

FIXAÇÃO DE MAGNÉSIO EM SOLOS ÁCIDOS COM ARGILAS DE ALTA ATIVIDADE

Paulo Guilherme Salvador Wadt⁽¹⁾; Lucielio Manoel da Silva⁽²⁾;
Valdomiro Catani⁽³⁾

(1) Pesquisador, Embrapa Acre, Rio Branco, AC, CEP: 69908-970; paulo@cpafac.embrapa.br (2) Analista, Embrapa Acre, Rio Branco, AC, CEP: 69908-970; lucielio@cpafac.embrapa.br; catani@cpafac.embrapa.br

Introdução

A fixação de magnésio é considerado como todo processo que retira o magnésio da fase trocável para fases não trocáveis. Tradicionalmente, a fixação de magnésio ocorre em função de sua adsorção de alta energia na camada inter laminar de argilas silicatadas, como a muscovitas e outras micas não expansíveis (Azevedo & Vidal-Torrado, 2009).

Outro processo de fixação de magnésio ocorre sobre condições alcalinas, onde o magnésio reage com alumínio para formar mistura complexa de hidróxidos de Mg-Al, e a pH de equilíbrio entre 8,2 a 8,5, estes hidróxidos consistem de filossilicatos semelhantes a brucita, positivamente carregados, no qual Al substitui o íons de Mg na proporção de 3:1 (Brown & Gastuche, 1967). A formação desta mistura de hidróxidos de Mg-Al é uma reação rápida, que ocorre quando o magnésio presente em solução reage com formas de alumínio sobre condições alcalinas (Hunsaker & Pratti, 1970).

Em condições alcalinas, Hunsaker & Pratt (1970) identificaram por difração de raio-X, formação de hidróxidos de Mg-Al formados pela preparação de Al e Mg em suspensão com diversos tipos de argilas; segundo estes autores, o suprimento de Al no solo para a precipitação do Mg pode ser fornecido por formas trocáveis ou amorfas de Al do solo, cujas reações ocorrem em poucos minutos ou por pela gibbsita ou silicatos amorfos, em lentas reações que duram de algumas horas a vários dias.

Outro processo relacionado a fixação de magnésio resulta da co-precipitação de óxidos hidróxidos e argilas como as vermiculitas e montmorillonitas (Gupta & Malik, 1969). Estes autores verificaram que o magnésio pode precipitar-se formando uma estrutura semelhante a clorita-Mg dentro do espaço inter laminar das montmorillonitas, sendo que esta conversão é estável por um período de aproximadamente três meses; e após o envelhecimento da reação, ocorre a liberação de brucita e, possivelmente, montmorillonitas.

Sumner & Farina (1978) atribuem a fixação de Mg a redução observada na disponibilidade deste nutriente para as plantas devido drástica redução do Mg trocável com o aumento do pH dos solos em decorrência da aplicação de calagem, na presença de elevados teores de sílica coloidal.

Neste sentido, Wadt et al (2005) sugerem a possibilidade de poder haver fixação de magnésio em solos ácidos e com argilas de alta atividade da Formação Solimões, na região sul-ocidental da Amazônia, em decorrência da aplicação de calagem para a neutralização da acidez do solo.

Nesta região, a conjunção das características do material de origem dos solos, aliada às condições de drenagem, tempo de exposição e a atuação de agentes bioclimáticos, resultam em solos menos profundos e menos intemperizados, quando comparados a outros solos da Amazônia, normalmente ricos em esmectitas e outras argilas silicatadas do grupo das argilas 2:1 ou 2:1 (Wadt, 2002).

A presença de esmectitas nestes ambientes estaria associada ao elevado teor de cálcio e magnésio, que junto ao teor de sílica também elevado, seriam suficientes para a síntese e estabe-

lização desse mineral, explicando, inclusive a ausência de gibbsita em alguns destes solos (Wadt, 2005). Por outro lado, onde a atuação dos agentes bioclimáticos seria mais intensa, as esmectitas tornam-se instáveis, decompondo-se e liberando alumínio para o meio (Volkoff et al., 1989) ou no espaço inter laminar de vermiculitas (Marques et al., 2002), explicando o teor elevado de alumínio extraível por solução salinas concentradas.

