

DETERMINAÇÃO DO ENXÔFRE ORGÂNICO DO SOLO PELO MÉTODO  
COLORIMÉTRICO DO CLORANILATO DE BÁRIO<sup>1</sup>

N.A. da Glória<sup>2</sup>  
R.A. Catani<sup>2</sup>  
G.C. Vitti<sup>3</sup>

RESUMO

O presente trabalho descreve uma nova técnica para determinação direta do enxôfre orgânico do solo. No método preconizado os solos são incinerados a 800°C, em tubos de porcelana, sob corrente de oxigênio. Os gases formados são recebidos em solução de peróxido de hidrogênio e, em seguida, o excesso do oxidante é eliminado por ebulição. O sulfato formado é determinado pelo método colorimétrico do cloranilato de bário, mediante leituras a 308 mμ. Foram realizados estudos sobre vários fatores que podem influir no método e a determinação do enxôfre orgânico em cinco solos, pertencentes a diferentes grandes grupos, mostrou uma precisão razoável.

INTRODUÇÃO

As determinações de enxôfre orgânico dos solos têm sido realizadas de forma indireta, isto é, por diferença entre o teor total e o teor disponível de enxôfre dos solos (BARDSLEY & LANCASTER, 1960; McCLUNG e outros, 1959). Entretanto esta técnica está sujeita a variações amplas em seus resultados, por quanto a capacidade extratora das soluções empregadas, na retirada do enxôfre disponível do solo é muito variável.

O método colorimétrico de determinação de sulfato, baseado na reação do citado ânion com o cloranilato de bário, foi proposta por BERTOLACINI & BARNEY (1957), e amplamente estudado por diversos autores, conforme comenta GLÓRIA (1968). Este método apresenta uma elevada sensibilidade quando empregado

---

<sup>1</sup> Recebido para publicação em 31/12/1969.

<sup>2</sup> Cadeira de Química Analítica e Físico-Química. E.S.A. "Luiz de Queiroz". USP.

<sup>3</sup> Bolsista da FAPESP.

com leituras na região do ultra-violeta, o que o torna adequado a determinações de pequenas quantidades de sulfato, conforme ocorre em nossos solos.

WELCHER (1939) apresentou um método de combustão direta para determinação do enxôfre, baseado na queima do material em tubo de combustão, em presença de corrente de oxigênio, e recebimento dos gases em solução oxidante.

Considerando-se as limitações das técnicas já preconizadas para determinação de enxôfre orgânico do solo, procurou-se estabelecer um método direto de determinação da citada forma do elemento em aprêço, baseado em técnica similar à apresentada por WELCHER (1939), complementando-a, porém, com a determinação do sulfato pelo método do cloranilato de bário.

Na técnica proposta o solo foi incinerado em forno tipo Ströhlein, os gases recebidos em solução de peróxido de hidrogênio, e após eliminação do excesso de oxidante, o sulfato foi determinado pelo método colorimétrico do cloranilato de bário, mediante leituras a 308 milimicrons.

#### MATERIAL E MÉTODOS

##### Material

O material foi constituído de cinco amostras de diferentes tipos de solos, cujas características gerais permitem designá-los conforme é apresentado no Quadro 1. No Quadro 1, são apresentadas algumas características químicas dos solos analisados, determinadas conforme CATANI, GALLO & GARGANTINI (1955).

##### Reativos

Dos reativos empregados merecem menção especial os seguintes:

Cloranilato de bário - O reativo foi preparado pela reação entre soluções aquosas de cloreto de bário a 5% e de ácido cloranílico a 0,1%, conforme processo descrito por BERTOLACINI & BARNEY (1957).

Solução tampão 0,5 M em ácido acético e acetato de sódio - Foram transferidos para balão volumétrico de 1000 ml, 27,6 mililitros de ácido acético glacial, densidade 1,06, acrescentou-se água desmineralizada e 68,24 g de acetato de sódio trihidratado. A seguir, o volume foi completado com água desmineralizada.

