



AMORFOS

identificação por diferentes metodologias
em alguns solos do Acre



República Federativa do Brasil

Presidente: Fernando Henrique Cardoso

Ministério da Agricultura e do Abastecimento

Ministro: Arlindo Porto Neto

Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa)

Presidente: Alberto Duque Portugal

Diretores: Elza Ângela Battaglia Brito da Cunha
José Roberto Rodrigues Peres
Dante Daniel Giacomelli Scolari

Centro Nacional de Pesquisa de Solos (Embrapa Solos)

Chefe Geral: Antônio Ramalho Filho

Chefe-Adjunto de P&D: Humberto Gonçalves dos Santos

Chefe-Adjunto de Apoio Técnico/Administração: Sérgio R. Franco Fagundes

BOLETIM DE PESQUISA Nº 3

ISSN 1415-3750
Dezembro, 1997

AMORFOS

identificação por diferentes metodologias
em alguns solos do Acre

Ruth Andrade Leal Johas
Marie Elisabeth Christine Claessen
Maria Amélia de Moraes Duriez



*Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
Centro Nacional de Pesquisa de Solos
Ministério da Agricultura e do Abastecimento*

Embrapa Solos. Boletim de Pesquisa n° 3

Projeto gráfico e tratamento editorial

Cecília Maria Pinto MacDowell

Sueli Limp Gonçalves

Revisão final

Paulo Augusto da Eira

Tiragem: 300 exemplares

Embrapa Solos

Rua Jardim Botânico, 1.024

22460-000 Rio de Janeiro, RJ

Tel: (021) 274-4999

Fax: (021) 274-5291

Telex: (021) 23824

E-mail: cnpsolos@cnps.embrapa.br

Site: <http://www.cnps.embrapa.br>

Catálogo-na-publicação (CIP)

Centro Nacional de Pesquisa de Solos da Embrapa

Johas, Ruth Andrade Leal.

Amorfos : identificação por diferentes metodologias em alguns solos do Acre / Ruth Andrade Leal Johas, Marie Elisabeth Christine Claessen, Maria Amélia de Moraes Duriez. – Rio de Janeiro : EMBRAPA-CNPS, 1997.

17p. (EMBRAPA-CNPS. Boletim de Pesquisa ; 3).

1. Solo-Material amorfo-Acre. 2. Amorfo-Identificação-Metodologia. 3. Química do solo. I. Claessen, Marie Elisabeth Christine. II. Duriez, Maria Amélia de Moraes. III. Título. IV. Série.

CDD (21.ed.) 631.4168112

© Embrapa - 1997

AGRADECIMENTOS

Ao Dr. Wilson Sant'Anna de Araújo, pelas determinações no espectrofotômetro de absorção atômica; ao Dr. José Lopes de Paula, pela obtenção das argilas; à Dra. Loiva Lizia Antonello, pela análise de difratometria de raios X; ao Dr. Raphael David dos Santos, pela coleta das amostras e ao Dr. Washington de Oliveira Barreto, pela sugestão do tema.

SUMÁRIO

Resumo • *vii*

Abstract • *viii*

1 INTRODUÇÃO • 1

2 MATERIAL E MÉTODOS • 3

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO • 7

4 CONCLUSÃO • 14

5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS • 15

RESUMO

Alguns solos do Acre apresentam problemas na sua classificação pedológica que poderiam ser atribuídos à presença de amorfos. Para sua identificação foram utilizadas sete metodologias químicas: 1) Segalen - dissolução alternada H^+ , OH^- - repetindo-se o tratamento sete vezes; 2) Tamm - oxalato ácido de amônio, 0,2M, pH = 3, a mais estudada, variando as relações e o tempo de contato entre solo-solução; 3) Holmgren & Kimble - hidróxido de potássio, 4M, dosando-se apenas o alumínio; 4) Fieldes - determinação do pH em solução N de fluoreto de sódio, método rápido indicativo da presença de amorfos; 5) Kitagawa - baseado na perda de peso por aquecimento; 6) Tiron - usado como extrator; 7) Hashimoto & Jackson - extração com soda, 0,5N, determinando-se silício e alumínio. Foram realizadas algumas análises físicas e a difratometria de raios X em horizontes B diagnósticos. Os solos provenientes de Sena Madureira, Acre, foram classificados como Podzólicos Vermelho-Amarelos. Duas amostras do Chile - Andossolos - com teores de Fe, Al e Si amorfos conhecidos foram introduzidas, sendo uma delas tomada como padrão. Dos métodos estudados, o mais conveniente foi o de Tamm: rápido, economicamente viável, boa reprodutibilidade e indicador de três elementos, podendo-se também calcular o percentual de amorfos através do resíduo.

