

UMA TÉCNICA DE SATURAÇÃO DE VERMICULITA
COM MICRONUTRIENTES CATIÔNICOS

Toshiaki Kinjo*
Ronaldo Ivan Silveira**
Arary Marconi*
Ibrahim O. Abrahão***

RESUMO

Estudou-se uma técnica de impregnar micronutrientes catiônicos, como zinco, cobre, manganês e ferro, na vermiculita. A técnica adotada foi de reagir a vermiculita ácida (saturada com Íon H^+) com os hidróxidos de micronutrientes. Durante a reação, deve ocorrer neutralização do Íon H^+ da vermiculita e adsorção de micronutrientes catiônicos neste mineral. Os resultados de extração dos

-
- * Professor Adjunto do Departamento de Solos, Geologia e Fertilizantes da E.S.A. "Luiz de Queiroz", Piracicaba - SP
- ** Professor Assistente Doutor do Departamento de Solos, Geologia e Fertilizantes da ESALQ - Piracicaba - SP.
- *** Professor Titular do Departamento de Solos, Geologia e Fertilizantes da ESALQ - Piracicaba - SP.

micronutrientes obtidos com HCl 0,1 N e NH_4OAc 0,5 N e pH 4,8 mostraram que a técnica utilizada funciona bem para o zinco e o cobre. Para o manganês, a preparação do hidróxido deve ser feita numa pH acima de 8,5 a fim de obter uma precipitação total. Quanto à impregnação do ferro, a técnica funciona. Porém, sua solubilidade no extrator de NH_4OAc 0,5 N com pH 4,8 é muito baixa.

INTRODUÇÃO

A deficiência de alguns micronutrientes catiônicos nos trópicos é um problema sério. A do zinco, por exemplo, é sem dúvida um fator limitante na produção de muitas culturas em solos sob cerrado no Brasil. Com respeito à disponibilidade do cobre, 70% das 518 amostras de terra coletadas da camada superficial dos solos sob cerrado podem ser consideradas como deficientes deste elemento (LOPES, 1980). Um dos fatores que influem na disponibilidade desses cátions é o pH do solo. Normalmente, os compostos inorgânicos de micronutrientes catiônicos são mais solúveis no meio ácido e, conseqüentemente, os cátions estão sujeitos à perda pela lixiviação, especialmente em solos arenosos com baixa capacidade de troca de cátions (TISDALE & NELSON, 1966). Uma maneira de reter os elementos no solo e liberá-los lentamente para as plantas seria aplicação de uma substância capaz de retê-los como cátions trocáveis. A vermiculita saturada com estes elementos pode ser uma dessas.

A vermiculita é um aluminossilicato cuja estrutura é semelhante à mica. Ocorre na natureza como flocos, laminados e está sendo explorado comercialmente. Segundo BRASHAD (1948), a vermiculita tem uma capacidade de tro-

ca de cátions variando de 1,2 a 1,6 meq/lg de material, um valor considerado bastante alto.

O objetivo deste trabalho foi estudar a impregnação dos micronutrientes catiônicos na vermiculita através de troca compulsória, aproveitando a importante propriedade físico-química deste mineral de reter cátions em forma trocável.

MATERIAL E MÉTODOS

Foi utilizada vermiculita procedente de Paulistânia (PI). Esta foi tratada para obter 4 tipos de vermiculita. Estão apresentados, no Quadro 1, os tratamentos térmicos, granulometria e os valores de capacidade de troca de cátions (CTC) para os 4 tipos de vermiculita. O aquecimento da vermiculita foi a 550°C num forno durante uma hora. Tanto a vermiculita aquecida como a não aquecida foram trituradas e separadas em 3 granulometrias: 0,5 a 0,15 mm, 0,15 a 0,10 mm e < 0,10 mm. Foram utilizadas no estudo as granulometrias de 0,50 a 0,15mm e de < 0,10mm.

