



## ATRIBUTOS QUÍMICOS, FÍSICOS E MINERALÓGICOS DA FRAÇÃO ARGILA NATURAL E DESFERRIFICADA DO HORIZONTE-B DE SOLOS DO ESTADO DO PARANÁ

Allan Hoepers<sup>1</sup>, Cesar Crispim Vilar<sup>1</sup>, Antonio Carlos Saraiva da Costa<sup>2</sup>, Ivan Granemann de Souza Junior<sup>3</sup> & Ernâni Massao Furuya<sup>1</sup>.

**RESUMO:** Os solos mais intemperizados apresentam mineralogia dominada por minerais com cargas dependentes do pH, são ácidos e com grande capacidade adsorviva. Principalmente de fosfato, aumentando com isso, a quantidade à adicionar de adubos fosfatados na agricultura. Dentre os minerais presentes nesses solos, os óxidos e hidróxidos de alumínio são os principais responsáveis pela adsorção do fósforo. Esta é usualmente aferida pela capacidade máxima de adsorção de fósforo (CMAP). A CMAP foi determinada na fração argila natural (CMAP<sub>N</sub>) e desferrificada (CMAP<sub>D</sub>) de 20 amostras do horizonte-B de solos do estado do Paraná. Neste trabalho fez-se determinações de formas de ferro e alumínio pelo método ditionito-citrato-bicarbonato (DCB) e pelo método do oxalato ácido de amônio (OAA), na fração argila natural e desferrificada. Além disso, avaliou-se a área superficial específica (ASE) da fração argila desferrificada. Foram feitas relações entre a CMAP<sub>D</sub> e os outros atributos analisados. Os teores de ferro e a lumínio, assim como as capacidades máximas de adsorção de fósforo tiveram grande amplitude, variando de 2193 a 518 µg g<sup>-1</sup> e 2083 a 199 µg g<sup>-1</sup> para CMAP<sub>N</sub> e CMAP<sub>D</sub> respectivamente. A CMAP<sub>D</sub> apresentou uma tendência de ser maior quanto maior a ASE. Os teores de ferro e alumínio pouco cristalinos tiveram maior correlação com a CMAP<sub>D</sub>, com destaque para os últimos.

**PALAVRAS-CHAVE:** CMAP<sub>D</sub>, Fe<sub>d</sub>, Óxidos de Fe.

### 1 INTRODUÇÃO

No manejo das adubações com macronutrientes, nas regiões de clima tropical, encontra-se uma grande preocupação com a deficiência de fósforo. As plantas, dentre os macronutrientes utilizados na adubação, necessitam do fósforo em menores quantidades, entretanto, é o requerido em maiores quantidades na adubação. Isto acontece devido sua alta interação com a fase sólida dos solos destas regiões, os quais, apresentam elevada concentração de óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio. Estes da fração argila formam complexos de esfera interna com o íon fosfato, ficando este indisponível para as plantas.

Os solos de textura argilosa geralmente apresentam maior capacidade máxima de adsorção de fósforo (CMAP) (Valladares et al, 2003). No entanto, os teores de Fe e Al extraíveis por ditionito-citrato-bicarbonato e oxalato ácido de amônio são os componentes do solo que mais influem na CMAP (Hernández e Meurer, 1998). Como propuseram Fox & Searle, 1978, a adsorção de fósforo varia segundo a mineralogia e segue a seguinte ordem: quartzo, alumínio na matéria orgânica < argilas 2:1 < argilas 1:1 < óxidos cristalinos de ferro e alumínio < óxidos amorfos de ferro e alumínio.

1 Bolsistas IC/CNPq. Departamento de Agronomia. Universidade estadual de Maringá. Av. Colombo 5790. 87020-190. Maringá-PR. E-mail: [ahoepers@hotmail.com](mailto:ahoepers@hotmail.com). (apresentador do trabalho).