A presença de minerais 2:1 em ambiente fortemente ácido fornece algumas das condições necessárias para a fixação de Mg quando estes solos são submetidos à calagem, elevando seu pH a valores próximos da neutralidade, havendo diferentes mecanismos envolvidos que poderiam explicar a fixação de Mg em solos intemperizados (Sumner et al, 1978): a) co-precipitação do Mg com a sílica solúvel em solos com pH acima de 6,5; b) adsorção de hidróxido de magnésio (brucita) pela superfícies inter laminares de cloritas recém precipitadas a partir da precipitação da montemorilonita pelo hidróxido de magnésio sob condições alcalinas e; c) precipitação do Mg com o Al formando uma mistura de óxido hidróxido de Mg-Al; ou, d) adsorção do Mg por géis de hidróxido de alumínio recém-precipitados.

Neste sentido, o objetivo deste trabalho foi avaliar a possibilidade de ocorrência de reações de fixação do magnésio em solos com presença de horizontes com caráter alítico (solos ácidos, com alto teor de alumínio trocável associados a argilas de alta atividade), visando determinar possíveis limitações ambientais decorrentes da correção da acidez nestes solos.

Material e Métodos

Para o estudo de fixação de magnésio foram utilizados sub-amostras do horizonte Bw1 do perfil AC-P02 (Latosolo Amarelo) e do horizonte Bt1 do AC-P06 (Argissolo Vermelho Plíntico), constantes do roteiro da IX Reunião Brasileira de Classificação e Correlação de Solos.

Cada sub-amostra constitui-se de 3,00 g de Terra Fina Seca ao Ar (TFSA), colocadas a equilibrar em tubos tipo falconer com solução de KCl 0,01 mol L⁻¹, com a finalidade de manter uma força iônica constante, e em cinquenta por cento das sub-amostras de cada solo adicionou uma solução de MgCl₂.6H₂O contendo 20 mg L⁻¹ de Mg e nas restantes solução contendo 60 mg L⁻¹ de Mg (Tabela 1), acrescentadas de solução de KOH em quantidades crescentes para elevar o pH do valor original à valores próximos de 7, de forma, que ao final, obteve-se seis soluções de equilíbrio para o Latossolo e nove para o Argissolo, em cada uma das doses de Mg utilizadas, com um volume final de 30 mL.

Após a adição de cada solução nas sub-amostras, as misturas solo-solução resultantes foram submetidas à agitação, por um período de doze horas, em agitador do tipo Wagner. Após a agitação, as misturas foram centrifugadas por 20 minutos a 9000 rpm.

Após a centrifugação, transferiu-se o sobrenadante (volume estimado de 30 mL) para copos plásticos e dessa solução retirou-se uma alíquota para determinação do teor de Mg e de Ca. No restante da solução foi determinado o pH por potenciometria.

Após a retirada da solução, adicionou nas sub-amostras de solos 30 mL de água e centrifugou novamente, o processo foi repetido duas vezes. Após as centrifugações determinou-se o teor de Mg e Ca. A retirada do sobrenadante foi feita com o cuidado para evitar perda de solo.

Na massa de solo resultante em cada tubo, foi adicionada 30 mL de solução extratora de KCl 1 M, acordo com o método da Embrapa (1997), para determinação dos teores de cálcio e magnésio trocáveis.

(2) Calculo da remoção de Mg na solução de equilíbrio

O magnésio removido da solução de equilíbrio (Mg_{fix}) foi calculado por diferença entre as quantidades de magnésio inicial fornecido na solução de trabalho (Mg_{adic}) menos o magnésio final obtido nas soluções de leitura (Mg_{sol}), de acordo com a seguinte equação:

$$\text{Mg rem} = \text{Mg adic} - \text{Mg sol}$$

Onde:

Mg adic = 200 $\mu\text{g g}^{-1}$ de solo nas soluções de trabalho
600 $\mu\text{g g}^{-1}$ de solo nas soluções de trabalho

Mg sol = Magnésio obtido nas leituras.

Mg rem = Magnésio removido da solução de equilíbrio.

Este magnésio removido representa três frações do magnésio no solo: magnésio livre em equilíbrio na solução do solo, magnésio retido no complexo de troca e magnésio fixado.

(3) Calculo da quantidade de Mg na solução do solo

O magnésio contido na solução do solo foi estimado após duas extrações em água destilada, após a separação do solo com a solução inicial de equilíbrio.

Mg eq = Magnésio obtido após duas extrações sucessivas em água destilada.

(4) Calculo do magnésio fixado

O magnésio considerado como fixado foi estimado pela quantidade de magnésio removido da solução de equilíbrio, descontando-se as quantidades estimadas para o magnésio na solução do solo e o magnésio trocável, extraído ao final do procedimento, por solução de KCl 1 M.

$$\text{Mg fix} = \text{Mg rem} - \text{Mg eq} - \text{Mg troc}$$

Onde:

Mg fix = Magnésio fixado

Mg eq = Magnésio obtido nas leituras após extrações em água destilada

Mg troc = Magnésio obtido nas leituras após extrações em KCl 1 M

(5) Calculo da quantidade de cálcio trocável.

