

COMPARAÇÃO ENTRE UM TROCADOR ANIÔNICO DE SAL DE AMÔNIO QUATERNÁRIO DE QUITOSANA E UM TROCADOR COMERCIAL NA EXTRAÇÃO DE FÓSFORO DISPONÍVEL EM SOLOS

Affonso Celso Gonçalves Junior e Herbert Nacke*

Centro de Ciências Agrárias, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Campus de Marechal Cândido Rondon, 85960-000 Marechal Cândido Rondon - PR, Brasil

Valfredo Tadeu de Fávère

Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Campus Universitário Trindade, 88040-900 Florianópolis - SC, Brasil

Gilmar Divino Gomes

Faculdade de Tecnologia Internacional, 80020-110 Curitiba - PR, Brasil

Recebido em 25/6/09; aceito em 21/12/09; publicado na web em 23/4/10

COMPARISON BETWEEN AN ANIONIC EXCHANGER OF CHITOSAN QUATERNARY AMMONIUM SALT AND A COMMERCIAL EXCHANGER IN THE EXTRACTION OF AVAILABLE PHOSPHORUS IN SOILS. The present work aimed modify chemically the chitosan (QTS) surface to obtain a reticulate chitosan quaternary ammonium salt (SAQQR), and compare this anionic exchanger with an commercial ion exchanger in the extraction of available phosphorus in soils. The results showed that the two exchangers are identical, extracting similar and proportional quantities of available phosphorus in the studied soils, and the anionic exchanger of SAQQR provides a high chemical stability, not affected by the pH difference of soils.

Keywords: chitosan; phosphorus extraction; soil.

INTRODUÇÃO

Biomassas são fontes renováveis de energia e tem despertado grande interesse por parte dos pesquisadores; nestas biomassas a quitina se apresenta como um dos polissacarídeos mais abundantes, sendo produzida por uma grande variedade de animais marinhos (caranguejo, camarão, lagosta), insetos e fungos.¹⁻⁴ As unidades glicosídicas que formam a quitina são unidas por ligações $\beta(1-4)$ formando uma cadeia polimérica linear com grau de polimerização em torno de 2000 a 4000.⁵ Devido a estes grupos funcionais reativos que ocorrem ao longo da cadeia polimérica a quitina apresenta interações com outras espécies moleculares, tanto dissolvidas quanto dispersas, podendo ocorrer ligação, quelação, complexação, microencapsulação, emulsificação, floculação, estabilização ou suspensão.⁶

É importante salientar que a obtenção de quitina, a partir de subprodutos da industrialização de vários crustáceos, é pouco aproveitada em nosso país e seria de suma importância, em virtude das grandes quantidades destas espécies produzidas pelo plâncton marinho em nosso litoral. Como estes crustáceos são muito usados como fonte de proteínas, o aproveitamento deste biopolímero como matéria-prima para diferentes aplicações industriais torna-se indispensável.^{3,7-9}

A quitosana é obtida a partir da reação de desacetilação parcial da quitina em soluções alcalinas concentradas.^{2,4,7-9,10} Apresenta-se como um copolímero de 2-amino- $\beta(1-4)$ -2-desoxi-D-glicopiranosose e 2-acetamido- $\beta(1-4)$ -2-desoxi-D-glicopiranosose.^{4,10,11} Nesta reação a maioria dos grupamentos acetamido ($-\text{NHCOCH}_3$) na quitina, durante a reação de hidrólise alcalina, são transformados em grupos amino (NH_2) ao longo da cadeia polimérica (Figura 1).^{2,12}

A quitina e a quitosana têm sido produzidas comercialmente e utilizadas em inúmeras aplicações. Devido a suas características e disponibilidades, ambas podem ser utilizadas em diversas áreas tecnológicas, tais como tratamento de água e efluentes,^{11,13-15} agricul-

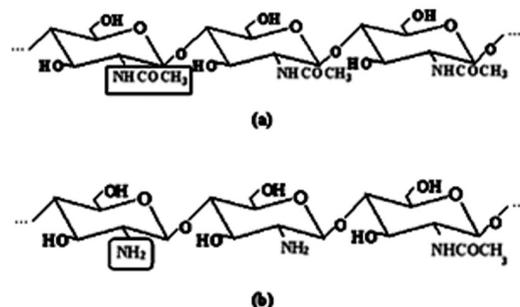


Figura 1. Estrutura da quitina(a) e quitosana (b)

tura,^{16,17} farmacologia,^{6,10,18} confecção de pele artificial,¹⁰ alimentos,¹⁹ oftalmologia, biotecnologia⁴ e como trocador aniônico.^{20,21}

Trocadores de íons são substâncias sólidas com carga elétrica em sua estrutura que são compensadas por íons de carga contrária adsorvidos na superfície, os chamados íons trocáveis.^{3,22,23}

Na incessante busca por maiores produtividades nas propriedades agrícolas do Brasil, bem como de todo o planeta, é de fundamental importância que se realizem estudos voltados para as análises químicas de fertilidade do solo, desenvolvendo-se melhores extratores para a determinação dos nutrientes no solo, em especial o fósforo (P), que possui elevada importância para o desenvolvimento das plantas.

