

INFLUÊNCIA DO TRATAMENTO TÉRMICO SOBRE O
ALUMÍNIO LIVRE DO SOLO

TESE

Apresentada ao Decanato de Pós-Graduação da
Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro para o
Grau de Magister Scientiae

Gabriel de Araújo Santos

Junho de 1976

AGRADECIMENTOS

O autor deseja agradecer ao Professor Walter Augusto Gross Braun pela orientação prestada durante a realização deste trabalho.

A equipe de Professores do Departamento de Solos da U.F.R.R.J. e colegas do curso, pelo estímulo e cavalheirismo de que fomos cercados, minha gratidão.

Agradecimentos especiais são extensivos ao CNPq pela bolsa oferecida.

A minha família meu eterno reconhecimento pelo encorajamento, paciência e entendimento dispensados.

Finalmente, gostaria de agradecer àqueles que direta ou indiretamente cooperaram para o desenvolvimento do presente trabalho.

BIOGRAFIA DO AUTOR

Gabriel de Araújo Santos, nasceu a 25 de março de 1949 no Estado do Rio de Janeiro.

1971 - Diplomado em Engenheiro Agrônomo pela Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro.

1972 - 1974 - Bolsista de aperfeiçoamento do CNPq e Auxiliar de Ensino do Departamento de solos da U.F.R.R.J.

1975 - 1976 - Professor Assistente do Departamento de solos, onde permanece até a presente data.

A meu pai, minha mãe e minha esposa, ofereço

Aos meus irmãos dedico

ÍNDICE

	Página
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO DE LITERATURA.....	4
2.1. Temperatura no solo.....	4
2.2. Efeito da temperatura sobre o comportamento químico do Solo	6
2.3. O alumínio no solo.....	8
2.4. Soluções extratoras de alumínio no solo.....	15
2.5. Composição mineralógica dos oxissolos.....	17
3. MATERIAL E MÉTODOS.....	23
3.1. SOLOS	23
3.2. Análises para caracterização dos solos.....	23
3.2.1. Análise granulométrica	23
3.2.2. Análise química.....	24
3.3. Metodologia experimental.....	25
3.3.1. Tratamento térmico dos solos.....	25

3.3.2. Temperaturas empregadas	25
3.3.3. Tempo de aquecimento.....	26
3.3.4. Extração do alumínio e do ferro.....	26
3.3.5. Determinação do alumínio e do ferro.....	27
3.3.6. Determinação do pH	29
3.3.7. Experimento em casa de vegetação	30
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	32
4.1. Efeito da temperatura sobre a constituição cristalográfica do solo.....	32
4.2. Efeito da temperatura sobre a matéria orgânica- ca do solo.....	41
4.3. Efeito da temperatura sobre o pH do solo.....	45
4.4. Efeito da temperatura sobre a extração de alu- mínio com KCl e ACNH_4 pH 4,8	49
4.5. Efeito da temperatura sobre a extração de fer- ro com KCl e ACNH_4 pH 4,8.....	53
4.6. Efeito da temperatura sobre a fração não tro- cável do alumínio	59
4.7. Efeito do tratamento térmico sobre o cresci- mento das plantas	60
5. Conclusões	69
6. RESUMO.....	72
7. ABSTRACT	75
8. BIBLIOGRAFIA	77
9. APÊNDICE	88

ÍNDICE DOS QUADROS

Quadro		Página
1	Características químicas e Físicas dos Solos estudados	22
2	Variação do teor de carbono dos solos após tratamento térmico por uma hora.....	42
3	Análise do solo antes do experimento.....	64
4	Análise do solo depois do experimento.....	65
5	Efeito do aquecimento e da calagem no desenvolvimento do sorgo, avaliado através da produção de matéria seca.....	66
6	Análise de variância.....	66

ÍNDICE DAS FIGURAS

Figura	Página
1	Difractogramas de raios-X da fração argila do Solo 1. A- solo à temperatura ambiente. B- solo aquecido a 200°C por, uma hora. c- solo aquecido a 300°C por uma hora.....33
2	Difractogramas de raios-X da fração argila do solo 2. A- solo à temperatura ambiente. B- solo aquecido a 200°C por uma hora. C- solo aquecido a 300°C por uma hora.....34
3	Difractogramas de raios-x da fração argila do solo. 3. A- solo à temperatura ambiente. B- solo aquecido a 200°C por uma hora.

Figura	Página
	C- solo aquecido a 300°C por uma hora.....35
4	Variação do pH em H_2O e KCl do solo 1 com o tratamento térmico do solo a diferentes tempe- raturas por uma hora.....46
5	Variação do pH em H_2O e KCl do solo 2 com o tratamento térmico do solo a diferentes tempe- raturas por uma hora.....47
6	Variação do pH em H_2O e KCl do solo 3 com o tratamento térmico do solo a diferentes tempe- raturas por uma hora.....48
7	Variação do teor de alumínio do solo 1 extra- ído em KCl e $ACNH_4$ pH 4,8, com o tratamento térmico do solo a diferentes temperaturas por uma hora.....50
8	Variação do teor de alumínio do solo 2 extra- ído em KCl e $AcNH_4$ pH 4,8, com o tratamento térmico do solo a diferentes temperaturas por uma hora.....51
9	Variação do teor de alumínio do solo 3 extra- ído em KCl e $ACNH_4$ pH 4,8, com o tratamento térmico do solo a diferentes temperaturas por uma hora52

Figura		Página
10	Variação do teor de ferro do solo 1 extraído em KCl e AcNH_4 pH 4,8, com o tratamento térmico do solo a diferentes temperaturas por uma hora.....	54
11	Variação do teor de ferro do solo 2 extraído em KCl e AcNH_4 pH 4,8, com o tratamento térmico do solo a diferentes temperaturas por uma hora.....	55
12	Variação do teor de ferro do solo 3 extraído em KCl e AcNH_4 pH 4,8, com o tratamento térmico do solo a diferentes temperaturas por uma hora.....	56
13	Relação entre a fração não trocável do alumínio (ΔAl) e o pH em H_2O dos solos, aquecidos a diferentes temperaturas por uma hora.....	61

ÍNDICE DOS QUADROS DO APÊNDICE

Quadro	Página
1. Determinação de pH e do alumínio e ferro extraído em KCl 1N	89
2 Determinação do alumínio e ferro extraído com ACNH_4 pH 4,8	90

1. INTRODUÇÃO

O efeito da variação térmica no solo é pouco conhecido, quando se considera sua ação sobre seu comportamento físico e químico.

O solo como um sistema natural complexo, apresenta reações de solubilização, precipitação, adsorção, e ainda reações bioquímicas que podem ser aceleradas, retardadas ou impedidas, por efeito de variações térmicas. Os efeitos biológicos dessas variações se tornam evidentes quando consideramos que toda a forma de vida com sede no solo, sofre seus efeitos direta, ou indiretamente. Assim, a germinação da semente, a absorção de nutrientes pelas plantas e a decomposição de formas minerais, dependem, em grande parte, das condições térmicas apresentadas pelo solo. O Homem, como um dependente natural desse sistema por vezes interfere modificando as condi-

ções de equilíbrio nele existentes promovendo variações de amplitudes muito superiores aquelas suportadas pelos ciclos naturais da biosfera. Tal faixa de variação térmica é, por exemplo, aquela causada pelas queimadas, prática cultural bastante difundida no nosso meio, e cujos efeitos não foram ainda sistematicamente avaliados.

Nas regiões tropicais, onde os solos são em sua maioria ácidos e apresentam problemas de toxides de alumínio, essa prática chega a constituir-se em uma rotina em pace de limitações econômicas.

Nesses Casos, o efeito neutralizante das cinzas resultante da queima da massa vegetal tem sido constantemente responsabilizado pelo melhor crescimento das plantas após a queima. As observações sobre o efeito específico do calor nas propriedades químicas dos solos, são nesses casos, mascaradas por efeito dos resíduos da queimada que cobrem a superfície.

No presente trabalho busca-se especificamente estudar o efeito de tratamentos térmicos sobre o alumínio "trocável e não trocável" do solo, em função das transformações mineralógicas e químicas, sem o efeito complicador das cinzas da cobertura vegetal. Buscou-se também testar o crescimento das plantas no solo após o tratamento térmico, a fim de

detectar-se os efeitos das transformações sofridas pelo mesmo com relação ao pH e alumínio livre.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. Temperatura no solo

Temperaturas na faixa de 30° a 40° são comuns em solos tropicais por efeito da simples radiação Solar (Costa e Godoy, 1962), entretanto, valores muito mais elevados são atingidos, quando da prática da queimada.

O fogo como instrumento de limpeza do solo tem sido utilizado, desde eras remotas em muitos países. Nye e Greenland (1965), fizeram uma revisão sobre o assunto, discutindo-o sobre os mais diferentes aspectos, Heyanard (1936), trabalhando com queimada na região Sul dos Estados Unidos, observou temperaturas de 70°C a 80°C a dois centímetros de profundidade e de 90°C a um centímetro. Miller et al (1939), citados por Nye e Greenland (1965), trabalhando com solos de no-

va Zelandia, observaram que, quando da queima de restos vegetais amontoados, temperaturas de 100°C são registradas a 2,5 centímetros, de profundidade e de 60°C a 5 centímetros. Cook (1939), também citado por Nye e Greenland (1965), trabalhando com solos da África do Sul, mostrou que a queimada afeta a temperatura do solo até os 5 primeiros centímetros, ainda que a temperatura na superfície tenha alcançado 550°C por seis minutos, Neto e Bertoni (1974), estudaram o efeito da queimada sobre algumas propriedades físicas e químicas de alguns solos **de São Paulo. Em seus estudos observaram esses autores, que a temperatura na superfície elevou-se a 125°C, decrescendo rapidamente e não levando mais do que 30 minutos entre a elevação e o retorno à temperatura normal. A dois centímetros de profundidade, a temperatura aumenta poucos instantes após o início da queima, atingindo 60°C, entretanto, seu decréscimo é mais gradual, levando de uma a duas horas entre a elevação e a volta da temperatura normal à cinco centímetros de profundidade não verificaram qualquer variação de temperatura e segundo os memos autores, a temperatura do solo, como consequência da queima, está relacionada com: a) espécie e quantidade de combustível, b) conteúdo de umidade e posição de combustível (empilhado, ou espalhado), c) condições climáticas prevalescentes, particularmente a velocidade de vento e tempe-**

ratura do ar.

Sob influência direta da radiação solar, Costa e Godoy (1962). trabalhando em solos de São Paulo, observaram temperaturas de 48°C para profundidades de um centímetro em Fevereiro e de 37°C em Agosto. Esses autores, distinguiram duas zonas geotérmicas distintas, separadas aos 20 centímetros de profundidade por um horizonte térmico de transição. Uma superior, caracterizada por grandes oscilações térmicas e outra inferior, onde as temperaturas variam entre valores muito próximo.

2.2. Efeito da temperatura sobre comportamento químico de solo.

Araújo (1949), estudando o crestamento de trigo em solos do Rio Grande do Sul, atribuiu-o a presença de níveis elevados de alumínio trocável e observou que a esterilização desses solos acarretava uma queda no teor desse cátion. Para dois solos estudados, seus valores decresceram de 5,3 mE/100g e 0,96 mE/100g para 3,22 mE/100g e 0,16mE/100g, respectivamente.

Baldanzi (1957), verificou que a queimada acarretava um aumento significativo na produção de trigo, batata, linho e

feijão. Segundo esse autor, a neutralização parcial das acides do solo pelo conteúdo das cinzas, não poderia explicar, por si só, esta ação favorável.

Nye e Greenland (1964), estudando a queimada em solos de Ganna, observaram aumento no pH de 5,2 para 8,1 nos cinco primeiros centímetros de profundidade, decrescendo este valor para 7 após um período de dois anos. Nas camadas de cinco a trinta centímetros, o pH elevou-se com a queimada do 4,9 para 6,2, decrescendo para 5 após dois anos. Consideraram os autores, que tal variação se devesse ao efeito das cinzas, calculando que cerca de 5,3 ton Ca/ha, 0,7 ton Mg/ha e 1,6 ton K/ha, tenham sido adicionados ao solo.

Neto e Bertoni (1974), após oito anos de ensaios realizados com queimada, observaram também algumas variações nos teores de cálcio, magnésio e potássio. O pH do solo, medido uma semana após a queima, sofreu um ligeiro aumento, devido a elevação dos teores de cálcio e magnésio provenientes das cinzas.

Nye e Greenland (1964), verificaram que o teor de matéria orgânica, decresce bruscamente até aos cinco primeiros centímetros de profundidade, possivelmente devido ao aumento de temperatura. A variação do teor do carbono está porém, ligado ao tipo de queima efetuado conforme ressaltam (Neto e Ber-

toni, 1974).

Singh (1972), observou a variação do pH em função da temperatura do solo. Trabalhando em laboratório com quatorze solos, cujos valores de pH variavam entre 3,3 e 5,0, verifica um decréscimo médio de 0,15 unidades de pH para cada acréscimo de 10°C, entre as temperaturas de 15 a 35°C.

2.3. O alumínio no solo

A presença de alumínio "trocável" em solos foi, caracterizada no início do presente século por Veitch (1902, 1904) empregado um método em que o alumínio extraído com NaCl era titulado com uma base, utilizando a fenolftaleína como indicador. A análise do precipitado formado, indicou ser o mesmo constituído principalmente por alumínio, com a presença de quantidades menores de ferro, manganês e Kartwell e Pember (1918), também encontraram grandes quantidades de alumínio, em solos ácidos, onde não ocorria um perfeito desenvolvimento das plantas.

Bradfield (1923), modificou os conceitos de acidez do solo até então conhecidos, propondo ser a mesma devida a presença de íons H^+ nos colóides. Esta teoria, aceita por mui-

to tempo, se opunha a que considerava o alumínio como a causa única da acidez dos solos.

Mais tarde schofield (1949), mostrou que a carga dos solos dependente do pH se eleva linearmente no intervalo de pH 4,0 a 7,0, correspondendo esta linearidade a atuação de dois componentes. O primeiro, devido à hidrólise do alumínio, com um máximo de tamponamento entre pH 4,4 e 4,7 o qual é substancialmente completo a pH 5,0. O segundo, devido a neutralização das cargas dependentes do pH.

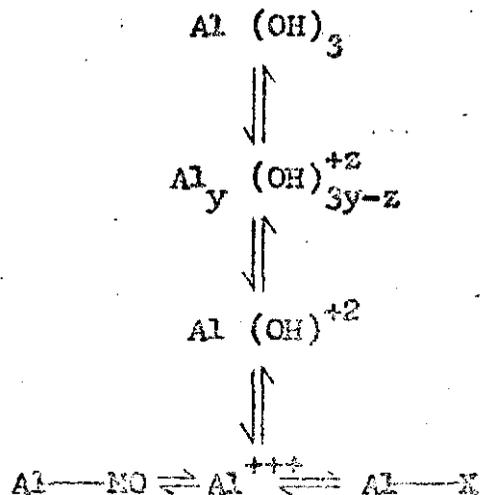
O alumínio trocável é postulado como existindo primariamente como $Al(H_2O)_6^{3+}$ (Jackson, 1963).

Outras formas, como polímeros de alumínio precipitados nas superfícies das argilas (Jackson 1963, Rangland e Coleman, 1960) e alumínio complexado pela matéria orgânica (Pionke e Corey, 1967; McKeague et al 1971; Reeve e Sunner 1971) também estão presentes nos solos.

O alumínio sob a forma polimerizada, ou complexado pela matéria orgânica, é considerado "não trocável" (McLean, 1958; Pionke e Corey, 1967), entretanto, uma perfeita separação entre a fração do alumínio "trocável" e "não trocável", é bastante difícil senão impossível, já que estas formas são diferenciadas com base nos métodos de extração empregados (McKeague et al 1971).

A determinação do alumínio trocável pelo procedimento convencional de extração é afetada pela dissolução de alumínio não trocável, a qual depende do pH, concentração, natureza do extrator e tempo de duração da extração (pratt e Bair, 1961; Blumbla e McLean, 1965; Reeve e Summer 1971).

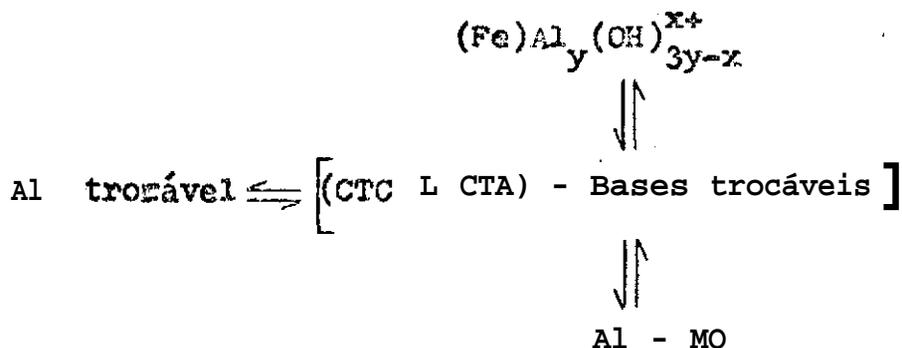
Pionke e Corey (1967), estudaram as relações entre o alumínio "acídico", pH do solo, argila e matéria orgânica, utilizando para isto, 127 solos obtidos de 60 diferentes séries. Com base nos resultados obtidos, esses autores propuseram o esquema abaixo, em que pretendem caracterizar a distribuição da fração do alumínio acídico do solo.