QUADRO 1 - Características dos solos usados para a determinação do enxofre orgânico (em 100 g de terra fina, seco ao ar)

Amostra Nº	Solos	pH	Teor C %	Total H %	K <sup>+</sup>	Teor Trocável		PO <sub>4</sub> <sup>3--</sup> **
						Ca <sup>2+</sup> *	Mg <sup>2+</sup> *	
1	Podz. var. Lins-Marília	6,5	1,05	0,14	0,50	3,84	0,84	0,07
2	Terra roxa estruturada	6,5	0,83	0,12	0,23	3,60	0,88	0,08
3	Podz. Vermelho-Amarelo var.Laras	5,0	0,57	0,07	0,08	0,32	0,28	0,03
4	Hidromórfico	6,2	0,68	0,10	0,18	2,08	0,96	0,07
5	Latosólico roxo	6,3	1,01	0,13	0,13	7,71	1,51	0,11

\* K<sup>+</sup> extraído com solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,05 N; Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> e Al<sup>3+</sup> extraídos com solução de KCl 1 N.

\*\* Solúvel em solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,05 N.

Suspensão de cloranilato de bário, em solução tampão 0,1 M em ácido acético e acetato de sódio - Um grama de cloranilato de bário,  $\text{BaC}_6\text{Cl}_2\text{O}_4$ , foi colocado em suspensão em 20 ml de solução tampão 0,5 M de ácido acético e acetato de sódio, e o volume foi completado a 100 ml com água desmineralizada.

Solução padrão de sulfato contendo 1000 ppm de sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) - O sulfato de potássio anidro,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , foi seco a  $110^\circ\text{C}$ , durante 1 hora e após esfriar, em dessecador, transferiram-se 1,8139 g para balão volumétrico de 1000 ml e o volume foi completado com água desmineralizada.

Solução padrão de sulfato contendo 25 ppm de sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) - Vinte e cinco mililitros da solução contendo 1.000 ppm de  $\text{SO}_4^{2-}$  foram transferidos para balão volumétrico de 1.000 ml e o volume foi completado com água desmineralizada.

Solução de  $\text{H}_2\text{O}_2$  a 7% - Duzentos e cinquenta mililitros de solução de peróxido de hidrogênio a 30% (isenta de fósforo) foram transferidos para balão volumétrico de 1000 ml e o volume foi completado com água desmineralizada.

Colunas de resina trocadora de cátions - Foram empregadas colunas de resina de troca catiônica, Dowex 50-X8, 50-100 mesh, forma  $\text{H}^+$ , conforme preconizado por GLÓRIA & VITTI (1968).

#### Métodos

A determinação em aprêço envolve duas fases distintas, a saber:

- a) Queima do material em sistema adequado, sob corrente de oxigênio e recebimento dos gases em solução oxidante.
- b) Eliminação do excesso de solução oxidante e determinação colorimétrica do sulfato formado, mediante o emprêgo do método já citado.

Para a primeira fase, ou seja, a queima do solo, foi adaptado um aparelho originalmente usado para a determinação do carbono (Ströhlein), de forma a se obter um sistema esquematicamente representado na Figura 1. O sistema seguiu, em linhas gerais, o apresentado por WELCHER (1939), evitando-se, entretanto, que o sistema de condução dos gases apresentasse locais de condensação de água, de difícil lavagem, porquanto verificou-se que a água que sai do solo e fica retida nos pontos de condensação, causa grandes variações nos resultados obtidos, devido à retenção dos gases contendo enxofre.

