

# IDENTIFICAÇÃO MICROQUÍMICA DE MINERAIS PRIMÁRIOS DE POTÁSSIO NO SOLO

RENATO A. CATANI

*Engenheiro agrônomo, Seção de Agrogeologia, Instituto Agrônomo de Campinas*

## 1 - INTRODUÇÃO

O conhecimento da composição mineralógica do solo constitui uma contribuição de valor, para esclarecer a natureza da riqueza potencial do solo, nos elementos de importância à nutrição vegetal. Além disso, a mineralogia do solo esclarece fenômenos relacionados com a gênese, físico-química e outros ramos da ciência do solo.

O presente trabalho é o resultado parcial de um estudo mineralógico referente a solos do Estado de São Paulo, executado pelo autor durante sua estada na Universidade de Missouri, nos Estados Unidos da América do Norte.

A finalidade deste estudo é descrever uma técnica rápida para a identificação e contagem de minerais potássicos primários no solo.

## 2 - O PROBLEMA

Como é conhecido, os solos das regiões tropicais e subtropicais apresentam, em geral, uma riqueza potencial muito baixa nos elementos potássio, cálcio e magnésio. Este fato é explicável pela decomposição muito rápida e intensa que se processa dos minerais primários daqueles elementos, nas condições climáticas apontadas.

Estudando a ocorrência do potássio nos solos do Estado de São Paulo, foi verificado que aquele elemento se apresentava em outras formas, além da "trocável" (2). Posteriormente, foi determinado o teor total em potássio nos diferentes tipos de solos do Estado de São Paulo e, dos resultados obtidos, chamou-se a atenção para os dos solos procedentes do Arenito Bauru, que são os seguintes :

NÚMERO DA AMOSTRA	<i>Teor trocável</i>	<i>Teor total</i>
	<i>m. e. K/100 g de solo</i>	<i>m. e. K/100 g de solo</i>
T-1905 -----	0,28	5,20
T-1915 -----	0,20	6,30
T-1970 -----	0,32	15,80
P-534 a -----	0,16	15,40
P-534 b -----	0,08	18,00
P-534 c -----	0,45	16,00
P-540 a -----	0,30	24,00
P-540 b -----	0,33	36,40
P-540 c -----	0,19	37,20

NÚMERO DA AMOSTRA	(Continuação)	
	Teor trocável <i>m. c. K/100 g de solo</i>	Teor total <i>m. c. K/100 g de solo</i>
P-547 a -----	0,31	6,20
P-547 b -----	0,31	6,30
P-547 c -----	0,30	5,80
P-295 a -----	0,09	6,60
P-295 b -----	0,08	5,60
P-295 c -----	0,01	7,10

Na primeira coluna estão representados os números das amostras de terras, onde *T* designa amostra superficial, retirada de 0 a 30 cm, e *P*, perfil. As letras *a*, *b* e *c* significam amostras tiradas de 0 a 40 cm, 40 a 80 cm e a 150 cm, respectivamente. Na segunda coluna está o teor "trocável" extraído por solução de acetato de amônio normal com  $\text{pH}=7,0$ . Na terceira coluna está representado o teor total extraído por meio de um ataque do solo com ácido sulfúrico e ácido fluorídrico (5). As determinações do potássio foram executadas por fotometria de chama (3).

Conforme mostram êsses dados, o potássio ocorre em outras formas além da "trocável" e em percentagem relativamente elevada.

Para investigar as formas em que o potássio "não trocável" ocorre no solo procedente do Arenito Bauru, foram separadas diversas frações, de acôrdo com o diâmetro das partículas do solo. Em tôdas as frações foi determinado o teor total em potássio e, em algumas, foi investigada a presença de minerais primários de potássio.

### 3 - MATERIAL E MÉTODOS

O perfil 534, com as camadas *a* e *b*, foi escolhido como material para o estudo em questão porque é realmente um perfil típico de solo virgem, procedente do Arenito Bauru. Localizado na Estação Experimental de Pindorama, apresentava, ainda, mata primária e subidrôfila.

#### 3.1 - SEPARAÇÃO DAS DIVERSAS FRAÇÕES DO SOLO

A separação das diversas frações do solo, de acôrdo com o diâmetro das partículas, foi feita por peneiras, para as frações de 2 a 0,250 mm, de 0,250 a 0,105 mm, e de 0,105 a 0,053 mm, usando as peneiras de 60, 150 e 270 malhas, respectivamente.

