

Relação entre a mineralogia da fração argila e os teores de alumínio extraídos com KCl de solos ácidos brasileiros⁽¹⁾.

Rodrigo Balem Vendruscolo⁽²⁾; Gabriel Octávio de Mello Cunha⁽³⁾; Jaime Antonio de Oliveira⁽⁴⁾; Daniel Alexandre Heberle⁽³⁾; Francisco Alexandre de Morais⁽³⁾; Bethina Bastos Barboza⁽⁵⁾.

⁽¹⁾ Trabalho executado com recursos Fapesc/Capes

⁽²⁾ Mestrando em Ciência do Solo, Universidade do Estado de Santa Catarina; Lages, Santa Catarina; rodrigovendruscolo@outlook.com; ⁽³⁾ Doutorando do curso de Pós-Graduação – Ciências Agrárias - Ciência do Solo da Universidade do Estado de Santa Catarina; ⁽⁴⁾ Professor Associado, Departamento Solos e Recursos Naturais, Universidade do Estado de Santa Catarina; ⁽⁵⁾ Acadêmica do Curso de engenharia Ambiental, Universidade do Estado de Santa Catarina.

RESUMO: O Al “trocável” é tradicionalmente quantificado no extrato da solução de cloreto de potássio (KCl) 1 mol L⁻¹ (Al-KCl), mas nem sempre o Al provém unicamente de formas trocáveis. O presente trabalho objetivou investigar as possíveis relações entre o alumínio extraído com a solução de KCl (método tradicional) com a mineralogia da fração argila. Foram utilizadas amostras de dois horizontes (A e B) de 12 perfis de solos ácidos de cinco estados brasileiros (AC, PE, BA, RS e SC), com diferentes características mineralógicas, todos com teores de Al-KCl superior a 4 cmol_c kg⁻¹ no horizonte B. Dois perfis de SC (Rancho Queimado e Curitibanos), com níveis mais baixos de Al-KCl, foram tomados como referência de solos mais intemperizados com mineralogia essencialmente caulinitica. Os altos teores de Al-KCl mostraram-se relacionados com a mineralogia dos solos estudados. A análise mineralógica revelou que na maioria dos solos com alto TEOR Al, esmectitas encontram-se em processo de destruição no clima úmido atual, resultando em liberação de grandes quantidades de formas não trocáveis de Al, mas que são computadas como trocáveis pelo extrator tradicionalmente usado na determinação do Al. Nos solos ácidos subtropicais os teores de Al-KCl também foram altos, porém com valores mais baixos do que nos solos com predomínio de esmectitas. Os resultados demonstraram que o KCl 1 mol L⁻¹ extrai outras formas de alumínio além da trocável, superestimando seus valores, não sendo, portanto, adequado para estimar os teores de Al nos solos analisados no presente estudo.

Termos de indexação: método de extração química, esmectitas

INTRODUÇÃO

Os teores de Al determinados com KCl 1 mol L⁻¹, em muitos solos ácidos brasileiros, são extremamente altos, podendo exceder a 10 cmol_c kg⁻¹. Nos solos mais intemperizados e cauliniticos, o Al-KCl parece corresponder ao Al trocável em equilíbrio com o da solução, mas em outras classes de solos brasileiros,

parece não representar somente as formas trocáveis, uma vez que as plantas ou não manifestam toxidez (Wadt, 2002), ou este efeito é pequeno.

Em muitos solos de várias regiões brasileiras, como da Amazônia, Nordeste e extremo Sul do Brasil, com participação expressiva de esmectitas em processo de destruição no clima úmido atual, os solos são ácidos, relativamente férteis, mas apresentam quantidades muito altas de Al-KCl, a exemplo de alguns solos do Acre estudados por Almeida et al. (2010), em Cambissolos e Argissolos do Amazonas (Marques et al., 2002) e em Vertissolos do Recôncavo Baiano (Ribeiro et al., 1990), onde teores de Al-KCl superando os 10 cmol_c kg⁻¹ são frequentes. Em vários casos, níveis altos de Ca²⁺ e Mg²⁺, soma e saturação por bases ocorrem em conjunto com níveis muito elevados de Al-KCl, sendo frequentes as situações onde os valores de pH em água são superiores a 5,5, como em solos do Acre (Embrapa, 2010) e do Rio Grande do Sul (Almeida et al., 2000), onde não é esperada a presença de alumínio trocável. Em vários solos ácidos subtropicais de maior altitude, com altos teores de matéria orgânica e com participação expressiva de argilominerais 2:1 com polímeros de Al entrecamadas, os níveis de Al-KCl podem ser muito altos (Almeida et al., 1992).