Quadro 1. Tratamentos térmicos, granulometria e capacidade de troca de cátions (CTC) dos 4 tipos de vermiculita

Tipo de vermiculita	Tratamento térmico	Granulometria	CTC
	°C	mm	meq/100 g
1	não	0,50 a 0,15	87,8
2	não	< 0,10	103,4
3	550	0,50 a 0,15	97,4
4	550	< 0,10	92,6

O princípio dos processos de impregnação dos micronutrientes catiônicos na vermiculita através de troca catiônica compulsória é o seguinte. Os micronutrientes catiônicos, tais como Zn, Cu, Mn e Fe são cátions que precipitam como hidróxidos em meio alcalino e tornam-se solúveis em meio ácido. Assim sendo, é possível impregnar a vermiculita inicialmente ácida com os micronutrientes através da seguinte reação química e físico-química.



onde: XH = vermiculita saturada com H^+ ; MOH = micronutrientes na forma de hidróxido; XM = vermiculita saturada com micronutriente. As reações envolvidas são troca catiônica entre o micronutriente e o hidrogênio trocável e neutralização deste pelo íon hidroxila do micronutriente. A formação da água força a reação para a direita.

Preparo dos hidróxidos de micronutrientes:

Foram preparados precipitados de micronutrientes para suprir 10 vasos de ensaio contendo 3 kg de terra. As quantidades de micronutrientes foram baseadas nos níveis considerados ótimos no solo (Quadro 2). Os quatro sais utilizados e suas quantidades estão apresentados no Quadro 2.

Pesou-se os quatro sais de micronutrientes separadamente e transferiu-se para respectivos tubos de centrífuga de 100 ml. Adicionou-se 30 ml de água destilada. Após dissolução do sal, juntou-se 3 gotas de indicador fenolftaleína a 1% e adicionou-se uma solução de NaOH 1 N até aparecimento de uma coloração vermelha fraca (pH 8,5). Observou-se, nesse ponto, precipitação de hidróxidos de zinco, cobre, manganês e ferro. Centrifugou-se a suspensão, descartando-se o líquido sobrenadante. Lavou-se o precipitado com 30 ml de álcool a 90% e

centrifugou-se, descartando a solução sobrenadante. Repetiu-se esta operação até ausência de SO_4^{2-} , testado com uma solução saturada de BaCl_2 .

Preparo da vermiculita saturada com H^+ :

As quantidades de vermiculita tratada foram 24,26 g, 20,60 g, 21,87 g e 23,00 g para os tipos de vermiculita 1, 2, 3 e 4, respectivamente. As quantidades foram consideradas suficientes para reter 21,3 meq de micronutrientes a serem aplicados em 10 vasos de ensaio contendo 3 kg de terra (Quadro 2).

Transferiu-se as respectivas quantidades de vermiculita para frascos Erlenmeyer de 500 ml. Adicionou-se 200 ml de H_2SO_4 0,05 N, agitando-se por 15 minutos. Transferiu-se todo o material do frasco para um funil de Buchner sob sucção. Lavou-se a vermiculita com 40 ml de H_2SO_4 0,05 N, repetindo mais 4 vezes. Em seguida, passou-se álcool a 90% até ausência de SO_4^{2-} , testado com solução saturada de BaCl_2 .

Quadro 2. Níveis de micronutrientes considerados ótimos no solo, quantidades dos elementos para 10 vasos de ensaio com 3 kg de terra, sais utilizados e suas quantidades.

Elemento	Nível ótimo	Quantidade de elemento	Sais	Quantidade de sais
	ppm	meq/10 vasos		g/10 vasos
Zn	5	4,6	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	6,62
Cu	4	3,7	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	4,62
Mn	8	8,7	$\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	9,71
Fe	4	4,3	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	6,00
Total	-	21,3		

Saturação da vermiculita com micronutrientes:

Transferiu-se a vermiculita saturada com H^+ para um frasco de Erlenmeyer de 250 ml. Juntou-se os hidróxidos de zinco, cobre, manganês e ferro precipitados ao frasco contendo a vermiculita. Utilizou-se a água destilada para transferir os hidróxidos ao frasco e completou-se o volume de água para cerca de 50 ml. Agitou-se a suspensão durante 24 horas para que haja a reação completa entre o íon H^+ trocável da vermiculita e o íon OH^- dos hidróxidos de micronutrientes. Filtrou-se a suspensão num funil de Buchner sob sucção e secou-se ao ar. Este material está saturado com micronutrientes Zn, Cu, Mn e Fe.