Nos solos, o P está presente tanto na fração sólida quanto na líquida (solução do solo) e, assim como o solo, este elemento se apresenta em formas orgânicas e inorgânicas.²⁴ O P possui a característica de formação de compostos de baixa solubilidade com elementos como o ferro, o alumínio e o cálcio que são abundantes na maioria dos solos do Brasil.²⁵

Atualmente a avaliação do “P-disponível” de solos é realizada com o uso de soluções extratoras com características constitutivas diversas e, mais recentemente, com resinas de troca aniônica,²⁶ sendo que inúmeras pesquisas têm sido feitas em buscas de métodos adequados para avaliar o “P-disponível” em solos.

*e-mail: herbertnacke@hotmail.com

A superioridade do método da resina trocadora de íons para a extração de P em solos é reconhecida na literatura mundial. O fundamento teórico é adequado e existe ampla comprovação experimental de sua maior eficiência em comparação com outros procedimentos.²⁶⁻²⁸

Geralmente as resinas de troca iônica utilizadas em laboratórios de solos são importadas (Amberlite, Dowex etc.), acarretando em um aumento dos custos de análise. Desta forma, é de extrema importância que existam pesquisas científicas visando desenvolver um trocador mais acessível e com capacidade igual ou superior aos existentes no mercado. A fabricação de um trocador iônico (catiônico e/ou aniônico) à base de um biopolímero natural como, por exemplo, a quitosana poderia ser uma alternativa para minimização dos custos em análises de solos.

A introdução de certos grupos químicos funcionais em uma matriz polimérica pode propiciar uma maior interação com determinados íons, melhorando sua seletividade e especificidade e, consequentemente, aumentando a sua capacidade de adsorção. A quitosana possui a grande capacidade de alteração química e física, pois seus grupos amino livres oferecem ótimas possibilidades de modificação apresentando, ainda, excelentes características de adsorção devido a diversos fatores como: a alta hidrofiliabilidade dos grupos hidroxilas e a estrutura flexível da cadeia na qual é capaz de adotar configurações adequadas para a complexação com diversos íons.²⁹

Frete ao exposto, o presente trabalho teve como objetivos modificar quimicamente a superfície da quitosana com cloreto de trimetil glicidil amônio visando a obtenção de um sal de amônio quaternário de quitosana na forma de microesferas, haja vista suas propriedades como trocador aniônico fortemente básico, bem como avaliar as propriedades de troca aniônica na extração de P-disponível em solos, em comparação com uma resina de troca aniônica comercial tipo Amberlite IRA-400.

PARTE EXPERIMENTAL

Material

A quitosana (QTS) foi adquirida da empresa Purifarma e caracterizada no Laboratório do Grupo de Pesquisa em Quitinas e Aplicações Tecnológicas (QUITECH) da UFSC. Os grupos funcionais característicos da quitosana foram identificados por espectroscopia na região do infravermelho de 400 a 4000 cm^{-1} utilizando-se um espectrofotômetro infravermelho FT Perkin Elmer, modelo 16 PC e a estrutura confirmada por espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) de próton e carbono 13 utilizando-se um espectrômetro de RMN Bruker, modelo AC - 200F.³⁰

Grau de desacetilação

O grau de desacetilação, ou a porcentagem de grupos amino, foi determinado por titulação condutométrica,^{31,32} empregando-se um condutivímetro Micronal, modelo B 330 e um titulador automático Schott Geräte, modelo T 80/20.

Preparação, reticulação e caracterização das microesferas de QTS

As microesferas de QTS foram preparadas pela dissolução em ácido acético 5% (m v^{-1}). Após o preparo desta solução a mesma foi gotejada com auxílio de uma bomba peristáltica (marca Ismatec) acoplada a um banho de precipitação contendo solução de NaOH 2 mol L^{-1} (método da inversão de fases). As microesferas gelificadas foram lavadas com água destilada e deionizada até pH neutro.²¹

Para reticulação das microesferas de QTS as mesmas foram colocadas em contato com uma solução de glutaraldeído a 2,5% (m

v^{-1}) e mantidas sob agitação durante 24 h à temperatura ambiente. O material foi separado da solução por filtração e lavado com excesso de água destilada e deionizada para a total retirada do agente reticulante. Posteriormente as microesferas foram secas em estufa a 45 °C por 18 h (Figura 2).

