

ACIDEZ DO SOLO

ACIDEZ DO SOLO

I) INTRODUÇÃO

II) ORIGEM E DESENVOLVIMENTO DA ACIDEZ DO SOLO

III) COMPONENTES DA ACIDEZ

- | | |
|-------------------|----------------|
| 1. Ions H^+ | Mineral |
| | Orgânico |
| 2. Ions Al^{3+} | Monômeros |
| | Polímeros |
| | M. Secundários |
| 3. Manganês | |

I - INTRODUÇÃO

A necessidade do uso de corretivos com fim específico sobre a acidez do solo já é bastante conhecida.

Com a prática da aplicação do calcário persegue-se basicamente, a redução da solubilidade de certos elementos tais como Al e Mn que, em determinadas concentrações, podem causar efeitos tóxicos a um grande número de plantas. Uma outra consequência da calagem é a introdução ou uma adição dos cations Cálcio e magnésio ao sistema solo.

Apesar da importância dessa prática na agricultura, não existe ainda no Brasil uma definição muito clara sobre a acidez de nossos solos bem como sobre os métodos utilizados para a determinação da quantidade de calcário.

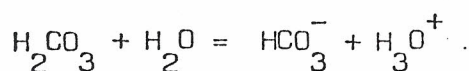
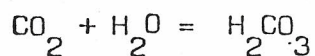
Muitos dos métodos visam elevar o pH do solo a níveis considerados, teoricamente, adequados a um grande número de plantas, outros visam eliminar os ions causadores da acidez. Ambos apresentam limitações, que devem ser pesadas na adoção de um método.

Avançando um pouco nos propósitos podemos fazer um levantamento sinótico dos estudos sobre a acidez nos solos. Os primeiros estudos tiveram início na Rússia por Veitch, em 1904, no qual demonstrava que nos extratos ácidos de soluções salinas não tamponadas, obtinha-se uma medida da acidez e, que esta era devida ao íon alumínio. Em 1934, na Inglaterra, Paver e Marshal já preconizavam a ligação H-Al-argila e, que o alumínio era o cation predominante nas argilas tratadas com sal neutro. Em 1952-54 Coleman, nos EUA evidenciou a rápida transformação das H-argilas em Al-argilas. Até os dias atuais inúmeros trabalhos foram feitos avançando-se cada vez mais nos conhecimentos dos ions Al^{+3} e H^{+} no solo, ou seja suas formas de atividade, de ligação e de concentração nos solos.

Inicialmente, nos ateremos a uma conceituação básica, de ordem mais química, objetivando uma melhor compreensão da correção da acidez.

II - ORIGEM E DESENVOLVIMENTO DA ACIDEZ DO SOLO

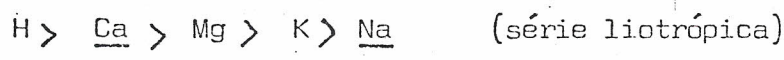
Tudo indica que a origem primária da acidez do solo esteja ligada ao CO_2 . Isso significa que durante as transformações iniciais das rochas (m. silicatadas) o CO_2 desempenhou papel relevante como gerador de protons, segundo a equação:



CARBONATAÇÃO = Os ions CO_3^{2-} e HCO_3^- se combinam com o Ca, Mg e Fe da rocha alterando-os. Os HCO_3^- são solúveis e removem aqueles cations. O aparecimento dos ions CO_3^{2-} e HCO_3^- é devido a dissolução do CO_2 do ar na água.

O valor da constante de ionização do H_2CO_3 (K_{ac}) é $4,5 \cdot 10^{-7}$ ($pK_{ac} = 6,35$) o que permite visualizar um fornecimento intermitente de protons a H_2O em regiões de precipitação razoável.