2 Professor. Departamento de Agronomia. UEM.

3 Doutorando. Departamento de Agronomia. UEM.

Além disso, minerais como a caulinita também podem adsorver fósforo (Volkswiss e Rajj, 1977; Hedley et al, 1990; Novais et al, 1991). Para tanto, o estudo da CMAP das argilas desferrificadas (CMAP<sub>D</sub>) e naturais (CMAP<sub>N</sub>), torna-se importante para o conhecimento da dinâmica do fósforo no solo de acordo com suas características físicas, químicas e mineralógicas.

## 2 MATERIAL E MÉTODOS

Foram utilizadas 20 amostras da fração argila provenientes do horizontes B de Latossolos, Argissolos, Nitossolos e Chernossolos do Estado do Paraná. As amostras fazem parte de um projeto de pesquisa com 307 amostras para identificação e quantificação da mineralogia da fração destes solos. 50 g da terra fina seca ao ar, de cada amostra foram submetidas à dispersão com NaOH 0,1 M, e a fração argila foi separada por sucessivos sifonamentos, baseado na lei de Stokes. Depois, a fração argila foi floculada com MgCl<sub>2</sub>, retirado o excesso de sal com água deionizada, congelada em N<sub>2</sub>-líquido e liofilizada. As quantidades de Fe e Al pouco cristalinas (Fe<sub>o</sub> e Al<sub>o</sub>) foram determinadas pelo método do oxalato ácido de amônio (OAA) conforme metodologia descrita em Camargo et al, 1986. Os teores dos óxidos de Fe e Al livres (Fe<sub>d</sub> e Al<sub>d</sub>) foram determinados utilizando-se o método do ditionito-citrato-bicarbonato (DCB) (Mehra e Jackson, 1960). Este método teve como segundo objetivo a obtenção da fração argila desferrificada (argila<sub>d</sub>), na qual foi determinado o teor de Fe e Al extraídos em OAA (Fe<sub>od</sub> e Al<sub>od</sub>), a CMAP<sub>D</sub> e a área superficial específica (ASE). Na obtenção da CMAP, utilizou-se, para cada amostra, sete tubos, onde foi adicionado 100 mg de amostra para argilad e 500mg para argila natural (argila<sub>n</sub>). Em cada tubo colocou-se soluções de KCl 0,01 M, pH 6, e quantidades crescentes de P (0; 2,5; 5; 10; 20; 40 e 80 mg dm<sup>-3</sup> de P) para CMAP<sub>D</sub> e 0; 5; 10; 20; 40; 80 e 120 mg dm<sup>-3</sup> para CMAP<sub>N</sub>, na forma de KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, de modo a perfazer uma relação argila/solução da ordem de 1/10. Depois, agitou-se os tubos durante 4h. Após 24h de contato material-solução, centrifugou-se, transferiu-se e determinou-se a concentração de equilíbrio através do método colorimétrico (EMBRAPA, 1979).

As quantidades adsorvidas foram determinadas por diferença entre as concentrações iniciais e as concentrações de equilíbrio das soluções. Os valores das concentrações de equilíbrio e os respectivos valores de P adsorvidos, então, foram submetidos ao ajuste da isoterma de Langmuir, que, após linearizada, foi utilizada para estimar o valor da CMAP<sub>D</sub> e CMAP<sub>N</sub>, a partir da declividade da reta, conforme descrito por Novais e Smyth, 1999.

A área superficial específica externa da fração argila<sub>d</sub> (300 - 500 mg ) dos solos foi avaliada pelo método BET, através da adsorção física do N<sub>2</sub> em um equipamento Quantachome Quantasorb Surface Area Analyser.

## 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A CMAP<sub>D</sub> apresentou valores entre 199 e 2083 mg kg<sup>-1</sup> e média de 1002,26 mg kg<sup>-1</sup>. A CMAP das argilas naturais variou de 518 a 2192 mg kg<sup>-1</sup>, tendo uma maior média (1120,44 mg kg<sup>-1</sup>) relativa à CMAP<sub>D</sub>.

Os teores de Fed e Ald também apresentaram ampla variação, entre 2,76 e 10,88% e 0,67 a 3,01%, respectivamente. Outras formas extraídas foram Feo e Alo que mostraram grande amplitude, 0,33 a 1,57% para o primeiro e 0,35 a 2,13%, para o último. As quantidades médias extraídas de Fe<sub>od</sub> e Al<sub>od</sub> foram menores em relação àquelas obtidas e variaram de 0,031 a 0,39% e 0,201 a 1,418%, respectivamente.