Termos de indexação: amorfos, alofana, óxidos de Fe, Al e Si amorfos.

ABSTRACT

Amorphous: identification by different methodologies in some soils of the state of Acre

Some soils of the State of Acre present problems in their pedological classification which could be attributed to the presence of amorphous. For their identification seven chemical methodologies were used: 1) Segalen - alternate H^+ , OH^- dissolution, repeating the treatment seven times; 2) Tamm - acid ammonium oxalate, 0.2M, pH = 3, the method more studied, varying the relations and time of contact between soil-solution; 3) Holmgren & Kimble - potassium hydroxide 4M, titrating only the aluminum; 4) Fieldes - determination of pH in N solution of sodium fluoride, a quick method to indicate the presence of amorphous; 5) Kitagawa - based on the loss of weight by heating; 6) Tiron - used as extractor; 7) Hashimoto & Jackson - extraction with sodium hydroxide 0.5N, and determination of silicon and aluminum. Some physical analysis and X-ray diffraction were made in diagnostic B horizons. The soils from Sena Madureira - State of Acre, were classified as Red-Yellow Podzolics. Two samples from Chile - Andisols - with known content of amorphous Fe, Al and Si were introduced, and one of them was used as standard. Among the methodologies studied, the most convenient was the one used by Tamm: quick, economic feasible, good reproductivity and indicator of three elements, and it is also possible to calculate the percentage of amorphous through the residue.

Index terms: amorphous, allophane, amorphous Fe, Al and Si oxides.

1 INTRODUÇÃO

O chamado material amorfo é uma forma não cristalina e mal definida que, segundo Bohn et al. (1985), deveria estar entre os componentes mais reativos do solo e representaria um estado de transição entre o material originário, não intemperizado, e os minerais secundários bem cristalizados. Pedro (1983) está de acordo com Bohn quando se refere à composição química deste grupo. Estas formas encontram-se associadas à matéria orgânica, apresentando alta capacidade de troca catiônica e aniônica, alta retenção de umidade, grande superfície específica e baixa densidade aparente, segundo Estados Unidos (1975). O material amorfo inorgânico existe em diferentes regiões, mas tem sido de maior interesse o encontrado em solos formados de cinzas vulcânicas (Japão, Chile, Havaí), associado à fração argila. No Brasil, a ocorrência de amorfos em quantidades apreciáveis não é comum; amostras de solo provenientes do Acre, estado vizinho à região andina, apresentaram incidência não significativa, segundo a maioria dos métodos analíticos adotados.

A identificação e separação de sílica, alumina e óxidos de ferro amorfos nas frações do solo menores que 2μ apresentam muitas dificuldades, mesmo quando os métodos e as técnicas mais modernas são disponíveis para seu exame. Quanto à composição de alofana, as opiniões variam. Comumente definida como $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot nH_2O$, para alguns mineralogistas de solos o nome deveria aplicar-se a todas as soluções mútuas de sílica, alumina e água com menores quantidades de outras bases (Mitchel et al., 1964). Para Hall et al. (1985), as alofanas variam em suas características de carga, capacidade de sorção de fosfatos, distribuição do tamanho dos poros e área de superfície específica. Estas observações enfatizam as variações na composição química, defeitos de estrutura e arranjos entre as partículas das amostras. Como uma das últimas contribuições positivas, tem-se a microscopia eletrônica (HRTEM), indicando que as unidades das partículas de alofanas são pequenas cavidades esféricas com um diâmetro externo entre 35 a 55 Å e uma espessura de parede de 7 a 10 Å. Esta técnica, entretanto, requer uma rápida exposição, pois a

desidratação térmica do feixe eletrônico leva a um colapso irreversível das esférulas. Um dos métodos mais recentes usados na identificação dos amorfos é o SANS ("small angle neutron scattering"), citado no trabalho de Hall et al. (1985). É uma técnica quantitativa não destrutiva do tamanho das partículas de alofanos em suspensão aquosa (0,8% p/v). Os dados assim obtidos são comparados aos derivados da área de superfície e de medidas óticas eletrônicas.