Extração de micronutrientes retidos na vermiculita:

A extração de micronutrientes impregnados na vermiculita foi feita através de dois extratores químicos que foram HCl 0,1 N e NH_4OAc 0,5 N e pH 4,8. Segundo COX & KAMPRATH (1972), estes extratores são utilizados comumente para avaliar a disponibilidade de micronutrientes para as plantas. Passou-se 1 g de vermiculita saturada com micronutrientes para um frasco Erlenmeyer de 250 ml. Adicionou-se 100 ml de HCl 0,1 N, agitou-se a suspensão por uma hora e filtrou-se. Os micronutrientes extraídos foram determinados pelo método de absorção atômica. Repetiu-se a mesma operação de extração utilizando-se o extrator de NH_4OAc 0,5 N e pH 4,8.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As quantidades de micronutrientes catiônicos extraídas pelas soluções de HCl 0,1 N e NH_4OAc 0,5 N a pH 4,8 estão apresentadas no Quadro 3. Com respeito a extração com HCl 0,1 N, as quantidades de Zn, Cu e Fe

foram ligeiramente maior que as adicionadas às vermiculitas. Portanto, a recuperação destes elementos foi maior que 100 %. Este fato se deu provavelmente devido, em parte, à dissolução desses micronutrientes, constituintes da própria vermiculita, em HCl 0,1 N. A recuperação do manganês, avaliada pelo mesmo ácido, foi menor que 95% para todos os tipos de vermiculita exceto o número 1 no qual a recuperação do elemento foi maior que 100%, esta sendo atribuída ao erro experimental. A solubilidade do hidróxido de manganês é mais alta entre os quatro micronutrientes catiônicos segundo os dados apresentados no Quadro 4. Segundo cálculo baseado na atividade do íon Mn^{2+} em equilíbrio com $Mn(OH)_2$, a precipitação do manganês ao pH 8,5 (ponto de viragem do indicador fenolftaleína) é 89%. Assim sendo, poderia ter ocorrido sua perda durante a preparação do hidróxido, resultando numa recuperação menor que 100%.

Na extração feita com o extrator NH_4OAc 0,5 N, pH 4,8, a recuperação do zinco e do cobre foi, em média, de 84% e de 100%, respectivamente. Devido à perda durante a preparação do hidróxido de manganês, como foi justificada anteriormente, a quantidade de manganês extraída foi menor que a adicionada, resultando numa recuperação de 70% em média.

Quanto ao ferro, a quantidade extraída foi menor que 5%, em média, da adicionada. Os dados de atividade dos íons Fe^{2+} e Fe^{3+} a pH 4,8, apresentados no Quadro 4, indicam que o $Fe(OH)_2$ é solúvel, mas o $Fe(OH)_3$ é praticamente insolúvel ao pH 4,8. Conclui-se, então, que houve um processo de oxidação do Fe^{2+} para o Fe^{3+} durante o processo de impregnação do ferro (Fe^{2+}) na vermiculita e que a reação do extrator favoreceu a precipitação do ferro como $Fe(OH)_3$.

Pode-se concluir que a técnica utilizada para impregnação dos micronutrientes catiônicos é viável e funciona bem para o zinco e o cobre. Para o manganês, reco-

Quadro 3. Quantidade de micronutrientes adicionados à vermiculta tratada, quantidade extraída pelos HCl 0,1 N e HCl 0,5 N, pH 4,8 e porcentagem de recuperação dos micronutrientes adicionados.