Foi determinado a quantidade de cálcio na solução de equilíbrio, após a extração com solução salina de KCl 1 M, sendo este valor, considerado o teor de cálcio trocável do solo após o processo de fixação de magnésio.

Tabela 1: Soluções utilizadas no ensaio para a avaliação da capacidade de fixação de magnésio

Sub-amostra/Perfil	MgCl ₂ .6H ₂ O	KCl	KOH
	mg L ⁻¹ de Mg	mmol L ⁻¹	mmol L ⁻¹
1/AC-P02	20	1,00	0,00
2/AC-P02	20	1,00	0,50
3/AC-P02	20	1,00	1,00
4/AC-P02	20	1,00	1,50
5/AC-P02	20	1,00	2,00
6/AC-P02	20	1,00	2,50
7/AC-P02	60	1,00	0,00
8/AC-P02	60	1,00	0,50
9/AC-P02	60	1,00	1,00
10/AC-P02	60	1,00	1,50
11/AC-P02	60	1,00	2,00
12/AC-P02	60	1,00	2,50
1/AC-P06	20	1,00	0,00
2/AC-P06	20	1,00	3,00
3/AC-P06	20	1,00	5,00
4/AC-P06	20	1,00	5,50
5/AC-P06	20	1,00	6,00
6/AC-P06	20	1,00	6,50
7/AC-P06	20	1,00	7,50
8/AC-P06	20	1,00	8,50
9/AC-P06	20	1,00	9,50
10/AC-P06	60	1,00	0,00
11/AC-P06	60	1,00	3,00
12/AC-P06	60	1,00	5,00
13/AC-P06	60	1,00	5,50
14/AC-P06	60	1,00	6,00
15/AC-P06	60	1,00	6,50
16/AC-P06	60	1,00	7,50
17/AC-P06	60	1,00	8,50
18/AC-P06	60	1,00	9,50

Resultados e Discussão

Nos dois solos avaliados, a concentração de magnésio na suspensão de equilíbrio não afetou o pH da solução, sendo que o Latossolo apresentou uma menor capacidade de tamponamento do pH (Figura 1), condizendo com sua menor CTC e predomínio de argilas de baixa atividade.

A quantidade de magnésio removida na solução foi, em todos os solos, crescente em relação ao aumento do pH de equilíbrio (Figura 2), sendo menor no Latossolo em relação ao Argissolo, e em cada solo, menor na suspensão contendo 20 mg/L de Mg. Em ambos os solos, na solução com menor adição de Mg na suspensão de equilíbrio, nota-se uma tendência de saturação da quantidade de Mg retirada da solução, na faixa de valores de pH entre 5,5 e 7,0.

Entretanto, ao se analisar a porcentagem de Mg retirada da suspensão de equilíbrio em relação a quantidade aplicada, observa-se, em todos os solos, que o aumento do pH, mesmo na faixa de 5,5 a 7,0, proporcionou a retirada da maior parte do Mg aplicado na solução de 20 mg/L no Argissolo, seguido pelo Mg aplicado na solução de 60 mg/L, no mesmo solo (Figura 3). Por outro lado, no Latossolo houve a menor retirada de Mg, em ambas as soluções de equilíbrio.

A quantidade de Mg que permaneceu oclusa após a extração com solução salina de KCl 1 M foi crescente e significativamente superior no Argissolo, em relação ao Latossolo, para as duas concentrações de Mg utilizadas na solução de equilíbrio (Figura 4).

