

DETERMINAÇÃO DE MINERAIS BIODISPONÍVEIS EM SOLO

Cláudia Schlabitz¹ e Eniz Conceição Oliveira²

RESUMO: Neste trabalho identificaram-se e quantificaram-se fósforo (P), cálcio (Ca), magnésio (Mg), alumínio (Al), cobre (Cu), ferro (Fe), manganês (Mn) e zinco (Zn) biodisponíveis em amostras de solo, utilizando-se espectrofotometria de absorção/emissão atômica com chama com diferentes soluções extratoras. O pH, a acidez e a concentração de fósforo do solo mostraram-se baixos, o que indica que a acidez pode ter sido corrigida pela adição de cal ou outra substância com essa função. Não foi possível estabelecer qual solução extratora possui a melhor capacidade de extração. É necessário padronizar as metodologias para a extração de minerais biodisponíveis com base em estudos aprofundados de sua relação com a absorção pelas plantas, tarefa que deve envolver profissionais de diversas áreas, de forma que a metodologia apresentada seja mais clara e com resultados comprovadamente mais próximos da realidade.

PALAVRAS-CHAVE: Solo. Minerais. Acidez. pH. Nutrientes.

1 INTRODUÇÃO

A crosta terrestre sofre diversas transformações provocadas por vários agentes internos e externos. Tremores de terra, dobras, fraturas, vulcanismo, entre outros, que são de maior intensidade e que atingem regiões mais profundas, e alterações provocadas pelo ar, água etc., que a afetam de forma mais superficial, causam diversas modificações na superfície terrestre. Rochas desintegradas são arrastadas e espalhadas, ficando a mercê de agentes atmosféricos e sendo cada vez mais desintegradas e transportadas para outros locais (COSTA, 1995). O solo é a fase mais superficial e instável da crosta, um meio natural para o desenvolvimento de plantas. Pode ser constituído de matéria mineral sólida associada à matéria orgânica, bem como por uma ou outra, além de água e ar. Assim, considera-se o solo, muitas vezes, uma mistura de sólidos, líquidos e gases (COSTA, 1995).

A matéria mineral sólida possui composição variável, fragmentos de rochas, minerais primários e secundários (estes últimos provenientes da argila, óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio, carbonatos de cálcio, magnésio etc.). Os diâmetros destas partículas são variáveis e permitem definir a textura do solo. Constituem-se principalmente por oxigênio, silício, alumínio e ferro. Na maior parte dos solos os óxidos de silício, alumínio e ferro constituem 90% ou mais do peso seco da fração inorgânica. Cálcio, magnésio, sódio, titânio, potássio, fósforo, manganês, enxofre, cloro e outros elementos, expressos em óxidos constituem menos de 10% (COSTA, 1995). A matéria orgânica compõe-se de restos de plantas e outros organismos, sofrendo alterações devido à atividade de microorganismos e substâncias no estado coloidal. Essa fração pode conter mais de 95% de nitrogênio, de 5 a 60% de fósforo e 10 a 80% de enxofre total (COSTA, 1995). Solos com mais de 20% de matéria orgânica são chamados solos orgânicos; os demais são solos minerais. Solos minerais possuem, em relação ao peso seco, entre 0,05 e 0,5% de nitrogênio. Solos orgânicos de 20 ou 30% até mais de 90% de nitrogênio, em peso seco.

1 Graduanda em Química Industrial, Centro Universitário UNIVATE. claudinhakimica@yahoo.com.br.

2 Doutora em Química pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul – Professora de Química do Centro Universitário UNIVATES. eniz@univates.br.

