

EXTRAÇÃO DE FASES DE BAIXA CRISTALINIDADE DE SOLOS TROPICAIS POR OXALATO DE AMÔNIO-EDTA

Éder de Souza Martins^{1, 2}, Geraldo Resende Boaventura², Wisley Moreira Farias² & José Carlos Gaspar² 1. Embrapa - Cerrados, km 18, Br 020, Rodovia Brasília / Fortaleza, Planaltina, DF, CEP 73301-970, e-mail: eder@cpac.embrapa.br; 2. Instituto de Geociências da Universidade de Brasília, Brasília, DF, CEP 70910-900

A caracterização química das fases de baixa cristalinidade de solos é feita convencionalmente através da extração por complexantes. O extrator desenvolvido por Tamm (1922), composto por 0.2 M de oxalato de amônio, tamponado por ácido oxálico a pH 3, e adaptado por Schwertmann (1964), é o mais utilizado mundialmente para a caracterização dessas fases. Outro extrator também utilizado é o EDTA em várias concentrações, em meio alcalino (Borggaard, 1984). A grande crítica existente às técnicas de extração é a dificuldade de interpretação dos dados relativos à natureza das fases dissolvidas ou da falta de seletividade (Borggaard, 1984).

Este trabalho apresenta nova proposta de extração seletiva de fases de baixa cristalinidade de solos tropicais, utilizando misturas da solução de 0.2 M de oxalato de amônio e EDTA, e controlando condições de pH e a concentração do EDTA.

As amostras estudadas representam o horizonte B de quatro solos profundos de origem coluvial, coletados em toposseqüência de 300 m, localizada na região de Águas Claras, Distrito Federal. As classes latossolo variação Una (E1) e gley pouco-húmico (E2, E3 e E4) foram amostradas e numeradas da base para o topo.

A fração argila total (< 2 µm) de cada amostra foi separada por centrifugação e utilizada nas extrações. Após a separação, as amostras foram caracterizadas com a finalidade de determinar os seguintes parâmetros: cor, pH, capacidade de troca catiônica (CTC), superfície específica (SE), composição química total (Si, Al, Fe, Ti, K, Mg e Ca) e mineralogia. Em todos os extratos foram determinados Si, Al, Fe, Ti, Mn, V e P em espectrometria de emissão atômica com plasma de acoplamento induzido (ICP-AES). As amostras foram estudadas por difratometria de raios-X (DRX), através do equipamento DMAX-B da Rigaku, entre 2 e 100° 2θ, tubo de Cu, por *scan step*, com passo de 0.02° 2θ e tempo de leitura de quatro segundos. As amostras também foram estudadas por análise termo-gravimétrica (TGA) e calorimetria de varredura diferencial (DSC), realizadas simultaneamente pelo PL-STA da Rheometrics Inc., com velocidade de varredura de 10°/min.

A primeira seqüência de experimentos definiu a concentração ótima de EDTA (na forma di-sódica) no extrator, testando as concentrações de 5, 10, 15, 20, 25 e 30% a partir de solução estoque de 0.05 M de EDTA. Todas as soluções foram tamponadas com ácido oxálico a pH 3.0. As extrações foram feitas com quatro horas de agitação em agitador recíproco, em tubos de ensaio, empregando 20 ml de extrator para 0.2 g de amostra. A segunda seqüência de experimentos foi feita visando a determinação das melhores condições de pH, testando os valores de 3.0, 3.1, 3.2, 3.3, 3.4 e 3.5. As condições de extração foram mantidas em relação à primeira seqüência de experimentos. Finalmente, determinou-se a variável tempo, empregando o extrator definido pelas duas seqüências de experimentos descritas anteriormente, em 4, 8, 12, 24, 36, 48 e 60 horas de agitação, e recuperação do sobrenadante após uma noite de descanso. Os dados obtidos pelas extrações em função do tempo foram convertidos no logaritmo da constante de formação **K** do complexo metálico de oxalato. A reação com o EDTA não foi considerada, visto que este complexante tem uma cinética bem inferior comparada com o oxalato nas reações sólido-solução (Boorgaard, 1984), e serve apenas como estabilizante dos elementos extraídos em solução, especialmente do Fe (Pritchard,

1967). As atividades do oxalato e do H^+ são consideradas como idênticas às concentrações nas soluções extratoras preparadas para os experimentos. No caso da atividade do H^+ , o cálculo baseou-se no pH da solução, ou seja, $[H^+] = 10^{-pH}$.