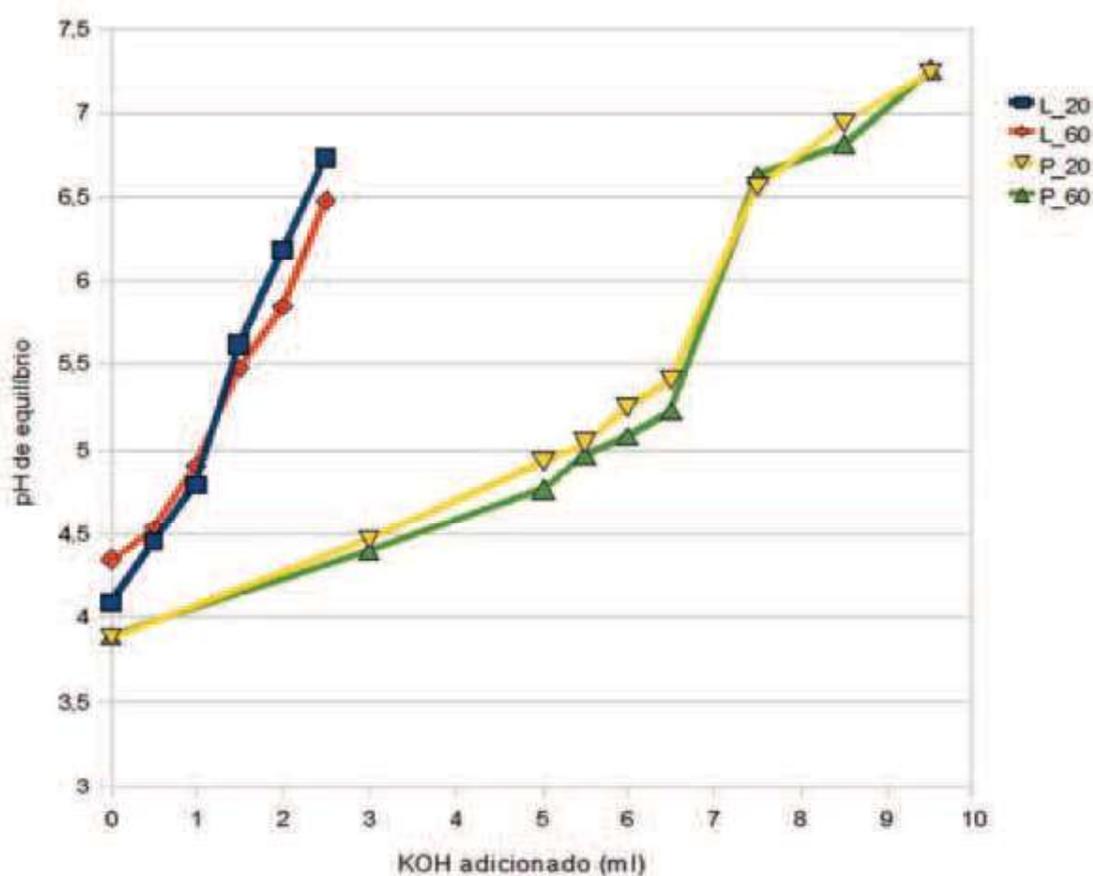


Figura 1. pH de equilíbrio após adições crescentes de KOH em amostras do horizonte B de um Latossolo (L) e Argissolo (P), com adições de 20 e 60 mg/kg de magnésio.

Observa-se que na solução de 60 mg/L de Mg, para o Argissolo, houve uma fixação líquida de Mg em todos os valores de pH. Por outro lado, para o Latossolo em ambas as soluções de equilíbrio e para o Argissolo em equilíbrio com solução de 20 mg/L de Mg, em valores de pH inferior a 5,5, há uma tendência de haver uma fixação negativa, representada por maior quantidade de Mg na solução de equilíbrio após a extração com a solução salina concentrada que a quantidade inicialmente adicionada (Figura 4), sendo tanto maior esta concentração, quanto menor o pH de equilíbrio.

No Argissolo, a regressão linear entre a quantidade de magnésio fixado e o pH de equilíbrio apresentou o mesmo coeficiente angular para as duas concentrações iniciais de Mg, indicando, semelhança no processo de fixação.

Com relação ao cálcio na solução de equilíbrio, após extração com solução salina concentrada, observa-se que não houve influência significativa do pH de equilíbrio na concentração deste elemento, sendo inclusive, maior a quantidade de cálcio no Latossolo com 20 mg/L de Mg que nos demais situações avaliadas.