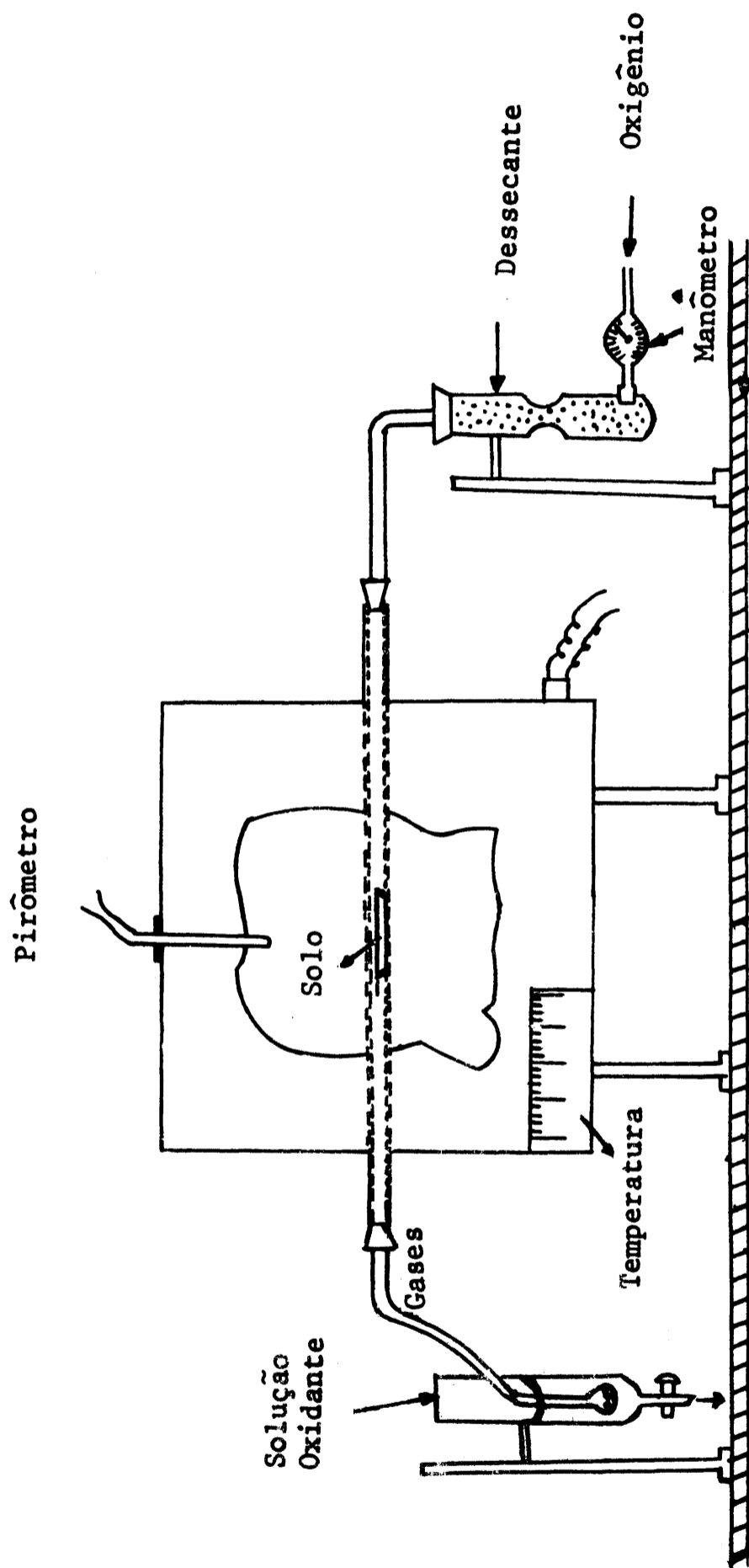


Figura 1 - Sistema utilizado para queima de solos e recebimento dos gases

No estudo desta fase do método, foi verificado que o emprêgo de catalisadores, (platina, vanádio ou alumínio metálico) conforme recomendam alguns autores (LYSYJ & ZAREMBO, 1958; WILSON & STRAW, 1950) não apresentou vantagens.

A temperatura de queima que evidenciou melhores resultados, em ausência de qualquer catalisador, foi de 800°C. Foram efetuados estudos com determinações a 600°C, e os resultados mostraram grande imprecisão, provavelmente devido à queima incompleta do material. Os estudos com incineração a 1100°C evidenciaram decomposição de outras formas contendo enxôfre, além do enxôfre orgânico. Além disso, estudou-se o volume de oxigênio e o tempo de queima a serem empregados. Mediante os experimentos prévios realizados, pode-se estabelecer as condições para a aplicação do método, conforme será descrito adiante.