A ASE das amostras estudadas variou de 36,06 e 102,05 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, e apresentaram baixos desvio padrão (DP) e coeficiente de variação (CV).

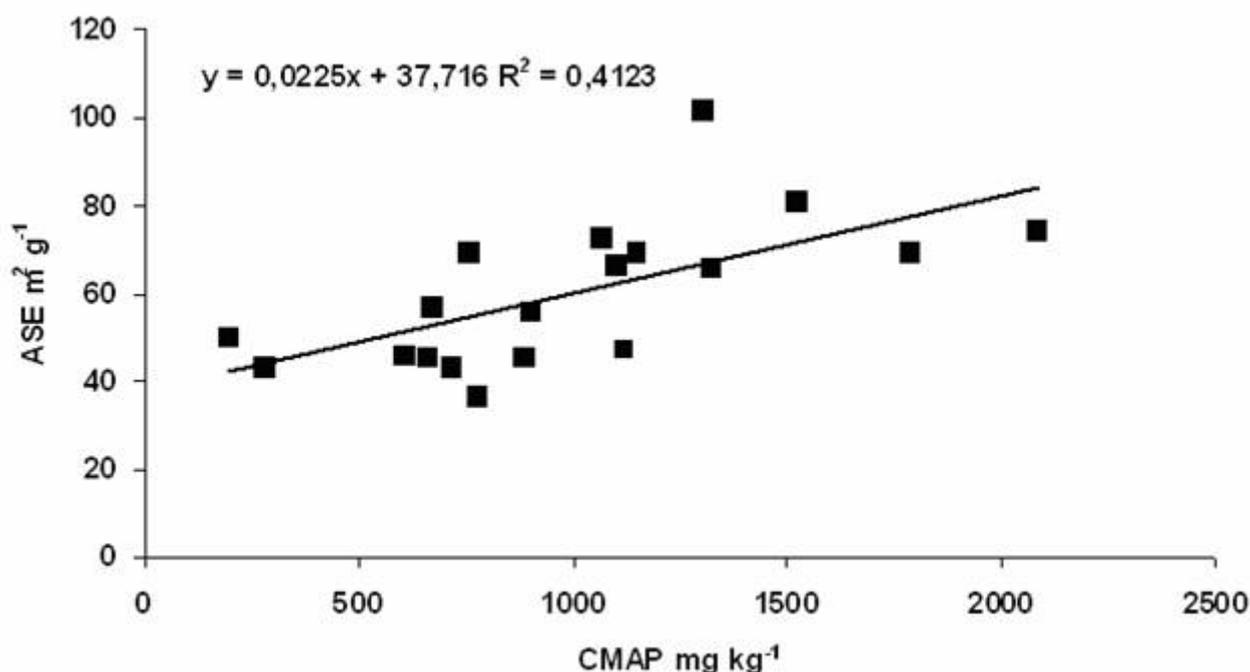
A análise com estatística descritiva dos valores acima apresentados encontram-se na tabela 1.

**Tabela 1.** Estatística descritiva de alguns atributos das amostras.

Atributo <sup>(1)</sup>	Argila <sub>d</sub>				Argila <sub>n</sub>				
	CMAP <sub>d</sub>	ASE	Fe <sub>od</sub>	Al <sub>od</sub>	CMAP	Fe <sub>d</sub>	Al <sub>d</sub>	Fe <sub>o</sub>	Al <sub>o</sub>
	mg kg <sup>-1</sup>	m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	%		mg kg <sup>-1</sup>	%			
<b>Média</b>	1002,26	60,88	0,13	0,50	1120,44	6,00	1,61	0,76	0,72
<b>DP</b>	474,63	16,69	0,08	0,30	468,05	2,49	0,63	0,37	0,39
<b>CV</b>	47	27	62	61	42	42	39	49	54