Nos estágios iniciais de formação da argila as soluções dos minerais silicatados continham Ca, Mg, K e Na liberados pelo intemperismo. Todos estes íons são retidos com igual firmeza aos coloides, e quando se encontram em quantidades equivalentes a capacidade de adsorção obedece a seguinte ordem:

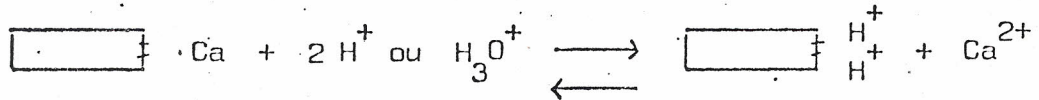


No solo já formado (horizontes definidos) e com o acúmulo gradual da matéria orgânica e conseqüente incorporação de organismos, há grande produção de CO_2 e outros ácidos. A $[\text{CO}_2]$ agora é bem mais elevada, bem como a [protons] do que no início do material originário, portanto a ação dos protons ou H^+ na alteração de seus constituintes é bastante evidente.

Os íons H^+ ou H_3O^+ são mais fortemente adsorvidos do que os de

Ca^{+2} (há grande predominância do cation Ca^{+2} sobre os demais), ficando assim os íons metálicos em solução, prevalecendo os íons H^+ ou H_3O^+ nos coloides.

A precipitação pluviométrica via lixiviação afeta bastante a acidez do solo como se pode observar através do seguinte esquema:



Observa-se que a reação se dá de maneira equivalente, e se por alguma razão a $[\text{H}^+]$ for diminuída ou aumentada a $[\text{Ca}^{+2}]$ (por exemplo pela calagem) a reação seria orientada para a esquerda, de acordo com a "lei da ação das massas". Esse fato nos mostra o comportamento dinâmico do solo.

Em regiões onde a precipitação é suficientemente alta, com apreciáveis remoções de Ca, Mg, K e Na é comum a ocorrência de acidez do solo. Por outro lado, regiões com falta de chuva, onde as condições de evaporação são maiores que a precipitação, isto é, regiões áridas e semi-áridas ocorre o acúmulo de sais nos horizontes superficiais dos solos. Os sais quando na forma de carbonatos favorecem a elevação do pH, podendo chegar até um pH 10,0.

Do exposto antevê-se que, a acidez do solo tem sua origem fundamentada no íon H^+ ou H_3O^+ que deslocando os cations metálicos para a solução, favorece a sua lavagem ou lixiviação através da água das chuvas.

III - COMPONENTES DA ACIDEZ DO SOLO

Os componentes da acidez do solo são fundamentalmente os íons H^+ e os íons Al^{3+} . A magnitude do comportamento de cada um deles está de certa forma dimensionados.

Por motivos didáticos é feita uma divisão entre H^+ e Al^{3+} . Deve-se ressaltar que seus efeitos são de tal modo dependentes no solo que esta separação é puramente artificial.

1. ÍONS HIDROGÊNIO

A maneira mais rápida e mais conhecida de avaliar o estado ácido-

básico de um sistema é através da determinação do pH. O pH é representado de acordo com a equação matemática.

$$\text{pH} = \log \frac{1}{a_{\text{H}^+}}$$

Onde a_{H^+} representa a atividade do íon H^+ .

Para o melhor entendimento do que isso significa é necessário fazer uma breve revisão dos conceitos fundamentais sobre os ácidos e bases, através da teoria proposta por Bronsted-Lowry. Segundo estes autores ácido é qualquer substância capaz de doar protons, e base é qualquer substância capaz de receber protons. A expressão abaixo esclarece bem o fato.



O ácido HA e a base A⁻ representam um par conjugado de ácido e base, e a base B e o ácido HB⁺ outro par conjugado.

Utilizando estes conceitos básicos da química pura, podemos usá-los, no que toca ao sistema solo.

No solo a expressão $\text{pH} = \log \frac{1}{a_{\text{H}^+}}$ assume um aspecto um pouco diferente, porquanto a_{H^+} (atividade do íon H^+) é o produto da $[\text{H}^+]$ x f_{H^+} (coeficiente de atividade). Em termos gerais nos solos, cujo pH seria de 4 a 8,5, a atividade é igual a $[\text{H}^+]$, logo, a expressão se transforma:

$$a_{\text{H}^+} = [\text{H}^+] \times f_{\text{H}^+}$$

$$a_{\text{H}^+} = [\text{H}^+] \quad \text{então}$$

$$\text{pH} = \log \frac{1}{[\text{H}^+]} \quad \text{sendo } [\text{H}^+] \text{ em mol/l}$$

Existem várias maneiras de, nos solos, designarmos a acidez. De uma maneira geral podemos compreendê-la sobre três aspectos:

- a) Acidez ativa - ions H^+ na solução expressa através do pH, é um processo eletrométrico no qual se faz uso do potenciômetro com o eletrodo de vidro.