Onde: Al^{+++} , representa a atividade desse íon hidratado na solução do solo; Al-X , refere-se ao alumínio "trocável", em KCl; Al-MO , refere-se ao componente "não trocável" complexa

do pela matéria orgânica; $Al_y(OH)^{+z}_{3y-z}$, refere-se ao componente não trocável, que provavelmente, reveste a superfície das partículas do solo.

Reeve e Summer (1971), consideram que nos Oxissolos com elevado teor de alumínio "não trocável" e baixo teor de alumínio "trocável", o equilíbrio entre as várias formas de alumínio é governado, primariamente, pela CTC líquida e bases trocáveis e, secundariamente, pelo pH do sistema. O esquema por eles proposto é o seguinte:



Os esquemas apresentados por esses autores indicam, apenas grosseiramente, as frações que concorrem com a fração do alumínio trocável no solo. O equilíbrio entre as várias espécies químicas contendo alumínio, que devem existir na solução do solo, quer completamente livre, em solução, quer adsorvidas nas superfícies orgânicas ou inorgânicas do sistema, é bem mais complexo e muito poucas informações se encontram disponíveis na li-

teratura.

Para efeito de estudos rigorosamente termodinâmicos do, sistema solo-água, há necessidade de se conhecer exatamente as espécies contendo alumínio, presentes na fase aquosa e suas associações com a fase sólida. Há uns poucos trabalhos nesse sentido, embora baseados em suposições discordantes. Assim, Lindsay et al (1959) buscando determinar o produto iônico $pAl + 3pOH$ no sistema solo-água, consideraram para o cálculo da atividade do Al^{3+} , como presentes no sistema solo-água, as espécies Al^{3+} e $AlOH^{2+}$ Richburg e Adans (1970), consideraram presentes as espécies $|AlSO_4|^+$, Al^{3+} , $AlOH^{2+}$ e $|Al_6(OH)_{15}|^{3+}$. Misra et al (1974) consideraram as espécies Al^{3+} , $AlOH^{2+}$, $Al(OH)_2^+$ e $Al(OH)_4^-$, sendo que a presença dessa última espécie iônica, se justifica pelo fato do terem estudado sistemas com valores de pH abrangendo também a faixa alcalina.

Formas diméricas e poliméricas mais ou menos complexas têm sido preconizadas como presentes em sistemas aquáticos mais puros, sendo entretanto, altamente controvertidas as conclusões dos vários autores a esse respeito (Braun, 1971). Raupach (1963) após estudar em vários trabalhos o equilíbrio químico em sistemas aquosos envolvendo suspensões de hidróxidos e oxi-hidróxidos de Al(III), concluiu que a fase superfi-

da superfície, é provável que eles possam coexistir por algum tempo com as formas monoméricas na fase líquida do solo sob determinadas circunstâncias.

Infelizmente, o equilíbrio na solução do solo é a que mais prontamente afeta a rizosfera das plantas e que esta mais diretamente sujeita as influências de força iônica, PH, temperatura, etc, é muito pouco conhecido. Com relação a fase sólida, argilas silicatadas e oxi-hidroxidos de alumínio, existem dados mais abundantes e seguros na literatura, principalmente com relação às mudanças de fases em função da temperatura.

Braun (1971), verificou que em solução de Al (III) supersaturada com relação a gibsita, a elevação de temperatura acelera o processo de cristalização desse sólido quando o mesmo já se encontra presente em suspensão. Na ausência de núcleos gibsíticos, o aquecimento conduz a formação de pseudo-boemita.

O mineral gibsita, normalmente presente nos oxissolos sofre alterações com a temperatura quando esta ultrapassa a 180°C. Assim, a uma temperatura de 200°C ao ar, a gibsita se transforma em X-alumina, se formada por cristais pequenos, como normalmente ocorre nos solos. Quando os cristais são grandes há formação de boemita conjuntamente com a X-alumina,

devido a pressão hidrotérmica que se forma no interior dos cristais originais, quando da desidratação da rede cristalina. Neste caso, a boemita impura se forma a uma temperatura de 180°C com aquecimento ao ar. Sob pressão hidrotérmica aplicada, forma-se boemita pura na faixa de 160 a 200°C. Lippens e Sterggerda, 1970).

2.4. Solução extratoras de alumínio do solo

Diferentes soluções extratoras tem sido preconizadas para a extração do alumínio do solo. Pode-se separá-las em dois grupos. Soluções tamponadas de sais de ácido orgânico (ácido acético), e soluções não tamponadas de sais de ácido mineral (ácido clorídrico).

Mattson e Hester (1933), Pierre et al (1932), estudaram a ação do pH das soluções extratoras sobre a quantidade de alumínio extraído do solo. Schofield (1949), recomenda que o pH da solução extratora deve oscilar entre certos valores, para que se possa ter uma adequada extração do alumínio. McLean et al (1958), estudaram diversas soluções extratoras, tais como: solução 1N de acetato de amônio pH 4,8, solução 1N de acetato de bário e solução 1N de cloreto de bário. Mostraram esses autores, que a solução 1N de acetato de amônio

pH 4,8, extraiu mais alumínio do que as demais. Verificaram também que a solução 1N em acetato de amônio e 0,2N em cloreto de bário, ajustadas a pH 4,8, extraíram menos alumínio do que a solução ajustada a pH 4,8 de acetato de amônio. Observaram ainda que solos tratados com soluções de acetato de amônio, acetato de bário e cloreto de bário 1N, ajustadas a diferentes valores de pH, fornecem um teor variável de alumínio, isto é, diminuindo o pH das soluções, aumenta-se o teor de alumínio extraído. Exceção feita a solução de cloreto de bário a qual fornece, valores desenhonrados, dependendo do tipo de solo.

Nye et al. (1961), Clark e Turner (1965), mostraram que formas monoméricas de Al^{3+} , são adsorvidas nos pontos de carga permanente da montmorilonita e outras argilas minerais, participando normalmente das reações de troca iônica, com outros cátions. Os íons Al^{3+} , são mais fortemente adsorvidos comparativamente à Ca^{2+} ou Na^{+} , sendo que o equilíbrio depende grandemente da concentração total de eletrólitos no sistema.

Lin e Coleman (1960), usaram soluções 1N de KCl, NaCl e $CaCl_2$, como extratores de alumínio verificando que as três soluções, removiam quantidades equivalentes de alumínio e que a lixiviação do solo pelas referidas soluções foi suficiente. Para um tempo de lixiviação limitado, a solução de KCl

foi o extrator mais eficiente, enquanto que a solução de NaCl foi menos efetiva. De acordo com esses autores, a solução de HCl pH 7,0, remove do solo apenas o alumínio considerado "trocável". A quantidade de alumínio trocável no extrato aumenta a proporção que diminui o pH da solução de KCl.

Pratt e Bair (1961), demonstraram que a extração do alumínio "trocável" com um sal neutro, fornece valores mais reais do que os obtidos com soluções temporizadas de sais, como no caso do acetato de amônia. Consideraram assim, a solução 1N de KCl, como o mais conveniente extrator do alumínio "trocável".

2.5. Composição mineralógica dos Oxissolos

A fração mineralógica da ordem Oxissol, é predominantemente, formada por: sesquióxidos, gibsite, caulinita e intergradientes 2:1 para 2:2, Jackson(1964). Camargo e Bennema (1966), observaram que os minerais da fração argila desses solos são freqüentemente: caulinita, óxido de ferro e alumínio. Jacomine (1969), verificou através da análise mineralógica da fração argila desses solos, que os mesmos possuem, predominantemente, argilas cauliníticas, gibsite, goetita e quartzo. Leal (1971), encontrou na fração argila desses so-

los: gibsita, caulinita e, em alguns casos, goetita e ou hematita. Idêntica constituição foi observada por Weaver (1974).

A fração amorfa, é de grande importância para o conhecimento das propriedades químicas e físicas desses solos. Em oxissolos estudados por Leal (1971), predominavam os óxidos, amorfos de alumínio, ferro e silício. Weaver (1974), observou que a composição mineralógica não variava entre os horizontes, sendo constante até a profundidade de 1,20m onde foi analisada. Na fração silte, observou esse autor a presença de caulinita, gibsita e óxidos de ferro, bem como; minerais secundários. Em alguns casos, constatou a ocorrência de traços de clorita-Al.

Rich e Obenshain (1955), Klages e Wheite (1957), observaram que o alumínio presente nas intercamadas, não é trocável. Segundo Klages e Wheite (1957), a formação dessas intercamadas se inicia com a liberação de íons Al^{3+} originados da própria rede cristalina, como consequência da saturação H^+ das argilas. Esses íons se hidrolizam com posterior polimerização e, finalmente, são fixados nessas intercamadas. Segundo Jackson (1964), óxidos amorfos hidratados de alumínio, são raros nos solos, exceto quando ocorrem como gel, envolvendo outros íons como o ferro. Hidróxidos de alumínio e, possivelmente, mistura de ferro e outros íons, podem ocorrer como compostos hidroxila-

dos carregados positivamente, retidos sobre a superfície das argilas silicadas.

Wurman et al (1959) e McKeague (1971), observaram que os óxidos e oxi-hidróxidos de ferro e alumínio, existentes na fração argila dos Oxisolos, estão freqüentemente ligados a matéria orgânica. McKeague (1971), considera três diferentes formas de óxidos de ferro e alumínio existentes no solo: óxidos cristalinos, óxidos amorfos inorgânicos e uma fração amorfa ligada a matéria orgânica. Trabalhando com diferentes solos, mostraram que, aproximadamente 50% da fração amorfa dos óxidos de ferro e alumínio desses solos, encontra-se "complexada" pela matéria orgânica, sendo a quantidade de ferro maior que a do alumínio nesse complexo.

Greenland (1965), trabalhando com vários Oxisolos encontrou uma média de 1,7% de carbono total, sendo que 97,8% da matéria orgânica presente, estava sob a forma organo-mineral. Os óxidos de ferro, estão geralmente presentes como revestimentos amorfos das partículas cristalinas do solo, transformando-se gradualmente em formas cristalinas, à medida que sua quantidade aumenta (Jackson, 1964).

Schwertmann et al (1968), mostraram que os compostos orgânicos são capazes de se combinar com os óxidos de ferro, de modo que a cristalização desses fica retardada ou ini-

bida, isto é, o ferro combinado na forma orgânica, permanece predominantemente amorfo.

Weaver (1974), encontrou correlações positivas para: % de carbono e teor de argila; % de carbono e Fe_2O_3 ativo; % de Fe_2O_3 livre e Fe_2O_3 ativo; % de carbono e Al_2O_3 , ativo; % de gibsita e Al_2O_3 ativo.

Moniz e Jackson (1967) observaram uma tendência para a quantidade de material amorfo ser mais baixo em solos com elevado teor de gibsita, do que naqueles com elevado teor de caulinita, sugerindo assim, com seqüência de intemperismo, a relação: caulinita-----material amorfo-----gibsita.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. SOLOS

Os solos empregados neste estudo foram três oxissolos coletados nos Estados do Amazonas, Rio de Janeiro e Minas Gerais. São solos em estágio avançado de intemperização, apresentando em horizontes profundos teor baixo de matéria orgânica. As características químicas desses solos são apresentados no Quadro 1. Os estudos foram conduzidos em amostras superficiais compostas, coletadas até 20 centímetros de profundidade. As amostras do horizonte B foram retiradas com trado, a profundidade de 1,20 metros.

Os três solos estudados tem a seguinte caracterização:

Solo 1 - Latossolo Amarelo. A moderado, textura ar-

QUADRO 1 - Características químicas e físicas dos solos estudados.

Solo	Horiz.	pH		%C	Comp. granulométrica %				Complexo sortivo (mE/100g)					Ataque por H ₂ SO ₄ % d= 1,47		
		H ₂ O	KCl		A. grossa	A. fina	Silte	argila	Ca+Mg	K ⁺	Na ⁺	H+Al ³⁺	Al ³⁺	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
1	A	3,4	3,4	3,34	6,0	2,0	7,0	85,0	0,4	0,10	0,04	16,4	4,2	30,37	28,26	7,50
	B	4,4	4,0	0,44	4,0	1,0	2,0	93,0	0,2	0,01	0,02	3,9	1,4	33,49	31,54	9,50
2	A	4,5	3,6	2,02	33,0	9,0	10,0	48,0	0,5	0,08	0,04	10,1	2,5	14,92	14,91	7,00
	B	4,6	3,9	0,62	22,0	7,0	7,0	64,0	0,2	0,02	0,06	5,0	1,8	19,77	19,56	10,50
3	A	4,6	4,0	1,03	31,0	13,0	8,0	48,0	0,3	0,03	0,02	1,7	1,0	14,74	18,74	3,30
	B	5,6	4,3	0,52	24,0	12,0	4,0	60,0	0,2	0,01	0,01	3,3	0,3	19,30	21,60	4,60

gilosa. Coletado em Parintins, Amazonas. Formado a partir de sedimentação proveniente da formação barreiras (terciário).

Solo 2-Latossolo Vermelho Amarelo, textura argilosa. Coletado em Piraí no Estado do Rio de Janeiro.

Solo 3-Latossolo Vermelho Amarelo, fase cerrado, Textura argilosa. Correspondente ao perfil nº 5 do reconhecimento detalhado e aptidão agrícola dos solos em área piloto no Sul do Estado de Minas Gerais (IBC-DPP-1972).

As amostras dos solos coletadas no campo foram levadas ao laboratório, onde foram destorroadas, secas ao ar e passadas em tamiz de 2mm. Na terra fina seca ao ar foi realizada a caracterização física e química.

3.2. Análises para caracterização dos solos

3.2.1. Análise granulométrica

A análise mecânica foi realizada pelo método de agi-

tação vigorosa em "soiltest" e decantação em cilindro de 1000ml, utilizando o hidróxido de sódio como dispersante. Todas as determinações físicas e químicas para a caracterização dos solos foram feitos de acordo com Vettori (1969).

3.2.2. Análise química

pH em água e KCl Determinados potenciometricamente numa relação solo - solução 1:2,5

Ca^{++} , Mg^{++} , Al^{+++} trocáveis. Foram extraídos com KCl 1N com relação solo/solução 1:10. Ca^{++} e Mg^{++} , foram dosados pelo EDTA e o Al^{+++} por titulação com NaOH 0,1N.

H^+ + Al^{+++} Extraídos com acetato de cálcio pH =7 e titulado com NaOH 0,1N; utilizando-se a fenolftaleína como indicador.

H^+ . Calculado, subtraindo-se do valor de H^+ + Al^{+++} o valor de Al^{+++} obtido pela extração com KCl.

K^+ e Na^+ trocáveis. Extraídos com HCl 0,05N e determinados por fotometria de chama.

Carbono orgânico. Determinado por oxidação da matéria orgânica com bicromato de potássio 0,4N.

SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3 . Foram determinados após ataque com ácido Sulfúrico, $d= 1,47$.

3.3. Metodologia experimental

3.3.1. Tratamento térmico dos solos

Amostras de 5g de solo (fração menor que 1mm), foram pesadas em placas de Pettri com 9 centímetros de diâmetro e levadas a estufa ou mufla. Esses aparelhos haviam sido equilibrados previamente a temperatura desejada para a recepção das amostras de solo. Para cada tratamento empregou-se três repetições, sendo as mesmas aquecidas independentemente, uma de cada vez. Utilizou-se placas de Pettri para obtenção de um melhor espalhamento da amostra permitindo assim um aquecimento mais rápido e homogêneo.

3.3.2. Temperaturas empregadas

As amostras foram aquecidas a 50, 100, 150, 200, 250 e

300°C. A testemunha foi mantida a temperatura ambiente (25°C). As amostras correspondentes aos tratamentos de 50, 100, 150 e 200°C foram aquecidas em estufa Fabber, com regulação por termostato e aferição por termômetro de mercúrio. Para as amostras de 250 e 300°C, utilizou-se um forno mufla Lavossier, com termostato automático.

3.3.3. Tempo de aquecimento

Foi selecionado, após vários testes de aquecimento o tempo de uma hora para o tratamento térmico das amostras. Embora não fosse possível acompanhar a evolução da temperatura nas amostras durante o aquecimento, observações anteriores indicavam que nas condições empregadas (5g de solo espalhadas na superfície da Placa de Pettri com 9 cm de diâmetro) as temperaturas eram atingidas nos primeiros minutos de aquecimento.