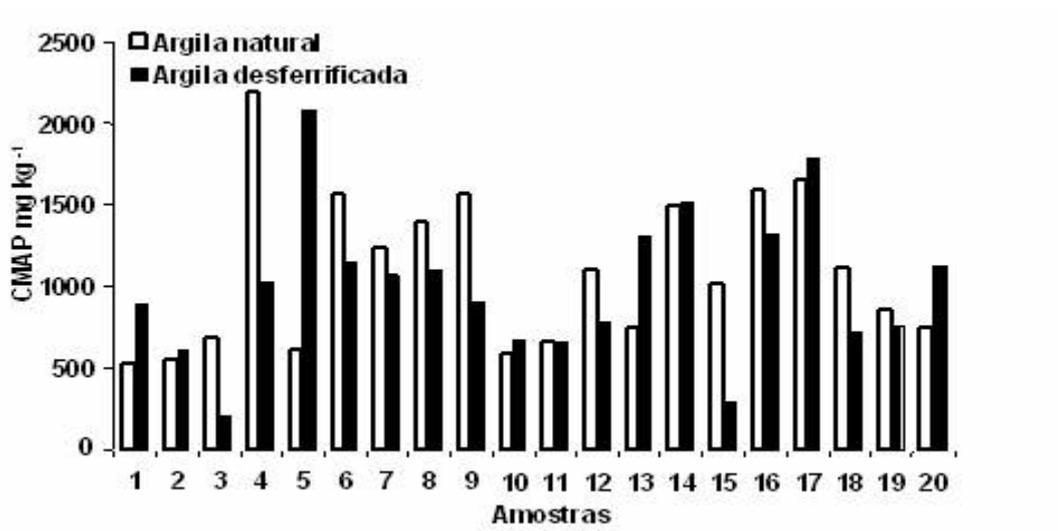
<sup>(1)</sup> CMAP<sub>d</sub> = Capacidade máxima de adsorção de fósforo da argila desferrificada; ASE = Área superficial específica da fração argila desferrificada; Fe<sub>od</sub> e Al<sub>od</sub> = Teores de ferro e alumínio extraídos, da fração argila desferrificada, pelo método oxalato ácido de amônio; CMAP = Capacidade máxima de adsorção de fósforo da argila natural; Fe<sub>d</sub> e Al<sub>d</sub> = Teores de ferro e alumínio extraídos, da fração argila, pelo método ditionito-citrato-bicarbonato; Fe<sub>o</sub> e Al<sub>o</sub> = Teores de ferro e alumínio extraídos, da fração argila natural, pelo método oxalato ácido de amônio.

A CMAP<sub>D</sub>, como esperado, tendeu a ser maior quanto maior a ASE da argila<sub>d</sub>, isto é devido ao aumento da área disponível para a adsorção (Figura 1).



**Figura 1.** Capacidade máxima de adsorção de fósforo da argila desferrificada (CMAP<sub>D</sub>) em função da área superficial específica (ASE.)

A CMAP<sub>D</sub>, foi maior do que a da argila natural, em alguns casos e menor em outros (Figura 2), dependendo da mineralogia da amostra. O primeiro, provavelmente ocorre devido ao acúmulo de minerais 1:1 como a caulinita, no processo de desferrificação, sendo que esta também pode adsorver fósforo em pH ácido, devido a presença de cargas positivas que são variáveis com o pH e aos sítios ácidos de Lewis (Volksweiss e Raij, 1977; Hedley et al, 1990; Novais et al, 1991).



**Figura 2.** Capacidade máxima de adsorção de fósforo (CMAP) da argila natural e desferrificada.

Os atributos que mais se correlacionaram com a  $CMAP_D$  foram em ordem decrescente de coeficiente de correlação:  $Al_o/Al_d > Al_o > Al_o/(Al_o+Al_d) > Al_{od} > Fe_o > Fe_d > Fe_o/Fe_d > Fe_o/(Fe_o+Fe_d) > Fe_{od} > Al_d$ . Com isso, tem-se que, as formas de alumínio se correlacionaram melhor do que as de ferro com exceção do  $Al_d$  (Tabela 2). A boa correlação da relação  $Al_o/(Al_d$  e  $Al_o)$  com a  $CMAP_D$  mostra a maior colaboração no processo adsortivo das formas cristalinas ultrafinas ou amorfas corroborando os resultados obtidos por Fox e Searle, 1978 .