Neste trabalho, os solos estudados apresentavam teores elevados de Al, Ca e Mg trocáveis, especialmente nos horizontes B, e, devido à sua procedência (Acre), haveria possibilidade da presença de cinzas vulcânicas. Wielemark & Wakatsuki (1984) trabalharam com solos do Quênia que tinham morfologia típica de Andepts, mas não encontraram em todos eles critérios da referida classe, como pH em NaF bem baixo e densidade aparente bastante alta. Em nossos solos, nem todas as metodologias apresentaram valores concordantes.

O objetivo do presente trabalho é a comparação de diferentes metodologias químicas para detectar amorfos em amostras de solos brasileiros e em duas do Chile (Taxonomy and management of Andisols, 1985), uma delas tomada como padrão; algumas determinações físicas e a difratometria de raios X nos horizontes diagnósticos foram incluídas.

2 MATERIAL E MÉTODOS

As amostras estudadas, provenientes do Acre e do Chile (duas), estão relacionadas na Tabela 1. Todos os perfis têm sua localização no trecho Rio Branco - Sena Madureira e, segundo Gama (1986), a classificação tentativa dos solos, conforme critérios em uso pelo Serviço Nacional de Levantamento e Conservação de Solos (SNLCS), é a seguinte: perfil 3A - Podzólico Vermelho-Amarelo, Vértico, Eutrófico A moderado, textura argilosa/muito argilosa; perfil 6A - Podzólico Vermelho-Amarelo, Vértico, Epieutrófico A moderado, textura argilosa/muito argilosa; perfil 5A Extra - classificado por R.D. Santos (arquivos da Embrapa Solos) como Podzólico Vermelho-Amarelo, Álico, argila de atividade alta, textura média/muito argilosa; e as duas amostras provenientes do Chile (7 e 9) classificadas como Andossolos.

As metodologias usadas foram as seguintes:

- **Segalen (1968)** - as amostras foram tratadas alternativamente por HCl 8N com agitação de trinta minutos e por NaOH 0,5N com fervura de cinco minutos, envolvendo sete extrações sucessivas para cada reagente, na relação solo-solução 1:50. Dosaram-se o Fe e o Al em meio ácido e o Al e o Si em meio alcalino; após cada tratamento, centrifugação e lavagem com água. Trabalhou-se com amostras úmidas e secas a 105°C. As determinações do Fe e do Al foram feitas por espectrofotometria de absorção atômica (absorção e emissão, respectivamente) e por complexometria: EDTA e CDTA, respectivamente. O Al de duas amostras, com repetições, foi dosado pelo aluminon, sendo necessário elevar um pouco o pH da solução; as duplicatas se mostraram concordantes.

- **Tamm, modificado** - solução extratora: oxalato ácido de amônio 0,2M, pH = 3 (Schwertmann, 1964), uma só extração, no escuro. Relações solo-solução de 1:20, 1:30 e 1:100 e dois tempos de agitação (duas e quatro horas). Foram utilizadas amostras úmidas, terra fina seca ao ar (TFSA) e argila. Após adição da solução extratora à amostra em tubos de centrifuga (polietileno, pintados de preto, inclusive as tampas), levou-se ao agitador, centrifugando-se e guardando o líquido sobrenadante em frascos escuros.

Determinaram-se o Fe e o Al por absorção atômica e por métodos colorimétricos, incluindo-se, então, o silício. Para a determinação colorimétrica de Si, Fe e Al é necessária a eliminação prévia do íon oxalato feita segundo metodologia descrita por Juo (1978) ou Regina Möller¹. No caso do Al é mais aconselhável o método de Juo e para o Si, o de Möller; já para o Fe, ambos os procedimentos se mostraram satisfatórios.

- **Holmgren & Kimble (1984)** - aumentou-se a quantidade de amostra (1g), mantendo-se a proporcionalidade dos reagentes. Extrator: solução 4M de KOH (10ml), agitação suave por dez minutos. Acerto do volume a 100ml (passar logo para bécher plástico) e filtração. Tomada de uma alíquota (50ml), adição de gotas de fenolftaleína e titulação com HCl 4M, depois uma ou poucas gotas de KOH 4M e retitulação com HCl 0,1M até que o último traço róseo realmente desapareça. Adição de KF 4M (10ml) e finalmente titulação com HCl 0,1M. Cálculo do percentual de Al.