- b) Acidez de troca ou Acidez trocável - correspondente aos íons Al^{+3} e H^+ deslocados por soluções salinas extratoras não tamponadas, tais como: KCl , NaCl , CaCl_2 , etc... é um processo titulométrico.
- c) acidez titulável - corresponde também aos íons Al^{+3} e H^+ , porém extraídos com soluções salinas tamponadas a um determinado pH, ex: $\text{BaCl}_2 + \text{TEA}$ pH 8,2
 $\text{Ca}(\text{OAC})_2$ IN ao pH 7,0., a sua determinação também se efetua por processo titulométrico.

Neste ponto nos prenderemos a medição da "acidez ativa", ou seja, como se determina e quais os fatores que influenciam o pH dos solos.

Os resultados analíticos referentes ao pH do solo, variam grandemente com o método de determinação. Assim é necessário especificar como ele foi medido.

Dentre os fatores que podem vir a influenciar os valores do pH, temos:

- 1) secagem da amostra do solo - McGeorge notou um aumento do pH durante a secagem em solo calcários; talvez a secagem acelere certas reações químicas, de tal forma que o equilíbrio seja mais rapidamente alcançado.
- 2) Conteúdo de sais solúveis - cations de sais dos fertilizantes podem vir a trocar com o H^+ e o Al^{3+} adsorvidos, causando um abaixamento do pH e, a medida que a concentração salina aumenta o pH tende a decrescer.
- 3) Conteúdo de CO_2 - o CO_2 dissolvido na H_2O forma H_2CO_3 que dissolve vários compostos ou mesmo se dissocia do.

- 4) Relações solo/água - atenta-se para este fato no que diz respeito aos efeitos da diluição e de suspensão. As relações solo/água usadas são: 1:1; 1:2,5; 1:5 e 1:10. Existe ainda o uso de sais para determinação do pH, como por exemplo: 1:2,5 de KCl N (\angle valor de pH) e 1:2 em CaCl_2 0,01M (\angle efeito salino, manutenção do solo sob condição flocculada e $>$ potencial de contato).

As Tabelas 1 e 2 a seguir esclarecem bem os fatores e métodos que influenciam na variação do pH.

Tabela 1. Variação do pH do solo em função de relação solo/água.

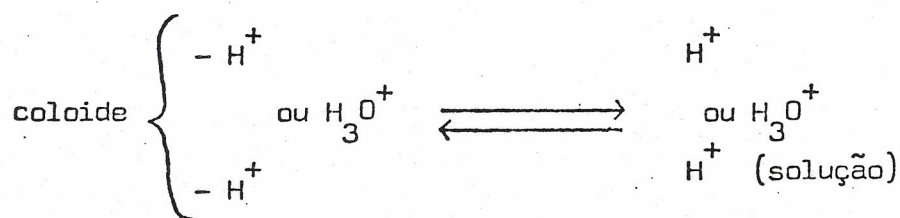
Volume de água adicionada a 100g solo	pH da suspensão do solo		
	Solo 1	Solo 2	Solo 3
10 ml	7,45	9,10	7,95
25 ml	7,60	9,40	8,00
100 ml	7,70	9,85	8,20
1000 ml	8,15	9,90	9,20

Tabela 2. Valores de pH adotando-se diferentes condições.