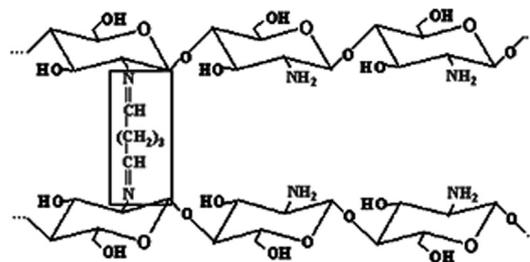


Figura 2. Estrutura da quitosana reticulada com glutaraldeído

Após a preparação e reticulação das microesferas de QTS foi realizada a caracterização destas; para tanto se utilizou microscopia eletrônica de varredura (MEV) em um microscópio de marca Philips, modelo XL30, sendo o tamanho médio das microesferas determinado a partir da medição de 20 unidades de microesferas de QTS reticuladas.³ Efetuou-se ainda a análise por porosimetria de mercúrio para medição da distribuição de poros das microesferas de QTS reticuladas, utilizando-se um equipamento da marca Micromeritics, modelo Poresizer 9320. O tamanho médio dos poros foi determinado pela Equação de Young-Laplace.³

As microesferas de QTS reticulada apresentaram diâmetro médio (nos eixos verticais e horizontais) de $1,01 \pm 0,06$ μm , observou-se ainda pela MEV que a superfície externa das microesferas de QTS se apresentou pouco porosa. Na análise por porosimetria de mercúrio das microesferas obteve-se que a maioria do tamanho dos poros apresentou diâmetro em torno de 60 Å, confirmando os estudos de MEV.

Modificação química da superfície das microesferas de QTS

Para modificação química das microesferas de QTS reticuladas foram dispersadas 25 g de QTS reticulada em 250 mL de água destilada e deionizada, sendo posteriormente adicionado lentamente um total de 50 mL de cloreto de trimetil glicidil amônio. A mistura permaneceu a 60 °C por 24 h. O produto da reação foi filtrado e lavado com água destilada e deionizada, sendo em seguida seco a 60 °C por 24 h.³³

Coleta de amostras de solo

Para realização do experimento foram coletados quatro solos distintos quanto as suas características químicas e físicas (granulometria), sendo três deles da região de Marechal Cândido Rondon - PR (solos 1, 2 e 3) e o outro proveniente da região de Palotina - PR (solo 4). As coletas foram realizadas na camada agricultável, 0-20 cm de profundidade.²⁷

As amostras dos quatro solos foram secas ao ambiente, passadas em peneira de 2 mm de diâmetro para remover os torrões e outros materiais presentes nas amostras (terra fina seca ao ar - TFSA) e, posteriormente, separadas em 5 subamostras de cada solo, as quais foram secas novamente em estufa de circulação forçada de ar (terra fina seca em estufa - TFSE) a 65 °C por 48 h e, posteriormente, armazenadas em embalagens plásticas apropriadas, sendo identificadas e numeradas de 1 a 5 para cada tipo de solo.

Tabela 1. Análise química dos solos utilizados no experimento (média das 5 sub-amostras)

Solo	pH	C g dm ⁻³	K ⁺	----- cmol _c dm ⁻³ -----					CTC	P	----- mg dm ⁻³ -----					----- % -----	
				Ca ²⁺	Mg ²⁺	H+Al	Al ³⁺	SB			Cu	Mn	Zn	Fe	V	Al	
1	5,4	19,9	0,8	10,0	2,1	4,9	ND	12,8	17,8	45,2	8,81	81,80	7,31	11,18	72,5	ND	
2	3,8	25,7	0,2	4,0	1,4	15,2	3,5	5,6	20,6	1,7	13,98	29,80	2,43	80,20	26,3	38,9	
3	5,9	5,0	0,9	3,6	0,8	3,2	ND	5,3	8,5	1,0	70,70	8,90	4,43	121,7	62,2	ND	
4	5,1	20,9	0,1	4,3	1,5	4,8	0,1	6,3	10,6	4,1	4,06	141,6	2,51	23,76	59,8	1,3	

pH em CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹; P, K, Cu, Mn, Zn e Fe: extrator Mehlich-1; Al, Ca e Mg: extrator KCl 1,0 mol L⁻¹; H + Al: SMP (7,5); ND = Não detectado pelo método.

Caracterização física, química e classificação dos solos

As análises físicas foram realizadas seguindo a metodologia do densímetro de Bouyoucos no Laboratório de Física de Solos da UNIOESTE, *campus* de Marechal Cândido Rondon – PR, sendo os solos 1, 2 e 3 classificados como muito argilosos e o solo 4 de textura média.³⁴

Seguindo os padrões do Sistema Brasileiro de Classificação de Solos,³⁴ os solos foram classificados em Nitossolo Vermelho eutrófico, Nitossolo Háplico aluminoso, Planossolo Hidromórfico eutrófico e Argissolo Vermelho eutrófico, respectivamente.

As análises químicas dos solos foram realizadas no Laboratório de Química Ambiental e Instrumental da UNIOESTE, *campus* de Marechal Cândido Rondon – PR, (Tabelas 1 e 2) e utilizou-se a metodologia oficial para análises de solo do Paraná.³⁵ Realizaram-se determinações completas de macro e micronutrientes para cada solo, visando sua caracterização química para fins de fertilidade.²⁷

Extração e determinação de P-disponível nos solos estudados utilizando trocadores aniônicos à base de QTS (SAQQR) e comercial (Resina Amberlite IRA-400)

Extração e determinação do P-disponível utilizando um trocador aniônico comercial (Amberlite IRA-400)

As extrações de P-disponível nos solos estudados, utilizando a resina de troca aniônica comercial (Amberlite IRA 400) considerada um trocador fortemente básico, foram realizadas no Laboratório de Solos e Plantas da Fundação ABC, no município de Castro - PR.