- **Tiron (Biermans & Baert, 1977)** - somente três amostras, com duplicatas, foram utilizadas devido ao elevado custo da droga. A concentração proposta foi de 0,1M ($\mu\text{m} = 332,22$) e para cada amostra foram feitas três extrações. A solução do sal (pirocatecol-3,5-dissulfonato de sódio) foi tamponada a $\text{pH} = 10,5$. Este sal fora anteriormente usado como reagente para colorimetria (Yoe & Jones, 1944). A relação solo-solução foi de 0,5g:50ml. Aqueceu-se por uma hora a 80°C , agitando-se freqüentemente. Após centrifugação, determinaram-se no sobrenadante o Fe e o Al por absorção atômica. Para qualquer determinação colorimétrica é necessário eliminar a interferência do Tiron e da matéria orgânica, a partir de 1% de C. Não se conseguiu determinar o silício por reaparecer a cor vermelha quando elevava-se o pH, mascarando a cor azul do molibdato reduzido. O percentual de amorfo foi obtido através do resíduo.

- **Kitagawa (1980)** - 1ª etapa, a dos pré-tratamentos: lavagem da amostra com KCl N, decomposição da matéria orgânica com H_2O_2 em solução alcalina e novas lavagens com KCl N alcalino, com solução KCl N neutro e com água destilada duas vezes, sempre intercaladas por centrifugação. Na 2ª etapa, o método propõe aquecimento a 105°C e a 200°C , ambos por 24h. A

¹ Correspondência enviada por Regina Möller, pesquisadora da Embrapa Amazônia Oriental, em 1985.

percentagem desta perda é calculada pela fórmula $100 (A - B) / A$, onde A e B representam o peso da amostra a 105°C e a 200°C, respectivamente. Obtém-se uma correlação com o método do Segalen usando uma outra fórmula, $Y = (b / a) \cdot x$, onde Y = % amorfos; a = perda de peso da amostra padrão obtida pela fórmula anterior; b = % de amorfo obtido através do resíduo da amostra padrão segundo Segalen; x = perda de peso de uma amostra qualquer, de acordo com a 1ª equação: $100 (A - B) / A$. Tomou-se a Chile 9 como amostra padrão.

- **Fieldes & Perrot (1966b)** - uso de potenciômetro, solução de NaF N e relação solo-solução 1:50. Imediatamente após a adição do NaF, agitou-se manual e vigorosamente durante 1,5min; repouso de meio minuto e leitura do pH (o eletrodo mergulhado no sobrenadante), portanto, com dois minutos. O mesmo procedimento antes de 30 e de 60 minutos.

- **Hashimoto & Jackson (1959)** - a relação solo-solução adotada neste trabalho foi de 0,5g:100ml de NaOH 0,5N. Aplicaram-se 2,5 minutos de fervura, resfriamento rápido, centrifugação e determinação do silício e do alumínio em seguida. Ambos foram determinados por espectrofotometria: molibdato e aluminon, respectivamente. Para este último elemento, deve-se abaixar o pH usando a mistura HCl + HNO₃ 1:4 (3ml) e fervura de alguns minutos, especialmente para amostras com teor elevado não só de Al, mas de C também, como é o caso das do Chile. Muitos dias depois, o Al foi lido no aparelho de absorção atômica e todos os resultados foram mais altos, especialmente na do Chile. O fator utilizado para o cálculo de SiO₂ foi obtido através de solução padrão com soda de concentração 0,5N e pipetada básica de 0,5ml.

Concluída a extração por um dos procedimentos acima, o resíduo foi lavado, seco em estufa ($\pm 35^\circ\text{C}$) e pesado e, por diferença, calculou-se o percentual de amorfos.

As determinações físicas e químicas foram realizadas de acordo com a metodologia descrita no Manual de Métodos de Análise de Solo (Embrapa, 1979).

TABELA 1. Dados físicos, carbono orgânico, CTC na terra fina seca ao ar (TFSA) e na argila.