Grande parte dos elementos nutritivos dos quais as plantas necessitam provém do solo. São essenciais para o seu desenvolvimento: carbono, oxigênio, hidrogênio, nitrogênio, fósforo, potássio, cálcio, magnésio, enxofre, ferro, manganês, zinco, cobre, molibdênio, boro e cloro, sendo que somente os dois primeiros não obtidos do solo. Esses são divididos em *macronutrientes* (C, O, H, N, P, K, Ca, Mg e S) e *micronutrientes* (Fe, Mn, Zn, Cu, Mo, B e Cl). A concentração desses elementos pouco esclarece quanto à sua disponibilidade para as plantas, pois podem estar presentes em forma não-assimilável, permutável e dissolvida. A forma não-assimilável ocorre quando o elemento faz parte de um composto que não pode ser absorvido pela planta, pois esta não tem capacidade de transformá-lo. A forma permutável é composta por íons absorvidos na superfície de partículas da fração mineral ou orgânica e pode ser assimilada pelas plantas. Elementos dissolvidos na água do solo é a forma mais fácil de ser assimilada, sendo esses nutrientes constituintes da forma dissolvida (COSTA, 1995).

Os nutrientes acima citados são provenientes dos minerais que compõem as rochas que se desintegraram devido à erosão e organismos vegetais e animais existentes no solo. Solos mais jovens possuem a maioria de suas características químicas provenientes da rocha-mãe. A vegetação contribui com vários minerais, cujo tipo e quantidade dependem da variedade da vegetação e outros fatores, como, por exemplo, a queima, que libera C, N e S para o ar e enriquece o solo somente com Ca, Mg, K e P e muitos elementos traços (BOYER, 1985).

A atmosfera é o principal (e muitas vezes o único) fornecedor de N, S e Cl (como Cl⁻) e também traz pequenas quantidades de Ca, Mg, K, Na etc., sendo a chuva o veículo normal desses (com exceção do nitrogênio, que é, sobretudo, fixado por certos organismos vivos a partir do ar) (BOYER, 1985). Celulose, proteínas, açúcares, amido, gorduras, ácidos orgânicos, entre outros, também contribuem para a existência destes elementos no solo (COSTA, 1995).

Conforme Barbosa (2008), a fertilidade do solo é avaliada por meio da sua análise química, que, basicamente, consiste em submeter uma amostra de solo a uma solução extratora, sob agitação e com tempo definido, separando-se em seguida o extrato no qual serão determinados os teores dos elementos constituintes. A amostra de solo deve ser previamente seca ao natural, peneirada em malha de 2 mm e acondicionada em frasco limpo e seco, sendo denominada terra fina seca ao ar (TFSA) (EMBRAPA, 1997). Os extratores químicos – ou soluções extratoras – têm capacidades de extração diferentes, geralmente extraíndo somente uma parte do total de nutrientes do solo (QUADRO 1). Considera-se, então, que essa fração “disponível” é também a capaz de ser absorvida pelos vegetais (BARBOSA, 2008).

QUADRO 1 – Teores de P no solo segundo vários extratores químicos, usando mesma relação solo-solução e igual tempo de contato

Extratores	Fósforo (mg kg ⁻¹)
Ácido sulfúrico 0,025 M	26
Ácido clorídrico 0,05 M	13
Acetato de amônio 1M, pH 7,0	5
Acetato de amônio 1M, pH 4,8	17

Fonte: Barbosa, 2008.

Vários métodos são utilizados para a determinação dos nutrientes no extrato, como volumetria, colorimetria, espectrofotometria de chama, absorção atômica etc. Além do extrator químico, fatores como o tempo de extração e a razão solo/extrator podem interferir nos resultados. Para fins de

fertilidade do solo, são comumente determinados seu índice de acidez, teores de fósforo, potássio, cálcio, magnésio, alumínio, acidez total e matéria orgânica do solo (BARBOSA, 2008).

O solo deve ter um pH próximo à neutralidade para uma boa produção. Solos ácidos não respondem à adubação, pois a acidez evita a disponibilização dos nutrientes às plantas e torna outros elementos tóxicos. A calagem é o método comumente utilizado para elevar o pH de solos ácidos, diminuindo a concentração de Al, Mn e Fe – elementos que se tornam tóxicos em terras ácidas –; fornecer cálcio e magnésio, corrigindo possíveis deficiências; facilitar o arejamento e a circulação de água; auxiliar as bactérias a trabalharem na decomposição da matéria orgânica e na fixação do nitrogênio do ar etc. Em solos ácidos, o Ca, Mg e K são substituídos por hidrogênio, alumínio e manganês. São considerados ácidos todos os solos com pH menor que 7 (EMBRAPA, 1997).