Para receber os gases empregou-se uma solução oxidante. Nos estudos preliminares verificou-se que dentre as soluções oxidantes estudadas (soluções de peróxido de hidrogênio, bromo e iôdo), a que melhores resultados ofereceu foi a de peróxido de hidrogênio a 7%. Entretanto para se obter melhores condições de oxidação foi necessário alcalinizar-se a solução com hidróxido de amônio.

A segunda fase do método foi estabelecida, eliminando-se o excesso de solução oxidante, mediante ebulição da solução por 15 minutos. Em seguida, empregou-se o método colorimétrico de determinação do sulfato, seguindo-se em linhas o estabelecido por GLÓRIA (1968), com as modificações que serão descritas adiante.

Preparo da curva padrão - (Relação entre a concentração de sulfato e absorbância das soluções padrões) - Foram passados através da coluna trocadora de cátions 0; 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0 e 10,0 ml da solução padrão de sulfato (25 microgramas de sulfato por mililitro). A seguir, as colunas foram lavadas com duas porções de 5 ml de água desmineralizada, e os eluídos recebidos em copos de 100 ml. Foram adicionados, aos copos, 10 ml de solução de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a 7%, 0,5 ml de NH<sub>4</sub>OH (d = 0,91) e aproximadamente 10 ml de água desmineralizada. A seguir, os materiais foram aquecidos à ebulição por 15 minutos. Esperou-se esfriar, transferiram-se os conteúdos dos copos para balões volumétricos de 50 ml, aos quais foram acrescentados 25,0 ml de álcool etílico a 99,5% G.L., 5 ml de suspensão de cloranilato de bário em solução 0,1 M de ácido acético-acetato de sódio, e os volumes foram completados com água desmineralizada. Após 15 minutos, intervalo no qual as suspensões foram agitadas intermi-

tentemente, centrifugou-se parte das suspensões (2.500 rpm durante 3-4 minutos) e procedeu-se às leituras no espectrofotômetro Beckman, modelo DB, a 308 milimicrons, sendo 100% de T (transmitância) obtido com a solução isenta de sulfato.

Marcha analítica - Transferiu-se para os recipientes de incineração ("barquinhas" de porcelana), 1,000 g de solo, e procedeu-se a incineração no sistema descrito, utilizando-se a temperatura de 800°C. O volume de oxigênio foi controlado pela pressão dada no manômetro do aparelho, sendo inicialmente (1,5 minutos inicial) menor que 0,5 libra por polegada quadrada e no final (0,5 minuto final) de 5 libras por polegada quadrada. Os gases libertados foram recebidos em 10 ml de solução de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a 7%, 0,5 ml de NH<sub>4</sub>OH (d = 0,91) e aproximadamente 20 ml de água desmineralizada. Esta solução foi colocada em um nível mais baixo, permitindo assim que após cada incineração o tubo de condução dos gases fosse lavado com água desmineralizada, recebendo-se o líquido de lavagem no recipiente contendo a solução oxidante. Em seguida, estas soluções foram aquecidas até ebulição por 15 minutos. Daí por diante prosseguiu-se conforme descrito no preparo da curva padrão.

#### RESULTADOS E DISCUSSÃO

Relação entre absorbância e concentração de sulfato das soluções padrão - Conforme se observa pela Figura 2, obteve-se correlação linear entre absorbância e concentração de sulfato das soluções, quando se procedeu conforme já descrito. A citada correlação pode ser expressa pela equação:

$$x = (y + 0,003) \cdot 15,152$$

onde x representa ppm de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e y a absorbância das soluções.

Determinação de enxofre orgânico - Os dados obtidos na determinação do enxofre orgânico em cinco solos, pertencentes a diferentes grandes grupos, pela técnica preconizada são apresentados no Quadro 2.

QUADRO 2 - Determinação de enxôfre orgânico em solos pelo método colorimétrico do cloranilato de bário. (Média de 5 determinações).