A mineralogia é dominada por gibbsita e caulinita, sendo subsidiários oxihidróxidos de Fe, anatásio, sílica (opala-A?), illita e clorita hidroxilada. A sílica foi detectada na amostra E1 em função do balanço entre a análise química e os dados mineralógicos obtidos por TGA. Por não ter sido detectado em DRX, a sílica deve ter uma cristalinidade baixa e possivelmente do tipo opala-A. O mineral de Fe mais abundante é a goethita, sendo que a maghemita e a hematita são subsidiários na amostra E2. A goethita apresenta uma importante substituição de Al na estrutura em diversas proporções nas amostras. Os dados mineralógicos mostram um comportamento antitético da concentração da gibbsita, enriquecida no topo, com a caulinita, enriquecida na base. Por outro lado, a cristalinidade destes minerais também está relacionada com a posição das amostras, sendo a da gibbsita mais baixa no topo, e a da caulinita na base.

Os resultados mostram que o extrator mais eficiente é composto de 0.2 M de oxalato de amônio e 0.0075 M de EDTA, sob pH em torno de 3.1. Nota-se que a extração do P supera em até 3 vezes o obtido no método convencional. Entretanto, os dados de Mn mostram um efeito oposto, recuperando no máximo 60% em relação ao método convencional. Todos os outros elementos foram extraídos entre 1.1 e 1.7 vezes o método convencional. Considerando a variável tempo, as extrações obtidas demonstram que os elementos menores determinados nas amostras (Ti, V, P e Mn) são reprecipitados a partir de 12 horas de contato com a solução, indicando que os complexos destes elementos são metaestáveis nas condições de extração adotadas. A recuperação máxima obtida para esses elementos ocorre em oito horas de extração. Entretanto, os elementos mais importantes (Al, Fe e Si) mantêm-se estáveis e em contínua extração até as 60 horas testadas, como pode-se averiguar pelos gráficos das Figuras 1, 2 e 3, onde são apresentados a variação logarítmica da constante de formação (K) dos complexos destes elementos em função do tempo de extração. Estes gráficos indicam que até as 12 horas de extração a taxa de dissolução dos minerais de mais baixa cristalinidade é elevada. Enquanto no intervalo entre 12 e 60 horas, apesar de ascendente, há uma tendência à estabilização com variação de uma ordem de grandeza inferior quanto à extração até as 12 horas. Esta taxa de dissolução positiva deve estar relacionada à dissolução de fases mais bem cristalizadas que as fases dissolvidas nas primeiras 12 horas.

A coincidência da primeira etapa de extração com alta taxa de dissolução do Al, Fe e Si, até as 12 horas, e a estabilidade dos complexos de P, V, Ti e Mn, indica que estes elementos podem estar associados às fases de mais baixa cristalinidade. Isto explicaria a quebra da estabilidade dos complexos destes últimos elementos justamente no tempo necessário para que todas as fases de mais baixa cristalinidade fossem consumidas.

Pode-se observar a partir do comportamento das curvas que o Si e o Al apresentam entre si correlações inversas. As extrações desses elementos devem ser controladas pela correlação inversa dos graus de cristalinidade entre caulinita e gibbsita. O aumento considerável do $\text{Log}K_{Si}$ na amostra E1 corrobora com a presença de mineral do grupo da sílica, provavelmente opala-A, considerada de cristalinidade muito baixa.

