7].

Tabela 1: Caracterização química e física das amostras de solos do Estado da Paraíba.

Solo ⁽¹⁾	pH	P-rem (mg L ⁻¹)	CTC a pH7 (mmol _c dm ⁻³)	Argila (g kg ⁻¹)	Equivalente de umidade (kg kg ⁻¹)	Fe ⁽²⁾ (g kg ⁻¹)
LA	5,7	42	52,9	289	0,123	2,71
PAC	4,2	46	73,1	122	0,067	1,32
PVe	6,5	34	102,8	181	0,126	4,01

⁽¹⁾ LA: Latossolo Amarelo; PAC: Argissolo Acinzentado; PVe: Argissolo Vermelho eutrófico; ⁽²⁾ Óxido de ferro livre extraído por ditionito-citrato-bicarbonato.

A adsorção de sulfato foi avaliada em duplicata após adição de 25 mL de solução de $CaCl_2$ 0,01 mol L⁻¹, contendo seis diferentes concentrações de sulfato preparadas com o sal K_2SO_4 em 2,5g de terra fina seca ao ar (TFSA). As suspensões foram agitadas em agitador horizontal (160 oscilações por minuto) por 24 horas. Após o período de agitação, as suspensões foram filtradas utilizando papel de faixa azul e analisadas para $S-SO_4^{-2}$ por colorimetria [8] por espectrofotometria no comprimento de onda de 410 nm (absorbância).

As concentrações de $S-SO_4^{-2}$ das soluções de equilíbrio utilizadas para o ajuste da isoterma de Langmuir foram baseadas nos valores de P-rem dos solos [9] e corresponderam a 0,0; 2,5; 5,0; 7,5; 10,0 e 12,5 mg L⁻¹ de $S-SO_4^{-2}$ para os solos LA e PAC; 0,0; 3,5; 7,0; 10,5; 14,0 e 17,5 mg L⁻¹ de $S-SO_4^{-2}$ para os solos PVe.

O $S-SO_4^{-2}$ adsorvido foi calculado pela equação 1:

$$S - SO_4^{-2}{}_{ads} = (S - SO_4^{-2})_0 - (S - SO_4^{-2})_{eq} \quad (1)$$

onde:

$(S - SO_4^{-2})_{ads}$ = quantidade de S-SO₄⁻² adsorvido depois do equilíbrio (mg g⁻¹)

$(S - SO_4^{-2})_0$ = concentração inicial (mg L⁻¹)

$(S - SO_4^{-2})_{eq}$ = concentração final (solução do equilíbrio) (mg L⁻¹)

Todas as determinações foram feitas com três repetições.

As quantidades de S-SO₄⁻² adsorvidas a cada solo como variável da concentração de S-SO₄⁻² da solução de equilíbrio, ajustaram-se a isoterma de Langmuir de acordo com a equação 2:

$$(S - SO_4^{-2})_{ads} = Ads_{max} \frac{K_L (S - SO_4^{-2})_{eq}}{1 + K_L (S - SO_4^{-2})_{eq}} \quad (2)$$

Em que:

K_L = parâmetro relacionado à energia de ligação (afinidade no solo pelo sulfato) (L mg⁻¹)

Ads_{max} = capacidade máxima de adsorção de S-SO₄⁻² (mg g⁻¹).

A espontaneidade da reação de adsorção foi obtida a partir do fator de separação RL, uma constante que é expressa por um número adimensional que indica se a reação de adsorção foi espontânea ou não, calculada pela equação 3:

$$RL = \frac{1}{(1 + K_L C_0)} \quad (3)$$

Em que:

K_L = constante de afinidade, estimada pela equação de Langmuir [10,11]

C_0 = concentração inicial (mg L⁻¹)

O parâmetro RL indica a curvatura da isoterma de sorção: se $RL > 1$, a isoterma não é favorável; se $RL = 1$, linear; $0 < RL < 1$, favorável; $RL = 0$, irreversível.

A espontaneidade da reação de adsorção foi também descrita matematicamente determinando a energia livre de Gibbs ΔG (4):

$$\Delta G = RT(\ln C_{eq} - \ln C_0) \quad (4)$$

Onde:

ΔG = variação da energia livre (J mol⁻¹)

R = constante universal dos gases (8.314 J mol⁻¹ K⁻¹)

T = temperatura absoluta (T= 298 K) [12]

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O ajuste do modelo da isoterma de Langmuir aos dados experimentais foi adequado, como pode ser constatado pelos altos valores dos coeficientes de determinação (Tabela 2), o que indica que este modelo é bem ajustado às diversas condições de solo e concentrações de S-SO₄⁻².