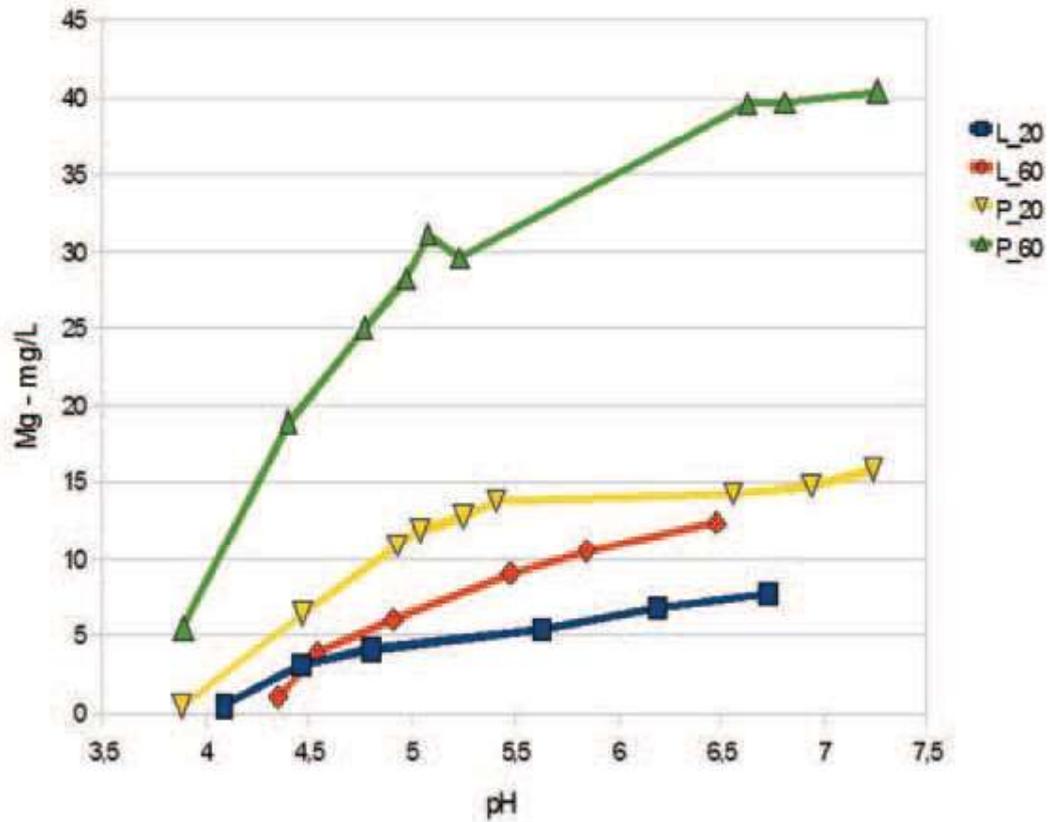


Figura 2. Retirada de Mg da suspensão em relação ao pH da solução de equilíbrio, em amostras do horizonte B de um Latossolo (L) e Argissolo (P), com adições de 20 e 60 mg/kg de magnésio.

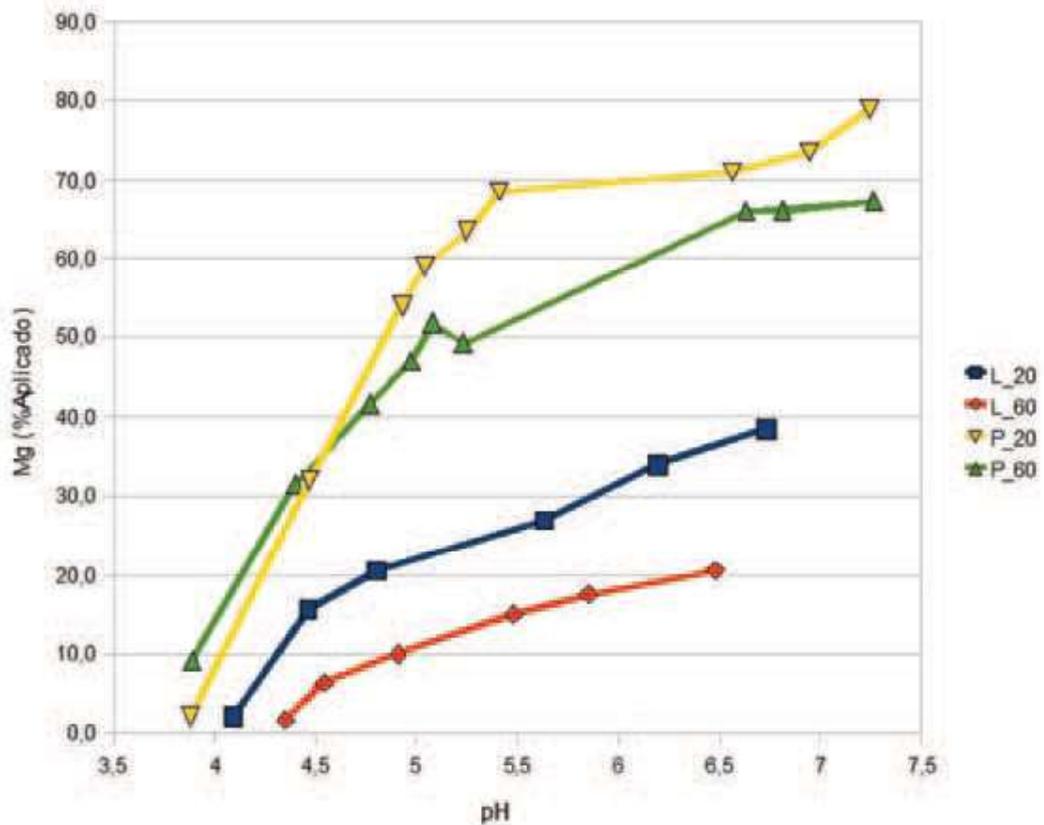


Figura 3. Retirada percentual de Mg, em relação ao total adicionado, em amostras do horizonte B de um Latossolo (L) e Argissolo (P), com adições de 20 e 60 mg/kg de magnésio.