O processo de extração que utiliza o trocador iônico comercial foi especialmente desenvolvido para extração de P-disponível em solos, onde a princípio sua extração pode ser realizada com a utilização única da resina trocadora de ânions Amberlite IRA-400. Utilizando-se a mistura em partes iguais com a resina trocadora de cátions Amberlite IR-120, além de favorecer a extração do P, permite-se a extração simultânea de Ca, Mg e K.³⁶

Para a utilização do trocador iônico comercial (aniônico e catiônico) o laboratório seguiu a metodologia utilizada pelo Instituto Agrônomo de Campinas (IAC),³⁶ segundo a qual, primeiramente, os trocadores foram pré-condicionados e posteriormente preparados para a extração, procedimentos estes visando ativar seus sítios de troca.

Para extração do P-disponível foram realizadas 5 extrações para cada amostra de solo, totalizando 20 extrações. Inicialmente transferiu-se 2,5 cm³ de solo para frascos plásticos de 80 mL juntamente com 25 mL de água destilada e deionizada e agitou-se durante 15 min para desagregar o solo. Posteriormente adicionou-se 2,5 cm³ da mistura de trocadores iônicos comerciais (aniônico e catiônico) e agitou-se por 16 h a 220 rpm. Em seguida, separou-se a suspensão de solo e trocador iônico utilizando-se peneiras de 0,4 mm em separador de resina apropriado. O trocador iônico foi acondicionado em frascos limpos, onde foi adicionada a solução extratora (50 mL da solução de NH₄Cl 0,8 mol L⁻¹ + HCl 0,2 mol L⁻¹),³⁶ sendo os frascos agitados por 1 h a 220 rpm. Após este período de agitação o extrato está pronto para a determinação do P-disponível.

O método utilizado para determinar P em extratos de solos é o espectrofotométrico, conhecido como azul de molibdênio, pela sua sensibilidade e estabilidade da cor. Ele se baseia no princípio de que em uma solução ácida de molibdato contendo íons ortofosfato se forma um complexo fosfomolibdico, que pode ser reduzido pelo ácido ascórbico, a um composto de cor azul.³⁶

Para a determinação do P utilizaram-se 4 mL do extrato de NH₄Cl 0,8 mol L⁻¹ + HCl 0,2 mol L⁻¹ diluído em 16 mL da solução de molibdato. Após 15 min de repouso a determinação do P foi realizada através da espectroscopia na região do UV-visível com $\lambda = 720$ nm.³⁶

Extração e determinação do P-disponível utilizando um trocador aniônico à base de QTS (SAQQR)

As extrações de P-disponível nos solos estudados, utilizando o trocador aniônico, na forma de microesferas de sal de amônio quaternário de QTS reticulada (SAQQR) foram realizadas no Laboratório de Química Ambiental e Instrumental da UNIOESTE, *campus* de Marechal Cândido Rondon - PR.

Visando simular e adequar o processo de extração com este trocador aniônico ao processo de extração realizado com a resina comercial foram adicionadas ao processo partes iguais da resina catiônica Amberlite IR-120. A utilização desta resina catiônica comercial se justifica pelo fato da mesma auxiliar e evitar que os cátions Ca, Mg e K presentes nos solos venham a interferir no processo.

Para a utilização do trocador iônico SAQQR o laboratório seguiu a metodologia utilizada pelo Instituto Agrônomo de Campinas (IAC),³⁶ segundo a qual, primeiramente, os trocadores foram pré-condicionados e posteriormente preparados para a extração, procedimentos estes visando ativar seus sítios de troca.

A utilização da mistura de partes iguais do trocador aniônico SAQQR e resina comercial catiônica (Amberlite IR-120), além de favorecer a extração do fósforo, permite a extração simultânea de Ca, Mg e K.

Para extração do P-disponível foram realizadas 5 extrações para cada amostra de solo, totalizando 20 extrações. Na extração do P-disponível, transferiu-se 1,0 cm³ de solo para frascos plásticos de 80 mL juntamente com 10 mL de água deionizada e agitou-se durante 15 min para desagregar o solo. Posteriormente adicionou-se 1,0 cm³ da mistura de trocadores iônicos (trocador aniônico SAQQR e resina comercial catiônica Amberlite IR-120) e agitou-se durante 16 h a 220 rpm. Em seguida, separou-se a suspensão de solo e trocador iônico utilizando-se peneiras de 0,4 mm em separador de resina apropriado. O trocador iônico foi transferido para frascos limpos, onde foi adicionada a solução extratora (20 mL da solução de NH₄Cl 0,8 mol L⁻¹ + HCl 0,2 mol L⁻¹),³⁶ sendo os frascos agitados por 1 h a 220 rpm. Após este período de agitação o extrato está pronto para a determinação do P-disponível.