Amostra Nº	Solos	ppm S	C.V. %
1	Podz. var. Lins-Marília	12,70 ± 1,00	17,6
2	Terra roxa estruturada	28,76 ± 1,63	12,7
3	Podz. Vermelho-Amarelo var. Laras	34,94 ± 1,93	12,3
4	Hidromórfico	119,80 ± 1,57	2,9
5	Latosólico roxo	81,40 ± 1,23	3,4

Conforme evidenciam os resultados apresentados (média, desvio padrão da média e coeficiente de variação), o método proposto apresenta uma precisão bastante satisfatória. Deve ser ressaltado que não foram realizados outros ensaios, para confrontação dos resultados, devido à falta de método similar de determinação de enxôfre orgânico que pudesse servir de método de referência.

#### CONCLUSÕES

Os resultados obtidos permitem concluir que:

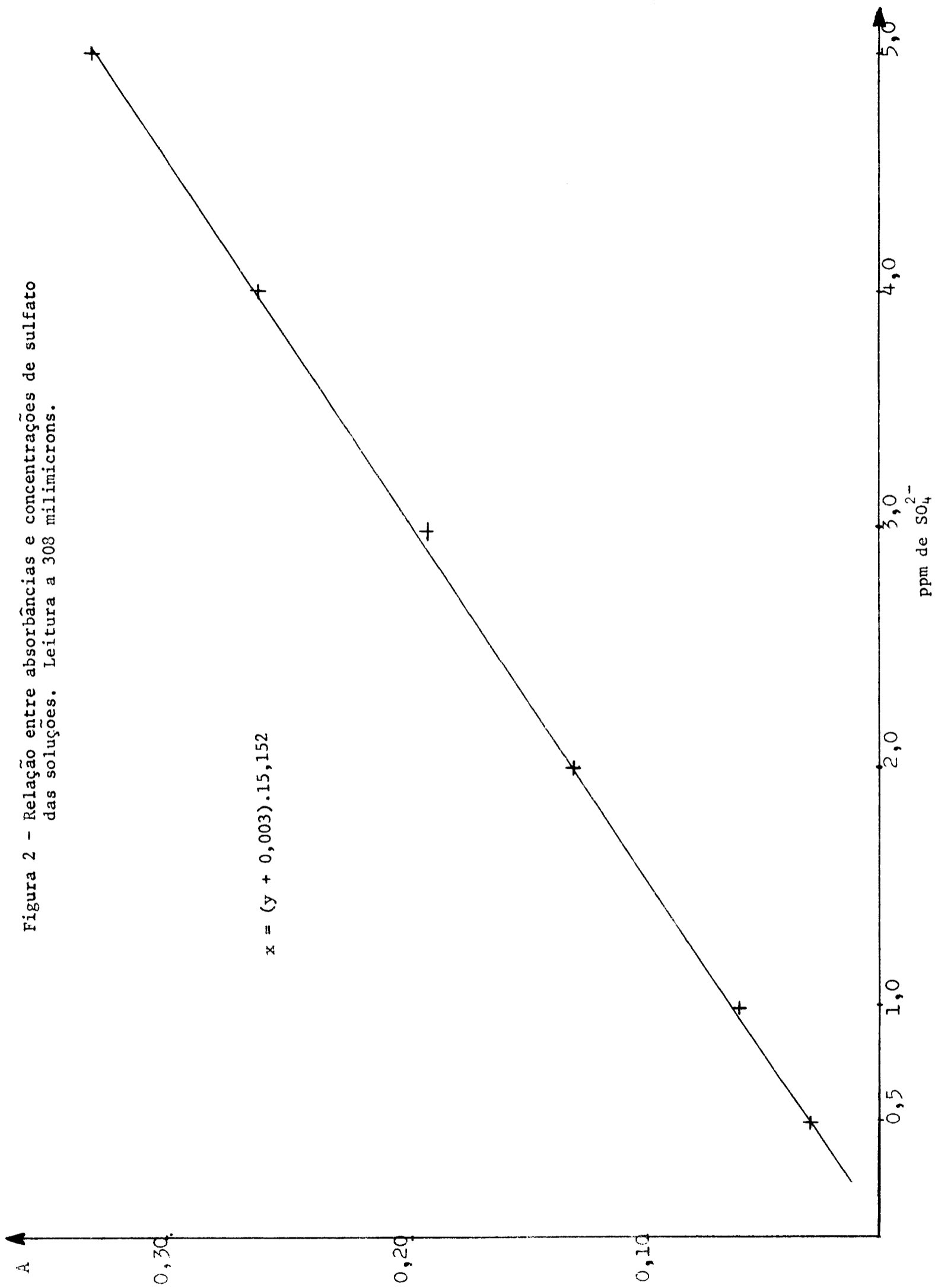
a) A técnica de incineração do solo em tubo de porcelana, sob corrente de oxigênio, permite que se determine o enxôfre orgânico do solo, de forma direta e com razoável precisão.