Também em vários solos ácidos subtropicais de maior altitude, com altos teores de matéria orgânica (MO) e com participação expressiva de argilominerais 2:1 com polímeros de Al entrecamadas, os níveis de Al-KCl podem ser muito altos (Almeida et al., 1992).

Apesar dos altos teores de Al-KCl quantificados nas análises químicas, tem sido constatado que nos solos ácidos com esmectita do Acre os sintomas de fitotoxidez por Al muitas vezes não ocorrem, ou se manifestam aquém do esperado para os valores excepcionalmente altos de Al-KCl constatados nas análises químicas. De modo similar, tem sido constatado que em solos altamente tamponados do Planalto Sul Brasileiro, com teores muito altos de Al-KCl, a correção da acidez com doses de calcário está muito aquém ALEM daquelas recomendadas pelos métodos tradicionais, tem resultado em



produtividades satisfatórias, mesmo quando as quantidades de Al-KCl ainda se encontram em patamares elevados.

Considerando o exposto, o presente estudo objetivou relacionar os teores de Al extraído com KCl 1 mol L^{-1} , quantificados por titulação com base padronizada com a mineralogia da fração argila de 12 perfis de solos ácidos brasileiros.

MATERIAL E MÉTODOS

Este estudo foi realizado no Laboratório de Gênese e Mineralogia do Solo do Departamento de Solos e Recursos Naturais da Universidade do Estado de Santa Catarina, em Lages-SC, com amostras de solos de cinco estados brasileiros, com dois horizontes cada (A e B) CADA, sendo estes do Estado do Acre (perfis AC4, AC6, AC9 e AC11), Bahia (BA), Pernambuco (PE), Santa Catarina (Bom Retiro-SCBR e São Joaquim perfil 8-SC8SJ) e Rio Grande do Sul (Formigueiro-RS11 e Rosário do Sul-RSRS). Dois perfis de Santa Catarina (Rancho Queimado-SCRQ e Curitiba-SCCB), com teores mais baixos de Al-KCl e mineralogia predominantemente caulínica foram tomados como referência de solos mais intemperizados.

As amostras de solo utilizadas são provenientes de várias regiões brasileiras, coletadas em locais (sem interferência antrópica, em condições naturais e coletadas em barrancos em beira de estradas) onde já haviam sido previamente descritos perfis de solo, e já haviam informações sobre suas principais características físicas, químicas e, ou mineralógicas. As fontes destes trabalhos encontram-se em Cunha (2013)

Estas foram secas em estufa a $60 \text{ }^\circ\text{C}$ por 24 h, destorroadas, moídas e peneiradas, restando-se a fração com diâmetro inferior a 2 mm (TFSA) para as análises.

Para a determinação do Al "trocável", os extratos de KCl 1 mol L^{-1} foram obtidos segundo Embrapa (2013), pesando-se 4 g de TFSA em tubos de polietileno (falcon) de 50 mL, e adicionando-se 40 mL de solução de KCl 1 mol L^{-1} . As amostras foram agitadas horizontalmente a 120 rpm por 30 min, em seguida centrifugadas a 2000 rpm por 10 min.

Uma alíquota de 20 mL do centrifugado foi utilizada para quantificação do Al por titulometria com solução de NaOH $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ padronizado com biftalato ácido de potássio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, utilizando como o indicador a fenolftaleína. Todas as análises químicas foram realizadas com três repetições.

A determinação do pH em água e em solução de KCl 1 mol L^{-1} foi feita por potenciometria, em suspensão solo: líquido 1:1.

Para as análises mineralógicas, a fração argila foi separada com base na velocidade de sedimentação

de partículas segundo a lei de Stokes. Parte das amostras foi submetida a tratamentos de saturação com potássio (K^+), com solução de cloreto de potássio (KCl) 1 mol L^{-1} e outra parte foi submetida a tratamento de saturação com magnésio (Mg^{2+}) com MgCl_2 1 mol L^{-1} . Tais amostras foram analisadas por difratometria de raios-X em lâminas de vidro com argila orientada: nos dois casos, à temperatura ambiente. Nas de K^+ , após o aquecimento de 100, 350 e $550 \text{ }^\circ\text{C}$. Nas saturadas com Mg^{2+} , depois de solvatadas com vapor de etileno-glicol.

As amostras foram analisadas num difratômetro de raios-X Philips, modelo PW 3710, dotado de tubo de cobre, ângulo de compensação $\theta/2\theta$ e monocromador de grafite, com variação angular de $3,2$ a $42^\circ 2\theta$. A velocidade angular foi de $0,02^\circ 2\theta/\text{s}$, em modo por passos (*step*), com tempo de 1 segundo de leitura por passo.