Para a determinação de minerais, comumente são utilizadas a espectrometria de absorção atômica, emissão atômica ou espectrofotometria, que são técnicas instrumentais que possibilitam a detecção em concentrações muito pequenas e precisas. É baseada na quantidade de radiação absorvida pelos átomos neutros no estado fundamental do elemento de interesse, os quais são produzidos no nebulizador-queimador. Essa absorção é proporcional à quantidade de átomos no estado fundamental que, por sua vez, é proporcional à concentração da solução distribuída na chama. A quantidade absorvida é medida pela diferença entre o sinal transmitido na presença e na ausência do elemento a ser determinado (CIENFUEGOS; VAITSMAN, 2000; HARRIS, 2001).

A espectrofotometria é um processo que emprega as propriedades dos átomos e moléculas de absorver ou emitir energia eletromagnética para medir as concentrações químicas de substâncias. Quando a energia eletromagnética é absorvida por uma amostra, a energia radiante do feixe diminui. Esse princípio é utilizado para medir a absorbância e a transmitância de uma amostra. Absorbância (A) é a relação entre a quantidade de luz absorvida e a concentração do soluto e é proporcional à concentração de soluto e à espessura da solução atravessada pelo raio luminoso. Transmitância (T) é a relação existente entre a luz transmitida e a luz incidente e tem relação logarítmica com a concentração do soluto. O comprimento de onda que será utilizado na análise é o ponto de mais alta absorbância. É feita a leitura das soluções-padrão e da amostra desconhecida no comprimento de onda definido pela varredura e traçada a curva de calibração (gráfico da absorbância x concentração) (CIENFUEGOS; VAITSMAN, 2000; HARRIS, 2001).

2 MATERIAL E MÉTODOS

O QUADRO 2 apresenta as metodologias utilizadas neste trabalho para a identificação dos elementos em estudo.

QUADRO 2 – Metodologias utilizadas nas análises e breves comentários

Analito	Metodologia
Fósforo	<i>Espectrofotometria de absorção molecular</i> Extração com extrator de Mehlich1
Ca, Mg, Al, Cu, Fe, Mn, Zn	<i>Espectrofotometria de absorção/emissão atômica com chama</i> Extração com soluções de cloreto de potássio 1 N, ácido clorídrico 0,05N, acetato de cálcio 1M pH 7,0 e acetato de amônio 1 pH 7,0
Acidez total	<i>Titulometria</i> Extração com KCl 1N e acetato de cálcio e titulação com solução padrão de NaOH.
pH	<i>Potenciometria</i> Adição de água e leitura no medidor de pH

A coleta das amostras foi realizada conforme as instruções da Embrapa. Devido a grande profundidade atingida pelas raízes de cana-de-açúcar, optou-se por recolher amostras até 30 cm do solo, 10 cm a mais do que o recomendado por esse órgão (EMBRAPA, 1997). As metodologias utilizadas foram baseadas em Barbosa (2008) e Paula (2009) e estão apresentadas QUADRO 1.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A TABELA 1 contém os resultados de pH e acidez média obtidos para as duas amostras de solo.

TABELA 1 – pH, acidez e fósforo das amostras

Amostra	pH	Acidez		Fósforo (mg L ⁻¹)
		<i>Extração com KCl (acidez trocável)</i>	<i>Extração com BaCl₂</i>	
A	6,49	0,050	0,021	0,246975
B	6,27	0,046	0,024	0,417794

Conforme observado na TABELA 1, o pH e a acidez do solo mostraram-se baixos, o que indica que a acidez pode ter sido corrigida pela adição de cal ou outra substância com esta função. Segundo Lopes (2001), o pH dos solos brasileiros está entre 4,5 e 7,5, estando, na sua maioria, com acidez em níveis bastante elevados. Dessa forma, espera-se que este solo seja rico em substâncias alcalinas, ou seja, possua teores relativamente elevados de Ca, Mg, K, entre outros. A utilização de diferentes extratores para a determinação da acidez serve para cálculos de quantidade de corretivos que devem ser utilizados, não sendo discutidos neste trabalho.

