

INFLUÊNCIA DE FERRO E DE ALUMÍNIO AMORFOS DO SOLO NA REATIVIDADE DE QUATRO CORRETIVOS DE ACIDEZ¹

Marco Antonio Ferreira Gomes²
Antonio Carlos Ribeiro³
Liovando Marciano da Costa³
Waldemar Moura Filho³

1. INTRODUÇÃO

A reatividade dos corretivos agrícolas tem sido abordada enfaticamente como conseqüência de suas propriedades, envolvendo principalmente aquelas relacionadas com a granulometria e o poder de neutralização (3, 9). Na prática, no entanto, tem-se observado, principalmente no campo, que a eficiência de um único tipo de corretivo pode variar de um solo para outro. Tal comportamento reflete a influência de fatores inerentes a determinado tipo de solo, os quais delimitam seu poder-tampão (4).

Para o solo, torna-se necessária, também, a avaliação quantitativa de oxi-hidróxido de ferro e de alumínio, que podem atuar como capa ou película sobre as partículas do corretivo (4). Essa suposição constitui a hipótese principal do presente trabalho, que teve o objetivo de estudar, no

¹ Parte da tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, pelo primeiro autor, como parte das exigências do curso de Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas, para obtenção do título de "Doctor Scientiae". Projeto financiado pelo CNPq. Aceito para publicação em 09.11.1995.

² EMBRAPA/CNPMA, Rodovia SP 340 Km 127,5, 13820-000 Jaguariúna-SP.

³ Departamento de Solos da UFV. 36571-000 Viçosa-MG. O segundo e o terceiro autores são bolsistas do CNPq.

laboratório, a influência do ferro e do alumínio amorfos de três latossolos na reatividade de quatro corretivos de acidez.

2. MATERIAL E MÉTODOS

No presente trabalho foram utilizadas amostras de três latossolos selecionados a partir de um grupo de seis, com teores distintos de ferro e de alumínio obtidos pelo método do ataque sulfúrico ($d = 1,47 \text{ g/cm}^3$), conforme JACKSON (combinados 5), e pelos métodos do ditionito-citrato-bicarbonato e do oxalato de amônio (7, 8). Esses solos foram combinados com quatro materiais corretivos (rochas carbonatadas de gêneses distintas), moídos e aplicados na dose calculada para elevar o nível de saturação por base do solo a 60%.

Os quatro materiais corretivos foram selecionados a partir de um conjunto de 13 amostras que foram submetidas à solubilização com HCl nas concentrações 0,025; 0,05; e 0,1 mol/L.

Para a caracterização dos quatro corretivos, sendo dois calcários sedimentares (de alta solubilidade) e dois mármores (de baixa solubilidade), foram considerados aspectos morfológicos e de concentrações totais de cálcio e magnésio, obtidas com HCl 1 mol/L a quente (3).

Em laboratório, os materiais (solos - TFSA - e corretivos) foram colocados em copos plásticos com capacidade de $0,20 \text{ dm}^3$. A umidade foi mantida próxima à da capacidade de campo por um período de 120 dias.

Posteriormente, o material contido em cada copo foi secado e dele foram separadas partículas de corretivo visíveis para determinação de ferro e de alumínio pelos métodos do ditionito-citrato-bicarbonato e do oxalato (7, 8), presentes na forma de capas ou películas (4).

No laboratório, os tratamentos resultaram da combinação dos três solos com os quatro tipos de corretivos.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Com a incubação dos solos estudados, tendo sido os corretivos aplicados na dosagem para elevar a saturação por bases a 60%, ocorreram aumentos consideráveis de pH e no teor de cálcio (Quadros 1, 2 e 3).