3.3.4. Extração do alumínio e do ferro

Após o aquecimento, as amostras tratadas eram extraídas com KCl 1N ou $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ PH=4,8, empregando-se 5g da amostra para 50ml do extrator. As amostras com o extrator

eram agitadas por 5 minutos e mantidas em repouso por uma noite. Para as determinações de alumínio e ferro alíquotas do sobrenadante foram pipetadas.

3.3.5. Determinação do alumínio e do ferro

Alumínio - O alumínio do extrato foi dosado pelo método de aluminon (Hsu 1963). Para a utilização deste método em extratos de solos foi efetuado um estudo preliminar, já que este método é utilizado na determinação do alumínio em soluções aquosas.

Em seu método Hsu (1963) não utiliza coloíde protetor, mantendo o pH da solução controlado na faixa de 3,7 a 4,0. A reação de complexação do alumínio-aluminon é levada a efeito a temperatura ambiente, sendo recomendado entretanto, um tratamento da solução-mostra com HCl em banho-maria a uma temperatura entre 80 e 90°C por 30 minutos, para solubilizar todo o alumínio. Hsu (1963), empregou seu método em soluções puras contendo Al, tendo estudado apenas a interferência do silício e do fosfato sem considerar entretanto, a interferência do Ferro, sempre presente em extratos ácidos de solo. Procurou-se portanto, nesses estudos preliminares, a introdução do ácido tioglicólico no método descrito por Hsu (1963),

buscando dessa forma o mascaramento do ferro.

A efetividade do ácido tioglicólico nesse método foi estudada em testes de recuperação de alumínio, empregando-se concentrações de ferro variáveis entre 0 e $500\mu\text{g}/50\text{ml}$ da solução final contendo a quantidade constante de $10\mu\text{g}$ de alumínio. O procedimento empregado foi o seguinte: à duas séries de alíquotas da solução padrão de alumínio pipetadas para balões volumétricos de 50ml foi adicionada solução de FeCl_3 na quantidade requerida. Adicionou-se a seguir a uma das séries, alíquotas da solução de ácido tioglicólico em proporção equivalente a uma concentração desse ácido nos 50ml finais igual a 0,1%. A outra série, adicionou-se solução de ácido tioglicólico para uma concentração final de 0,04%. Após a adição do ácido tioglicólico os frascos foram levados ao banho-maria a 80°C por 30 minutos. Finalmente, após retorno a temperatura ambiente e adição de 10ml da solução tamponada de aluminon, completou-se o volume a 50ml, agitou-se e deixou-se em repouso por uma hora e 30 minutos, após o que, procedeu-se a leitura calorimétrica a 530nm em um aparelho Spectronic 20. Nas condições acima descritas, foram estudadas relações de Al/Fe iguais a 1/0, 1/10, 1/20 e 1/50, sendo que na concentração final menor o ácido tioglicólico mascarou a interferência de ferro apenas até a relação 1/10 enquanto que a concentração fi-

nal 0,1% o mascaramento foi efetivo até a relação 1/20. Admitindo-se que as concentrações de Fe previstas nos extratos de KCl e acetato de amônio pH 4,8 dos solos selecionados não ultrapassariam essa relação optou-se pela utilização da concentração final de ácido tioglicólico igual a 0,1%, empregando-se para isto uma solução a 1% desse ácido, da qual uma alíquota de 5ml era adicionada antes do aquecimento em banho-maria. Com exceção desse tratamento o método foi exatamente aquele descrito por Hsu (1963).

Ferro - Na dosagem do ferro utilizou-se o método do tiocianato de potássio (Jackson 1958), no qual o ferro é oxidado com H_2O_2 em meio fortemente ácido e complexado pelo tiocianato, resultando em solução colorida, cuja absorbância foi medida espectrofotometricamente a 490nm em Spectronic 20 da Baush & Lomb.

3.3.6. Determinação do pH

Determinado em H_2O e KCl, usando-se a relação solo-solução de 1:2,5. As medidas foram efetuadas num potenciômetro digital, modelo E500 da Metrohm Herisau.

3.3.7. Análise mineralógica da fração argila por difração de raios-X

Preparo da amostra - Utilizou-se amostras de solo a temperatura ambiente, aquecidos a 200 e 300°C. Vinte gramas dessas amostras foram dispersadas pela adição 250ml de água e 10ml de NaOH 1N e agitados intensamente por 15 minutos. A mistura foi transferida para uma proveta de 1000ml e o volume completado com água deionizada. A suspensão depois de homogenizada foi deixada decantar, por um tempo necessário à separação da fração menor que 2 μ (Day 1965). Após a separação, esta fração foi floculada em HCl e lavada sucessivamente com água deionizada até não apresentar reação de cloreto. Para obtenção da amostra orientada; alíquotas da suspensão foi transferida com uma pipeta para lâminas de vidro, e deixadas secar lentamente ao ar (Whittig , 1965).

Análise por difração de raios-X - As lâminas foram levadas ao aparelho de raios-X. Utilizou-se um aparelho Phillips com registrador automático para a obtenção dos difractogramas. A radiação empregada foi a Cu K_{α} (com filtro de níquel), de comprimento de onda de 1,5405Å. Os valores 2θ fornecidos, foram convertidos para valores de d, usando-se

valores tabelados, os quais foram calculados pela equação de Bragg (ASTM, 1958).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Efeito da temperatura sobre a constituição cristalográfica do solo

As transformações estruturais da fase sólida dos solos submetidos ao tratamento térmico, foram acompanhadas por análise difractométrica de raios-X, conforme se constata nas Figuras 1, 2 e 3, em que são comparados difractogramas dos três solos, antes e depois do aquecimento por uma hora às temperaturas de 200°C e 300°C. Um perfeito conhecimento das modificações ocorridas na fase cristalina, auxiliam a compreensão das mudanças ocorridas com o solo como um todo.

Os difractogramas das amostras não tratadas dos solos 1 e 2 mostram, conspicuamente, os dois picos da caulinita ($d= 3,58\text{A}$ e $7,16\text{A}$) e um pico discreto da goetita a ($d= 4,15\text{A}$).

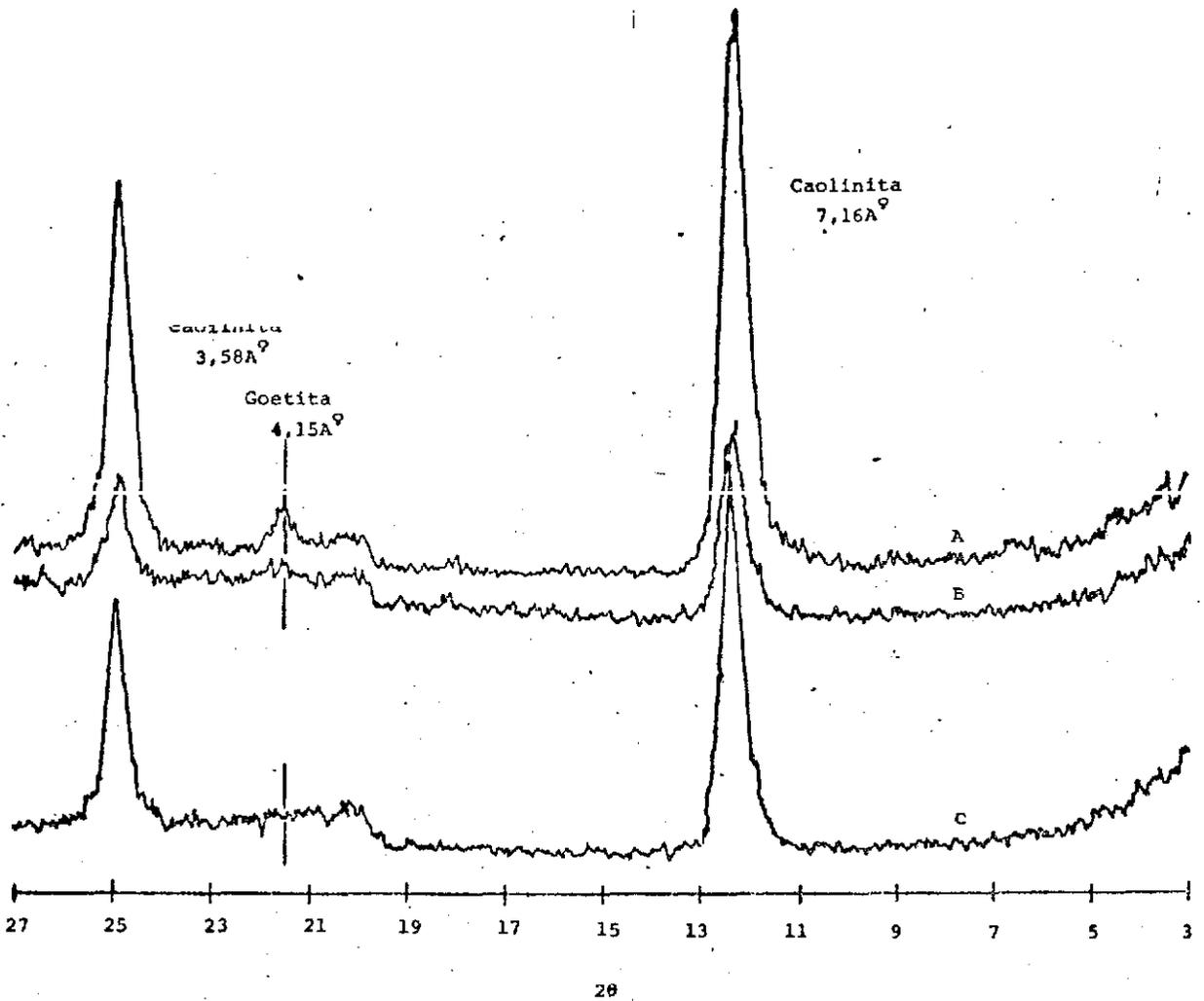
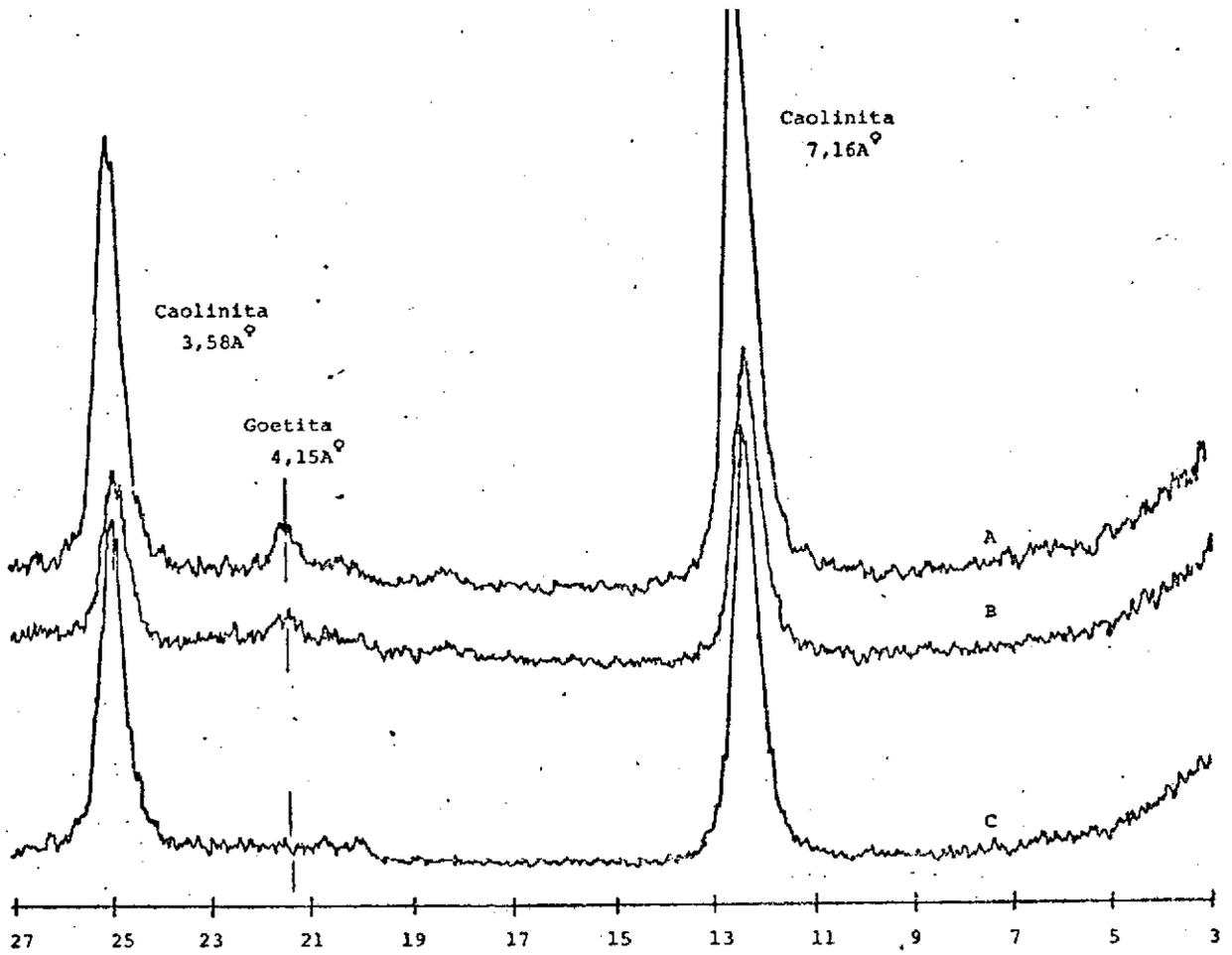
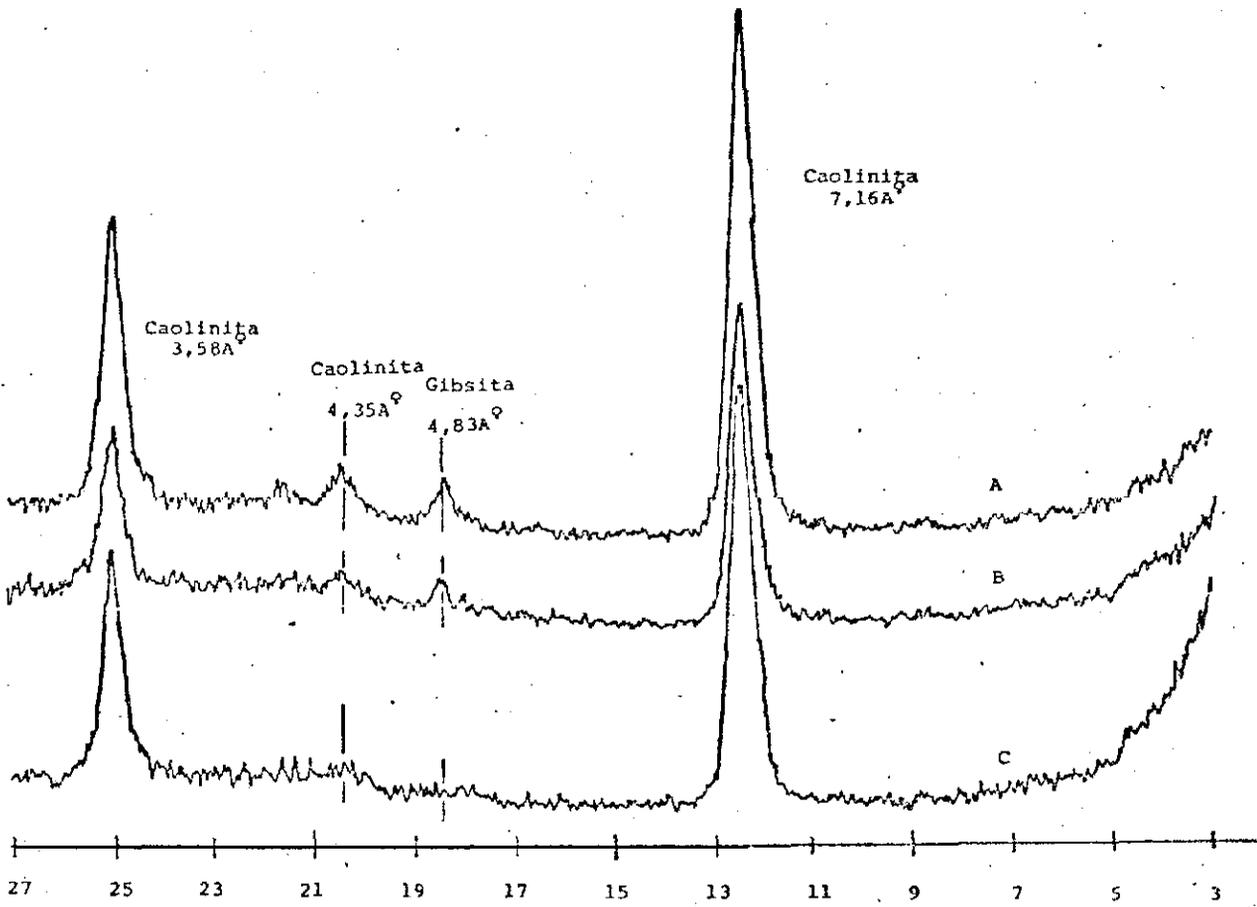


Fig.: 1 - Difractogramas de raios-X da fração argila do solo 1. A-solo à temperatura ambiente. B-solo aquecido a $200^\circ C$ por uma hora. C-solo aquecido a $300^\circ C$ por uma hora.