Perfil	Amostra n°	Horizonte	C %	CTC ⁽¹⁾		Argila	Superfície específica m ² /g	Retenção de água g%			Densidade aparente ⁽²⁾
				TFSA	argila			1/3 atm	1/10 atm	15 atm	
3A	830996	A3	1,59	25,6	55,6	46	159,0	38,3	47,9	23,8	1,19
	0998	B21	0,61	34,3	48,3	71	269,0	42,3	49,9	24,9	1,31
	0999	B22	0,49	30,7	46,5	66	-	-	-	-	1,36
5A extra	831004	B1	0,74	26,0	51,0	51	207,3	36,3	45,5	19,4	-
	1005	B2	0,42	44,7	61,2	73	-	-	-	-	-
6A	831008	A2	0,85	12,9	35,8	36	113,8	32,1	41,1	15,2	1,18
	1009	B1	0,68	15,5	36,9	42	139,4	31,7	38,1	16,3	1,39
	1010	B21	0,56	16,8	32,0	51	139,1	32,1	37,9	17,4	1,45
	1011	B22pl	0,49	26,2	36,9	71	-	-	-	-	1,27
	1012	B3pl	0,49	27,4	38,6	71	297,3	36,1	44,3	23,7	1,39

⁽¹⁾ CTC a pH = 7 e na argila, por cálculo

⁽²⁾ Método do anel volumétrico descrito no Manual de Métodos de Análise de Solo (Embrapa, 1979)

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 2 apresenta dados para Al_2O_3 , Fe_2O_3 e SiO_2 , podendo compará-los por diferentes metodologias.

- **Metodologia de Segalen (1968)** - é das mais amplas no sentido de informar os teores de Fe e Al em meio ácido e Al e Si em meio alcalino, além de fornecer o percentual de amorfos através do resíduo, no final das extrações. É um processo trabalhoso e, se o solo contiver minerais, como goethita e hematita, eles comportam-se como amorfos; a coexistência de gibbsita não influi fortemente na determinação dos mesmos (Kitagawa, 1977). Geralmente na 1ª extração, 70 a 80% do Fe e do Al são retirados; para o silício há uma oscilação entre os teores extraídos. O teor de Al em meio alcalino foi, geralmente, mais baixo do que em meio ácido, especialmente nas amostras do Chile. O percentual de amorfo obtido por diferença através do resíduo, nos solos brasileiros, foi o mais alto dentre os métodos testados; o que pode contribuir para isso é a perda do resíduo, devido à dispersão durante as sucessivas extrações, especialmente após a adição de água seguida ao uso da soda. Quanto às determinações analíticas, houve concordância entre os resultados obtidos por absorção atômica e complexometria, e a reprodutibilidade do método (extração) não é das melhores para o Si e para obtenção dos amorfos através do resíduo.

- **Metodologia de Tamm, modificada** - foi o primeiro a preconizar o uso do ácido oxálico; posteriormente reativos oxálicos (sais) foram utilizados (Schwertmann, 1964; Segalen, 1968). Na Tabela 3 encontram-se os resultados obtidos para Fe, Al e Si. Quanto às três relações solo-solução, no caso de teores baixos dos elementos detectados, as três se equivalem, mas para as amostras do Chile, que apresentam altos teores de Al, Fe e Si, somente a relação 1:100 foi positiva, tornando-se esta a mais recomendada (Estados Unidos, 1967).

Quanto ao tempo de agitação nas amostras testadas, os resultados com duas horas se apresentaram um pouco menores do que com quatro. Entre TFSA e terra úmida, as diferenças são pouco significativas e, quanto às argilas, os valores encontrados foram geralmente maiores do que na terra fina.

Quanto aos métodos espectrofotométricos utilizados para Fe, Al e Si após eliminação da interferência do íon oxalato, o que apresentou melhores resultados foi o do Fe, dosado pelo KSCN.

TABELA 2. Comparação de dados para Al₂O₃, Fe₂O₃ e SiO₂ por diferentes métodos de extração.