Quando se usou o Latossolo Roxo distrófico para incubação com os corretivos, houve melhor resposta à solubilização dos calcários sedimentares, em relação aos mármores, no prazo de 120 dias (Quadro 1). Esta resposta foi confirmada não só pelo aumento dos valores de pH e de cálcio trocável, mas, também, pelo aumento da saturação por bases, que, especialmente no caso do calcário magnésiano biogênico, se aproximou mais

QUADRO 1 - Resultados das análises químicas do Latossolo Roxo distrófico incubado durante 120 dias com quatro diferentes corretivos. Média de quatro repetições

Corretivo ¹	pH ³		Al ⁴	K ⁵	Ca ⁴	Mg ⁴	H+Al ⁶	S	T	V	
	H ₂ O	KCl									
	-----cmolc/dm ³ -----										
	g/kg										
cmb	28	6,3	5,7	0,4	0,4	2,0	1,1	3,4	3,5	6,5	53,8
cc	29	6,2	5,6	0,5	0,5	1,9	0,6	3,1	2,8	5,9	49,2
(md)-ES	30	5,9	5,3	0,5	0,4	1,5	0,9	3,0	2,8	5,8	48,3
(md)-MG	32	5,6	5,3	0,5	0,4	1,4	0,5	3,3	2,3	5,1	41,1

¹ cmb = calcário magnesiano biogênico, cc = calcário calcítico, e md = mármore dolomítico.

² Carbono orgânico pelo método Walkley-Black (2).

³ Relação 1:2,5, em água e em KCl 1 mol/L (2).

⁴ Extração com KCl 1 mol/L (2).

⁵ Extração com Mehlich-1 (2).

⁶ Extração com Ca(OAc)₂ 1 mol/L, pH = 7,0 (2).

QUADRO 2 - Resultados de análises químicas do Latossolo Vermelho-Escuro distrófico incubado durante 120 dias com quatro diferentes corretivos. Média de quatro repetições¹

Corretivo	pH										
	CO	-----	Al	K	Ca	Mg	H+Al	S	T	V	
	H ₂ O	KCl									
	-----cmolc/dm ³ -----										
	g/kg										

cmb	10	6,4	5,7	0,02	0,08	2,0	0,9	2,6	3,0	5,6	53,6
cc	9	6,3	5,5	0,01	0,06	1,9	0,8	2,5	2,7	5,2	51,9
(md)-ES	12	5,9	5,4	0,06	0,05	1,5	1,2	2,2	2,7	4,9	55,1
(md)-MG	11	5,9	5,5	0,03	0,07	1,3	1,1	2,5	2,5	5,0	50,0

¹ Vide rodapé do Quadro 1.

QUADRO 3 - Resultados das análises químicas do Latossolo Vermelho-Amarelo distrófico incubado durante 120 dias com quatro diferentes corretivos. Média de quatro repetições¹

Corretivo	pH		CO	-----	Al	K	Ca	Mg	H+Al	S	T	V
	H ₂ O	KCl										
			g/kg			-----cmolc/dm ³			-----%			
cmb	7	6,1	5,4	0,05	1,1	1,4	0,06	2,1	2,5	4,6	55,7	
cc	9	5,8	5,3	0,06	1,0	1,3	0,05	1,9	2,3	4,2	54,8	
(md)-ES	10	5,7	5,2	0,07	0,09	1,3	0,20	2,4	1,6	4,0	40,0	
(md)-MG	11	5,6	5,1	0,07	0,08	1,1	0,18	2,5	1,3	3,8	34,2	

¹ Vide rodapé do Quadro 1.

dos 60% previstos no cálculo. A menor resposta dos mármores à solubilização, particularmente o de Minas Gerais, está condicionada ao seu alto teor de Mg, ao maior tamanho de seus cristais e à presença de impurezas, como observado em outros trabalhos (3, 9).

No caso do Latossolo Vermelho-Escuro distrófico (Quadro 2), a incubação com os quatro corretivos apresentou diferenças pouco expressivas entre eles, com a saturação por bases se aproximando mais dos 60%. Além disso, o mármore (md)-ES apresentou-se mais reativo, divergindo da tendência esperada. Como o solo em questão possui o menor teor de ferro ativo, dado pela relação Fe_o/Fe_d (Quadro 4), sugere-se, em consequência, menor potencial para capeamento das partículas de corretivo, possibilitando uma reação de solubilização mais completa.

Em relação ao Latossolo Vermelho-Amarelo distrófico (Quadro 3), perceberam-se diferenças mais expressivas nos valores de saturação por bases, quando comparados àqueles dos dois solos anteriores. Os valores substancialmente mais reduzidos nos mármores leva à conclusão de que existem, além do alto teor em Mg e maior tamanho dos seus cristais, agentes do solo interferindo no processo de solubilização, como ferro e alumínio ativos, dados pelas relações Fe_o/Fe_d e Al_o/Al_d (Quadro 4).