20

Fig.: 2 - Diffractogramas de raios-X da fração argila do solo 2. A-solo à temperatura ambiente. B-solo aquecido a 200°C por uma hora. C-solo aquecido a 300°C por uma hora.



28

Fig.: 3 - Diffractogramas de raios-X da fração argila do solo 3. A-solo à temperatura ambiente. B-solo aquecido a 200°C por uma hora. C-solo aquecido a 300°C por uma hora.

são assim cristalograficamente bem semelhantes esses dois solos; ambos possuem caulinita e goetita não apresentando entretanto qualquer reflexão identificável de gibsitita.

O solo 3 apresenta, conforme indica seu difractograma, além de caulinita uma fração facilmente identificável de gibsitita ($d= 4,83\text{\AA}$).

O aquecimento a 200°C parece destruir completamente a fração de goetita identificável por difração de raios-X, como se pode constatar nos difractogramas correspondentes aos dois solos. Já com relação a fração gibsitica, identificada no solo 3, nota-se a permanência do pico correspondente a $d= 4,83$, embora em condições menos conspícuas. Isto parece indicar que o tratamento aplicado não foi suficiente para a destruição completa dessa fração cristalina. Essa fração desaparece completamente a 300°C . O aparente desaparecimento parcial da gibsitita a 200°C , conforme se verifica pelo decréscimo da altura do pico correspondente a $d= 4,83\text{\AA}$, é questionável, uma vez que houve um decréscimo correspondente de intensidade também para o pico da caulinita em todos os difractogramas nas amostras tratadas a essa temperatura. Paradoxalmente, os difractogramas das amostras a 300°C registram um aviamento dos picos da caulinita para todos os solos. Esse comportamento singular admite algumas interpretações, entre

elas, uma admissível mudança de comportamento da amostra como referência a orientação das argilas em relação ao feixe incidente dos raios-X.

À temperatura de 200°C, a fração gibsítica deve ter sofrido alguma alteração, embora o curto período de uma hora não tenha sido suficiente para produzir sua completa destruição, o que deveria entretanto ocorrer em um tratamento mais prolongado, baseando-se em informações disponíveis na literatura sobre sistemas puros. De acordo com essas informações (Lippens e Steggerda, 1970), cristais de gibsita quando aquecidos ao ar a 250°C transformam-se em X-alumina, ao passo que a 180°C com aquecimento ao ar, além de X-alumina aparece em da uma fase de boemita sempre que os cristais forem suficientemente grandes, quando então, durante a desidratação da rede cristalina ocorrem pressões hidrotermais localizadas dentro dessa rede antes do rompimento do cristal.

A análise difractométrica não acusou o aparecimento de X-alumina, ou de boemita em nenhum dos três solos. Isto, evidentemente, não exclui a possibilidade de formação desses produtos nos casos considerados, apenas indica, que se tais sólidos realmente se formaram, seu grau de cristalinidade não foi suficiente para permitir a detecção por difractometria do raios-X em uma amostra impura como a de argila do solo. É

possível que por difractometria de elétrons, com uma capacidade de resolução praticamente dez vezes maior (Raio-X = 0,5Å e elétrons a 50kva = 0,05Å) esses produtos poderiam ser detectados. Por outro lado, é compreensível que, pelo menos, uma parte da fração cristalina, ou semi-cristalina, ou ainda, qualquer ocorrência amorfa do trihidroxido de alumínio, se tenha desidratado em fragmentos amorfos de aluminas de transição, ou mesmo de boemita, incapazes de produzir os espectros característico em difractometria de raios-X.

Se as energias envolvidas a 200°C são suficientes para desidratar redes cristalinas perfeitas, a desidratação de pontes hidroxilicas de $Al(OH)_3$ mal cristalizado, ou amorfo, presentes nesses solos, se processaria muito mais facilmente. A impedir que o processo fosse completo se opunha apenas a duração do tratamento imposto.

Já o aquecimento por uma hora a 300°C parece destruir completamente a fração gibsitica identificável pela difractometria de raios-X. Ainda aqui, não foi constatado o aparecimento de qualquer produto cristalino da desidratação dessa fração. Admite-se portanto, que o produto se compõe de fragmentos mal cristalizados de aluminas de transição, ou mesmo de boemita, e principalmente, de material amorfo de óxidos, ou oxihidróxidos de alumínio, ou de alumínio e ferro. É inte-

ressante notar que Caill re et al (1960) prepararam em laboratório a 80 C, uma hematita aluminosa de fórmula $(Fe_2-rAl_x)O_3$ com os valores máximos de x da ordem 0,25. A substitui o do Fe pelo Al, na propor o de 0 a 11%, na rede cristalina corresponde a um decréscimo concomitante no parâmetro "a", da célula unitária da hematita, de 5.034A para 5.027A. Segundo esses autores, esta substitui o isomórfica explica a presença dissimulada do alumínio em minerais ferríferos de ocorrência sedimentar. Pelos difractogramas dos solos 1 e 2 verifica-se também o aparente desaparecimento do pico da goetita após o tratamento a 200 C e seu completo desaparecimento a 300 .

Segundo Brown (1963), a goetita começa a se decompor ao ar   aproximadamente 250 C, sendo que, para a sua completa transforma o em hematita basta apenas uma hora de aquecimento a 300 C, sob uma lenta corrente de ar, ou de nitrogênio. Essa transforma o   pseudomórfica, ocorrendo sem a completa destrui o da rede cristalina original e com forma o de partículas de hematita que apresentam características de pequenos cristais que são, na realidade, agrupamentos de partículas cristalinas ainda menores. As linhas correspondentes aos planos at micos prevalescentes da estrutura original d o linhas espectrais relativamente distintas, ao passo que as linhas correspondentes aos planos destruidos sofrem alargamen-

tos. Enquanto a energia térmica não for suficiente para promover a reorganização dos planos destruídos, o alargamento das linhas espectrais permanece, e o espectrograma resultante indica a condição da desordem da rede cristalina. A proporção que a temperatura de aquecimento aumenta, dá-se a reconstrução da estrutura cristalina, desaparecendo o alargamento das linhas espectrais. Acima de 700°C não ocorre qualquer alargamento das linhas do espectro.

Estas observações permitem portanto interpretar o desaparecimento do pico da goetita correspondente a $d = 4,15$, nos dois difractogramas, como decomposição desse mineral a proporção que se inicia a sua transformação em hematita. O desaparecimento já a 200°C é, provavelmente, devido a pequena concentração do mineral nesses solos e sua baixa cristalinidade, o que provavelmente, permitiu o início de sua desidratação há uma temperatura inferior aos 250°C. Por outro lado, as condições do tratamento térmico não permitiu tão pouco, a formação de partículas da hematita a um grau de cristalinidade que permitisse sua identificação por difractometria de raios-X. É possível, que considerável proporção de óxido de ferro formado, tenha características amorfas de muito baixa cristalinidade, deixando exposta assim uma extensa superfície.

A par disso, há a considerar que a presença de maté-

ria orgânica no solo e o confinamento no forno de aquecimento causou uma atmosfera, pelo menos, parcialmente redutora que pode ter impedido a formação de hematita.

4.2. Efeito da temperatura sobre a matéria orgânica do solo

Pelos valores apresentados no Quadro 2, verifica-se que o tratamento a 200°C, afetou pouco o teor de carbono dos solos 1 e 3, enquanto consumia 20% do carbono original do solo 2. A 300°C uma redução bastante acentuada ocorreu naqueles dois solos que perderam 60% do seu original. A essa temperatura o solo 2 foi outra vez o mais afetado pelo seu conteúdo original de carbono, reduzido 80%.

A destruição parcial da matéria orgânica é responsável pela liberação de íons metálicos que possam estar complexados pela mesma, ou ainda, de estruturas organo-metálicas associadas a óxidos, ou oxi-hidroxidos de ferro e alumínio.

Schmitzer e Hoffman (1967), verificaram que de um modo geral, a estabilidade de complexos metálicos com ácido fúlvico da matéria orgânica parece ser inversamente relacionada com suas estabilidades técnicas. Assim, constataram esses autores, que a curva termogravimétrica diferencial do ácido

QUADRO 2. variação do teor de carbono dos solos após tratamento térmico por uma hora.

Tratamentos	solo 1		solo 2		solo 3	
	% de C no solo	% do teor original	% de C no solo	% do teor original	% de C no solo	% do teor original
Ambiente	3,34	100	2,02	100	1,03	100
200°C	3,21	96	1,60	79	0,93	90
300°C	1,30	39	0,39	19	0,41	40

fúlvico puro apresentava dois máximos: um, mal definido, a 270°C, e um bem definido, a 420°C, enquanto que o complexo com Fe^{3+} apresentava seu pico bem definido com máximo a 280°C, tendo seu início a 200°C e seu término a 340°C, o complexo com Al^{3+} apresentava um pico largo e difuso iniciando a 220°C e terminando a 570°C com um máximo entre 370 e 400°C.

Os complexos estudados por esses autores foram sintetizados em laboratórios pela reação do ácido fúlvico extraído do solo com soluções dos sais, FeCl_3 e AlCl_3 produzindo relações molares de 6,1(ácido fúlvico/metal) para o complexo com o ferro e 5,4 para o complexo com o alumínio. Sugerem os autores que esses dois íons metálicos reagiram sob formas mono, di-hidroxilados, ou poliméricas. Em trabalhos posterior Schnitzer (1969), determinou para constante de estabilidade do complexo Al-ácido fúlvico o valor $10^{\log K} = 6,45$. Verificou ainda, que a proporção que o Al, ou Fe eram adicionados ao ácido fúlvico, desde uma relação molecular de 0,1 a 6,0 (moles do metal/moles do ácido fúlvico), o complexo resultante apresentava comportamento termogravimétrico diferente. Assim, o pico de decomposição do ácido fúlvico puro, com o máximo bem definido a 420°C, mudava para temperaturas mais baixas a proporção que a relação molar (metal/ácido fúlvico) cres-

cia. Este pico deslocou-se para 270°C quando um complexo com a relação 6/1 foi submetido a termogravimetria. Em contraste, o comportamento termogravimétrico do complexo Al-ácido fúlvico era bem semelhante ao do complexante puro, enquanto que os complexos de relação 3/1 e 6/1 apresentaram máximos mal definidos entre 350°C e 450°C.

Schnitzer e Hoffman (1967), constataram que a temperatura em que toda a matéria orgânica do ácido fúlvico se decompõe é de 360°C para o ácido puro, de 340°C quando em complexo com o Fe(III) e de 520°C quando em complexo com o Al(III).

Conclui-se portanto que a presença do Al(III) na matéria orgânica do solo parece favorecer a sua estabilização térmica, o que não ocorre com o Fe(III). Nesse caso, os tratamentos impostos aos solos estudados não teriam liberado esses dois metais, pelo menos no que se refere a fração fúlvica da matéria orgânica. Por outro lado, a redução substancial do teor de carbono a temperatura de 300°C deve, em consequência, ter produzido mudanças drásticas nas estruturas organometálicas do solo. É possível assim, que frações menos estáveis que a fúlvica tenham sido decompostas no processo, frações essas a que possivelmente estariam associados íons de Al(III) e Fe(III) ou mesmo Fe(II).

4.3. Efeito da temperatura sobre o pH do solo

O comportamento dos três solos, quando tratados a temperaturas de 200°C e acima desse valor, foi similar, observando-se sempre um aumento acentuado do pH, tanto em H₂O como em KCl (Fig. 4,5 e 6). Na faixa de temperatura de 200 a 300°C, todos os solos apresentaram um aumento de mais de uma unidade de pH, indicando isto a ocorrência de sensíveis modificações nos sistemas envolvidos na dissociação proteolítica do solo.

À temperaturas inferiores a 200°C observa-se uma discrepância no comportamento dos três solos: enquanto nos solos de pH inicial mais elevado (pH H₂O 4,50) há uma tendência do abaixamento desse valor a proporção que a temperatura dos tratamentos cresce até 100°C (solos 2 e 3), o solo 1, com pH inicial próximo a 3,5 não sofre alteração nessa característica química até 100°C. Após essa temperatura inicia-se um aumento, que também ultrapassa uma unidade de pH a temperatura de 300°C.

Os valores de pH e KCl acompanham as variações do pH em água, principalmente na faixa de temperaturas mais altas, notando-se entretanto, uma tendência para convergência desses valores na região correspondente a 200°C, o que é mais

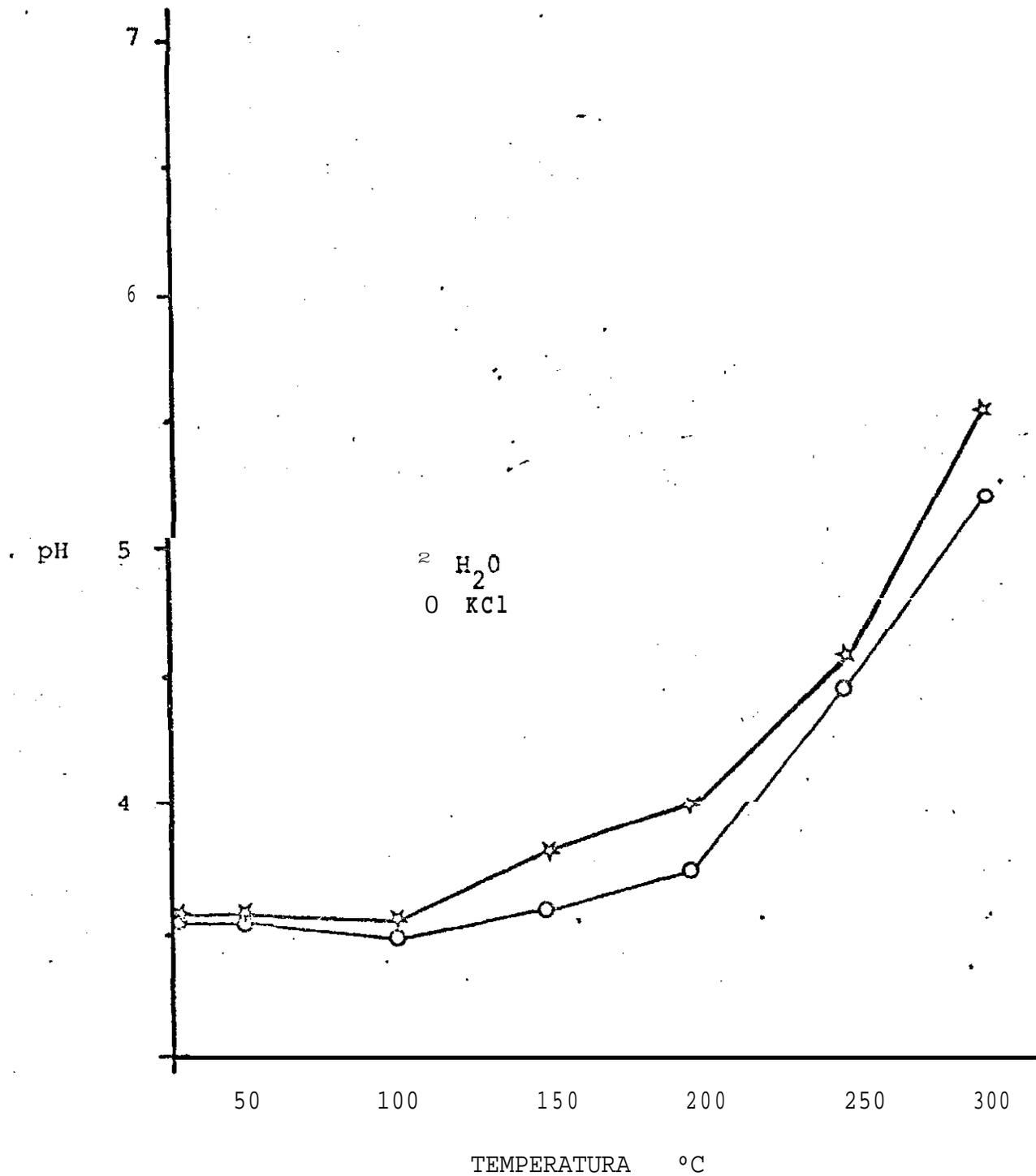


Fig. 4 - Variação do pH em H₂O e KCl do solo 1 com o tratamento térmico do solo a diferentes temperaturas por uma hora.