O método utilizado para determinar o P nos extratos de solos foi o mesmo descrito anteriormente no subitem “Extração e determinação de P-disponível nos solos estudados utilizando trocadores aniônicos à base de QTS (SAQQR) e comercial (Resina Amberlite IRA-400)”.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização da quitosana

A Figura 3 mostra o espectro na região do infravermelho da QTS, no qual as bandas de absorção 3454 cm^{-1} são muito intensas devido às vibrações de estiramento OH e da água, enquanto em 2900 cm^{-1} corresponde à vibração de estiramento C-H. As bandas em 1654 e 1590 cm^{-1} referem-se ao estiramento C=O da amida e às vibrações de deformação de intensidade média N-H de amina primária. A banda de 1380 cm^{-1} é atribuída à vibração de intensidade pequena C-H do grupo CH_3 referente ao grupo acetamido ainda presente na cadeia polimérica em pequena proporção, pois a quitosana não está completamente desacetilada. A banda em 1068 cm^{-1} origina-se do estiramento vibracional C-O de álcool primário.

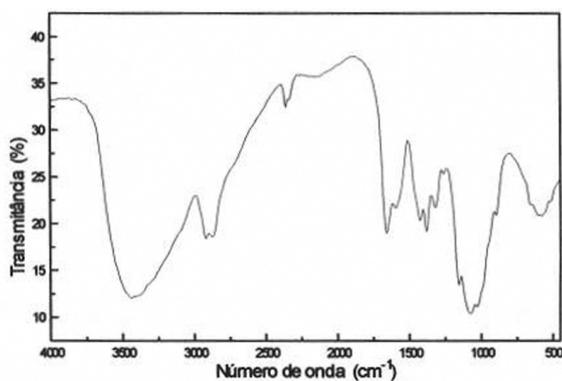


Figura 3. Espectro de infravermelho de quitosana em KBr

A Figura 4 ilustra o espectro de ressonância magnética nuclear de ^{13}C da QTS. O espectro apresenta o deslocamento químico do carbono anomérico C_1 em 98 ppm e está bem separado dos outros sinais. Os dois sinais próximos de 80 ppm estão relacionados ao C_4 . Os carbonos C_3 e C_5 têm deslocamento em torno de 77 ppm. O sinal em 60 ppm é distinto devido ao carbono primário do álcool e os sinais em 56 a 57 ppm referem-se ao C_2 . Devido o polímero não ser 100% desacetilado ainda aparecem as linhas correspondentes a C=O e CH_3 , com deslocamento em torno de 177 e 21 ppm, respectivamente.³⁷

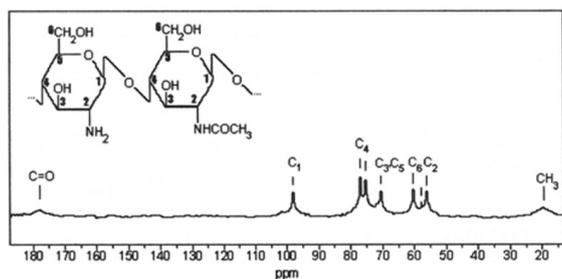


Figura 4. Espectro de ressonância magnética nuclear de ^{13}C de quitosana

O grau de desacetilação (GD) é representado pela porcentagem de grupos amina da quitosana. Sua determinação foi realizada através da titulação condutométrica da quitosana em ácido mineral forte e conduzida com base forte. A condutância é uma função da soma da condutância de cada íon na solução. Os íons H_3O^+ e OH^- são os que mais contribuem para a condutância. A titulação condutométrica monitora a mudança na condutância desses íons em função do volume do titulante adicionado.

A porcentagem de grupos amino foi determinada usando a Equação 1:

$$\text{GD} (\%) = \frac{M(V_2 - V_1) 161}{W} \times 100 \quad (1)$$

onde M é a concentração da solução de NaOH em mol L^{-1} , V_1 e V_2 são os volumes de NaOH em mL empregados para neutralizar o excesso de ácido clorídrico e a quitosana protonada, respectivamente, 161 é a massa molar da unidade monomérica do polímero e W é a massa de amostra em mg tomada para titulação.

O resultado da titulação condutométrica foi calculado e representa a média de três determinações, onde se obteve 90,0% de desacetilação.

Síntese do sal de amônio quaternário de quitosana reticulada (SAQQR)

A síntese do SAQQR seguiu o método de adição de um grupo amônio quaternário (cloreto de trimetil glicidil amônio) e a estrutura esperada para o mesmo foi ilustrada na Figura 5. A introdução do grupo quaternário na quitosana torna o polímero um trocador aniônico fortemente básico. A interação com íons ocorre entre a carga positiva do nitrogênio quaternário e a carga negativa do ânion.

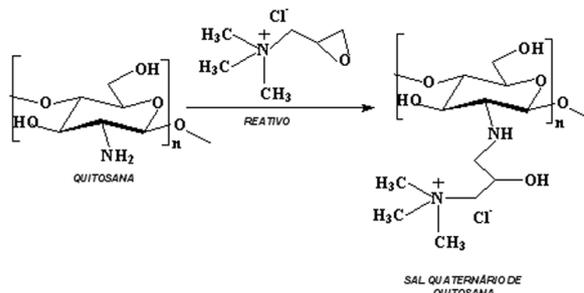


Figura 5. Adição de um substituinte contendo um grupo de amônio quaternário

Como as microesferas de quitosana já haviam sido reticuladas com glutaraldeído antes da síntese SAQQR, a estrutura esperada para este trocador aniônico está representada na Figura 6.