Amostra nº.	Al ₂ O ₃						Fe ₂ O ₃				SiO ₂			
	Segalen ⁽¹⁾		Tamm	Jackson	Holmgren	Tiron ⁽²⁾	Segalen		Tamm	Tiron	Segalen		Tamm	Jackson
	1ª ext.	Σ ext.					1ª ext.	Σ ext.			1ª ext.	Σ ext.		
830996	0,53	0,97	0,15	0,77	0,07	-	1,48	2,72	0,36	-	1,13	4,84	-	4,48
0998	0,76	1,79	0,24	1,62	0,14	-	2,06	3,39	0,40	-	1,06	3,78	0,34	2,74
0999	0,92	1,95	0,32	2,02	0,31	-	2,10	3,44	0,45	-	0,67	2,89	0,37	3,14
1000	0,88	2,02	0,72	2,02	0,49	-	1,98	3,42	0,43	-	0,53	4,05	0,50	2,84
831004	0,71	2,06	0,37	1,59	0,42	-	1,28	2,04	0,55	-	0,86	5,37	0,31	3,56
1005	1,24	2,20	0,67	2,19	0,60	3,01	0,88	1,68	0,25	0,36	0,57	2,04	0,44	2,92
1006	1,35	4,16	0,67	1,79	0,51	-	1,12	2,48	0,16	-	1,04	6,02	0,23	1,90
831009	0,70	1,59	0,21	0,70	0,21	-	1,52	2,60	0,53	-	0,35	4,49	0,60	3,44
1010	0,73	1,29	0,49	1,20	0,25	-	2,15	3,21	0,49	-	0,84	2,87	0,45	2,53
1011	1,01	2,42	0,51	2,00	0,57	3,34	2,16	3,76	0,46	0,74	1,01	4,50	0,64	2,64
1012	1,16	3,01	0,59	2,50	-	-	3,16	4,80	0,39	-	0,70	4,26	0,46	1,85
Chile 7	13,88	14,17	13,04	16,82	8,30	-	6,46	7,22	6,15	-	2,62	6,57	4,66	6,18
Chile 9 ⁽³⁾	16,24	26,20	14,46	19,47	7,65	11,85	2,18	8,00	1,59	1,83	1,41	6,94	5,46	5,28

⁽¹⁾ Resultados obtidos somente em meio ácido

⁽²⁾ Dados da 1ª extração

⁽³⁾ Amostra Chile 9 tomada como padrão

TABELA 3. Método modificado de Tamm, variação na relação solo-solução e tempo de contato.

Amostra n°.	Fe ₂ O ₃ %				Al ₂ O ₃ %				SiO ₂ %
	TFSA				TFSA				TFSA
	1:20		1:30	1:100	1:20		1:30	1:100	1:100
	4h	2h	2h	4h	4h	2h	2h	4h	4h
830996	0,36	0,27	0,24	-	0,15	0,17	0,14	-	-
0998	0,40	0,29	0,23	0,49	0,24	0,28	0,22	0,28	0,34
0999	0,45	-	-	0,48	0,32	-	-	0,28	0,37
1000	-	-	-	0,43	-	-	-	0,72	0,50
831004	0,55	0,41	0,34	0,44	0,37	0,48	0,39	-	0,31
1005	0,25	-	-	0,27	-	-	0,62	0,75	0,44
1006	0,16	-	-	0,17	0,67	0,83	-	0,83	0,23
831009	0,53	0,40	0,29	-	0,53	0,21	0,16	-	0,60
1010	0,41	0,28	0,25	0,66	0,33	0,25	0,21	-	0,45
1011	0,46	0,28	-	0,52	-	0,50	-	0,47	0,64
1012	0,39	0,28	0,23	0,40	0,39	0,61	0,57	0,79	0,46
Chile 7	(1)	-	-	6,15	(1)	-	-	13,04	4,66
Chile 9	(1)	-	-	1,59	(1)	-	-	14,46	5,46

(1) Não foram detectados Fe₂O₃ % e Al₂O₃ % na relação 1:20.

- **Metodologia de Holmgren & Kimble** - é rápida, de boa reprodutibilidade, dosando-se apenas o Al e sendo os valores obtidos geralmente iguais ou menores que aqueles alcançados pelo método modificado de Tamm (Tabela 2). É importante usar o fluoreto de potássio e não, o fluoreto de sódio, devido à grande diferença de solubilidade entre eles.

• **Metodologia de Fieldes** - este procedimento mostrou-se bastante prático como indicador da presença de amorfos nos solos. Na reação que se processa entre os amorfos há uma liberação de OH^- aumentando o pH da solução proporcionalmente à concentração de alofana. O pH foi medido em solução N de NaF (pH = 7,5), nos intervalos de 2-30-60 minutos, na terra úmida, na TFSA e em algumas argilas. Na terra úmida o pH foi ligeiramente maior do que na TFSA, exceto nas do Chile. Com dois minutos, somente em três amostras do Acre o pH chegou a 9, portanto abaixo de 9,4, admitido como valor inicial de uma presença significativa de amorfos (em torno de 10% ou mais). Reservas a este método, de acordo com Fieldes & Perrot (1966a): solos com pH inicial alcalino ou contendo CaCO_3 livre. No campo, às vezes torna-se difícil distinguir entre calcário finamente dividido e cinzas vulcânicas, e nestes casos deve-se confirmar a presença de calcário com o teste do HCl. Segundo Alvarado & Buol (1983), o pH em NaF teve uma correlação altamente significativa com o Al (extraído com oxalato de amônio) e o fósforo fixado (Tabela 4).