A fixação de magnésio é um processo esperado para ocorrer em valores de pH acima de 7,0; entretanto, os resultados deste estudo apontam para a possibilidade deste processo estar ocorrendo também na faixa de pH entre 5,5 a 7,0, concomitantemente com possíveis processos de neutralização do alumínio contido no Argissolo.

No Latossolo, a fixação foi praticamente nula, podendo ser atribuída exclusivamente a erros experimentais.

Wadt et al (2005) sugerem nos solos com ácidos com argilas de alta atividade, poderia ocorrer processo de fixação de magnésio semelhante ao proposto por Sumner et al (1978) em decorrência da aplicação da calagem.

O alumínio interestratificado (Marques et al., 2002) ou aquele decorrente do processo de hidrólise das argilas silicatadas (Volkoff et al, 1989), no ambiente ácido destes solos, seriam prontamente fixado com o magnésio com o aumento do pH, formando novos minerais como hidróxidos de alumínio-magnésio (Hunsaker & Pratt, 1970) ou pela cloritização das montmorilonitas (Gupta & Malik, 1969), presente nestes solos.

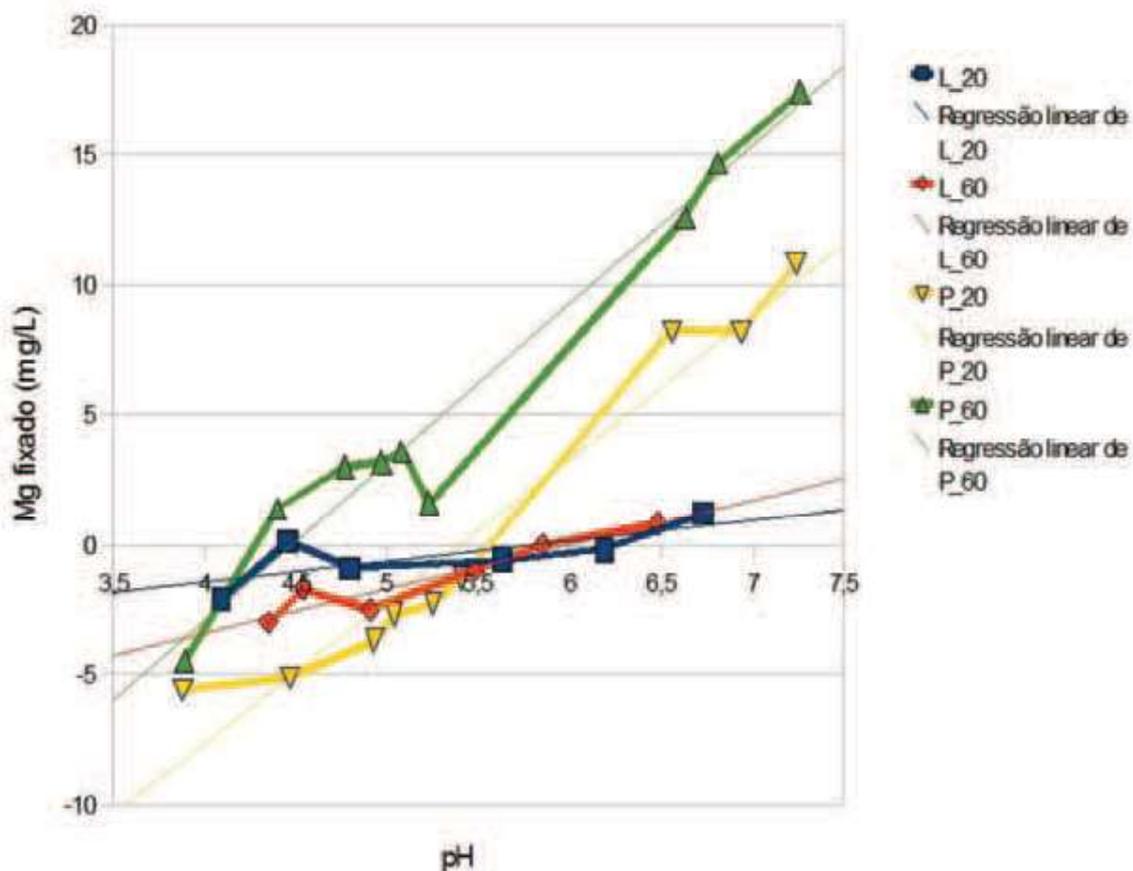


Figura 4. Quantidades de Mg fixado, em amostras do horizonte B de um Latossolo (L) e Argissolo (P), com adições de 20 e 60 mg/kg de magnésio.