Os dados apresentados, particularmente aqueles relacionados com os Latossolos Vermelho-Escuro e Vermelho-Amarelo, reforçam a hipótese do capeamento em discussão.

As informações contidas no Quadro 5 comprovam de fato que o material depositado sobre as partículas dos corretivos é constituído de oxi-hidróxidos de ferro e de alumínio.

Como não havia possibilidade da presença de ferro e de alumínio amorfos nas partículas dos corretivos antes da incubação, mas apenas compostos cristalizados tidos como acessórios, relativamente comuns em rochas de natureza carbonatada, admite-se que tais elementos estejam atuando, por meio de capeamento, sobre as partículas dos corretivos envolvidos.

A formação de película de oxi-hidróxidos de Fe e de Al em torno de partículas de rochas carbonatadas é fato comprovado neste trabalho. Com relação ao ferro, o fenômeno é possível no momento em que ocorre sua hidrólise e a neutralização da acidez produzida (6) pela alcalinidade gerada na superfície das partículas de calcário com a hidrólise do carbonato (1). Essas reações propiciam a formação da película de oxi-hidróxidos de Fe na superfície das partículas de corretivo.

Os dados do Quadro 5 mostram que o LV tem maior potencial para capeamento de partículas de corretivo, comparativamente aos outros dois solos estudados. Por sua vez, entre os corretivos, os calcários foram mais

QUADRO 4 - Teores de ferro e de alumínio extraídos pelo ataque sulfúrico (H_2SO_4 d = 1,47 g/cm³) e teores e relações de ferro e alumínio extraídos pelos métodos ditonito-citrato-bicarbonato (d) e oxalato ácido de amônio (o) de amostras dos três latossolos selecionados. Média de quatro repetições

Material	Ataque sulfúrico							
	----- Fe ₂ O ₃	Fe _d	Fe _o	Fe _o /Fe _d	Al _d	Al _o	Al _o /Al _d	
LRd	281,72	346,84	116,23	11,88	0,10	14,23	6,04	0,42
LEd	167,05	277,30	71,86	5,87	0,08	15,61	9,87	0,64
LVd	46,53	320,78	17,72	02,51	0,14	7,80	13,82	1,77

QUADRO 5 - Teores e relações de ferro e alumínio obtidos pelos métodos do ditonito-citrato-bicarbonato (d) e oxalato de amônio (o) nas amostras dos quatro corretivos estudados, depois da incubação com Latossolo Roxo, Latossolo Vermelho-Escuro e Latossolo Vermelho-Amarelo, sendo as partículas dos corretivos separadas da massa de solo por catação. Média de quatro repetições

Corre-	LR					LE					LV							
	Fe _d	Fe _o	Fe _o /Fe _d	Al _d	Al _o	Al _o /Al _d	Fe _d	Fe _o	Fe _o /Fe _d	Al _d	Al _o	Al _o /Al _d	Fe _d	Fe _o	Fe _o /Fe _d	Al _d	Al _o	Al _o /Al _d
	-- g/kg --	-- g/kg --	-- g/kg --	-- g/kg --	-- g/kg --	-- g/kg --	-- g/kg --	-- g/kg --	-- g/kg --	-- g/kg --	-- g/kg --	-- g/kg --	-- g/kg --	-- g/kg --	-- g/kg --	-- g/kg --	-- g/kg --	-- g/kg --
Cmb	2,43	0,11	0,47	1,08	0,11	1,08	1,89	0,21	1,10	1,62	0,33	1,87	0,84	0,10	1,02	3,34	0,85	2,42
ec	2,05	0,10	0,56	1,03	0,12	1,07	1,56	0,36	2,04	1,53	0,45	2,63	1,23	0,23	1,61	3,50	1,20	3,44
(md)-ES	1,40	0,21	1,44	1,34	0,24	1,56	1,02	0,34	3,05	1,82	0,53	2,71	1,40	0,41	2,85	3,18	1,46	4,53
(md)-MG	1,12	0,13	0,97	1,01	0,25	2,00	0,88	0,21	2,53	1,21	0,42	3,30	1,02	0,31	3,09	3,37	1,61	4,85

¹ Vide rodapé do Quadro 1.

susceptíveis ao capeamento do que os mármore.