**Tabela 2.** Relações entre formas de Fe e Al e capacidade máxima de adsorção de fósforo da argila desferrificada  $CMAP_D$ .

Fatores correlacionados com a $CMAP_D$	Equação	$r^*$
$Fe_d$	$y = 0,0012x + 4,8107$	0,24
$Al_d$	$y = 0,0001x + 1,4144$	0,11
$Fe_o$	$y = 0,0003x + 0,4186$	0,41
$Al_o$	$y = 0,0004x + 0,274$	0,51
$Fe_{od}$	$y = 2E-05x + 0,1026$	0,14
$Al_{od}$	$y = 0,0003x + 0,2146$	0,45
$Fe_o/Fe_d$	$y = 2E-05x + 0,1075$	0,20
$Al_o/Al_d$	$y = 0,0002x + 0,2541$	0,52
$Fe_o/(Fe_o+Fe_d)$	$y = 2E-05x + 0,0961$	0,19
$Al_o/(Al_o+Al_d)$	$y = 1E-04x + 0,2164$	0,50

\*coeficiente de correlação;  $Fe_d$  e  $Al_d$  = Teores de ferro e alumínio extraídos, da fração argila, pelo método ditionito-citrato-bicarbonato;  $Fe_o$  e  $Al_o$  = Teores de ferro e alumínio extraídos, da fração argila natural, pelo método oxalato ácido de amônio;  $Fe_{od}$  e  $Al_{od}$  = Teores de ferro e alumínio extraídos, da fração argila desferrificada, pelo método oxalato ácido de amônio.

#### 4 CONCLUSÃO

Os teores de ferro e alumínio extraídos pelos dois métodos utilizados tiveram uma ampla variação. A  $CMAP_D$  tende ser maior se maior a ASE. A adsorção de fósforo pode ser realizada por outros minerais, além dos óxidos e hidróxidos de Fe e Al, entretanto, esses influem grandemente, com destaque aos de alumínio pouco cristalinos.

## REFERÊNCIAS

CAMARGO, O.A.; MONIZ, A.C.; JORGE, J.A.; VALADARES, J.M.A.S. 1986. Métodos de análise química, mineralógica e física de solos do Instituto Agrônomo de Campinas. Campinas. 106: 94p.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. 1979. Manual de métodos de análise de solo. Rio de Janeiro, Serviço Nacional de Levantamento e Conservação de Solos, 247p.

FOX, R. L. e SEARLE, P. G. E. 1978. Phosphate adsorption by soils of the tropics. American Society of Agronomy. Madison. Diversity of soils in the tropics: 97-119.

HEDLEY, M.J.; HUSSIN, A.; BOLAN, M.S. 1990. New approaches to phosphorus fertilization. Manila. 125-142.

HERNÁNDEZ, J.; MEURER, E.J. 1998. Adsorção de fósforo e sua relação com formas de ferro em dez solos do Uruguai. Revista Brasileira de Ciência do Solo, Campinas, v.22, p.223-230.

MEHRA, O. P.; JACKSON, M. L. 1960. Iron oxide removal from soil and clays by dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. Clays Clay Minerals, Washington. 5: 317-327.

NOVAIS, R.F.; NEVES, J.C.L.; BARROS, N.F. 1991. Aspectos físico-químicos envolvidos na fixação do fósforo no solo. São Paulo. 133-177.

NOVAIS, R.F.; SMYTH, T.J. 1999. Fósforo em solo e planta em condições tropicais. Viçosa: Universidade Federal de Viçosa, 399p.

VALLADARES, G. S, PEREIRA, M. G. and ANJOS, L. H. C. 2003. Phosphate sorption in low activity clay soils. Bragantia, , 62: 111-118.

VOLKSWEISS, S.; RAIJ, B. van. 1977. Retenção e disponibilidade de fósforo em solos. São Paulo. 317-332.