	Líquido Sobrenadante	Suspensão	Sedimento
Solo Natural	6,2	5,8	4,7
Solo lixiviado com remoção de bases	6,5	5,9	5,2
Solo com KCl 1N	5,1	5,1	5,1

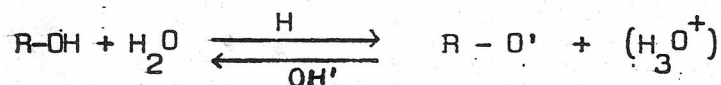
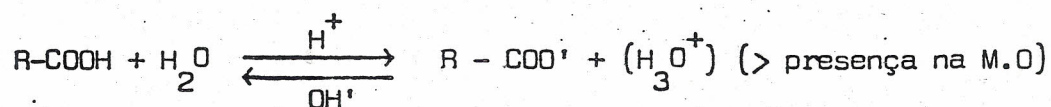
Outra maneira de se ter uma idéia do estado ácido-base de um solo, é através dos métodos colorimétricos. São práticos, e úteis para sua estimativa.

Até há pouco tempo admitia-se que os íons H^+ ou H_3O^+ ocorressem em elevadas concentrações na forma trocável ou adsorvida, sendo portanto os maiores responsáveis pelo fornecimento de protons a solução do solo.



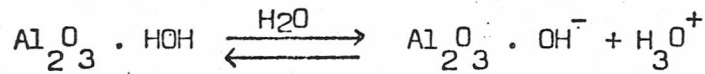
Entretanto, sabe-se que atualmente, apesar da existência de íons H^+ adsorvidos, a sua concentração nos solos ácidos é baixa quando comparada com a do Al^{3+} trocável. Os íons H^+ ou H_3O^+ formados ou originados pela ionização do H_2CO_3 e de outras fontes, adsorvidas as partículas coloidais provocam algumas reações, transformando-se em água e liberando íons Al^{3+} que permanecem na forma trocável.

Outra importante fonte de íons H^+ nos solos é a MATÉRIA ORGÂNICA. A matéria orgânica apresenta desde o início de sua decomposição até atingir a forma coloidal, radicais carboxílicos e/ou fenólicos assim representados $R-COOH$ e $R-OH$, respectivamente. Porém, a liberação de protons oriundos de sua dissociação é a partir de um determinado pH.



É portanto a M.O. uma reguladora do pH do solo, sendo que essa característica chama-se "poder tampão". Não é entretanto a única responsável por esta característica.

Os óxidos hidratados de Fe e Al ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) ou ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) podem se ionizar parcialmente colocando protons (H^+ ou H_3O^+) na solução do solo.



Como se notou no decorrer dessa parte, as fontes dos íons H^+ em formas trocáveis ou não são inúmeras e muitas delas ainda se encontram no campo das estimativas. O fato é que os íons H^+ são oriundos de compostos que em solução estão na dependência de suas $[\text{H}^+]$, sendo esta medida através o pH.

De posse desses conhecimentos básicos sobre "atividade" dos íons H^+ e por conseguinte o pH, podemos agora verificar o comportamento de alguns íons de importância na nutrição vegetal cuja taxa de assimilação pelas plantas está na dependência da variação do pH, isto é, a sua solubilidade ou disponibilidade às plantas (Figura 1).