As frações menores que 0,053 mm foram separadas por decantação, usando-se o método da pipeta e a fórmula de Stokes (1) para calcular o tempo necessário à sedimentação das partículas. Os dados obtidos são os seguintes :

FRAÇÕES	Camada <i>a</i>	Camada <i>b</i>
	%	%
2-0,250 mm -----	18,4	17,2
0,250-0,105 mm -----	38,2	39,8
0,105-0,053 mm -----	21,6	21,7
0,053-0,020 mm -----	10,5	13,1
0,020-0,010 mm -----	0,7	0,7
0,010-0,002 mm -----	0,8	0,8
menor que 0,002 mm -----	7,1	5,0

Como mostram êsses dados, a maior percentagem do material do solo está distribuída entre as frações de 2 a 0,250 mm até 0,053 a 0,020 mm. A fração argila, isto é, menor que 0,002 mm, também apresentou um teor que deve ser levado em conta.

### 3.2 - TEOR EM POTÁSSIO DAS DIFERENTES FRAÇÕES

Foi determinado o teor total em potássio das diversas frações, e os resultados obtidos são os do quadro n.º 1.

QUADRO 1.—Teores totais, em potássio, das camadas *a* e *b* do perfil de solo n.º 534, determinados em diversas frações, separadas segundo o diâmetro das partículas:

Fração do solo analisada	Camada <i>a</i>		Camada <i>b</i>	
	K em 100 g da fração	K em 100 g de solo	K em 100 g da fração	K em 100 g de solo
	<i>m. e.</i>	<i>m. e.</i>	<i>m. e.</i>	<i>m. e.</i>
0,250 a 0,105 mm -----	14,8	5,7	15,3	6,1
0,105 a 0,053 mm -----	18,4	4,0	16,3	3,5
0,053 a 0,020 mm -----	30,9	3,2	29,8	3,9
menor que 0,002 mm -----	17,4	1,2	21,3	1,2

Como mostram êsses dados referentes à distribuição do potássio nas diversas frações do solo, deve-se concluir que as frações de 0,25 a 0,105 mm, de 0,105 a 0,053 e de 0,053 a 0,020 mm encerram minerais primários de potássio.

### 3.3 - ESTUDO MICROQUÍMICO DAS FRAÇÕES 0,250-0,105 mm, 0,105-0,053 mm e 0,053-0,020 mm

Já têm sido empregados métodos rápidos de identificação de minerais primários em sedimentos, conforme citam Marshall e Jeffries (7) e Krumbein e Pettijohn (6). Em geral, as técnicas recomendadas são baseadas em reações microquímicas, que se desenvolvem na superfície dos minerais após um tratamento determinado.

#### 3.3.1 - REMOÇÃO DOS ÓXIDOS DE FERRO ADERENTES AOS GRÂNULOS DE SOLO

Êste tratamento foi feito com a finalidade de facilitar o exame microscópico do solo, pois a presença dos óxidos de ferro impedia o estudo pretendido.

O método empregado foi o de Jeffries (4), cujo resumo é o seguinte: Transferiu-se uma quantidade variável entre 0,5 a 2 g das frações a estudar, para um copo de 100 ml. Foram adicionados 40 ml de solução a 10% de oxalato de potássio, agitou-se e aqueceu-se a, aproximadamente, 80°C em banho-maria. Foram adicionados 10 ml de uma solução de ácido oxálico a 9,5% e agitou-se. Deixou-se a temperatura elevar-se o máximo possível, em banho-maria, e mergulhou-se uma fita de magnésio (0,2 g) elementar.

Agitou-se, para homogenizar, e manteve-se a temperatura elevada por 5 minutos. Removeu-se a fita de magnésio, adicionaram-se 5 ml da solução de ácido oxálico a 9,5% e continuou-se a aquecer por mais 8-10 minutos. Transferiu-se para um tubo de centrífuga, centrifugou-se, lavou-se 3 a 4 vezes com solução de NaCl a 5%, 3 a 4 vezes com solução de HCl 0,1N, 3 a 4 vezes com água destilada e deixou-se secar. O material ficou, assim, pronto para ser preparado em lâminas.