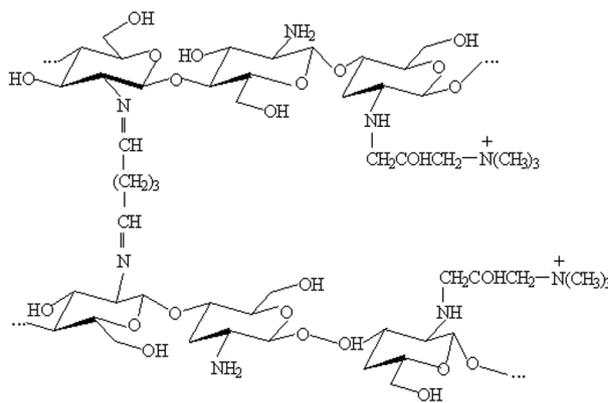


Figura 6. Estrutura do SAQQR reticulado com glutaraldeído (SAQQR)

O SAQQR obtido (Figura 7) pode ser identificado e nomeado seguindo as regras de nomenclatura da União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) chamando-se, deste modo, de cloreto de N-2-hidroxipropil trimetil amônio de quitosana.

Estudos de extração do P-disponível nos solos utilizando diferentes trocadores aniônicos

No experimento realizado para extração de P-disponível nos solos (H_2PO_4^-) foram efetuados os pré-condicionamentos dos trocadores aniônicos com bicarbonato de sódio (NaHCO_3) para ativar o sítio de troca com a espécie bicarbonato (HCO_3^-) e posteriormente ocorrer a troca com a espécie fosfato (H_2PO_4^-) dos solos. A adsorção tanto da espécie bicarbonato como posteriormente da espécie fosfato ocorre no nitrogênio quaternário. O contraíon cloreto de sódio aquoso.

Na Figura 7 pode-se ter idéia de como a troca aniônica ocorre no pré-condicionamento e posteriormente na extração de P-disponível dos solos (H_2PO_4^-).

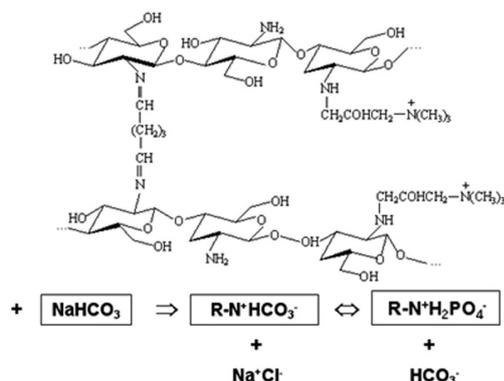


Figura 7. Esquema de troca iônica do SAQQR

Comparação da capacidade de extração de P-disponível nos solos utilizando os trocadores aniônicos Amberlite IRA-400 e SAQQR

Apesar da grande variabilidade nos valores de P obtidos pelos diferentes trocadores, não devemos desconsiderar a importância de cada uma das metodologias atualmente empregadas na extração de P em solos, além disso, ainda não existe um consenso no que diz respeito ao melhor método de extração e muito menos qual o melhor extrator para este importante macronutriente.²⁶

Conforme ampla comprovação literária e experimental, o trocador de íons comercial (Amberlite) apresenta superioridade em relação aos demais na extração de P nos solos, sendo considerado por muitos autores como método mais adequado e correlacionável com as plantas, justamente por simular a extração do P pelas plantas.³⁶

Gonçalves Jr.³ realizou experimentos com o uso de um trocador à base de quitosana na forma de microesferas para extração do ânion fosfato (P-disponível) em solos e comparou esta extração com o trocador aniônico comercial Amberlite IRA-400. Apesar de ter utilizado o trocador aniônico à base de QTS na forma fracamente básica, portanto dependente do pH do meio, e o trocador aniônico comercial Amberlite ser considerado fortemente básico, o autor encontrou uma boa correlação entre os valores de P-disponível extraídos de diferentes solos. O coeficiente de correlação linear obtido a partir da comparação dos dados dos teores médios de P extraídos através do trocador à base de QTS e trocador comercial Amberlite foi 0,8136 (significativo a 5% pelo teste t de Student). Desta forma, pode-se afirmar que estes dois métodos se assemelham por extraírem formas semelhantes e quantidades proporcionais de P-disponível (solúvel) dos solos estudados.

Os teores de nutrientes obtidos em análise de solos por um determinado método de extração tornam-se utilizáveis somente quando

correlacionados com as respostas das culturas ou com um método padrão.³⁸ Neste trabalho não foram utilizadas plantas, porém, fez-se a correlação do método proposto com um método descrito na literatura: trocador iônico Amberlite IRA-400.

Os valores médios de extração de P utilizando o trocador aniônico na forma microesferas de SAQQR foram estatisticamente correlacionados através da correlação de Pearson para cada solo com o método que emprega o trocador comercial Amberlite (IRA-400), obtendo-se os valores de “r” (coeficiente de correlação) em pares de solos x método.