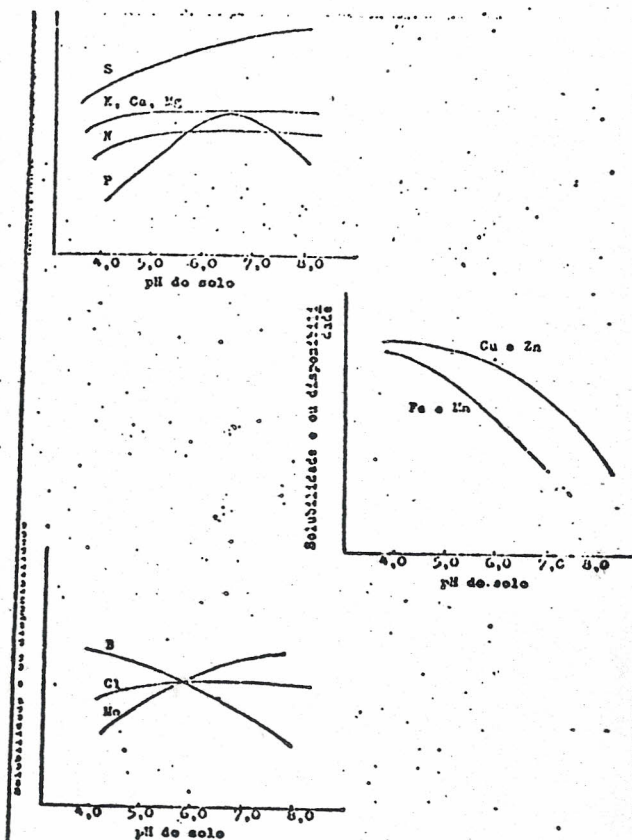


Figura.1 - Solubilidade e ou disponibilidade de nutrientes em função do pH do solo.

2. ÍONS ALUMÍNIO

O estudo do Al^{3+} no solo acentuou-se bastante nos últimos anos, sendo a principal causa desse incremento a influência do íon sobre a acidez, além de seu efeito nocivo a um grande número de plantas.

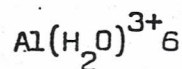
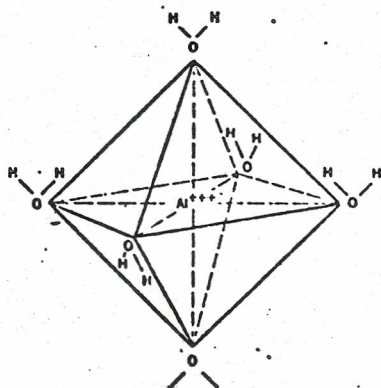
O Al^{3+} é de ocorrência generalizada na natureza e, na crosta terrestre está na ordem de 8,07% da camada relativa a litosfera, sendo apenas superado pelo oxigênio e silício. O cation no solo é encontrado em várias e complexas formas como M.PRIMÁRIO (feldspatos, plagioclásios, micas, etc.) ou como M.SECUNDÁRIO (gibbsita e outros óxidos hidratados, caulinita, montmorilonita, illita, variscita e outros fosfatos de Al).

Como se vê existe um grande número de materiais que possuem o íon Al^{3+} , antevendo-se que o potencial desse elemento no solo é bastante grande.

Há autores que afirmam que para os solos já bastante intemperizados uma grande parte das cargas negativas permanentes estejam ocupadas pelos íons Al associados a parte mineral e, a carga dependente do pH devida aos íons H^+ associados a M. Orgânica.

É reconhecido que os íons H^+ e Al^{3+} são os responsáveis pelo deslocamento do Ca^{+2} , Mg^{+2} e K^+ favorecendo as condições de acidez. Nos solos ácidos há um equilíbrio entre os íons Al^{3+} e H^+ e um aumento na $[\text{H}^+]$ promove um aumento também da $[\text{Al}^{3+}]$ colocando-o em solução.

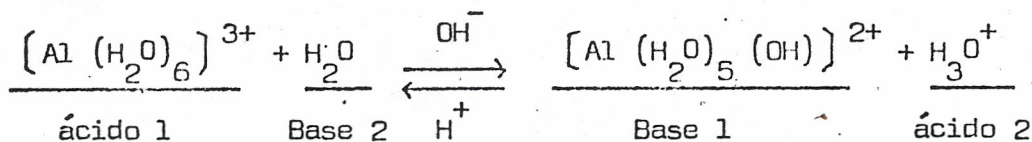
Nos solos os íons Al^{3+} (portanto um meio aquoso) estão circundado por seis moléculas de H_2O . Esses compostos de caráter anfótero são chamados monômeros e da associação deste temos as polímeros. Sua configuração pode ser visualizada:



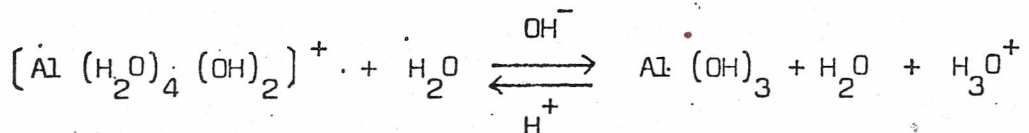
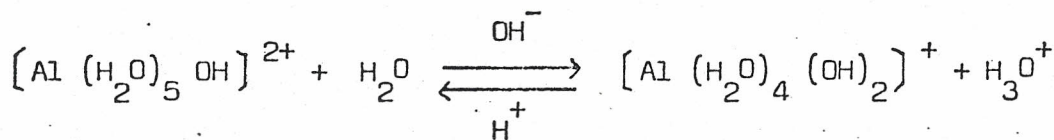
Monômeros

Este íon "Alumíniohexaidratado" funciona como um ácido, logo fornece protons a água.