A análise de fósforo revelou concentrações muito baixas desse elemento. A concentração média de fósforo nos solos brasileiros é 1 mg L⁻¹ (EMBRAPA, 2009), uma concentração que exige o uso de adubos químicos. Para a extração desse mineral, utilizou-se o extrator de Mehlich 1, que é recomendado pela Embrapa e que é de uso comum em laboratórios que prestam serviços de análises de solo. A análise de fósforo será utilizada em trabalho posterior que deverá avaliar a fertilidade de um solo que estava apresentando problemas com o crescimento de algumas culturas.

Os resultados de acidez apresentados servem para estimar as concentrações de minerais que estarão presentes nas amostras de solo.

As concentrações dos minerais analisados por espectrofotometria de absorção ou emissão atômica nas duas amostras estão apresentados nas TABELAS 2, 3 e 4. Inicialmente aplicou-se também a extração com oxalato de cálcio, porém a leitura dessas soluções tornou-se muito difícil devido à coloração adquirida pela chama em função da grande concentração de cálcio. Optou-se por não continuar com essa metodologia.

TABELA 2 – Concentrações dos minerais extraídos com KCl

Mineral	Concentração (mg L ⁻¹) ± σ	
	Amostra 1	Amostra 2
Cálcio	2524,1±207,8	686,1±98,0
Magnésio	548,0±5,2	497,3±4,4
Alumínio	0,3±0,6	3,0±1,3
Ferro	ND	0,1±0,2
Cobre	0,6±0,3	0,5±0,2
Manganês	17,7±1,2	19,8±3,6
Zinco	1,4±0,2	1,1±0,6

σ = Desvio padrão

TABELA 3 – Concentrações dos minerais extraídos com HCl

Mineral	Concentração (mg L ⁻¹) ± σ	
	Amostra 1	Amostra 2
Cálcio	1526,7±107,0	1228,2±35,7
Magnésio	480,0±111,4	571,5±52,2
Alumínio	433,8±75,2	501,6±24,0
Ferro	14,8±0,5	30,9±3,6
Cobre	7,0±0,2	7,8±0,4
Manganês	135,4±11,3	135,8±18,2
Zinco	6,4±0,4	7,0±2,6

σ = Desvio padrão

TABELA 4 – Concentrações dos minerais extraídos com acetato de amônio

Mineral	Concentração (mg L ⁻¹) ± σ	
	Amostra 1	Amostra 2
Cálcio	2531,0±208,2	2236,5±284,6
Magnésio	456,3±16,8	417,2±7,5
Alumínio	1,3±0,2	2,3±0,6
Ferro	0,5±0,1	0,4±0,1
Cobre	0,2±0,1	0,2±0,2
Manganês	1,1±0,2	1,2±0,3
Zinco	0,6±0,3	0,2±0,1

σ = Desvio padrão

Como pode ser visto na TABELA 5, as extrações com diferentes soluções apresentam resultados muito diferentes. Esperava-se que as extrações com HCl fossem mais eficientes na solubilização dos metais, porém isso não aconteceu em todos os casos. Na amostra A, a quantidade de cálcio solubilizada em soluções de cloreto de potássio e oxalato de amônio foi maior que a quantidade solubilizada em ácido clorídrico. Já para o alumínio, ocorreu o contrário, sendo a quantidade solubilizada em ácido clorídrico muito maior que nos demais extratores. Essa solubilização depende das interações que o mineral tem com a solução extratora, não sendo possível estabelecer qual é a solução que tem maior capacidade de extração dos minerais presentes no solo.