A avaliação da diferença estatística entre as quantidades de P extraídos pelos dois trocadores (Amberlite IRA-400 e SAQQRR) para cada solo e entre os trocadores foram realizadas por meio do teste de Tukey a 5% de probabilidade.

Na Tabela 2 são apresentados os valores absolutos médios do teor de P-disponível, extraídos pelos métodos empregados. Nota-se que o trocador SAQQR extraiu teores inferiores de P em comparação ao trocador Amberlite. Porém, isto pode ser devido à característica de cada um dos trocadores. No solo, o P forma diversos compostos de baixa solubilidade com elementos como Fe, Al e Ca, que são muito abundantes, o que pode interferir diretamente nos resultados obtidos pelos diferentes extratores. Essas formas de P também são muito influenciadas pelo pH da suspensão do solo durante a extração, sendo que este fator pode também ter interferido nos resultados.³⁶

Tabela 2. Teor médio de fósforo extraído dos solos com os diferentes extratores (média de 5 extrações por solo)

Solo	mg dm ⁻³	
	SAQQR	Amberlite
1	76,21 Ab	100,90 Aa
2	3,42 BCb	5,00 BCa
3	2,03 Cb	4,00 Ca
4	6,65 Bb	9,00 Ba

Médias seguidas de mesma letra maiúscula nas colunas e minúscula nas linhas não diferem estatisticamente entre si pelo teste Tukey a 5%.

A textura dos solos e o teor de argila, além de outras características como pH, soma de bases, capacidade de troca catiônica (CTC), matéria orgânica, teores de cálcio, magnésio e acidez potencial (H+Al) influenciam bastante a extração do P.³⁹ Isto é confirmado com os resultados apresentados na Tabela 2 e também quando se observam as Tabelas 1 e 2, onde são apresentadas as características químicas de cada solo.

Na Tabela 2 comparando-se os teores de P extraídos pelos trocadores testados, verifica-se que em ambos os trocadores houve uma menor extração de P para os solos 2 e 3, possivelmente devido à influência do alto teor de Fe presente nesses solos (Tabela 2), concordando com o proposto por Raij *et al.*³⁶ Os maiores teores de P foram extraídos por ambos os métodos no solo 1. Nos solos 2 e 4 verifica-se que o elevado teor de matéria orgânica e alumínio foram os fatores que, possivelmente, interferiram na extração do P pelos métodos empregados (Tabelas 1 e 2). Isto demonstra que o trocador de íons Amberlite IRA-400 e o trocador SAQQR são influenciados pelo teor de matéria orgânica do solo.⁴⁰ Assim, há de se estudar mais profundamente o comportamento de cada método no tocante à extração do P orgânico do solo, devido à crescente busca pelo sistema de plantio direto na palha, onde há uma maior influência das formas orgânicas dos elementos minerais, principalmente para o P.

O coeficiente de correlação linear obtido a partir da comparação dos dados dos teores médios de P extraídos através dos trocadores SAQQR e Amberlite IRA-400 (Tabela 2) foi 1,00 (significativo a 1% pela correlação de Pearson). Desta forma, pode-se afirmar que são

dois métodos que se assemelham e que extraem formas semelhantes e em quantidades proporcionais de P-disponível (solúvel) dos solos estudados.

Utilizando o teste Tukey verificou-se que ocorreu diferença estatística entre os métodos extratores, porém, ao analisarmos cada método, verificou-se que os mesmos foram similares entre si, nas quantidades de P extraído dos solos, o que já foi confirmado anteriormente pela correlação. Desta forma, verifica-se que há proporcionalidade e/ou similaridade na extração deste macronutriente em solos.

CONCLUSÕES

Observando o valor de correlação linear obtido ($r = 1,00$) entre os dois extratores de P utilizados nos solos (SAQQR e Amberlite IRA-400), pode-se afirmar que estes trocadores se assemelham e que extraem quantidades proporcionais e similares de P-disponível dos solos estudados, dentro das condições em que este trabalho foi desenvolvido.

Conclui-se também que, ao se utilizar trocadores aniônicos na forma fortemente básica, a estabilidade química destes é muito alta e, conseqüentemente, estes trocadores não são afetados pela diferença do pH dos solos estudados.