O presente estudo não é conclusivo, sendo necessárias pesquisas adicionais para verificar este fenômeno, seja no sentido de identificar possíveis minerais que estariam sendo formados no processo de fixação do magnésio, como também para avaliar a reversibilidade da reação.

Entretanto, deve-se destacar que este processo tem influência direta na recomendação de calagem para estes solos, já tendo sido demonstrado que a calagem nem sempre produz os benefícios esperados com base na neutralização do alumínio extraível em solução salina concentrada (Gama & Kiehl, 1999), e também, podendo resultar na menor disponibilidade de magnésio para as culturas.

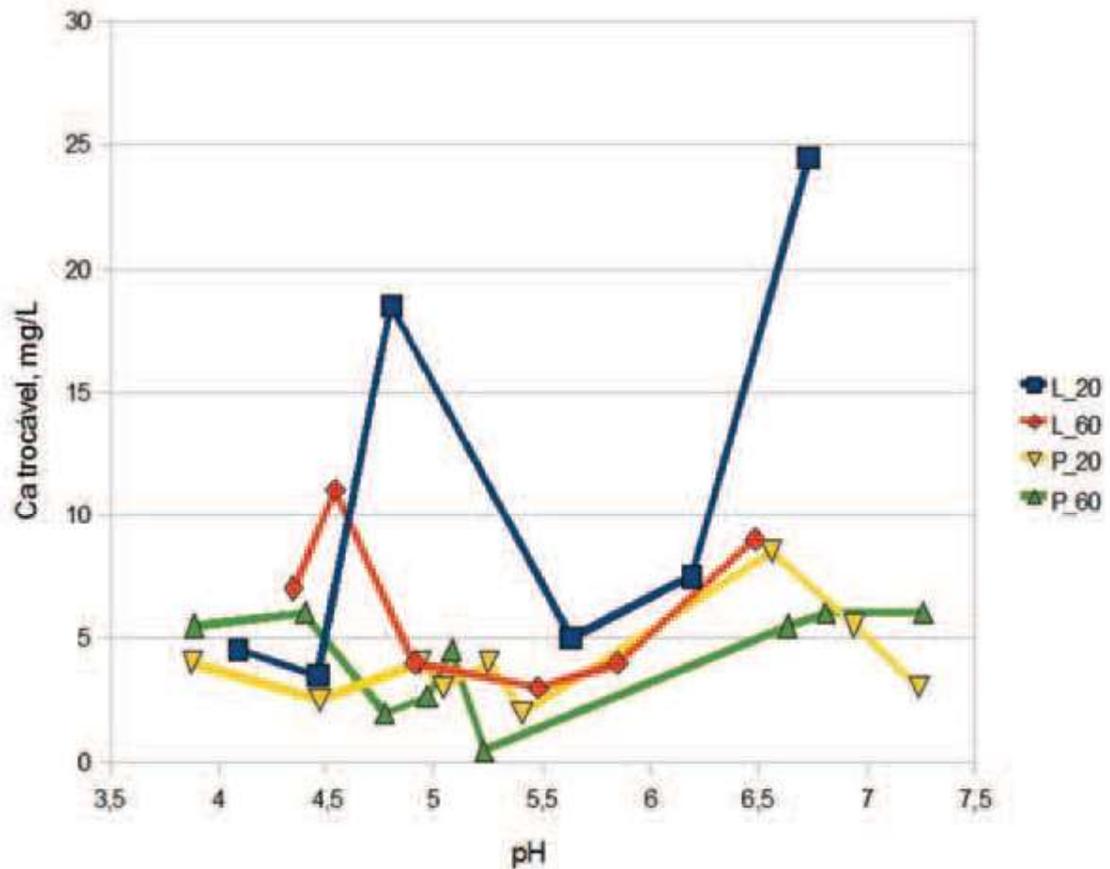


Figura 5. Concentração de Ca na solução de equilíbrio, em amostras do horizonte B de um Latossolo (L) e Argissolo (P), com adições de 20 e 60 mg/kg de magnésio.

Conclusão

Fração importante do magnésio adicionado em solução é removida sem reversibilidade com extração de solução salina concentrada, com o aumento do pH de equilíbrio do solo, sugerindo processos de fixação de magnésio no Argissolo ácidos com argilas de alta atividade.