Conclusões:

- O melhor extrator de fases de baixa cristalinidade desenvolvido e apresentado neste trabalho é composto por 0.2 M de oxalato de amônio e 0.0075 M de Na_2 -EDTA, tamponado com ácido oxálico a pH 3.1. Essa concentração de EDTA consegue extrair o máximo de elementos traços e maiores;

- O tempo de extração depende do tipo de solo. Entretanto, para as amostras estudadas sugere-se um tempo mínimo de agitação de 12 horas para a extração, em trabalhos rotineiros;

- Comparando-se as características do extrator desenvolvido aqui e as condições de extração em relação à metodologia convencional, demonstra-se uma eficiência e uma seletividade muito maior para a metodologia proposta.

Referências Citadas

BORGGGAARD, O. K. Comparison of EDTA and oxalate as extractants for amorphous iron oxides in soil. *Acta Agric. Scand.*, 34:244-248. 1984.

PRITCHARD, D.T. Spectrophotometric determination of aluminium in soil extracts with xylenol orange, *Analyst*, 92:103-106. 1967.

SCHWERTMANN, V. Diflerenzierung der Eisenoxide des Bodens Durch. Extraktion. Mit Ammouriunoxalat-Lösung. *Z. Pflanzwnähr. Düng. Bodenk.* 105:194-102. 1964.

SEGALEN, P. L'aluminium dans les sols. *Documentations Techniques*, nº. 22, ORSTOM, Paris, 1973, 281 p.

TAMM, O. Eine Methode Zur Bestimmung der anorganischen Komponenten des Gelkomplexes in Bodem. *Mocdd Statens Skroglör Söksanstalt.* 19:385-404. 1922.

Agradecimentos - Os autores agradecem a Adriana Reatto dos Santos Braga e a José da Silva Madeira Netto pela revisão técnica, e a Nilda Maria da Cunha Sette pela revisão gramatical do resumo.