TABELA 4. Método de Fieldes - NaF N.

Amostra n°.	pH					
	terra úmida			TFSA		
	2'	30'	60'	2'	30'	60'
830996	7,8	8,1	8,20	8,1	8,75	8,5
0998	7,8	8,35	8,70	8,75	9,1	9,1
0999	-	-	-	9,1	9,2	9,7
1000	8,45	8,95	8,80	8,9	9,25	9,6
831004	8,5	9,0	9,3	8,2	8,6	9,4
1005	-	-	-	8,4	9,2	9,0
1006	8,3	9,5	10,15	8,2	8,2	8,6
831009	8,7	8,8	8,8	7,8	8,45	8,2
1010	8,7	9,0	9,3	7,7	8,4	8,4
1011	-	-	-	8,3	9,2	9,45
1012	9,4	10,3	10,2	8,9	9,65	9,75
Chile 7	10,25	10,8	10,85	11,05	11,55	11,50
Chile 9	10,4	10,75	10,85	11,0	11,45	11,45

• **Método de Kitagawa** - baseia-se na diferença de peso por aquecimento entre 105 e 200°C, incluindo alguns pré-tratamentos. Utilizando a fórmula $Y = (b / a) \cdot x$, é possível verificar uma correlação com o método de Segalen; a amostra padrão deve ter elevado teor de amorfos e baixo de matéria orgânica. Tomou-se a Chile 9 como padrão. Os resultados obtidos através do resíduo são mais baixos do que os de Segalen, conforme exposição na Tabela 5, o mesmo acontecendo com os dados obtidos pelo Tamm, exceto para uma amostra. Testou-se o método em duas amostras do Acre e nas duas do Chile com 1g, concluindo-se pela conveniência da amostragem maior, 2g, indicada pelo autor.

TABELA 5. Amorfos (%) provenientes de resíduos obtidos pelos métodos estudados.

Amostra nº.	Segalen	Tamm	Kitagawa	Tiron
830996	34,1	5,4	27,20	-
0999	39,6	9,0	18,13	-
1004	30,7	9,0	13,40	14,0
1005	24,4	5,9	17,21	-
1006	25,5	4,2	14,59	-
1009	27,0	6,1	6,83	-
1010	28,9	5,7	6,83	-
1011	38,8	9,6	13,01	-
1012	34,7	8,6	6,96	7,3
Chile 7	57,3	52,0	72,53	-
Chile 9	67,9	46,8	67,93	42,0

- **Metodologia de Tiron** - o maior inconveniente deste processo é o elevado preço do sal (Tiron). O reagente usado como extrator na concentração indicada, 0,1M, e a recomendação de três extrações por amostra levam a um alto custo operacional, além do problema da instabilidade da cor da solução. Os resultados encontrados indicam que na 1ª extração praticamente se obtêm dados semelhantes aos das outras metodologias, mas, se somarmos os valores da 2ª e da 3ª extrações, o método Tiron conduz a resultados bem mais elevados.

- **Metodologia de Hashimoto & Jackson** - foi introduzida uma modificação quanto à amostragem. Apesar do autor sugerir que o tamanho da amostra deva ser pequeno para que haja completa dissolução, o gráfico apresentado no trabalho indica que, acima de 0,8g, a solução tornava-se saturada com respeito a aluminossilicato (teste feito com caolinita desidroxilada). A relação solo-solução utilizada foi de 0,5g:100ml, mais concentrada do que a preconizada pelos autores. Determinou-se Si e Al colorimetricamente: molibdato e aluminon, respectivamente. No caso do aluminon, para quantidades pequenas, mesmo sem acerto do pH, os resultados foram razoáveis, porém para as amostras do Chile foi necessário abaixá-lo usando-se a mistura HCl + HNO₃ e aquecimento. O Al foi também lido por absorção atômica e os dados obtidos foram mais altos para todas as amostras quando comparados com os obtidos pelas metodologias de Tamm, Tiron e Segalen (exceto Chile 9, considerando a soma das extrações). Os teores de Al determinados por absorção atômica foram um pouco mais altos no método de Hashimoto & Jackson, talvez devido à leitura não ter sido realizada logo após a extração, conforme sugere o autor. Quanto à sílica, os dados obtidos também foram mais altos quando comparados aos do Tamm e pouco mais baixos do que a soma das extrações no de Segalen (Tabela 2).