b) O método colorimétrico de determinação de sulfato, baseado na reação com o cloranilato de bário, com leituras no ultra-violeta, possui sensibilidade adequada à determinação do sulfato, proveniente do enxôfre orgânico do solo.

c) A técnica e o método preconizados, são razoavelmente simples, permitindo análises com satisfatória rapidez e precisão.



Figura 2 - Relação entre absorbâncias e concentrações de sulfato das soluções. Leitura a 308 milimicrons.



## SUMMARY

This paper describes a direct method for determining organic soil sulfur. By the proposed method the soil is ashed in an electric tube-furnace at 800°C in a stream of oxygen and the escaping gases were absorbed by oxygen peroxide solution.

After the ashing the excess of oxygen peroxide is eliminated by ebullition, and the resulting sulfate is determined by the colorimetric method based on the reaction with barium chloranilate, and the absorbance was determined at 308 milimicrons.

The results obtained allowed to conclude that the technique proposed is good and the accuracy satisfactory.

## LITERATURA CITADA

- BARDSLEY, C.E. & J.D. LANCASTER, 1960. Determination of reserve sulfur and soluble sulfate in soils. Soil Sc. Soc. Am. Prec. 24: 265-268.
- BERTOLACINI, R.J. & J.E. BARNEY, 1957. Colorimetric determination of sulfate with barium chloranilate. Anal. Chem. 29: 281-283.
- CATANI, R.A., J. ROMANO GALLO & H. GARGANTINI, 1955. Amostragem de solo, métodos de análise, interpretação e indicações gerais para fins de fertilidade. Campinas, Estado de São Paulo, Instituto Agrônomo de Campinas (Boletim nº 69) 28 pp.
- GLÓRIA, N.A. da, 1968. A determinação colorimétrica do enxofre pelo método do cloranilato de bário. Tese para obtenção do título de livre-docente da Cadeira de Química Analítica e Físico-Química, da E.S.A. "Luiz de Queiroz", USP, Piracicaba, São Paulo, 134 pp. (mimeografado).
- GLÓRIA, N.A. da & G.C. VITTI, 1968. Emprego de coluna de resina trocadora de cátions na separação de cátions e ânions de extrato de material vegetal. Enviado para publicação nos Anais da E.S.A. "Luiz de Queiroz", volume 25.
- LYSYJ, I. & J.E. ZAREMBO, 1958. Rapid quantitative determination of sulfur in organic compounds. Anal. Chem. 30: 428-430.

McCLUNG, A.C., L.M.N. FREITAS & W. L. LOTT, 1959. Estudo sôbre o enxôfre em solos do Estado de São Paulo. IBEC Research Institute. São Paulo. Boletim nº 17. 31 pp.

WELCHER, F.J. (ed), 1939. Standard Methods of Chemical Analysis. Vol. II, parte A. 6<sup>th</sup> ed. D. Van Nostrand Company Inc., Princeton New Jersey. 1282 pp.

WILSON, H.N. & H. T. STRAW, 1950. Determination of small amounts of sulfur inorganic compounds. J. Soc. Chem. Ind. 69: 79-82.