Os difratogramas de cada solo, apresentados em Cunha (2013), foram confeccionados utilizando o programa APD (Automatic Powder Diffraction) versão 1.0. Com base no recurso fitprofile do software, foram efetuadas as medidas de Largura à Meia Altura (LMA) dos reflexos da caulinita e a medida das áreas correspondentes ao reflexo principal de cada argilomineral ou filossilicato identificado. Isto permitiu estimar, semi-quantitativamente, a participação relativa de cada mineral nas amostras, através de uma relação percentual da área de cada mineral em relação à área total obtida da soma das áreas individuais de todos os argilominerais e, ou filossilicatos.

Os critérios empregados para a interpretação dos difratogramas e para a identificação dos minerais constituintes da fração argila foram baseados no espaçamento interplanar (d) e no comportamento dos reflexos de difração conforme apresentados por Jackson (1965), Brindley & Brown (1980), Whittig & Allardice (1986) e literatura específica no texto.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Diferença significativas foram encontradas entre o pH em água e em solução de KCl 1 mol L^{-1} , principalmente nas amostras AC6 (Bt_3), AC9 (Bt_2), AC11 (Bv), BA (B), RS11 ($\text{Bt}_x + \text{Bt}_{gx1}$) e RSRS (Bt_3), que em alguns casos chegam a ser duas unidades mais baixos do que em água (Tabela 1). A alta concentração salina, aumentando a força iônica da solução, tende a incrementar a hidrólise de compostos de alumínio, nas suas diversas formas, resultando em aumento da concentração de íons H^+ na solução, com consequente redução dos valores de pH. Entretanto, esse efeito foi menor nos solos mais caulínicos, o que pode ser decorrente da menor carga líquida negativa desses solos, cujos



argilominerais apresentam menor carga negativa permanente (Cunha et al., 2014).

A análise dos minerais da fração argila dos solos estudados indicou diferenças importantes na composição mineralógica entre os perfis (Tabela 1), onde parcela expressiva dos solos ácidos com os mais altos teores de Al extraídos com solução de KCl 1 mol L⁻¹ (Tabela 1) apresentaram quantidades altas de argilominerais de camada 2:1 expansíveis, notadamente naqueles com argilominerais do grupo das esmectitas (Cunha, 2013).

Para o grupo de solos, correspondente aos perfis AC9, AC11, PE, BA, RS11 e RSRS, minerais do grupo das esmectitas foram superiores às quantidades de caulinita nos horizontes subsuperficiais, os quais coincidiram com os mais altos teores de Al-KCl encontrados (Tabela 1). Nos horizontes superficiais desses solos, apesar de em muitos casos também haver quantidades altas de esmectitas, os teores de Al-KCl foram geralmente menores (inferiores a 5 cmol_c kg⁻¹), comportamento explicado pelos maiores valores de pH, aos mais altos teores de Ca²⁺ e Mg²⁺ trocáveis encontrados nesses horizontes e, ou a maior estabilidade dos argilominerais favorecida pela melhor condição de drenagem interna, considerando tratar-se de horizontes de textura mais arenosa. Todos os atributos químicos dos solos do presente estudo são encontrados em Cunha et al. (2014).

Nos perfis de solos acima citados, os horizontes subsuperficiais apresentam expressiva quantidade de mosqueados e variegados, indicativos de alternância de condições redutoras e oxidantes no solo, condição que favorece a ocorrência de processos de ferrólise, que podem ocasionar destruição de argilominerais termodinamicamente instáveis, como é o caso das esmectitas. Assim, a destruição de lâminas octaedrais desse grupo de argilominerais pode ocasionar liberação de grande quantidades de compostos amorfos de Al, que eventualmente podem estar sendo dissolvidos pelo sal não tamponado de KCl, e computados como sendo Al "trocável". Resultados semelhantes foram encontrados por Almeida et al. (2010), entre outros autores.

Já nos solos onde foram identificadas quantidades expressivas de argilominerais 2:1 (Tabela 1) com forte intecalação de Al na forma de polímeros inorgânicos amorfos, porém com pouca evidência da presença de vermiculitas ou esmectitas puras, como foi o caso dos perfis SCBR e SC8SJ, os teores de Al (Tabela 1), apesar de ainda elevados, são inferiores aos constatados nos demais solos, o que sugere que, considerando sua maior estabilidade termodinâmica (Karathanasis et al., 1983) tenham menor potencial de liberação de formas não trocáveis de Al quando submetidos a extração com KCl 1 mol L⁻¹. Há que considerar também que nesses solos não ocorrem

evidências morfológicas de oscilação do lençol freático, sendo considerados bem a moderadamente drenados, condição que não favorece a ocorrência de processos de ferrólise, como nos anteriores (Cunha, 2013).