### 3.3.2 - PREPARO DAS LÂMINAS E CONTAGEM DOS MINERAIS <sup>(1)</sup>

Em primeiro lugar deve-se preparar o meio fixador dos minerais. Esse meio, cuja finalidade é fixar os minerais em lâminas permanentes, para posteriores tratamentos químicos, é preparado a partir de um adesivo especial (*weather stripping cement*). Este adesivo é usado nos Estados Unidos da América do Norte, na indústria de automóveis, e foi adaptado ao estudo de solos na Universidade de Missouri. No Estado de S. Paulo, a "Durex" Lixas e Fitas Adesivas Ltda. fabrica o produto denominado Durlok, que também se presta muito bem para a preparação do meio fixador.

Em um tubo de centrífuga, juntou-se 1 parte, em volume, do adesivo, a 2 partes, em volume, de acetato de amilo. Esta proporção não precisa ser exata. Agitou-se e centrifugou-se por 5-6 minutos para remover as partículas sólidas do adesivo. Preparado o meio fixador, a lâmina foi montada como segue :

a) Duas a três gotas do fixador foram adicionadas à lâmina de vidro e esperou-se adquirir uma consistência desejável. Em geral, de 10 a 20 minutos são suficientes.

b) Os minerais do solo foram distribuídos na superfície do fixador, de maneira que formassem uma camada uniforme. Evitou-se a formação de aglomerações, o que dificultaria o ataque e contagem dos grânulos. Esperaram-se 10 minutos.

c) As lâminas assim preparadas foram invertidas numa garrafa de solução de ácido fluorídrico (46-48% de HF), durante 5 minutos.

d) As lâminas foram mergulhadas numa solução saturada de cobaltihexanitrito de sódio, durante 5 minutos. A solução de cobaltihexanitrito de sódio pode também ser preparada consoante já foi descrito (2), a partir de nitrato de cobalto, nitrito de sódio e ácido acético.

e) As lâminas foram lavadas em água destilada para eliminar o excesso de solução de cobaltihexanitrito de sódio e foram deixadas a secar.

f) Fêz-se a contagem dos minerais de potássio encontrados em 500 a 1000 grânulos, por meio de microscópio comum ou binocular. Pode ser usado com maior eficiência um microscópio "Kubiena", pois não só a iluminação é mais perfeita como também a contagem se torna mais fácil.

O tratamento descrito em c, isto é, o ataque com ácido fluorídrico, tem por finalidade expor o potássio do mineral para ulteriores reações

(1) A técnica de preparação das lâminas para o estudo de minerais primários no solo tem sido desenvolvida e aplicada por E. R. Graham e C. M. Woodruff, respectivamente, professor assistente e instrutor de solos, da Universidade de Missouri, Estados Unidos da América do Norte.

químicas. Com o tratamento *d*, o potássio reage com o cobaltihexanitrito de sódio e origina um precipitado amarelo de cobaltihexanitrito de potássio e sódio, que reveste os grânulos. Desta maneira, os minerais que encerram potássio (os feldspatos potássicos) tornam-se amarelos, enquanto os outros não se alteram.

A contagem dos minerais foi feita com um aumento de 75 vezes (10 vezes na ocular e 7,5 em objetiva) nas frações 0,25-0,105 mm e 0,105-0,053 mm. Para a fração 0,053-0,020 mm foi usado um aumento de 150 vezes (20 vezes na ocular e 7,5 na objetiva), mas, também, se pode usar o aumento de 75 vezes já descrito.

A iluminação foi feita com lâmpada comum, mas foi conduzida diretamente sobre a lâmina.

#### 4 - RESULTADOS OBTIDOS

Como foi dito anteriormente, os minerais primários potássicos adquirem uma cor amarelo-intensa, com o tratamento descrito. Os demais minerais, como quartzo, ilmenita, magnetita, etc., não se alteram, tornando-se, portanto, fácil a distinção e contagem dos minerais potássicos. Executada a contagem, obtiveram-se os dados percentuais, conforme mostra a seguinte relação :

FRAÇÕES DO PERFIL 534	<i>Porcentagem numérica de minerais potássicos</i>	
	<i>camada a</i>	<i>camada b</i>
0,25-0,105 mm -----	3,6	3,5
0,105-0,053 mm -----	4,6	4,6
0,053-0,020 mm -----	8,8	10,9

Os dados obtidos confirmam que o teor relativamente alto em potássio, nas amostras estudadas do solo procedente do Arenito Bauru, tem como responsável a presença de minerais primários de potássio. Tal fato é de singular importância, e esta é a primeira vez que foram constatados minerais de potássio no solo procedente do Arenito Bauru.