Tabela 2: Parâmetros da isoterma de Langmuir de amostras de solos do Estado da Paraíba.

Solo	Langmuir		Equação
	Ads_{max} $mg\ g^{-1}$	K_L $L\ mg^{-1}$	
LA	0,041	0,341	$x/m = (0,014x)/(1+0,341x)$ $R^2 = 0,978$
PAC	0,021	0,447	$x/m = (0,009x)/(1+0,447x)$ $R^2 = 0,955$
PVe	0,033	0,399	$x/m = (0,013x)/(1+0,399x)$ $R^2 = 0,985$

As isotermas de adsorção de $S-SO_4^{-2}$ (Figura 1) demonstraram que as quantidades de desse elemento adsorvidas pelos solos aumentaram com a concentração da solução de equilíbrio. Entretanto, as diferentes inclinações das curvas demonstram que os solos têm comportamentos diferentes em relação à adsorção de $S-SO_4^{-2}$. Observa-se que dentre os três solos o LA e o PVe apresentaram-se mais próximo ao tipo H (*High*) de isoterma, conforme classificação de Giles *et al.* [13], o que indica alta afinidade de adsorção, enquanto que o PAC apresentou isoterma do tipo L (Langmuir), com menor energia de adsorção, caracterizada por baixa inclinação devido os sítios de adsorção disponíveis diminuírem quando aumenta demasiadamente a cobertura da superfície adsorvente. Essas características das isotermas dependem, provavelmente, das propriedades dos solos.

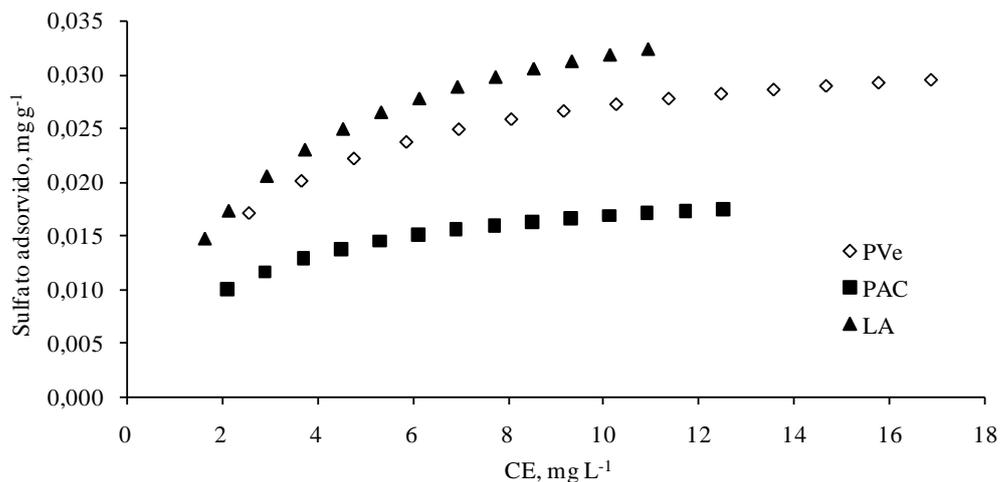


Figura 1: Relação entre os teores de $S-SO_4^{-2}$ na solução de equilíbrio (CE) e os adsorvidos em três amostras de solos do Estado da Paraíba

Na Tabela 2, são apresentados dados referentes à CMA (Ads_{max}) e à constante relacionada com a energia de adsorção (K_L), obtidas pela linearização do modelo hiperbólico da isoterma de Langmuir. Os valores de CMA variaram de 0,021 a 0,041 $mg\ g^{-1}$ nestes solos intemperizados (Tabela 2) sendo que o LA foi o que mais adsorveu $S-SO_4^{-2}$.

O PVe foi o segundo solo que mais adsorveu $S-SO_4^{-2}$, possivelmente devido à maior quantidade de oxihidróxidos de Fe livres neste solo em relação aos demais (Tabela 1).