Vermiculite	Zn			Cu			Mn			Fe		
	Adiclon. mg/g	Recup. %	Entral. mg/g	Adiclon. mg/g	Recup. %	Entral. mg/g	Adiclon. mg/g	Recup. %	Entral. mg/g	Adiclon. mg/g	Recup. %	Entral. mg/g
EXTRAÇÃO COM HCl 0,1 N												
1	6,2	7,3	118	4,9	6,0	122	5,9	10,9	110	4,9	8,0	163
2	7,5	8,4	112	5,8	7,4	128	11,7	11,0	94	5,8	7,8	134
3	6,9	7,1	103	5,5	6,2	113	11,0	10,4	95	5,5	7,1	129
4	6,5	7,6	117	5,2	6,3	121	10,4	9,2	88	5,2	7,6	146
EXTRAÇÃO COM HCl 0,5 N, pH 4,8												
1	6,2	6,1	98	4,9	5,6	114	9,9	8,2	83	4,9	0,2	4
2	7,3	5,4	74	5,0	5,9	102	11,7	6,6	56	5,8	0,2	3
3	6,9	6,1	88	5,5	5,7	104	11,0	8,4	76	5,5	0,3	5
4	6,5	5,0	77	5,2	5,1	98	10,4	7,8	67	5,2	0,4	8

Quadro 4. Micronutrientes adicionados, atividades de cátion estimadas a pH 4,8 e a pH 8,5 pela equação de solubilidade baseada na constante de equilíbrio para hidróxidos (LINDSAY, 1979) e porcentagens de precipitado aos respectivos valores de pH.

Micronutriente	Concentração adicionada ^{1/}	Atividade		Precipitado		
		pH 4,8	pH 8,5	pH 4,8	pH 8,5	
		m mol/l				%
Zn ²⁺	76,7	759,0	$3,02 \times 10^{-2}$	0,0	100,0	
Cu ²⁺	61,7	120,0	$4,78 \times 10^{-6}$	0,0	100,0	
Mn ²⁺	145,0	3.890,0	15,49	0,0	89,3	
Fe ²⁺	71,7	20.000,0	$7,94 \times 10^{-2}$	0,0	100,0	
Fe ³⁺	-	$1,4 \times 10^{-11}$	$1,09 \times 10^{-19}$	100,0	100,0	

^{1/} Cálculo baseado na concentração de sal dissolvido em 30 ml de água.

menda-se elevar o pH acima de 8,5 na preparação do hidróxido, a fim de obter uma precipitação total. No caso do ferro, parece que não há problema quanto a sua impregnação na vermiculita. Porém, sua solubilidade no extrator de NH_4OAc 0,5 N a pH 4,8 é muito baixa.

SUMMARY

A TECHNIQUE OF SATURATING VERMICULITE WITH CATIONIC MICRONUTRIENTS

The purpose of this work was to study a method of saturating vermiculite with cationic micronutrients, such as zinc, copper, manganese, and iron. The technique used was to react H - saturated vermiculite with hydroxides of micronutrients.

During the reaction, there should occur neutralization of H^+ ion of the vermiculite and adsorption of the micronutrients in the mineral. The results of micronutrients extracted by 0.1 N HCl and 0.5 N NH_4OAc pH 4.8 showed that the saturation of zinc and copper worked well. For manganese, its precipitation as hydroxide should be done in the pH greater than 8.5 in order to get total precipitation. The method also worked for the saturation of iron, but its solubility in the solution of 0.5 N NH_4OAc pH 4.8 was very low.

LITERATURA CITADA

BARSHAD, I., 1948. Vermiculite and its relation to biotite as revealed by base exchange reactions, X-ray analyses, differential thermal curves, and

water content. Amer. Min. 33:655-678.

COX, F.R. & KAMPRATH, E.J., 1972. Micronutrient soil tests. In: Mortvedt, J.J., Giordano, P.M. & Lindsay, W.L. ed. Micronutrients in agriculture. Soil Sci. Soc. Am. Inc. Madison.

LINDSAY, W.L., 1979. Chemical equilibrium in soils. John Wiley & Sons, New York, 449 p.

LOPES, A.S., 1980. Micronutrients in soils of the tropics as constraints to food production. In: IRRRI & CORNELL UNIVERSITY. Soil - related constraints to food production in the tropics. IRRRI, p. 277-298.

TISDALE, S.L. & NELSON, W.L., 1966. Soil Fertility and fertilizers. The Macmillan Co., London, 694 p.