Estudos mineralógicos posteriores usando o microscópio e a técnica petrográfica revelaram que o mineral potássico presente nas amostras estudadas era o ortoclásio,  $KA1 Si_3O_8$ . Há, entretanto, necessidade de obter um número maior de dados para verificar a distribuição de minerais primários potássicos em outras áreas do mesmo solo.

#### 5 - CONCLUSÕES E RESUMO

O presente trabalho trata de um estudo das formas de ocorrência do potássio no solo procedente do Arenito Bauru. Assim, foi relatada uma técnica microquímica rápida para a verificação e contagem de minerais primários de potássio nas diversas frações do solo.

O problema que este estudo procurou solucionar surgiu da seguinte maneira : algumas amostras do solo procedente do Arenito Bauru revelaram um teor total em potássio relativamente alto, que variou de 5.2 a

37,2 m. e. de potássio por 100 g de solo. Os dados obtidos sugeriam a existência de outras formas de ocorrência do potássio, além da "trocável".

Das amostras analisadas, foi escolhido um perfil típico do solo procedente do Arenito Bauru, e que ainda estava coberto por mata primária.

Foram estudadas as camadas *a* e *b*, desse perfil (de zero a 40 cm e de 40 a 80 cm, respectivamente).

As diversas frações do solo, de acôrdo com o diâmetro das partículas, foram separadas e, depois de analisadas, demonstraram a presença de potássio em quantidades relativamente elevadas.

As lâminas, para estudo microquímico das diversas frações das camadas *a* e *b* do perfil analisado, foram preparadas com um adesivo especial, para fixação dos minerais. Tratamentos químicos subsequentes [ataque com HF e reação com  $\text{Na}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6$ ] permitiram a distinção entre os minerais potássicos e não potássicos.

Foram constatados minerais primários de potássio nas frações de 0,25 a 0,105 mm, 0,105 a 0,053 mm e de 0,053 a 0,020 mm. Foi feita uma contagem dos minerais, e os resultados obtidos indicaram que, nas amostras estudadas, os minerais primários de potássio são responsáveis pelo teor elevado naquele elemento.

### S U M M A R Y

This paper reports a study, from a chemical and microchemical point of view, of the soil potassium in the type of soil originating from the Arenito Bauru.

A mechanical separation of the soil was carried out in order to study the potassium distribution in the soil. The fractions 0.250 to 0.105 mm, 0.105 to 0.053 mm, 0.053 to 0.020 mm, 0.020 to 0.010 mm and 0.010 to 0.002 mm were isolated. The chemical data, i. e., the exchangeable and the total potassium content pointed out the occurrence of primary minerals of potassium in the fractions, 0.250 to 0.105 mm, 0.105 to 0.053 mm and 0.053 to 0.020 mm.

A simple microchemical technique was performed by which it was possible to differentiate the potassium bearing mineral from quartz, ilmenite, magnetite and other minerals.

Primary minerals of potassium were found in those fractions and this fact indicated that the total potassium content in the samples studied was due to the presence of those minerals.

### LITERATURA CITADA

1. **Baver, L. D.** Soil Physics. pág. 31-34. J. Wiley and Sons. 1940.
2. **Catani, R. A. e A. Küpper.** As formas "trocável" e "fixa" dos cations  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{++}$  e  $\text{Mg}^{++}$  nos solos do Estado de S. Paulo. *Bragantia* **9**: 185-192. 1949.
3. **Catani, R. A. e J. E. de Paiva Neto.** Dosagem do potássio e sódio pelo "fotômetro de chama" — Sua aplicação em análise do solo. *Bragantia* **9**: 175-183. 1949.
4. **Jeffries, C. D.** A rapid method of the removal of free iron oxides in soil prior to petrographic analysis. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* **11**: 211-212. 1946.
5. **Kolthoff, I. M. and Sandell, E. B.** Text-book of quantitative inorganic analysis. pág. 752, Revised edition, The Macmillan Company, New York. 1945.
6. **Krumbein, W. C. and F. J. Pettijohn.** Manual of Sedimentary Petrography. pág. 495-497. Appleton-Century-Crofts, Inc. 1938.
7. **Marshall, C. E. e C. D. Jeffries.** Mineralogical methods in soil research. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* **10**: 397-405. 1945.