Segundo Casagrande *et al.* [4], o pH torna-se um dos principais fatores que controlam a disponibilidade e a movimentação do sulfato do solo, onde a elevação do pH promove aumento da disponibilidade do sulfato para as plantas, ou seja, diminui a adsorção de sulfato. Segundo Marsh *et al.* [14], o aumento do pH em solos ácidos aumenta o número de cargas negativas e por isso há repulsão do sulfato. No entanto, é interessante observar que no solo PAC, apesar de apresentar o menor pH, foi o terceiro que mais adsorveu $S-SO_4^{-2}$, possivelmente razão dos menores teores de argila e de oxihidróxidos de Fe livres. Da mesma forma este solo apresentou o maior valor de P-remanescente indicando a menor adsorção deste elemento e consequentemente, do sulfato.

Muitos autores consideram que o teor de argila é o principal responsável pela adsorção dos solos, o que pode ser observado no LA, que apresentou maior teor de argila e maior CMA; no entanto, apresentou menor CTC.

O equivalente de umidade esta relacionado com a CMA dos solos sugerindo que esta característica fornece uma estimativa da superfície disponível de adsorção [15]. Os solos com os maiores valores de CMA de $S-SO_4^{-2}$ são os que apresentaram maiores valores de equivalente de umidade.

A adsorção de fosfato pelos colóides do solo é específica, sendo os oxidróxidos de Fe e Al os principais componentes da fração coloidal responsáveis pela sua adsorção [16]. Para o sulfato, no entanto, o mecanismo de ligação aos colóides do solo é ainda controvertido. Agbenin [17] verificou que a retenção de sulfato por um Alfissolo caulínítico não foi significativamente afetada pela força iônica e pela natureza do eletrólito suporte ($CaCl_2$, KCl e $NaCl$), revelando ser a adsorção específica.

Os valores dos fatores de separação (RL) variaram entre 0 e 0,48 para todas as amostras de solo (Figura 2) mostrando que a adsorção foi favorável e espontânea [18], independentemente dos diferentes atributos químicos e físicos das amostras de solo.

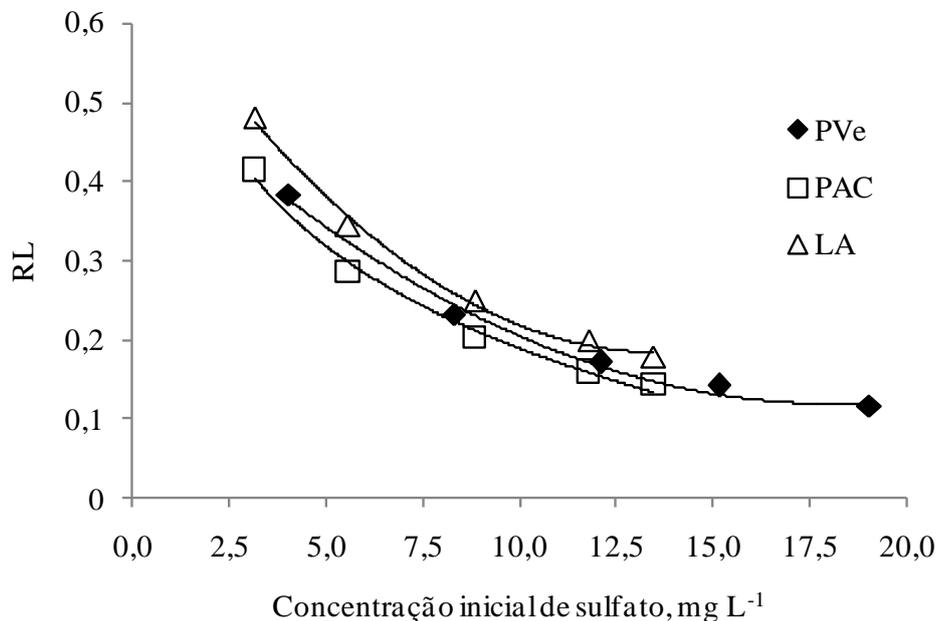


Figura 2: Variação do fator de separação (RL) em função do sulfato adicionado em três amostras de solos do Estado da Paraíba

Os menores valores RL foram obtidos pelas maiores quantidades de sulfato adicionadas. Isto indica que a reação de adsorção foi mais favorável para as mais elevadas concentrações iniciais de $S-SO_4^{-2}$, mostrando que todos os solos foram sistemas eficientes para a retenção de $S-SO_4^{-2}$, mesmo com algumas variações em consequência dos diferentes atributos químicos e físicos. O valor mais elevado de RL é do solo LA indicando que a adsorção de $S-SO_4^{-2}$ por esta amostra de solo foi menos favorecida ou espontânea. Em contraste, nas amostras de solo do PVe e PAC a adsorção de $S-SO_4^{-2}$ foi mais favorecida ou espontânea.