Nos perfis SCRQ e SCCB, ambos desenvolvidos em condições de boa drenagem interna e com mineralogia essencialmente caulinitica da fração argila, os teores de Al-KCl foram relativamente baixos quando comparados com os demais solos (Tabela 1), embora ainda possam estar em níveis de saturação altos desse elemento (Cunha, 2013).

CONCLUSÕES

A composição dos minerais da fração argila mostrou-se relacionada com os teores de Al nos solos estudados. Para os solos cauliniticos, associados ou não com a presença de argilominerais 2:1 com polímeros de hidróxi-Al entrecamadas, os teores de Al-KCl obtidos pelo método tradicional foram em geral mais baixos do que os obtidos no grupo de solos com participação expressiva de esmectitas.

O método de extração do Al trocável com a solução de KCl 1 mol L⁻¹ segundo o método tradicional, superestima os teores de alumínio trocáveis, dissolvendo outras formas desse elemento, além da trocável. Não sendo adequado para a determinação de Al nos solos estudados.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALMEIDA, J. A.; CAMPOS, M. L.; FERREIRA, E. R. N. & GATIBONI, L. C. Formas de alumínio nos solos do Acre. In: REUNIÃO BRASILEIRA DE CLASSIFICAÇÃO E CORRELAÇÃO DE SOLOS. SOLOS SEDIMENTARES EM SISTEMAS AMAZÔNICOS – POTENCIALIDADES E DEMANDAS DE PESQUISA, 10, Acre. Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, Pesquisas Coligadas. p. 38-50, 2010.
- ALMEIDA, J. A.; KÄMPF, N. & KLAMT, E. Amidas e hidrazina na identificação de caulinita desordenada em solos brunos subtropicais do Rio Grande do Sul e de Santa Catarina. R. Bras. Ci. Solo, 16:169-175, 1992.
- ALMEIDA, J. A.; MAÇANEIRO, K. C. & KLAMT, E. Mineralogia da fração argila de solos vermelhos com horizontes superficiais brunados do Planalto de Lages, R. Bras. Ci. Solo, 24:815-828, 2000.
- BROWN, G. & BRINDLEY, G. W. X-ray diffraction procedures for clay mineral identification. In: BRINDLEY, G. W. & BROWN, G., eds. Crystal structures of clay minerals and their X-ray



identification. London, Mineralogical Society, 1980. p.305-360.

CUNHA, G. O. M. Mineralogia e formas de alumínio em solos ácidos brasileiros. Lages, Universidade do Estado de Santa Catarina, 2013. 153p. (Dissertação de Mestrado)

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. Sistema Brasileiro de Classificação de Solo. 3. ed. Revisada e Ampliada. Brasília-DF, Embrapa, 2013. 353p.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA-EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. In: ANJOS, L. H. C.; SILVA, L. M. & WADT, P. G. S., eds. Solos sedimentares em sistemas amazônicos- potencialidades e demandas de pesquisas, 2010. 95p (Guia de Campo)

JACKSON, M. L. Soil Chemical Analysis. 2 ed. Madison: Department of Soil Science- University of Wisconsin. Advanced Course, 1965. 991p. (Mimeografado)

KARATHANASIS, A. D.; ADAMS, F. & HAJEK, B. F. Stability relationships in kaolinite, gibbsite, and Al-hydroxy-interlayered vermiculite soil-systems. Soil Sci. Soc. Am. J., 47:1247-1251, 1983.

MARQUES, J. J.; TEIXEIRA, W. G.; SCHULZE, D. G. & CURTI, N. Mineralogy of soils with unusually high exchangeable Al from the western Amazon Region. Clay Minerals, 37:651-661, 2002.

RIBEIRO, L. P.; VOLKOFF, B.; MELFI, A. J. Evolução mineralógica das argilas em solos vérticos do Recôncavo Baiano. R. Bras. Ci. Solo, 14:263-268, 1990.

WADT, P. G. S. Manejo de solos ácidos do Estado do Acre. Rio Branco, Embrapa-Acre, 2002. 28p. (Documentos, 79)

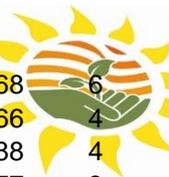
WHITTIG, L. D. & ALLARDICE, W. R. X-ray diffraction techniques. In: KLUTE, A., ed. Methods of soil analysis. Part 1. Physical and mineralogical methods. 2 ed. Madison, Soil Science Society of America, 1986. p. 331-362.