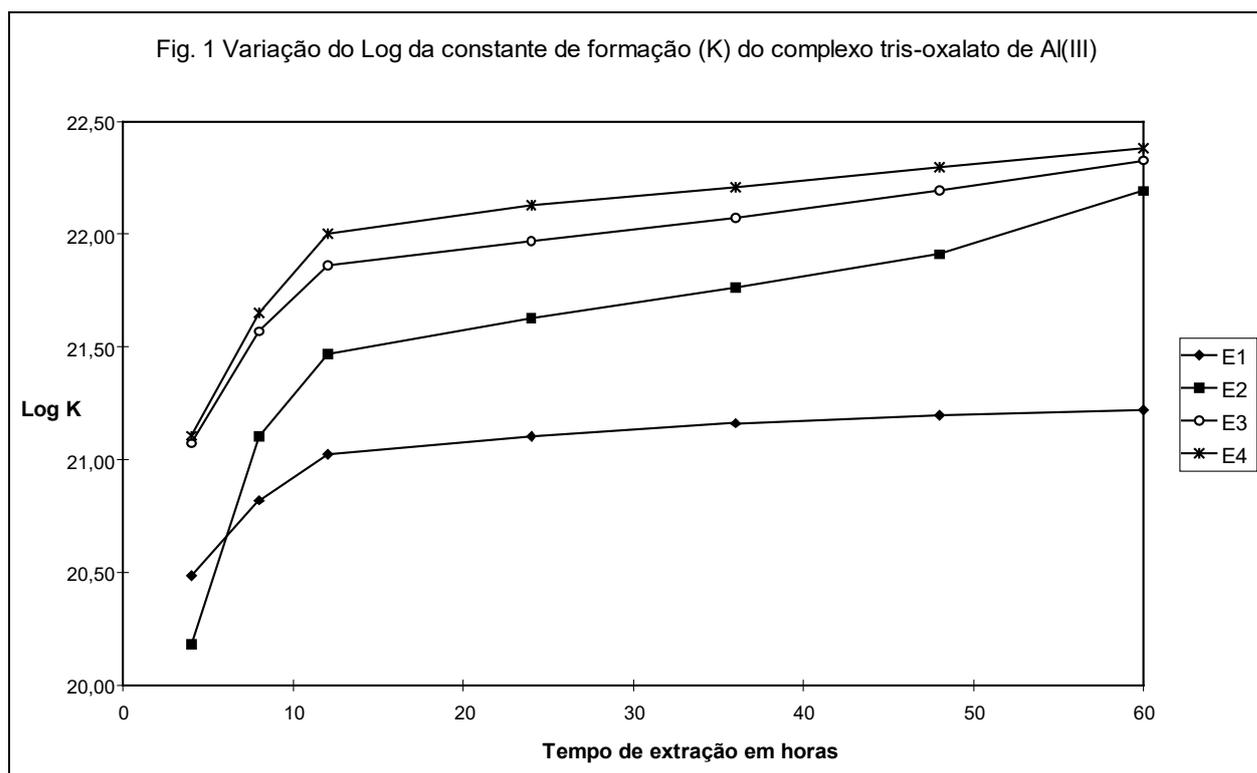


Fig. 2 Variação do Log da constante de formação (K) do complexo tris-oxalato de Fe(III)

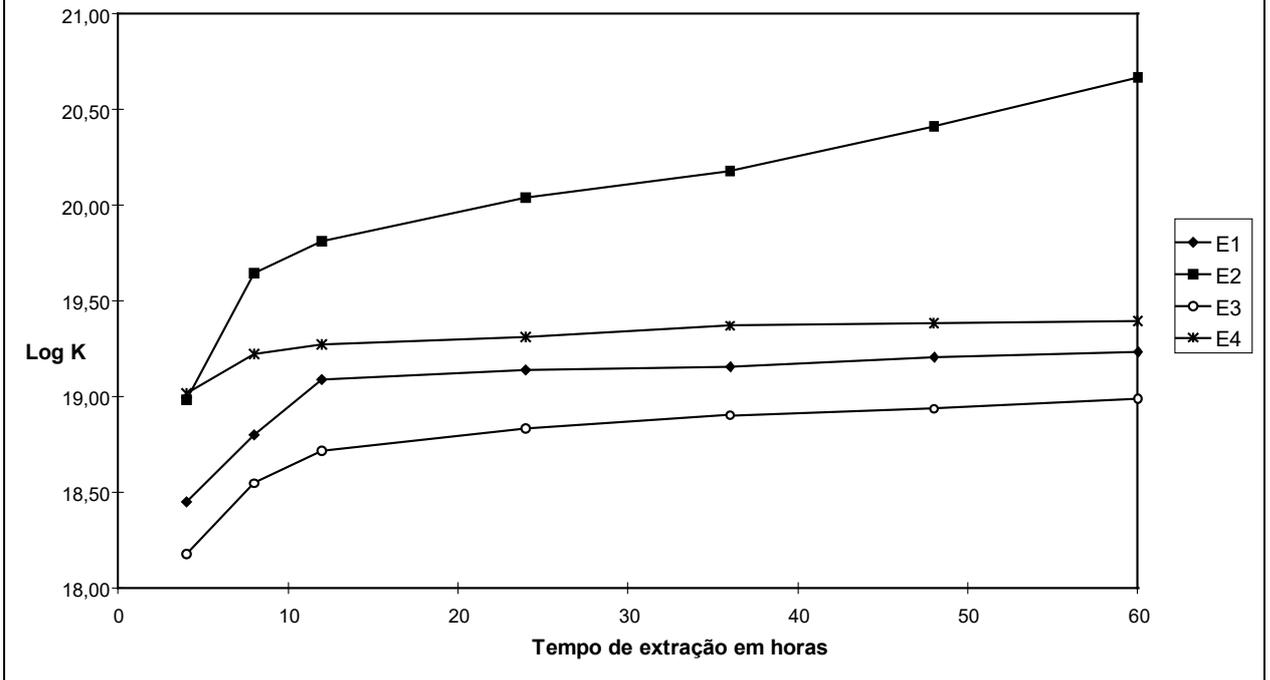


Fig. 3 Variação do Log da constante de formação (K) do complexo tris-oxalato de Si(IV)