Analisando as características químicas destas últimas amostras de solo (Tabela 1), observa-se que tinham uma maior capacidade de troca catiônica, do que qualquer outra amostra de solo no estudo. Isto sugere que a adsorção de $S-SO_4^{-2}$ desenvolveu mais espontaneamente na presença de material orgânico.

A força que guia as reações de adsorção é o gradiente de energia livre de Gibbs (ΔG). Os resultados de energia livre, ΔG , foram negativos para todas as amostras (Figuras 3) o que demonstra que a quantidade de SO_4^{-2} em equilíbrio na solução foi sempre inferior ao valor de SO_4^{-2} adicionado. Assim, a reação de adsorção de SO_4^{-2} foi termodinamicamente exotérmica e espontânea com energia liberada para a conversão das formas menos estáveis de $S-SO_4^{-2}$ em solução para formas adsorvidas com maior estabilidade [18, 19].

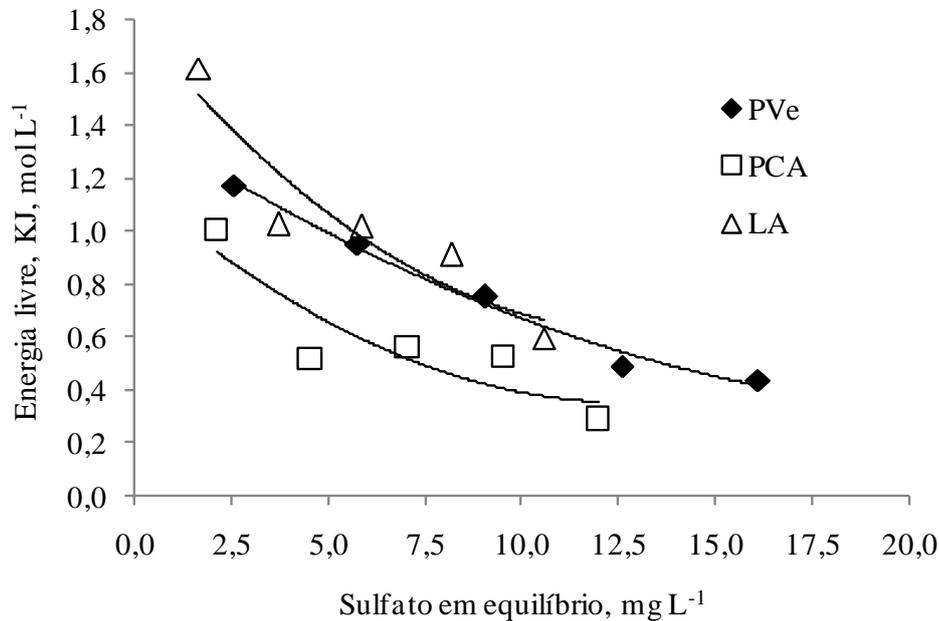


Figura 3: Energia livre, em módulo, da reação de adsorção do sulfato em três amostras de solos do Estado da Paraíba

Observa-se que a energia livre, em módulo, diminuiu com o aumento da concentração do $S-SO_4^{-2}$ na solução de equilíbrio, ou seja, quanto maior a concentração do elemento na solução menos o elemento é fortemente retido; nas doses menores de $S-SO_4^{-2}$, a amplitude de variação nos valores de energia livre foi maior do que nas doses mais elevadas do $S-SO_4^{-2}$ corroborando com [20]. A maior energia livre da reação de adsorção de $S-SO_4^{-2}$ foi no LA do que no PVe e no PCA, o que está relacionado com a textura mais argilosa do LA seguida com PVe e PCA.