Tabela 1- Teores de Al-KCl quantificados por titulação (QT). Largura à Meia Altura (LMA) do pico a 0,72 nm, relação entre área dos picos e tipos de argilominerais nos horizontes dos solos estudados.

Solo	Horizonte	Características dos minerais de argila									
		pH		Al QT	LMA 0,72	Áreas dos picos e composição mineral			A0,72* Mineral	Mineral	
		Água	KCl			A1,4*	A1,0*	A0,72*			
1:1	cmolc kg ⁻¹	Nm	%	%	%	Mineral	Mineral				
AC4	Ap	5,3	3,9	0,58	0,964	9	V	15	MI - I	76	Ct
AC4	Bt ₂	5,1	3,8	6,75	0,999	8	EHE - VHE	22	MI - I	70	Ct
AC6	Ap	5,1	3,7	3,16	0,639	19	E	40	MI - I	41	Ct
AC6	Bt ₃	5,0	3,7	15,13	0,893	14	E	37	MI - I	49	Ct - E
AC9	Ap	6,1	4,5	0,06	0,308	87	E	6	MI - I	7	Ct - E
AC9	Bt ₂	5,5	3,6	11,76	0,770	88	E	6	MI - I	6	Ct - E
AC11	Ap	5,4	4,2	1,28	0,304	67	E	16	I	18	Ct
AC11	Bv	4,7	3,6	16,70	0,428	84	E - EHE	7	I	9	Ct
BA	A	5,3	4,2	0,01	0,351	81	E - EHE	13	I	6	Ct
BA	B	5,3	3,6	20,03	0,372	71	E - EHE	2	I	27	Ct
PE	Ap	5,3	3,9	5,55	0,612	64	E - EHE	1	I	35	Ct
PE	Bt ₂	4,7	3,8	22,48	0,773	60	E - EHE	0	-	40	Ct
RS11	A ₂	4,5	3,8	2,16	0,090	92	E	7	I	1	Ct - E
RS11	Bt _x +Bt _{gx1}	5,3	3,7	8,62	0,123	82	E	18	I	0	-
RSRS	A ₂	5,27	4,10	0,17	1,068	91	E	6	I	3	Ct
RSRS	Bt ₃	5,60	3,54	8,31	0,320	88	E	7	I	5	Ct
SCBR	A	4,57*	3,68*	6,82	0,884	29	EHE -VHE	2	MI - I	69	Ct
SCBR	B _i	4,85*	3,52*	8,75	0,959	47	EHE - VHE	2	MI - I	51	Ct
SCCB	A ₁	4,54	3,74	3,49	-	7	EHE	0	-	93	Ct
SCCB	Bw ₃	5.09	4.08	1,71	-	6	EHE	0	-	94	Ct

**XXXV Congresso
Brasileiro de
Ciência do Solo**

CENTRO DE CONVENÇÕES - NATAL



**SOLO E SUAS
MÚLTIPLAS FUNÇÕES**
01 A 04 DE AGOSTO DE 2015

SC8SJ	A	4,5	3,7	4,58	0,668	6	EHE	0	-	94	Ct
SC8SJ	Bi	4,5	3,8	6,32	0,866	4	EHE	0	-	96	Ct
SCRQ	A	4,37	3,73	5,66	0,588	4	VHE	3	MI - I	93	Ct
SCRQ	Bt	4,75	4,04	2,92	0,577	3	E	4	MI - I	93	Ct

Acre Perfil 4 (AC4), AC6; Acre Perfil 6, AC11; Acre Perfil 11, BA; Bahia, PE; Pernambuco, RS11; Rio Grande do Sul Perfil 11, RSRS; Rio Grande do Sul – Rosário do Sul; SCBR; Santa Catarina– Bom Retiro, SCCB; Santa Catarina – Curitibanos, SC8SJ; Santa Catarina Perfil 8 – São Joaquim e SCRQ; Santa Catarina. – Rancho Queimado. LMA = Largura a Meia Altura *Relação entre a área do pico (A) do argilomineral considerado (1,4, 1,0 ou 0,72 nm) e a soma das áreas de todos os picos dos mesmos. V= Vermiculita; EHE – VHE= Esmectita e Vermiculita com hidróxi-Al entrecamadas; E= Esmectita; E-EHE= Esmectita pura e Esmectita com hidróxi-Al entrecamadas; EHE= Esmectita com hidróxi-Al entrecamadas; VHE= Vermiculita com hidróxi-Al entrecamadas; MI-I=Mica e, ou Ilita; I= Ilita; Ct= caulinita; Ct - E= Caulinita e Esmectita. Fonte: Cunha et al. (2014).