O mesmo processo não foi observado no Latossolo estudado.

Referências bibliográficas

- BROWN, G.; CESTHCHE, M.C. Mixed magnesium-aluminum hydroxides. II. Structure and structural chemistry of synthetic hydroxycarbonates and related minerals and compounds. *Clay Minerals*, 7:198-201, 1967.
- GAMA, J. F. N. F.; KIEHL, J. C. Influência do alumínio de um podzólico vermelho-amarelo do Acre sobre o crescimento das plantas. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Viçosa, v. 23, p.475-482, 1999.
- GUPTA, G.C.; MALIK, W.U. Chloritization of montmorillonite by its coprecipitation with magnesium hydroxide. *Clays and Clays Minerals*, v. 17, p. 331-338, 1969.
- HUNSAKER, V.B.; PRATT, P.F. The formation of mixed magnesium-aluminum hydroxides in soil materials. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, vol. 34, p. 813-816, 1970.
- MARQUES, J.J.; TEIXEIRA, W.G.; SCHULZE, D.G.; CURI, N. Mineralogy of soils with unusually high exchangeable Al from the western Amazon Region. *Clay Mineralogy*, v. 37, p. 651-661, 2002.

SUMNER, M. E.; FARINA, P. M. W.; HURST, V. J. Magnesium fixation – a possible cause of negative yield responses to lime applications. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, Baltimore, v. 9, p. 995-1007, 1978.

VOLKOFF, B.; MELFI, A.J.; CERRI, C.C. Solos podzólicos e cambissolos eutróficos do alto rio Purus (Estado do Acre). *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v. 13, p. 363-372, 1989.

WADT, P.G.S. Manejo de Solos Ácidos do Estado do Acre. Rio Branco: Embrapa Acre, 2002. 28 p. (Série Documentos, 79)

WADT, P.G.S.; SILVA, J.R.T. da; FURTADO, S.C. Dinâmica de nutrientes com ênfase para as condições de solos do Estado do Acre. In: WADT, P.G.S. Manejo do Solo e Recomendação de Adubação para o Estado do Acre. Rio Branco: Embrapa Acre. 2005. p. 175-228.

MINERALOGIA DA FRAÇÃO ARGILA DOS SOLOS DA IX REUNIÃO BRASILEIRA DE CLASSIFICAÇÃO E CORRELAÇÃO DE SOLOS DO ESTADO DO ACRE

Sebastião Barreiros Calderano, Amaury de Carvalho Filho, José Francisco Lumbreras, Gilson Gregoris.

E-mail: sebast@cnps.embrapa.br, amaury@cnps.embrapa.br, jflum@cnps.embrapa.br, gilson@cnps.embrapa.br.

Embrapa Solos

INTRODUÇÃO

Por sua importância na definição de várias propriedades dos solos, a composição mineralógica da fração argila constitui um tema de destacado interesse, tanto para fins utilitários, como para investigações voltadas para o reconhecimento dos processos de gênese e transformação dos minerais em ambientes pedológicos. Nesse contexto, a ocorrência de quantidades expressivas de argilominerais expansivos em solos do Acre, em contraste com as condições climáticas prevaletentes no ambiente amazônico, tem estimulado diversos estudos sobre sua composição mineralógica (Gama, 1986; Volkoff, 1989; Marques et.al., 2002). São em geral direcionados para reconhecimento das condições pedogenéticas e compreensão de algumas de suas características peculiares, dentre as quais a ocorrência de teores muito elevados de alumínio trocável, apesar da alta atividade da fração argila, característica de especial relevância, para distinção taxonômica de solos pelo para o Sistema Brasileiro de Classificação de Solos, (Embrapa, 2006; Santos et. al., 2009).

O presente trabalho objetivou identificar os minerais presentes na fração argila dos solos da IX Reunião Brasileira de Classificação e Correlação de Solos do estado do Acre, como subsídio a interpretações referentes às gênese e avaliação de critérios de distinção taxonômica a eles relacionados.

MATERIAL E MÉTODOS

Para as análises mineralógicas foram selecionados dois ou três horizontes de cada perfil, sendo que nos perfis AC-P01 e AC-P02, foi analisado apenas um horizonte. A escolha se baseou nas características morfológicas e resultados de análises físicas e químicas, e na seleção prévia de horizontes para análise de micromorfologia. Apenas o perfil AC-P13 não foi analisado.

A fração argila ($\varnothing < 0,002$ mm) foi separada no laboratório de física da Embrapa Solos, conforme Embrapa (1997).