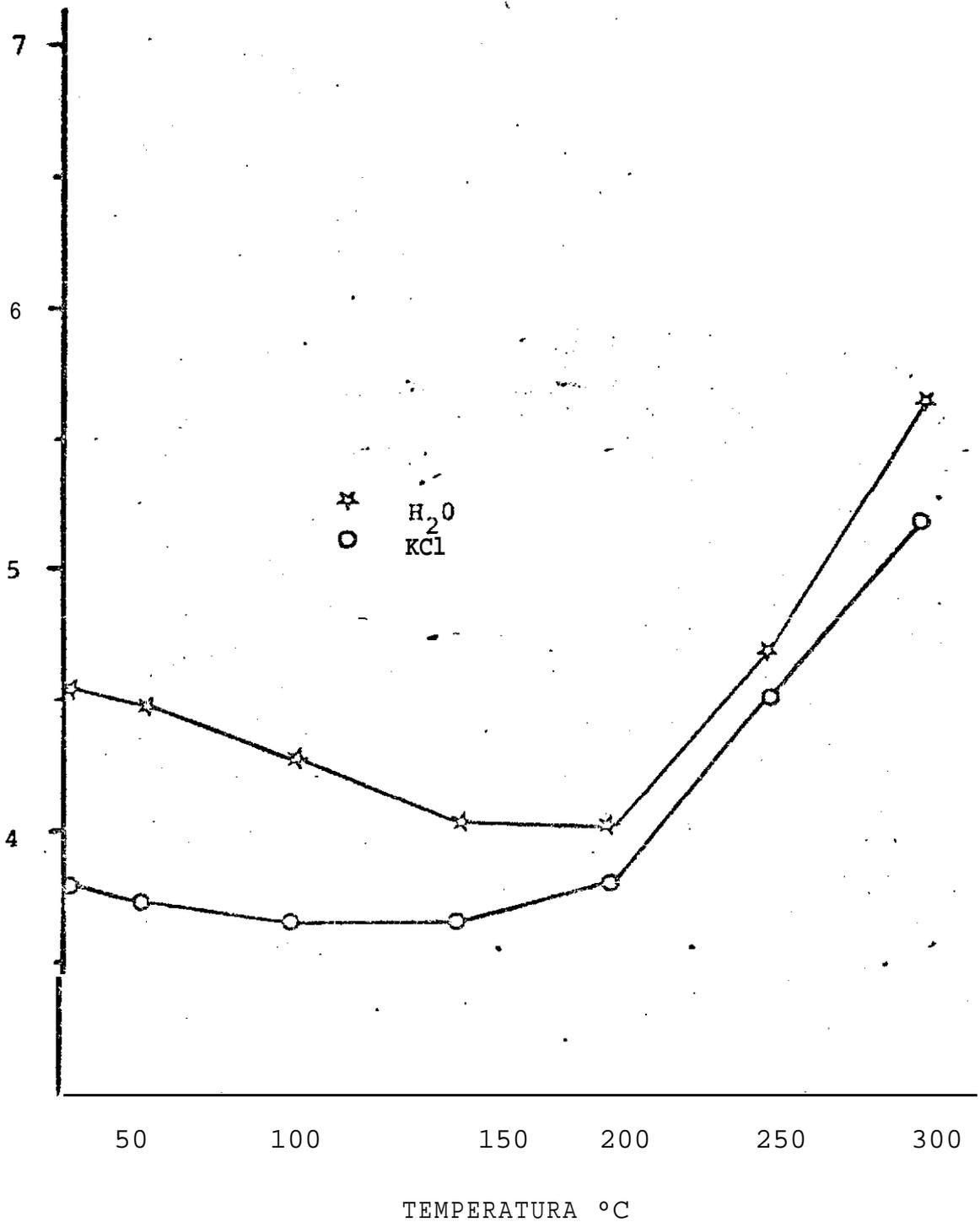


Fig. 5 - Variação do pH em H₂O e KCl do solo 2 com o tratamento térmico do solo a diferentes temperaturas por uma hora.

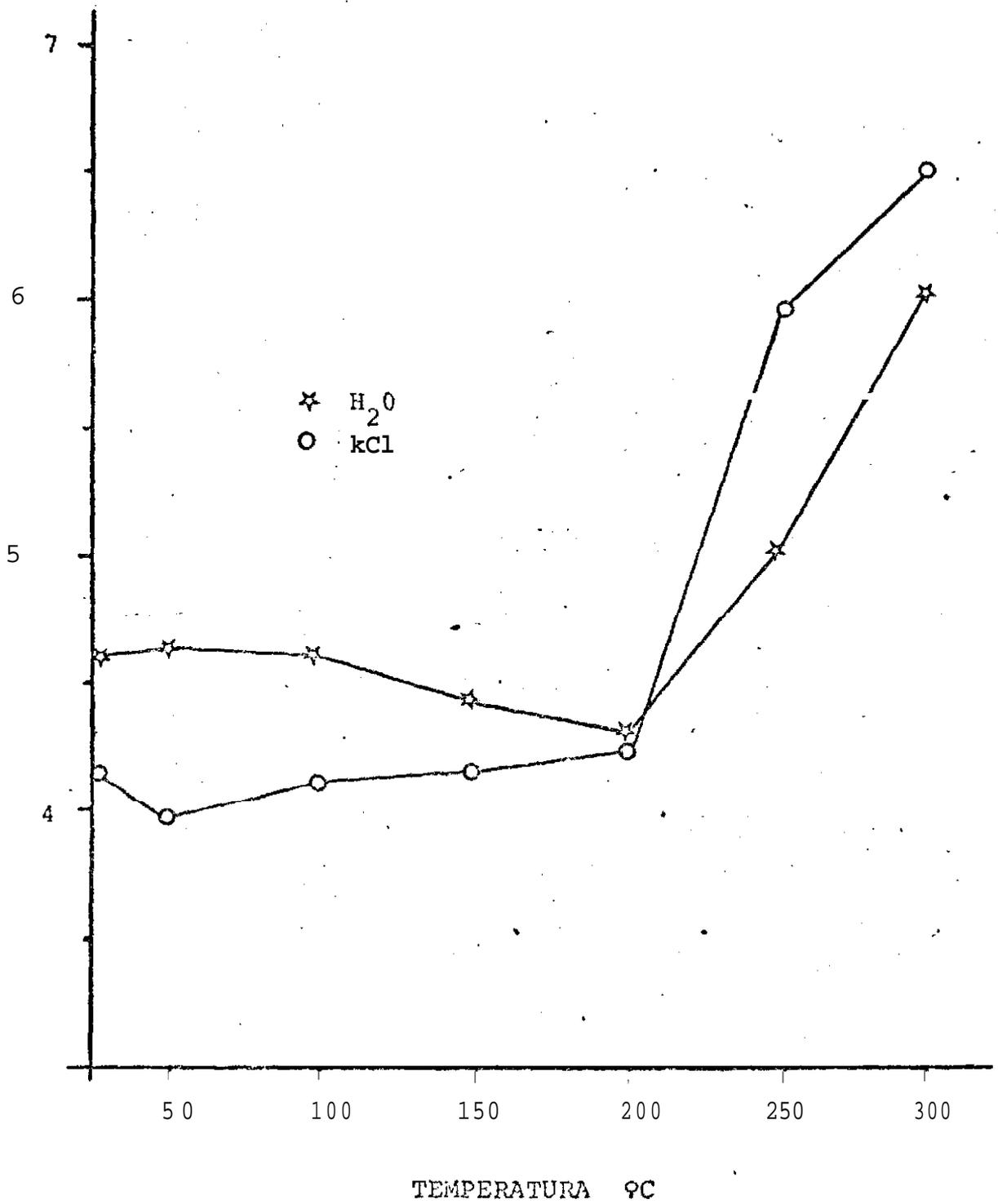


Fig. 6 - Variação do pH em H₂O e KCl do solo 3 com o tratamento térmico do solo a diferentes temperaturas

evidente no solo 3. Neste solo chega a ocorrer uma inversão entre esses dois parâmetros a partir dessa temperatura.

O comportamento desses solos, com relação ao pH, será melhor compreendido em função dos dados anteriormente discutidos e também necessariamente em função dos dados de Al e Fe extraídos com KCl e AC-NH_4 pH 4,8, que serão discutidos a seguir.

4.4. Efeito da temperatura sobre a extração de alumínio com KCl e AcNH_4 pH 4,8

Os resultados obtidos na extração do Al, após os tratamentos térmicos, são apresentados nas Figuras 7,8 e 9, que corresponde aos solos 1, 2 e 3, respectivamente. O comportamento dos solos com relação as extrações de Al pelo KCl e AcNH_4 pH 4,8 é praticamente idêntico em seu aspecto geral. Quando o extrator é o KCl, observa-se um decréscimo do alumínio extraído, a proporção que aumenta a temperatura dos tratamentos, enquanto que aumenta também proporcionalmente o teor desse elemento extraído com ACNH_4 pH 4,8. As diferenças entre as duas frações extraíveis se acentuam consideravelmente nos solos tratados a temperaturas a cima de 200°C. As curvas de evolução dos teores de alumínio evidenciam, em suas tendên-

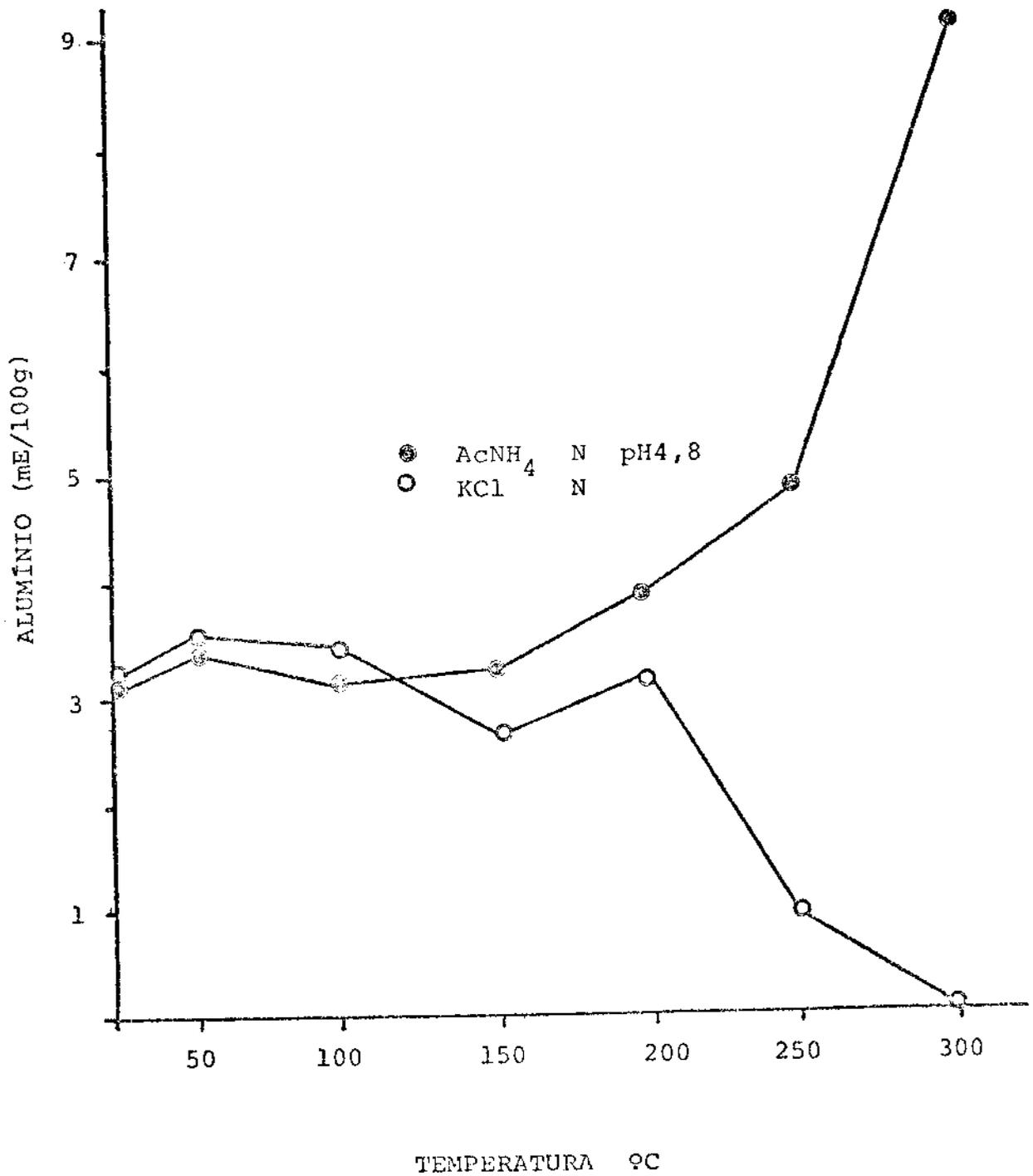


Fig.: 7 - Variação do teor de alumínio do solo 1 extraído em KCl e AcNH₄ pH4,8, com o tratamento térmico do solo a diferentes temperaturas por uma hora.

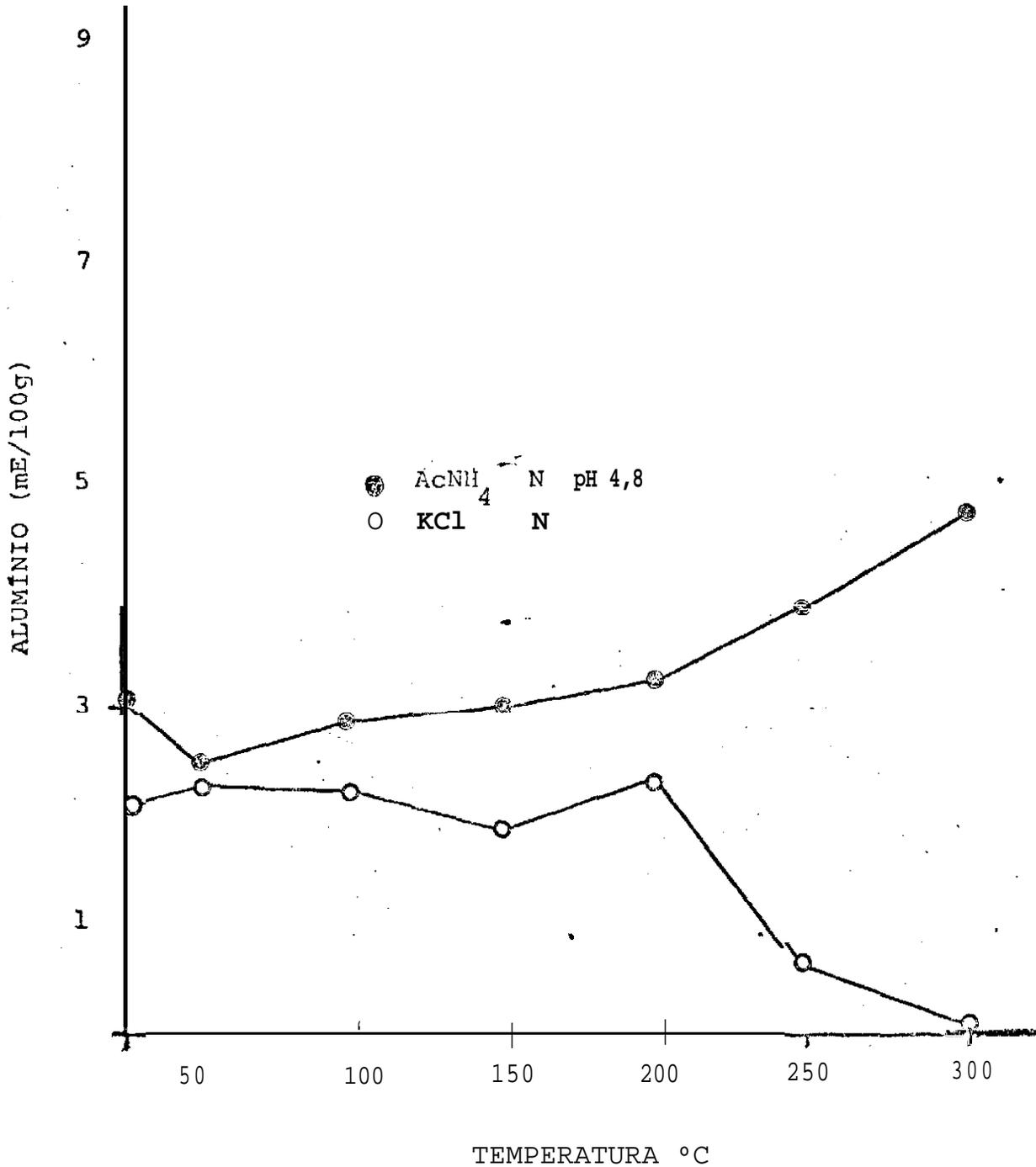


Fig. 8 - Variação do teor de alumínio do solo² extraído em KCl e AcNH₄ pH 4,8, com o tratamento térmico do solo a diferentes temperaturas por uma hora.