(possivelmente a hidrólise se dê ao pH 5,5)



O monômetro divalente positivo (Base 1) pode doar mais 1 proton a água, tornando-se:



Como se vê as reações são reversíveis e estão na dependência do pH. Os monômetros podem ser encontrados adsorvidos aos coloides (minerais e/ou orgânicos), ou na sua forma trocável. E, eles predominam sobre os íons H^+ nos solos ácidos.

Inúmeros autores estimam que a $pH > 5,0$ devido a hidólise do Al^{+3} , nos extratos ácidos das soluções salinas não tamponadas, a maior parte da acidez esteja representada pelos íons H^+ .

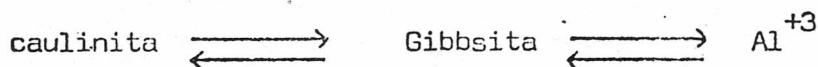
Os óxidos hidratados de Al e Fe podem ocorrer em formas coloidais amorfas capeando os minerais de argila, e pelo abaixamento do pH, eles entram em solução e irão sofrer hidrólise desprendendo íons H^+ ou H_3O^+ .

Quando os minerais de argila estão saturados com H^+ alteram-se ex pontâneamente para argilas cujos cations predominantes são agora Al, Fe, e Mg oriundos da decomposição da estrutura cristalina.

O H^+ penetra na camada deslocando o Al, colocando-o em solução.



Uma outra observação importante que se aplica bem aos nossos solos (m. argila predominante, 1:1, gibbsita), é que a estabilidade da caulinita depende das afinidades dos íons Al, de acordo com o esquema:



Se o Al^{+3} é removido o equilíbrio volta-se para gibbsita, isto é, ela é um potencial de Al nos solos.

Pode-se, finalmente, observar que o somatório das formas de Al^{+3} no solo por serem estas deslocadas a diferentes intensidades, é que comporão a acidez total de um solo, e que sua medição é de certa forma ainda uma estimativa.

Inúmeros autores postulam que as várias formas da acidez parecem estar na seguinte ordem:

H^+ de carga permanente > Al^{+3} de carga permanente > monômeros > polímeros > Ac. da matéria orgânica \approx ligações Si-OH e Al-OH dos cristais.

A seguir damos alguns gráficos onde se evidencia a relação entre o Alumínio trocável e o hidrogênio trocável no solo (Figura 2). Até uma determinada concentração de Al^{3+} , os teores de H^+ trocáveis (ligados por eletrovalência) também aumentam e, a partir de um determinado ponto, os teores de Al^{3+} continuam a crescer e já não se notam significativos acréscimos na concentração de H^+ . Isso é devido principalmente a degradação da argila que passa a liberar íons Al^{3+} o qual virão a ficar adsorvidos aos coloides em uma forma trocável.

A Figura 3 nos mostra as relações existentes entre os teores de Al^{3+} e H^+ trocáveis x pH em H_2O e KCl e também entre o índice de saturação em bases.