TABELA 5 – Comparação entre as diferentes extrações realizadas nas amostras 1 e 2

Mineral	Amostra 1 - Concentração, mg L ⁻¹		
	Extração com solução de KCl	Extração com solução de HCl	Extração com solução de acetato de amônio
Cálcio	2524,0	1526,7	2530,970
Magnésio	548,0	480,0	456,332
Alumínio	0,3	433,8	1,267
Ferro	ND	14,8	0,466
Cobre	0,6	7,0	0,240
Manganês	17,7	135,4	1,131
Zinco	1,4	6,4	0,644

Mineral	Amostra 2 - Concentração, mg L ⁻¹		
	Extração com solução de KCl	Extração com solução de HCl	Extração com solução de acetato de amônio
Cálcio	2022,4	1228,2	2236,5
Magnésio	497,3	571,5	417,2
Alumínio	3,0	501,6	2,3
Ferro	0,1	30,9	0,4
Cobre	0,5	7,8	0,2
Manganês	19,8	135,8	1,2
Zinco	1,1	7,0	0,2

A comparação dos resultados é muito difícil, e somente pode ser feita de maneira individual para cada metal. Existem muitos métodos e soluções extratoras que não foram abordados neste trabalho, mas que provavelmente também apresentariam resultados diversos. É necessário estudar mais profundamente a forma como as plantas absorvem os nutrientes para padronizar a forma como é avaliada a biodisponibilidade de minerais no solo. Existem diversos estudos sobre os métodos de extração, porém eles somente avaliam a eficiência do extrator para determinado mineral, não levando em consideração a similaridade com a real absorção pelas plantas. Essa grande variedade de métodos de extração é um indicativo da complexidade do comportamento dos elementos no solo. As diferenças encontradas devem-se às diferenças de interação de cada mineral com a solução extratora, a forma como este mineral se apresenta no solo, a superfície de contato dos grãos com a solução extratora e erros experimentais, entre outros.

4 CONCLUSÃO

Comparando-se os diversos extratores utilizados, não foi possível estabelecer a maior eficiência de um ou de outro, visto que os valores solubilizados por eles mostraram-se bem variados para os diferentes elementos analisados. É necessário padronizar as metodologias para a extração de minerais biodisponíveis com base em estudos aprofundados de sua relação com a absorção pelas plantas. Essa tarefa envolve profissionais de diversas áreas, de forma que a metodologia apresentada seja mais clara e com resultados comprovadamente mais próximos da realidade.

REFERÊNCIAS

BARBOSA, Carlos Araújo. **Manual de Análise Química do Solo e Fertilizantes**. 1. ed. Viçosa: Agrojuris, 2008.

BRADY, Nyle C., BUCKMAN, Harry. **Natureza e propriedades dos solos**. 6. ed. Rio de Janeiro: Freitas Bastos, 1983.

BOYER, Jean L. **Dinâmica dos elementos químicos e fertilidade dos solos**. Salvador: CPGG/UFBA, 1985.

CIENFUEGOS, Freddy; VAITSMAN, Delmo. **Análise instrumental**. Rio de Janeiro: Interciências, 2000.

COSTA, Joaquim Botelho da. **Caracterização e constituição do solo**. 5. ed. Fundação Calouste Gulbenkian: Lisboa, 1995.

DEMATTÊ, José Luiz Ioriatti. **Encarte de Informações Agronômicas N° 111**. set. 2005. Disponível em: <http://www.fertimitsui.com.br/informativo/cultura_cana.pdf>. Acesso em: 2 fev. 2008

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **Manual de métodos de análise de solo**. 2. ed. Rio de Janeiro: Centro Nacional de Pesquisa de Solos – EMBRAPA, 1997.

EMBRAPA SOLOS. **Método para coleta de amostras de solos para análise**. Disponível em: <http://www.cnps.embrapa.br/servicos/metodo_coleta.html>. Acesso em: 2 fev. 2008.

EMBRAPA SOLOS. **Preparo do solo, calagem e adubação**. Disponível em: <<http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Uva/UvasViniferasRegioesClimaTemperado/solo.htm>>. Acesso em: 2 jul. 2009.

HARRIS, Daniel C. **Análise Química Quantitativa**. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2001.

LOPES, Alfredo Scheid et al. **Acidez do solo e calagem**. São Paulo: ANDA, 1991. Disponível em: <http://www.cefetbambui.edu.br/grupos_de_estudo/gesa/download/livros/acidez_do_solo_e_calagem.pdf>. Acesso em: 2 jul. 2009.

MALAVOLTA, E. **ABC da adubação**. 4. ed. São Paulo: Agronômica Ceres LTDA, 1979.