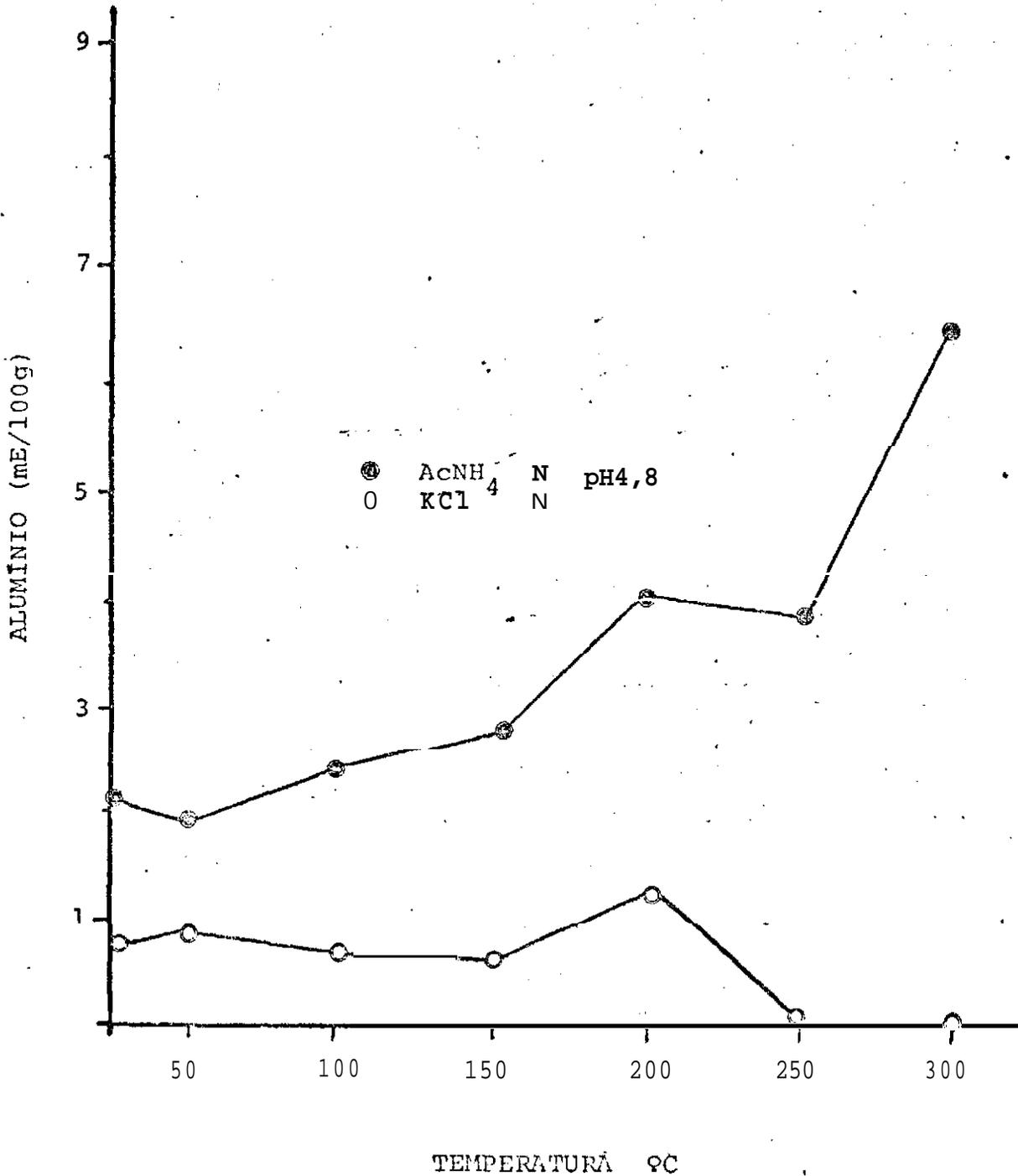


Fig. 9 - Variação do teor de alumínio do solo 3 extraído em KCl e AcNH₄ pH 4,8, com o tratamento térmico do solo a diferentes temperaturas por uma hora.

cias, uma anomalia a temperatura de 200°C que está presente em todos os solos para fração extraída com KCl. Essa anomalia coincide com o desaparecimento da goetita no espectrograma de raios-X e será discutida mais adiante quando forem considerados os teores de ferro em extrações semelhantes.

4.5. Efeito da temperatura sobre a extração de ferro com KCl e ACNH_4 pH 4,8

O efeito dos tratamentos térmicos sobre as frações de Fe extraídas com solução de KCl e ACNH_4 pH 4,8 pode ser avaliado através das Figuras 10,11 e 12. Como no caso do alumínio, evidencia-se um comportamento similar para os três solos, embora as características do fenômeno sejam diferentes do que ocorre com o alumínio em idênticas condições de extração. Neste caso, as curvas representativas da evolução dos teores extraídos apresentam um máximo que ocorre a temperatura de 200°C. Apenas o solo 1, que apresenta frações de ferro extraível bem maiores que os dois outros solos, tem um deslocamento do máximo que corresponde a extração com AC-NH_4 pH=4,8 para a temperatura de 250°C. Esse deslocamento entretanto, pode ser interpretado como consequência das condições experimentais, não representando com exatidão o fenômeno res-

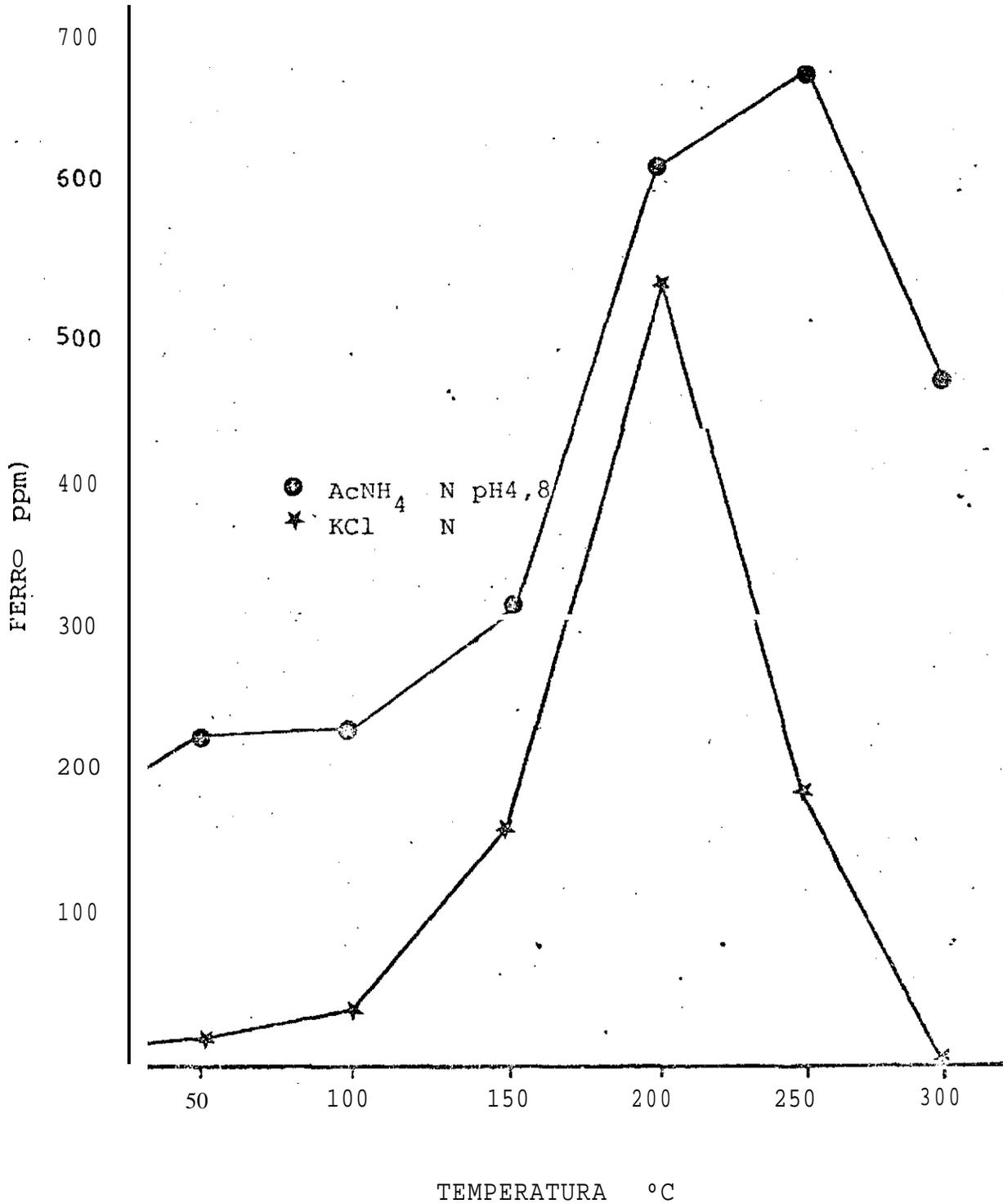


Fig. 10 - Variação do teor de ferro do solo 1 extraído em KCl e AcNH₄ pH 4,8, com o tratamento térmico do solo a diferentes temperaturas por uma hora.

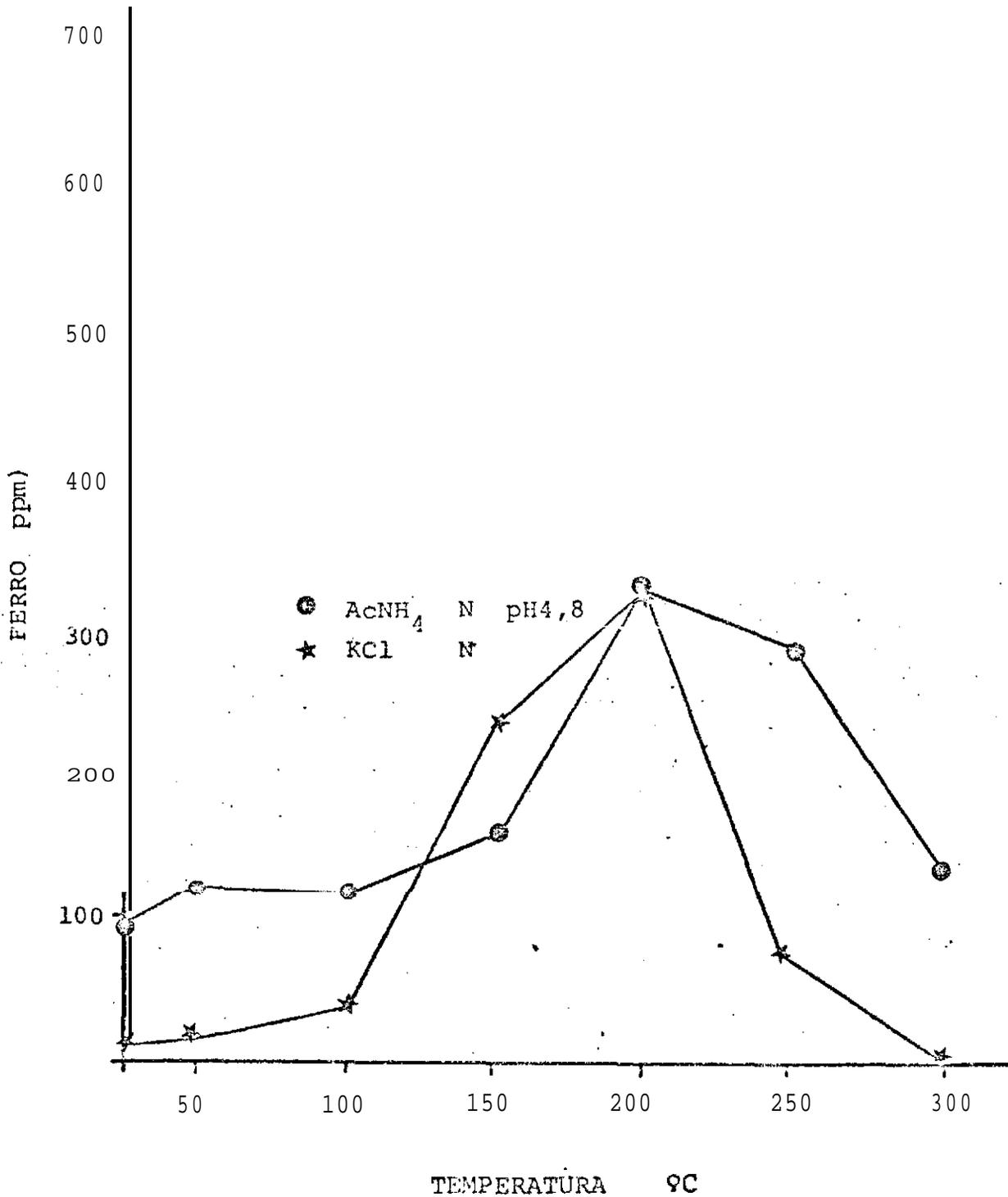


Fig. 11 - variação do teor de ferro do solo 2 extraído em KCl e AcNH₄ pH 4,8, com o tratamento térmico do solo a diferentes temperaturas por uma hora.

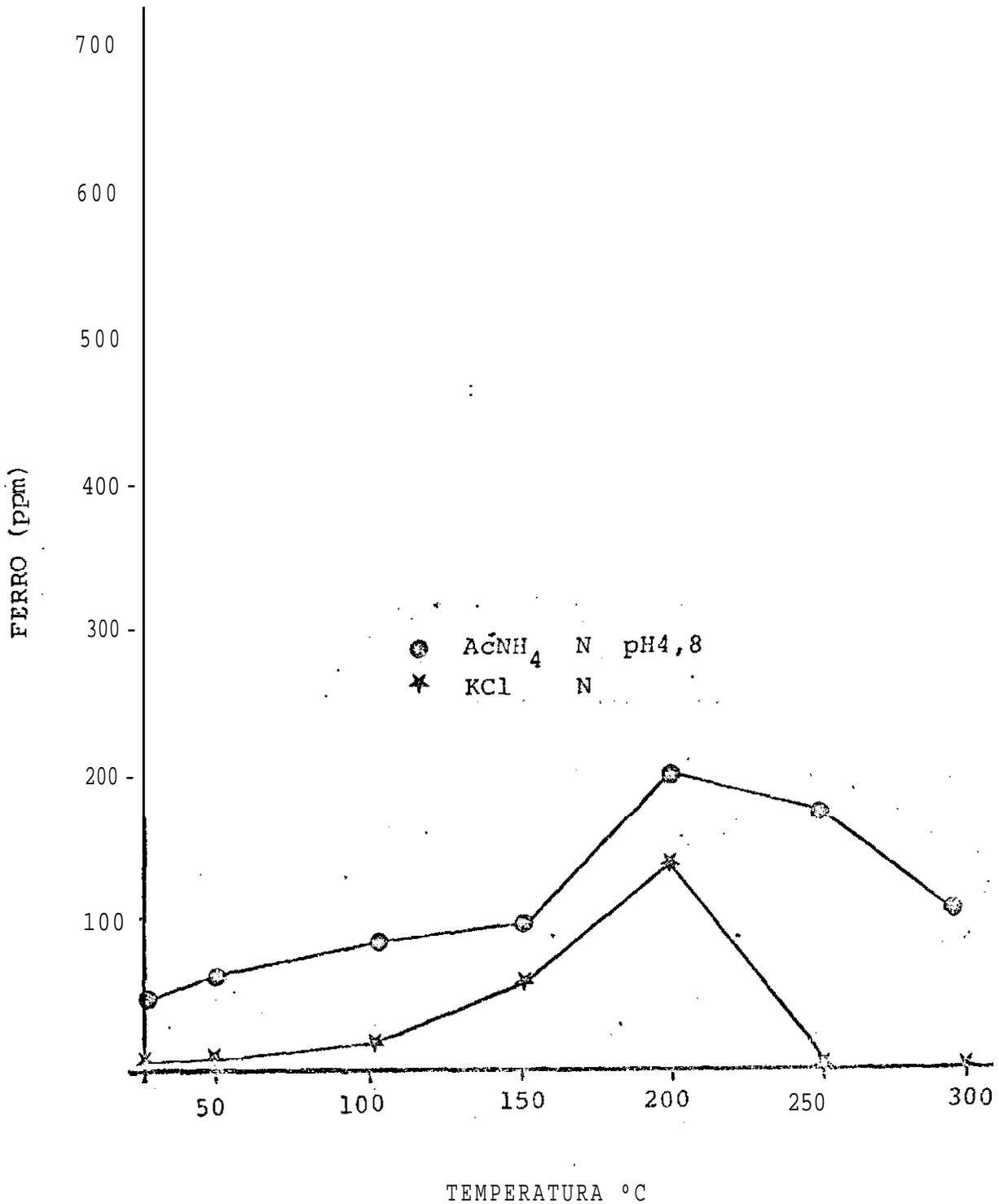


Fig. 12 - Variação do teor de ferro do solo 3 extraído em KCl e AcNH_4 pH 4,8, com o tratamento térmico do solo a diferentes temperaturas por uma hora.

ponsável pela ocorrência do máximo a 200°C. Neste caso, basta considerar, como já foi mencionado anteriormente, que o desaparecimento da goetita dá, em consequência, formação de uma nova fase de baixa cristalinidade, porém resistente a dissolução sendo este processo completo dentro do período de tratamento (uma hora) para os solos com menor teor de ferro e incompleto no caso do solo 1. Assim, a transformação é apenas parcial neste solo, tanto a 200°C quanto a 250°C. É possível portanto, que com um tratamento mais prolongado a essas temperaturas o máximo ocorresse como nos demais casos a 200°C.