REFERÊNCIAS

- Mathur, N. K.; Narang, C. K.; *J. Chem. Educ.* **1990**, *67*, 938.
- Muzzarelli, R. A. A.; *Chitin*, 1st ed., Pergamon Press: Oxford, 1978.
- Gonçalves Jr., A. C.; *Tese de Doutorado*, Universidade Federal de Santa Catarina, Brasil, 2003.
- Oliveira, I. R. W. Z.; Vieira, I. C.; *Quim. Nova* **2006**, *29*, 932.
- Mckay, G.; *Use of adsorbents for the removal of pollutants form waste-waters*, 1st ed., CRC Press: Florida, 1996.
- Garcia, R. B.; Silva, D. L. P.; Costa, M.; Raffin, F. N.; Ruiz, N. M. S.; *Quim. Nova* **2008**, *31*, 486.
- Fávere, V. T.; *Tese de Doutorado*, Universidade Federal de Santa Catarina, Brasil, 1994.
- Fiori, S.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal de Santa Catarina, Brasil, 1996.
- Furlan, L.; *Tese de Doutorado*, Universidade Federal de Santa Catarina, Brasil, 1997.
- Laranjeira, M. C. M.; Fávere, V. T.; *Quim. Nova* **2009**, *32*, 672.
- Laus, R.; Laranjeira, M. C. M.; Martins, A. O.; Fávere, V. T.; Pedrosa, R. C.; Benassi, J. C.; Geremias, R.; *Quim. Nova* **2006**, *29*, 34.
- Roberts, G. A. F.; *Chitin chemistry*, 1st ed., The Macmillan Press: London, 1992.
- Fagundes, T.; Bachmann, A. W. L.; Tomaz, H. S. O.; Rodrigues, C. A.; *Quim. Nova* **2008**, *31*, 1305.
- Janegitz, B. C.; Lourenção, B. C.; Lupetti, K. O.; Fatibello-Filho, O.; *Quim. Nova* **2007**, *30*, 879.
- Vitali, L.; Laranjeira, M. C. M.; Fávere, V. T.; Gonçalves, N. S.; *Quim. Nova* **2008**, *31*, 1400.
- Yamada, A.; Shibbuya, N.; Komada, O.; Akatsuka, T.; *Biosci. Biotechnol. Biochem.* **1993**, *57*, 405.
- Tanada-Palmu, P. S.; Proença, P. S. P.; Trani, P. E.; Passos, F. A.; Grosso, C. R. F.; *Bragantia* **2005**, *64*, 291.
- Silva, H. S. R. C.; dos Santos, K. S. C. R.; Ferreira, E. I.; *Quim. Nova* **2006**, *29*, 776.
- Lima, I. S.; Ribeiro, E. S.; Airoidi, C.; *Quim. Nova* **2006**, *29*, 501.
- Spinelli, V. A.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal de Santa Catarina, Brasil, 2001.
- Rorrer, G. L.; Hsien, T. Y.; *Am. Chem. Sci.* **1993**, *32*, 2170.
- Rosa, S.; *Tese de Doutorado*, Universidade Federal de Santa Catarina, Brasil, 2009.
- Manosso, H. C.; *Tese de Doutorado*, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Brasil, 2006.
- Gonçalves Jr., A. C.; Trautmann, R. R.; Marengoni, N. G.; Ribeiro, O. L.; dos Santos, A. L.; *Ciênc. Agrotec.* **2007**, *31*, 1231.
- Gianelo, C.; Bissani, C. A.; Tedesco, M. J.; *Princípios de Fertilidade de solo*, 1^a ed., Ed. da UFRGS: Porto Alegre, 1995.
- Novais, R. F.; Alvarez, V. H.; Barros, N. F.; Fontes, R. L. F.; Cantarutti, R. B.; Neves, J. C. L.; *Fertilidade do Solo*, SBRS: Viçosa, 2007.
- Raij, B. V.; Andrade, J. C.; Cantarella, H.; Quaggio, J. A.; *Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais*, Instituto Agrônomo: Campinas, 2001.
- Yamada, T.; Abdalla, S. R. S.; *Fósforo na agricultura brasileira*, POTAFOS: Piracicaba, 2004.
- Spinelli, V. A.; *Tese de Doutorado*, Universidade Federal de Santa Catarina, Brasil, 2005.
- Hirai, A.; Horii, F.; Kitamaru, R.; *J. Polym. Sci., Part C: Polym. Lett.* **1990**, *28*, 357.
- Domszy, J. G.; Roberts, A. F.; *Makromol. Chem.* **1985**, *186*, 1671.
- Raymond, L.; Frederick, G. M.; Marchessault, R. H.; *Carbohydr. Res.* **1993**, *246*, 331.
- Lang, G.; Wendel, H.; Birkel, S. Em *Chitin Handbook*; Muzzarelli, R. A. A.; Peter, M. G., eds.; European Chitin Society: Norway, 1997, cap. 2.
- Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária; *Sistema brasileiro de classificação de solos*. 2^a ed., EMBRAPA: Rio de Janeiro, 2006.
- Pavan, M. A.; Bloch, M. F.; Zempulski, H. C.; Miyazawa, M.; Zocoler, D. C.; *Manual de análise química do solo e controle de qualidade* (Circular Técnica, 76), IAPAR: Londrina, 1992.
- Raij, B.; Quaggio, J. A.; Silva, N. M.; *Comm. Soil Sci. Plant Anal.* **1986**, *17*, 547.
- Perlin, A. S.; Hamer, G. K. Em *Carbon-13 NMR in Polymer Science*; Pasika, W. M., ed.; American Chemical Society: Washington, 1979, cap. 4.
- Alvarez, V. H.; *Avaliação da fertilidade do solo (superfícies de resposta-modelos aproximativos para expressar a relação fator-resposta)*, Ed. da UFV: Viçosa, 1985.
- Silva, F. C.; Raij, B.; *Rev. Bras. Ci. Solo* **1996**, *20*, 83.
- Grande, M. A.; Curi, N.; Quaggio, J. A.; *Rev. Bras. Ci. Solo* **1986**, *10*, 45.