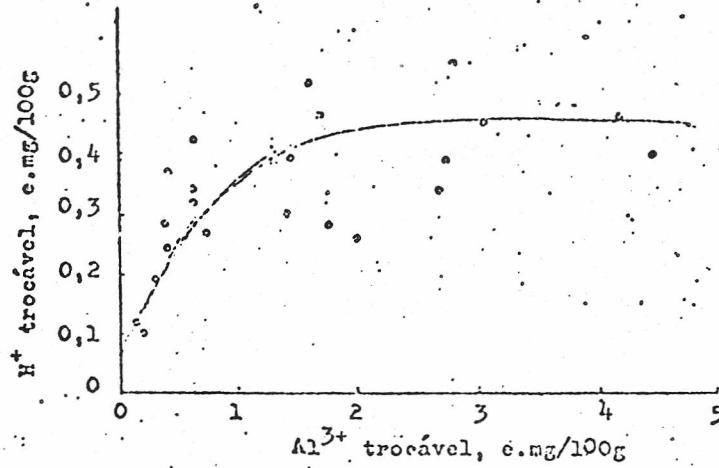


FIGURA 2- Correlação entre o alumínio e o hidrogênio trocáveis.

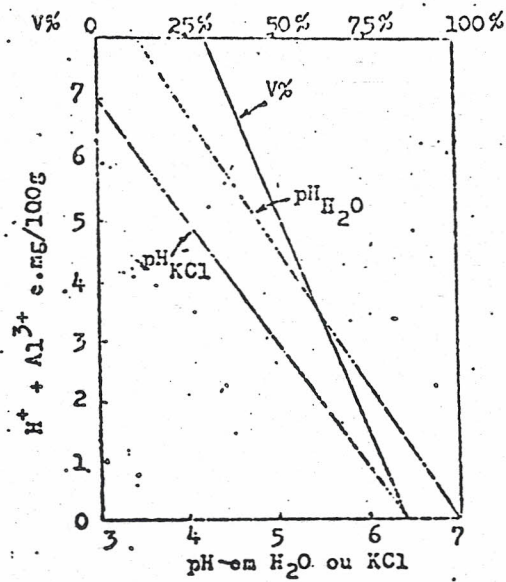
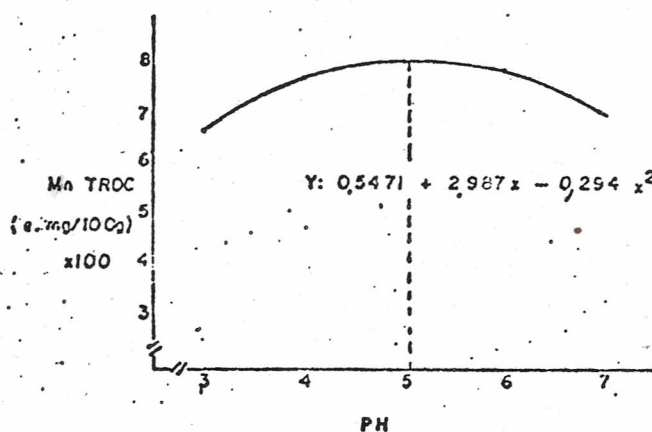


FIGURA 3- Correlações entre $H^+ + Al^{3+}$ e pH em H_2O ou KCl .

3. ÍONS MANGANÊS

Em solos ácidos, o seu comportamento é similar ao do Al^{3+} e, sua concentração na solução do solo aumenta com os decréscimos do pH. A Figura 4 mostra a influência do pH sobre a disponibilidade do manganês em 30 solos do Estado de São Paulo.

Figura 4- Correlação entre os teores de manganês trocável e o pH de solos do Estado de São Paulo.



*/ Gráfico construído de dados de Fernandes, V.L.B.; tese de M.S., Piracicaba, SP, 1974.

Pressupõe-se que nos solos o manganês encontra-se sob 3 formas de óxidos; MnO , MnO_2 e Mn_2O_3 . Estas formas são originadas pelo estado de oxidação, hidratação e secagem.

O MnO (Mn^{2+} manganoso) é o que se encontra na solução ou adsorvido aos coloides, ou associado a SO_4^{2-} , CO_3^{2-} e HCO_3^- .

O manganês trocável é extraído normalmente com uma solução de NH_4Cl 1N, já o manganês total a sua extração é feita através de um ácido forte (ex.: H_2SO_4).

Em experimentos com soluções nutritivas foi evidenciado que em baixas concentrações, o Mn pode reprimir o crescimento. (1-4 ppm na solução) para soja e aveia. O milho é um pouco mais tolerante (> 15 ppm).