É interessante notar nesses gráficos, o aumento do teor de Fe extraível, independentemente dos extratores, a proporção que aumenta a temperatura de tratamento até o limite dos 200°C, como também uma tendência a convergência dos valores extraídos com o sal, ou com o ácido tamponado.

Este comportamento é devido ao fato de que o aquecimento à temperaturas acima de 100°C induziu a transformação do Fe(III) em Fe(II) por efeito redutor da matéria orgânica, que na atmosfera rarefeita do forno cedeu seus electrons ao Fe (III) em vez do O_2 . A confirmação desse processo resulta das determinações analíticas de Fe^{+3} , quando na ausência do tratamento oxidante prévio com H_2O_2 , praticamente nenhum Fe^{+3} era detectado.

Assim, os solos aquecidos apresentaram, pelo menos a fração do Fe extraível sob forma reduzida de Fe(II), daí o aumento considerável dessa fração aos 200°C.

Infelizmente não foram feitas determinações independentes da fração Fe(III) e Fe(II), o que permitiria acompanhar melhor o processo.

O decréscimo da fração extraível do Fe após os 200°C é, provavelmente, devido ao aparecimento de alguma estrutura cristalina mais estável como hematita, ainda que não detectável na análise difractométrica. Nesse caso, é de se supor que com o decréscimo da matéria orgânica facilmente oxidável, tenha ocorrido a 250°C e a 300°C, uma reoxidação do Fe(II) com sua posterior incorporação a rede cristalina. Em tais condições, que seriam favorecidas pelo próprio aumento de pH, justifica-se o desaparecimento da fração de Fe extraível com KCl. No caso da fração extraível com o acetato tamponado, cujo decréscimo é também bastante acentuado, mas que não se reduz a zero, a quantidade extraída a 300°C deve ser resultado de dissolução na superfície dos sólidos formados, por efeito do abaixamento de pH e o longo tempo de contato.

É interessante considerar agora a anomalia presente na curva de evolução da extração do alumínio com KCl, referida anteriormente. Essa anomalia coincide com o máximo de extra-

ção de Fe a 200°C. A essa temperatura praticamente desaparece a fração da goetita enquanto que a fração de gibsitita começa ser afetada, e também uma pequena parte da matéria orgânica se oxida. Assim, uma nova fração de Al trocável é produzida pelo efeito do calor. Essa fração de Al, após o tratamento a 200°C, deve estar na forma de óxido ou oxi-hidróxido e durante o tempo de contato com a solução extratora ao pH do solo se rehidrata e aparece como Al trocável. A proveniência exata dessa fração é difícil precisar a luz das informações disponíveis.

No solo 3, a inversão das curvas de pH após a 200°C se reflete também na extração do Al com o acetato tamponado, quando há uma ligeira quebra da curva a 250°C. A inversão das curvas de pH nesse solo é um aspecto interessante que, entretanto, não pode sofrer maiores considerações em face de limitações de dados para melhor analisar o fenômeno, como por exemplo, dados sobre a evolução da capacidade de troca iônica após os tratamentos térmicos.

4.6. Efeito da temperatura sobre a fração não trocável do alumínio

De acordo com Pionke e Corey (1967) a diferença en-

tre a fração de alumínio extraído com AcNH_4 pH 4,8 e a fração trocável com KCl 1N corresponde a uma fração de Al "não trocável". Assim, as Figuras 7, 8 e 9 referentes a evolução dos teores de Al nesse trabalho mostram um aumento progressivo da fração "não trocável" a proporção que a temperatura de tratamento aumenta e que a "fração trocável" tende a zero.

Na Figura 13 estão representados os valores da fração de Al "não trocável" (ΔAl) em função do pH em H_2O . Como era esperado, a correlação foi altamente significativa com coeficiente de correlação igual a 0,85. É evidente que, a proporção que o pH de equilíbrio da suspensão do solo em KCl cresce acima do pH 4,8 em que se dá a extração com o acetato de amônio deve aumentar proporcionalmente, a fração "não trocável" do Al uma vez que a hidrólise do íon Al^{3+} aumenta com o pH. Convém lembrar entretanto, que na faixa alcalina o comportamento é diferente, devido a resolubilização do hidróxido de alumínio sob forma de aluminato.

4.7. Efeito do tratamento térmico do solo sobre o crescimento das plantas

Com a finalidade de verificar-se a influências das modificações químicas do solo consequentes do tratamento térmico

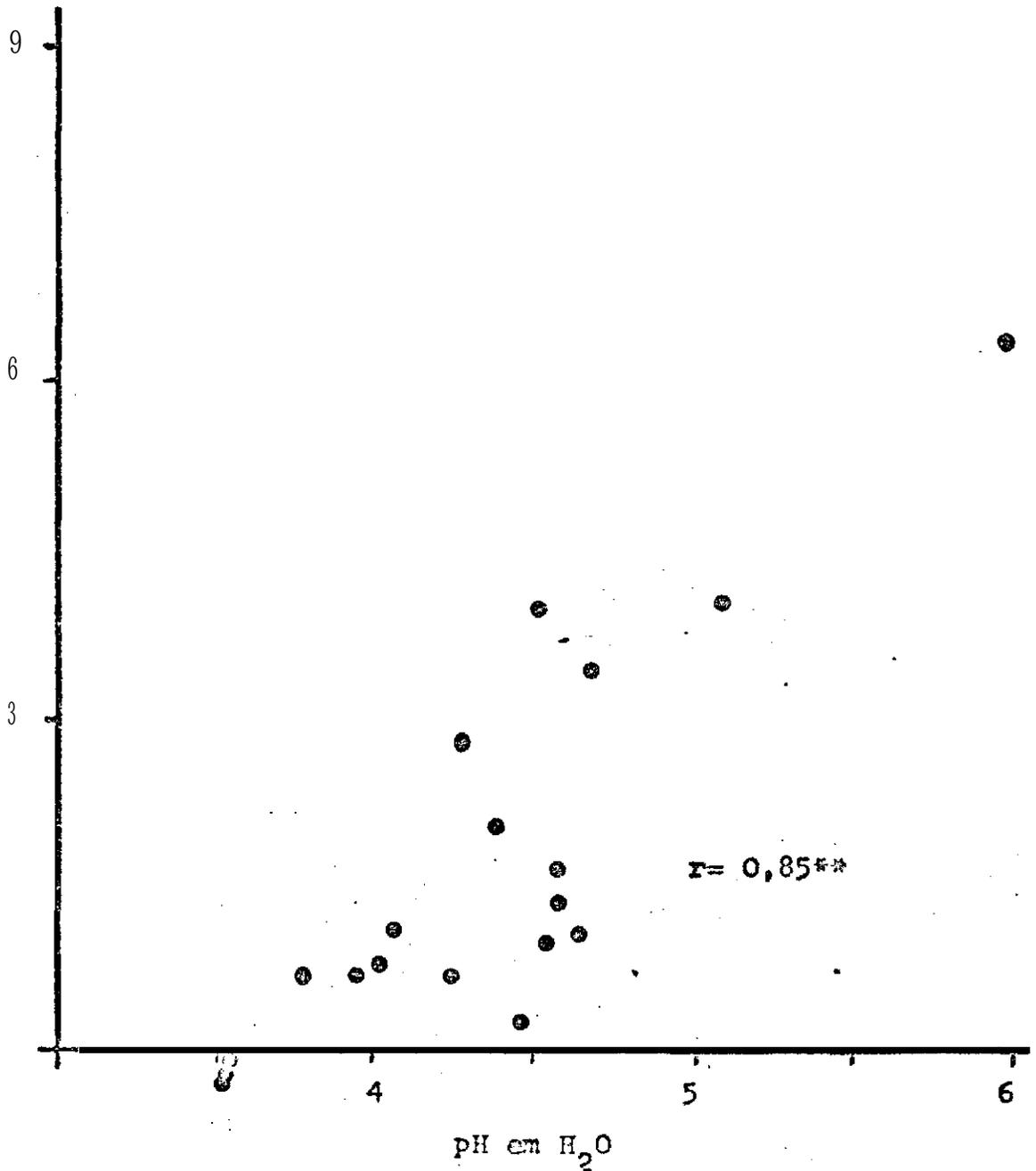


Fig. : 13 - Relação entre a fração não trocável do alumínio (ΔAl) e o pH em H₂O dos solos, aquecidos a diferentes temperaturas por 1 hora.

co, sobre o desenvolvimento das plantas, principalmente aquelas referentes ao teor de alumínio livre, estabeleceu-se um experimento com sorgo em vasos, efetuado em casa de vegetação empregando o solo 2, e os seguintes tratamentos, e metodologia pertinente:

1. Solo natural (com e sem calagem)
2. Solo aquecido a 200°C (com e sem calagem)
3. Solo aquecido a 400°C (com e sem calagem)

O aquecimento nesse caso, foi realizado na terra fina seca ao ar empregando-se fração de 100g de solo em capsulas de porcelana com um tempo de aquecimento igual a 15 minutos, às temperaturas de 200 e 400°C. As condições de aquecimento não foram exatamente iguais aos tratamentos anteriormente estudados, por razões puramente técnicas, buscando-se maior facilidade de execução.

Para a calagem utilizou-se Ca(OH)_2 "pro-análise", na relação de 5,4 ton/ha, ficando o solo incubado por duas semanas após a aplicação do corretivo, quando então foi feita uma adubação uniforme de N, P, K, Ca, Mg, S e micronutrientes. Para os macronutrientes utilizou-se os sais: NH_4NO_3 , e NaH_2PO_4 , $\text{Ca(NO}_3)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e ainda $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. A unidade do solo foi mantida em torno de 80% do equivalente de umidade.

A semeadura foi feita após 15 dias de incubação, na

razão de seis sementes por vaso, desbastando-se a população de cada vaso para três plantas, decorrido uma semana da germinação. O sistema radicular foi lavado e destacado da parte aérea, sendo ambas as partes secas em estufa com ventilação forçada, a 65°C até peso constante para a determinação da matéria seca. O solo foi analisado antes e depois do experimento empregando-se os métodos descritos por Vettori (1969).

Os resultados da análise do solo são apresentados nos Quadros 3 e 4. O efeito do tratamento térmico, a 400°C sobre o pH e o Al é bastante evidente, enquanto que o tratamento a 200°C praticamente não causou modificações sobre essas propriedades químicas. Convém notar entretanto, que o tempo de tratamento nesse caso foi 1/4 do tempo empregado nos estudos anteriores. A calagem foi bastante efetiva na eliminação do alumínio livre, efeito esse que permaneceu até o final do experimento. Da mesma forma a calagem permitiu uma apreciável lixiviação do potássio adicionado reduzindo em 50% o seu teor em relação aos tratamentos sem calagem.

Os dados referentes a produção de matéria seca estão reunidos no Quadro 5, onde os valores apresentados correspondem as médias das três repetições. A análise estatística desses dados (Quadro 6) revelou diferenças altamente significativas entre os tratamentos com efeitos positivos para a ca-

QUADRO 3 - Análise do solo antes do experimento.

Temperatura °C	pH	Al	Ca + Mg	K	P
		mE/100g		ppm	
Ambiente	3,9	2,7	0,6	0,10	4,0
200°C	3,7	2,2	0,4	0,12	4,0
400°C	4,5	1,5	0,8	0,11	5,0

QUADRO 4 — análise do solo depois do experimento.

s/calagem	Temperatura c/calagem	pH		Al		Ca+Mg		K			P		
		S	C	S	C	mE/100g		S	C	ppm		S	C
						S	C			S	C		
A	D	4,3	5,7	1,7	0,1	1,9	7,5	96	40	23	24		
B	E	4,4	5,8	1,7	0,0	2,1	7,3	92	40	25	23		
C	F	4,7	6,2	0,6	0,0	2,1	7,2	68	54	26	23		

Obs.: S = sem calagem; C = com calagem.

QUADRO 5 - Efeito do aquecimento e da calagem no desenvolvimento do sorgo avaliado através da produção de matéria seca.

Tratamentos	Peso seco(g)*	
	Parte Aérea	Raiz
A- Solo s/aquecimento	0,50	0,26
B- Solo aquecido a 200°	0,45	0,21
C- Solo aquecido a 400°	1,30	0,69
D- Solo s/aquecimento + calagem	2,11	0,90
E- Solo aquecido a 200° + calagem	2,14	0,83
F- Solo aquecido a 400° + calagem	1,41	0,69
DMS	0,615	
CV	18%	

QUADRO 6 - Análise de variância

F. variação	G.L	SQ	QM	F
Total	17	8.972		
Tratamentos	5	8.250	1.65	27,5**
Calagem	1	5.870	5.870	97,8**
Temp. s/cal.	2	1.360	0.680	11,3**
Temp. c/cal.	2	1.024	0.512	8,5**
Resíduo	12	0.722	0.060	

lagem, temperatura sem calagem e temperatura com calagem. O tratamento térmico a 200°C, sem calagem não apresentou qualquer melhoria com relação a toxides do alumínio. Neste tratamento e na testemunha da produção de matéria seca foi baixa e o sistema radicular apresentou as características conhecidas de toxides de alumínio isto é, raízes pouco desenvolvidas, curtas, grossas e com ausência quase completa de ramificações laterais. Tais características são constatadas tanto em solos (Ragland e Coleteman, 1959) como em soluções nutritivas (Ruschel et al, 1968) e constituem bons indicadores da presença de alumínio livre em níveis tóxicos no substrato. A redução do Al trocável do solo após tratamento a 400°C, constatada pela análise química, também se fez notar no desenvolvimento das plantas que alcançaram uma produção de matéria seca maior do que o dobro daquela obtida na testemunha. Isto evidencia portanto, que o simples aquecimento do solo durante uma queimada pode diminuir sensivelmente o alumínio livre presente, reduzindo ou mesmo eliminando sua toxides, nas camadas mais superficiais que poderão ser melhor exploradas pelas raízes.

O efeito neutralizante das cinzas que permanecerão sobre a superfície até que a água das chuvas e a umidade as dissolva e as distribua pelo perfil do solo, é nesse caso adi-

tivo e funciona como um corretivo químico qualquer.

5. CONCLUSÕES

Para os três solos estudados e nas condições experimentais estudadas, o presente trabalho permite formular as seguintes conclusões:

1. O tratamento térmico de uma hora influiu relativamente pouco nas propriedades químicas estudadas (pH, Al trocável, Fe trocável, teor de carbono, composição mineralógica) quando a temperatura não ultrapassava 100°C. Acima de 100°C modificações mais ou menos drásticas foram detectadas em todas as características estudadas.

2. A composição mineralógica sofreu modificações detectáveis por difractometria de raios-X a temperaturas acima de 200°C, quando deu-se o desaparecimento da goetita e da gibsitita.

3. O pH apresentou um aumento contínuo após a marca de 100°C atingindo a 300°C diferenças superiores a uma unidade de seu valor original.

4. O teor de carbono apresentou sensível decréscimo a 200°C em uma drástica redução a 300°C.

5. A oxidação da matéria orgânica, com conseqüente diminuição do teor de carbono foi favorecida pela redução do Fe(III) a Fe(II) na atmosfera rarefeita do forno onde se processou o tratamento térmico.

6. A redução do Fe(III) a Fe(II) e o concomitante desaparecimento da gibsite produziu um máximo a 200°C nas curvas de extração do Fe tanto em KCl como em AcNH_4 . Nestas condições a maior parte do Fe extraído encontrava-se na forma ferrosa. Acima dessa temperatura houve um decréscimo do teor de Fe, provavelmente devido a uma reoxidação do Fe(II) na ausência de material orgânico redutor. Apenas em um dos solos o máximo ocorreu a 250°C, devido ao maior teor de Fe e maior quantidade de matéria orgânica.