4. CONCLUSÕES

O modelo de Langmuir descreve satisfatoriamente a adsorção do sulfato para os solos estudados.

O Latossolo Amarelo apresenta maior adsorção de sulfato.

A capacidade de adsorção do sulfato pelos solos LA, PAC e PV é muito baixa.

O estudo termodinâmico indica a energia livre da adsorção apresenta comportamento inverso em relação à concentração do sulfato na solução de equilíbrio e a reação de adsorção do sulfato é favorável e espontânea.

1. Rheinheimer DS, Alvarez JWR, Filho BDO, Silva LS, Bortoluzzi EC. Resposta de culturas a aplicação de enxofre e a teores de sulfato num solo de textura arenosa sob plantio direto. *Ciência Rural* 35: 562-569, 2005.
2. Bohn H, McNeal B, O'Connor G. *Soil Chemistry*. Toronto: John Willey, 1985. 341p.
3. Soares MR, Casagrande JC, Alleoni LRF. Modelos descritivos da adsorção de íons em solos. *Boletim Informativo. SBCS*, 31: 46-50, 2006.
4. Casagrande JC, Alleoni LRF, Camargo AO, Borges M. Adsorção de fósforo e sulfato em solos com cargas elétricas variáveis. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 27: 51-59, 2003.
5. Singh M. Equilibrium adsorption of boron in soils and clays. *Geoderma*, 5: 209-217, 1971.

6. Alleoni LRF, Camargo, AO. Energia livre das reações de adsorção de boro em solos. *Revista de Agricultura*, 73: 319-330, 1998.
7. EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Serviço Nacional de Levantamento e Conservação de Solo. Manual de métodos de análise de solo. Rio de Janeiro, Ministério da Agricultura, 1997. 212p.
8. Braga JM, Defelipo BV. Determinação espectrofotométrica de fósforo em extratos de solo e material vegetal. *Revista Ceres*, 21: 73-85, 1974.
9. Alvarez VVH, Novais RF, Dias, LE, Oliveira JA. Determinação e uso do fósforo remanescente. *Boletim Informativo. SBCS*, 25: 27-32, 2000.
10. Gupta VK, Ali I. Utilisation of bagasse fly ash (a sugar industry waste) for the removal of copper and zinc from wastewater. *Separation and Purification Technology*, 18:131-140, 2000.
11. Chaves LHG, Souza RS, Tito GA. Adsorção de zinco em Argissolos do Estado da Paraíba: efeito do pH. *Revista Ciência Agronômica*, 39: 511-516, 2008.
12. Dias NMP, Alleoni LRF, Casagrande JC, Camargo AO. Energia livre da reação de adsorção de cádmio em latossolos ácidos, *Ciência Rural*, 33: 829-834, 2003.
13. Giles, CH, Smith D, Huitson A. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. *Journal Colloid and Interface Science*, 47: 755-765, 1974.
14. Marsh, KB, Tillman RW, Syers JK. Charge relationships of sulfate sorption by soils. *Soil Science Society American Journal*, 51:318-23, 1987.
15. Farias, DR, Oliveira FHT, Santos D, Arruda JA, Hoffmann RB, Novais RF. Fósforo em solos representativos do estado da Paraíba. I - Isotermas de adsorção e medidas do fator capacidade de fósforo. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 33:623-632, 2009.
16. He LM, Zelazny LW, Baligar VC, Ritchey KD, Martens DC. Ionic strength effects on sulfate and phosphate adsorption on γ -alumina and kaolinite: triplelayer model. *Soil Science Society American Journal*, 61:784-793, 1997.
17. Agbenin JO. Sulfate retention by kaolinitic Alfisols from Nigerian savanna. *Soil Science Society American Journal*, 61:53-57, 1997.
18. Soares MR, Alleoni LRF, Casagrande JC. Parâmetros termodinâmicos da reação de adsorção de boro em solos tropicais altamente interperizados. *Química Nova*, 28: 1014-1022, 2005.
19. Casagrande JC, Soares MR, Mouta ER. Zinc adsorption in highly weathered soils. *Pesquisa Agropecuaria Brasileira*, 43: 131-139, 2008.
20. Iglesias CSM, Casagrande JC, Alleoni LRF. Efeito da natureza do eletrólito e da força Iônica na energia livre da reação de adsorção de níquel em solos. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 31: 897-903, 2007.