A confirmação das reações mencionadas foi obtida por meio de simulação, em laboratório, do poder capeante de oxi-hidróxidos de ferro sobre partículas de rochas carbonatadas. Ao se tomar uma solução de Fe^{3+} a $pH = 2,7$, separada da amostra do calcário imersa em água destilada por um filtro de areia lavada, observou-se que após 48 horas houve difusão da solução de ferro através do filtro de areia e formação de uma película amarronzada na superfície das partículas de calcário. Ao final do ensaio, a solução na qual o calcário estava submerso atingiu $pH = 6,3$.

4. RESUMO E CONCLUSÕES

Foram tomadas amostras moídas de quatro rochas carbonatadas de gêneses distintas, sendo duas de baixa e duas de alta solubilidade. Amostras de três latossolos com teores distintos em Fe e Al obtidos pelo ataque sulfúrico, pelo ditionito-citrato-bicarbonato e pelo oxalato de amônio foram incubadas com os corretivos. Aplicaram-se os corretivos aos solos em dose calculada para elevar o nível de saturação por base a 60%. A umidade foi mantida próxima à da capacidade de campo durante os 120 dias de incubação.

Os resultados obtidos permitem concluir que a) a reatividade dos corretivos estudados depende de sua natureza, além da classe de solo em que são aplicados; e b) houve capeamento de partículas de corretivo por oxi-hidróxidos de ferro e de alumínio no solo.

5. SUMMARY

(EFFECT OF SOIL AMORPHOUS IRON AND ALUMINUM OXIDES ON THE REACTIVITY OF FOUR LIMING MATERIALS)

Samples of three Latosols with different levels of Fe and Al extracted by concentrated sulphuric acid, dithionite - citrate - bicarbonate, and by ammonium oxalate were incubated with samples of four ground carbonated rocks. These rocks have distinct genesis, two of them presenting higher solubility. The four liming materials were applied to the soil samples at the rate corresponding to 60% of the soil base saturation. The soil humidity was maintained close to the field capacity and the soil-lime mixtures were left in incubation for 120 days.

From the results it can be concluded that: a) The reactivity of the liming materials depended on their genesis and on the soil characteristics; and b) the particles of the liming materials were coated by the iron and

aluminum oxides in the soil.

6. LITERATURA CITADA

1. AMRHEIN, C.; JURINAK, J.J. & MOORE, W.M. Kinetics of calcite dissolution as affected by carbon dioxide partial pressure. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 49:1393-1398, 1985.
2. EMBRAPA - Serviço Nacional de Levantamento e Conservação de Solos. *Manual de métodos de análise de solo*. Rio de Janeiro, Ministério da Agricultura, 1979. n.p.
3. GALLO, J.R. & CATANI, R.A. Solubilidade de alguns tipos de calcários. *Bragantia*, 13:63-74, 1954.
4. GOMES, M.A.F. *Capejamento de corretivos de acidez por óxidos de ferro e alumínio em latossolos*. Viçosa, UFV, 1994. 66p. (Tese D.S.).
5. JACKSON, M.L. *Soil chemical analysis*. New Jersey, Prentice - Hall, 1958. 498p.
6. LOEPPERT, R.H. & HOSSNER, L.R. Reaction of Fe^{2+} and Fe^{3+} with calcite. *Clays and Clay Minerals*, 32:213-222, 1984.
7. McKEAGUE, J.A. An evaluation of 0,1M pyrophosphate and pyrophosphate - dithionite in comparison with oxalate as extractants of the accumulation products in podzols and some others soils. *Can. J. Soil Sci.*, 47:95-99, 1967.
8. McKEAGUE, J.A.; BRYDON, J.E. & MILES, N.M. Differentiation of forms of extractable iron and aluminum in soils. *Proc. Soil Sci. Soc. Am.*, 35:33-38, 1971.
9. PEREIRA, J.E. *Solubilidade de alguns calcários e escórias de alto forno*. Viçosa, UFV, 1978. 84p. (Tese M.S.).