7. O teor de Al trocável extraído em KCl diminuiu

com o tratamento térmico acima de 100°C, chegando praticamente a zero para o tratamento a 300°C, ao passo que o teor de Al extraído com AcNH_4 pH 4,8 aumentou continuamente com a temperatura. Este aumento é atribuído a fragmentação de formas cristalinas em face da desidratação das redes pela ação do calor. Os fragmentos formados foram provavelmente rehidratados e dissolvido em contato com a solução de AcNH_4 pH 4,8.

8. A fração do Al "nãotrocável" representada pela diferença entre os valores obtidos pelos dois extratores, aumentou com o pH, a proporção que aumentava a temperatura do tratamento. Uma correlação de 0,85 foi obtida.

9. A queda nos valores do Al trocável causada pelo tratamento térmico tem efeito benéfico no desenvolvimento de plantas de sorgo, em face do decréscimo de seu efeito tóxico.

10. Fica comprovado que independentemente do efeito neutralizante da cinza proveniente das queimadas, o próprio calor atua sobre o alumínio livre do solo, reduzindo-o a níveis menos tóxicos para as plantas.

6. RESUMO

No presente trabalho estudou-se o efeito do tratamento térmico em três latossolos com o objetivo de detectar-se modificações nos teores de Al livre, e conseqüente eliminação de toxides desse elemento para as plantas.

Nos solos, tratados em laboratório à temperaturas que variavam do ambiente até 300°C, foram estudadas as modificações causadas pelo calor sobre: a composição mineralógica, o teor de carbono, o pH determinado em suspensão aquosa e em KCl, o Al e o Fe extraídos em KCl 1N e AcNH₄ pH 4,8. Foi ainda estudado o efeito do tratamento térmico a 200°C e 400°C sobre o crescimento de plantas sorgo em um dos solos que apresentava toxides.

Com um período de aquecimento de uma hora, poucas mo-

dificações se fizeram sentir até a temperatura de 100°C. A partir daí houve profundas modificações na composição mineralógica que culminaram com o desaparecimento da gibbsite e da goetita. O teor de carbono reduziu-se apreciavelmente com o aquecimento à temperatura de 200°C e acima desta, tendo produzido a redução do Fe^{3+} a Fe^{2+} . Com a redução do Fe^{3+} , houve um aumento progressivo da extração desse elemento, tanto em KCl como $ACNH_4$ pH 4,8, que atingiu um máximo a temperatura de 200°C, diminuindo rapidamente a temperatura mais altas.

O Al trocável, extraído em KCl, sofreu uma diminuição progressiva e acentuada, a proporção que a temperatura do tratamento aumentava, reduzindo-se a zero a temperatura de 300°C. O Al extraído em $ACNH_4$ pH 4,8 aumentou a proporção que a temperatura do tratamento crescia acima de 100°C. Esse aumento é provavelmente devido a solubilização de estruturas do alumínio mais sujeitas ao ataque da solução de pH 4,8 proveniente de estruturas cristalinas ou semi-cristalinas, pré-existentes que foram fragmentadas pela desidratação consequente do tratamento térmico.

O pH do solo também aumentou consideravelmente com os tratamentos acima de 100°C, chegando a valores que se situavam a mais de uma unidade acima do seu valor inicial. Da mesma forma o alumínio "não trocável", representado pela diferen-

ça entre os dois métodos de extração aumentou com a temperatura.

Um experimento com sorgo usando como substrato o solo aquecido a 200°C e 400°C por 15 minutos confirmou as observações químicas de laboratório sobre a redução da toxidez do alumínio por efeito do calor. Fica portanto provado que independentemente do efeito neutralizante da cinza proveniente das queimadas, o próprio calor do fogo atua sobre o alumínio livre do solo, reduzindo-o a níveis menos tóxicos para as plantas.

7. ABSTRACT

The purpose of the present work was to study the effect of heat treatments on three different oxisols and to follow the changes in free Al by chemical determinations and pot experiments with plants.

Soil samples were treated in laboratory conditions for one hour at temperatures from room temperature up to 300°C. Changes in the soil chemical properties and mineralogical composition were followed in the heat treated samples in order to detect any modifications in the following properties: pH taken in KCl suspensions, organic carbon content, Fe and Al extracted with KCl and NH_4Ac pH 4.8. A complementary experiment was carried in order to detect any effect of the treatment at 400°C for 15 minutes, on dry matter production of sorgo plants grown

on one of the oxisols.

One hour heat treatment on these soils at temperatures below 100°C caused little to no change in the above listed soil properties, where as deep changes occurred when the soil was heated above 100°C. Carbon content decreased slightly at 200°C and dropped to half its value at 300°C. Fe(III) was sensibly reduced to Fe(II) at the expenses of carbon oxidation. This reduction caused an increase in Fe extraction in NH_4 AC reaching a maximum at 200°C. At higher temperatures a fast drop in extractable Fe was observed with a tendency to reach zero. This observations seen to indicate that in the process of burning the vegetation cover of tropical soils, the heat itself can cause a benefic effect decreasing Al toxicity. This effect is enhanced by the neutralizing action of the ash produced.

8. BIBLIOGRAFIA

American Society for Testing Materials. 1958. Index to the X-ray powder data file. ASTM, Philadelphia.

Araújo, J.E.G. 1949. O alumínio trocável, possível causa do crestamento do trigo. Anais da 2ª reunião brasileira de ciência do solo. Campinas. p.329-337

Baldanzi, G. 1957. Efeito das queimadas sobre a produção das culturas e a fertilidade do solo. Anais 6ª congresso brasileiro de ciência do solo. Salvador. p.223

Bhunbla, D.R., McLean, E.D. 1965. Aluminum in Soils: VI. Changes in pH dependent acidity, cation exchange capacity

and extractable aluminum with additions of lime to surface soils. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 29:370-374

Bradfield, R. 1923. The nature of acidity of colloidal clay of acid soils. J. Amer. Chem. Soc. 45:2669-2678

Brasil, Ministério da Indústria e do Comércio. Instituto Brasileiro do Café. 1972. Reconhecimento detalhado e aptidão agrícola dos solos em área piloto no sul do estado de Minas Gerais. Colaboração da Divisão de Pesquisa Pedológica do Ministério da Agricultura.

Braun, W.A.G. 1971. Aquatic Chemistry of Al(III). Tese. University of California. Davis.

Brown G. 1963. The X-ray identification and crystal structures of clay minerals. Mineralogical Society. London. 543 p.

Caillère, S., Gatinéau, M.M., & Hénin, S. 1960. preparation à basse température d'hématite alumineuse. C.R. Acad. Sci. Fr. 250: 3677-3679

Camargo, M.N., Bennema, J. 1966. Delineamento esquemático dos solos do Brasil. *Pesq. Agrop. Bras.* 1:47-54

Clark, H.D., Pratt, P.F. 1961. *Methods of analysis for soil, plants and waters.* University of California Division of Agricultural Sciences. 309 p.

Costa, A.D.L., Godoy, H. 1962. Contribuição para o reconhecimento do clima do solo de Ribeirão Preto. *Bragantia.* 40: 689-742

Day, P.R. 1965. Particle fractionation and particle size analysis. In: Black, C.A. (ed). *Methods of soil analysis. Part I.* Agronomy monograph nº 9. American Society of Agronomy, Madison, Wis. p. 545-566

Greenland, D.J. 1965. Interaction between clays and organic compounds in soils. I- Mechanisms of interaction between clays and defined organic compounds. *Soils and fertilizers.* 28(5): 415-425

Greenland, D.J. 1965. Interaction between clays and organic compounds in soils. 2- Adsorption of soil properties.

Soils and fertilizers. 28(6): 521-532

Hartwell, R.L., Pember, F.R. 1918. The presence of aluminum as a for difference of called acid soil on barley and rye. Soil Sci. 6:259-279

Heyward, F. 1936. Soil changes associated with forest fires in the long leaf pine region of the south. Amer. Soil Survey Bull. 17: 41-42

Hsu, P.H. 1963. Effect of initial pH, phosphate and silicate on the determination of aluminum with aluminon. Soil Sci. 96: 230-238

Hsu, P.H. 1968. Heterogeneity of montmorillonite surface and its effects on the nature of hydroxy-aluminum interlayers. Clay and clay minerals. 16: 303-311

Jackson, M.L. 1958. Soil chemical analysis. Prentice-hall. New Jersey. 498 p.

Jackson, M.L. 1963. Aluminum bonding in soils: A unifying principle in soil science. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 27: 1-10

- Jackson, M.L. 1964. Chemical of soils. In: F.E. Bear (ed). Chemistry of soil. 2nd ed. Reinhold Publ. Corp., New York. p. 71-141
- Jacomine, B.K.T. 1969. Descrição das características morfológicas, físicas químicas e mineralógicas de alguns perfis de solos sob vegetação de cerrado. Boletim Técnico 11. Ministério da Agricultura. Rio de Janeiro. p.45-68
- Klages, M.G., White, J.L. 1957. A chlorite-like mineral in Indiana soils. Soil Sci. Amer. Proc. 21:16-20
- Leal, J.R. 1971. Adsorção de fosfato em latossolos sob vegetação de cerrado. Tese. Universidade Federal Rural do de Janeiro. 96 p.
- Lin, C., Coleman, N.T. 1960. The measurement of exchangeable aluminum in soils and clays. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 24: 444-446
- Lindsay, W., Peech, L.M. & Clark, J.S. 1959. Determination of aluminum activity in soil extracts. Soil Sci. soc. Amer. Proc. 23: 266-269.

- Lippens, D.C., Sterggerda, J.J. 1970. Active alumina in physical and chemical aspects of adsorbents and catalysts. Edited by B.G. Lingeu. Academic Press. N.W. p.171-211
- Mattson, S., Hester, J.B. 1933. The laws of Soil colloidal behavior: XII. The amphoteric nature of soils in relation to Al toxicity. Soil Sci. 36: 229-244
- McLean, E.O., Heddleson, M.R., Bartlett, R.J., & Holowaychuk, N. 1958. Aluminum in soils. I- Extraction methods and magnitudes in clays in Ohio soils. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 22: 382-383
- McKeage, J.A., Brydon, J.E., & Miles, N.M. 1971. Differentiation of forms of extractable iron and aluminum in soils. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 35: 33-38
- Misra, U.K., Blauchar, R.W., & Upchurch, W.J. 1974. Aluminum content of soil extracts as a function of pH and ionic strength. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 38: 897-902
- Moniz, A.C., Jackson, M.L. 1967. Quantitative mineralogical analysis of Brazilian soils derived from basaltic rocks

and slait. Wisconsin Soil Sci. Rpt 212. University of Wisconsin, Madison. Wisc.

Neto, F.L., Bertoni, J. 1974. Efeito da queima sobre algumas propriedades físicas e químicas do solo e sobre a produção de milho. Anais do 14º congresso brasileiro de ciência do solo. Santa Maria. p. 690-701

Nye, P.H., Craig, D., & Coleman, N.T. 1961. Ion-exchange equilibria involving aluminum. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 25: 14-17

Nye, P.H., Greenland, D.J. 1964. Changes in the soil after clearing tropical forest. Plant and Soil. 21:101-112

Nye, P.H., Greenland, D.J. 1965. The soil under shifting cultivation. Technical Communication No. 51. Cowgate, Norwich. 156 p.

Pieere, W.H., Pohlman, G.G., & McIlusine, T.C. 1932. Soluble Al studies: 1- The concentration of Al in the displaced soil solution of naturally acid soils. Soil. Sci. 34: 145-160

- Pionke, H.B., Corey, R.B. 1967. Relations between acidic aluminum and soil pH, clay, and organic matter. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 31: 749-752
- Pratt, P.F., Bair, F.L. 1961. A comparison of three reagents for extraction of aluminum from soils. Soil Sci. 91:357-359.
- Ragland, J.L., Coleman, N.T. 1959. The hydrolysis of aluminum salts in clays and soil systems. Soil Sci. Soc. Amer, Proc. 24: 457-460
- Raupach, M. 1963. Solubility of simple aluminum compounds expected in soils. Aust. J. Soil Res. 1(1): 55-62
- Reeve, N.G. Sumner, M.E. 1971. Cation exchange capacity and exchangeable aluminum, in Natal oxisols. Soil Sci. Amer. Proc. 35: 38-42.
- Rich, C.I. 1968. Hidroxi interlayers in expansible layer silicates. Calys and Clay Minerals. 16: 15-30
- Rich, C.I., Obsenshain, S.S. 1955. Chemical and clay mineral

properties of a red-yellow podzolic soil derived from muscovite schist. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 19: 334-339

Richburg, J., Adans, F. 1970. Solubility and hidrolysis of aluminum in soil solutions and satured paste extracts. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 34: 728-734

Rusahel, A.P., Alvahydo, R., Barbosa, I., & Sampaio, M. 1968. Influência do excesso de alumínio no feijão cultivado em solução nutritiva. Pesq. Agropec. Bras. 3: 229-233

Schofield, R.K. 1949. effect of pH on the electric charge carried by clay particles. J. Soil Sci. 1: 1-8

Schnitzer, M. 1969. Reactions between fulvic acid, a soil humic compound and inorganic soil constituents. Soil Sci. Amer. Proc. 33: 75-81

Schnitzer, M., Hoffman, I. 1967. Thermogravimetric analysis of the salts and metal complexes of a soil fulvic acid. Ceochimica et Cosmochimica Acta. 31: 7-15

Schwertmann, V., Fischer, W.R. & Fendorf, H. 1968. The influence of organic compounds on the formation of iron oxides. Inst. Congres. Soil Sci. Trans. 9th Adelaide. Aust. 1: 645-655

Singh, S.S. 1972. The effect of temperature on the ion activity product $(Al)(OH)^3$ and its relation to lime potencial and degree of base saturation. Soil Sci, Soc. Amer. Proc. 1: 47-50

Veitch, F.P. 1902. The estimation of soil acidity and the lime requeriments of soils. J. Amer. Chem. Soc. 24: 1120-1128

Veitch, F.P. 1904. Comparison of methods For the estimation of soil acidity. J. Amer. Chem. Soc. 26: 637-662

Vettori, L. 1969. Métodos de análises de solos. Equipe de pedologia e fertilidade do solo. Boletim técnico 7. Rio de Janeiro. 24. p.

Wurman, E., Whiteside, E.P., & Mortland, M.M. 1959. Properties and genesis of finer textured subsoil bonds in

some sandy Michigan soils. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 23:
135-143

Weaver, R.M. 1974. Soils of the Central plateau of Brazil: Chemical and mineralogical properties. Agronomy Mimeo 74-8. Cornell University. Ithaca, N.Y.

Whitting, L.D. 1965. X-ray diffraction techniques for mineral identification and mineral composition, p. In: Black, C. A. (ed). Methods of soil analysis, Part I. Agronomy, Monograp n° 9. American Society of Agronomy, Publisher. p.671-696.

9. APÊNDICE

QUADRO 1 - Determinação de pH e do alumínio e ferro extraído em KCl 1N.

TRATAMENTOS	solo 1				solo 2				solo 3			
	pH		Al ⁺⁺⁺	Fe	pH		Al ⁺⁺⁺	Fe	pH		Al ⁺⁺⁺	Fe
	H ₂ O	KCl	mE/100g	ppm	H ₂ O	KCl	mE/100g	ppm.	H ₂ O	KCl	mE/100g	ppm
Ambiente	3,57	3,51	3,12	16,53	4,55	3,79	2,08	7,70	4,58	4,13	0,75	1,51
50	3,56	3,52	3,51	21,46	4,48	3,74	2,28	9,49	4,62	3,92	0,84	4,17
100	3,55	3,46	3,47	72,87	4,26	3,66	2,24	42,28	4,58	4,11	0,74	9,49
150	3,76	3,57	2,63	156,04	4,07	3,70	1,95	235,84	4,40	4,16	0,73	60,75
200	3,93	3,72	3,18	528,57	4,03	3,78	2,43	323,60	4,28	4,24	1,35	138,28
250	4,54	4,38	0,98	177,12	4,70	4,50	0,56	71,78	5,09	5,93	0,00	1,05
300	5,48	5,16	0,02	1,88	5,60	5,13	0,01	0,00	5,99	6,43	0,00	0,00

QUADRO 2 - Determinação do alumínio e ferro extraído com $\text{ACNH}_4/\text{pH}4,8$

Temperatura	solo 1		solo 2		solo 3	
	Al^{+++} mE/100g	Fe ppm	Al^{+++} mE/100g	Fe ppm	Al^{+++} mE/100g	Fe ppm
Ambiente	3,06	193,60	3,06	95,9	2,12	48,52
50	3,38	222,18	2,54	120,62	1,91	65,81
100	3,11	226,50	2,88	117,10	2,40	78,12
150	3,33	304,60	3,05	152,34	2,77	93,75
200	3,89	612,90	3,25	322,50	4,10	193,60
250	4,89	671,87	3,47	281,25	3,97	171,87
300	9,12	421,87	4,70	136,70	6,36	101,55