As amostras do Chile - % de amorfos através do resíduo - apresentaram pelas quatro metodologias valores razoáveis (Tabela 5), o

mesmo não acontecendo com as do Acre, havendo, principalmente no método de Segalen, uma grande discordância dos demais, com resultados bem mais altos.

Em relação aos parâmetros adotados pela Soil Taxonomy (Estados Unidos, 1975), seguidos pelo ICOMLAC (Moormann, 1985), os resultados da CTC na argila (Tabela 1), embora feitos a $\text{pH} = 7$, provavelmente estão abaixo de $150\text{meq}/100\text{g}$ de solo a $\text{pH} = 8,2$. Quanto ao teor de carbono acima de 0,6%, algumas amostras satisfazem a condição e outras não. A relação retenção de água a $15\text{atm}/\text{argila}$ não foi observada nas amostras provenientes do Acre. A respeito da densidade aparente, devido à diferença da metodologia usada na Embrapa Solos, não se pode comparar e, segundo Segalen (1968), a superfície específica (exterior) para os amorfos é acima de $100\text{m}^2/\text{g}$, sendo que as amostras em questão estão acima desse valor (Tabela 1). Estariam mais em acordo com os dados obtidos pelo Tamm.

A difratometria de raios X efetuada no horizonte B diagnóstico de cada perfil indicou predominância de argila 2:1 nas amostras do Acre, o que poderia explicar os elevados teores de Al (especialmente a partir do horizonte B), Ca e Mg trocáveis; a contribuição dos amorfos, se houver, deverá ser pequena, de acordo com a maioria das metodologias estudadas.

O estudo comparativo dos diversos métodos para identificação e quantificação de amorfos levou à escolha do método de Tamm como o mais apropriado, baseando-se nos seguintes critérios: permite detectar os três elementos (Si, Fe e Al), tem boa reprodutibilidade e simplicidade de execução, determina os amorfos através do resíduo e apresenta boa concordância de resultados com a amostra padrão.

4 CONCLUSÃO

Nas amostras estudadas (Acre) segundo a metodologia de Tamm, o percentual de amorfos calculado pelo resíduo não ultrapassa 10%. Segundo Uehara & Gillman (1981), os materiais amorfos são difíceis de detectar e geralmente não são percebidos quando ocorrem em quantidades menores que 10% em peso. O método de Segalen, entretanto, apresenta resultados bem mais elevados, variando de 24,4 a 39,6% o teor de amorfos no resíduo, chegando nas amostras do Chile a 57,3 e 67,9%. O método de Kitagawa, usando como referência o de Segalen, obtém a maioria dos resultados acima de 10% de amorfos no resíduo.

Para identificar amorfos, aconselha-se usar o método rápido do pH em NaF apenas como indicativo de presença e o método clássico de Tamm, na relação 1:100, 4h de agitação, como método de determinação. Esta última metodologia é mais rápida e economicamente viável, tem boa reprodutibilidade e permite detectar os três elementos, Fe, Al e Si, além do percentual de amorfos através do resíduo.

5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALVARADO, A.; BUOL, S.W. Field assessment of P fixation allophane. In: NICHOLAIDES, J.J.; COUTO W.; WADE, M.K. **Agronomic-economic research on soils of the tropics** : 1980-1981. Raleigh: North Carolina State University-Soil Science Department, 1983. p.130-137. (Technical Report).
- BIERMANS, V.; BAERT, L. Selective extraction of the amorphous Al, Fe and Si: oxides using an alkaline Tiron solution. **Clays and Clay Minerals**, Evergreen, v.12, p.127-135, 1977.
- BOHN, H.L.; McNEAL, B.L.; O'CONNOR, G.A. **Soil chemistry**. 2.ed. New York: Wiley-Interscience, 1985. p.92-93.
- EMBRAPA. Serviço Nacional de Levantamento e Conservação de Solos (Rio de Janeiro, RJ). **Manual de métodos de análise de solo**. Rio de Janeiro, 1979. 1v. Não paginado.
- ESTADOS UNIDOS. Department of Agriculture. Soil Conservation Service. **Soil survey laboratory methods and procedures for collecting soil samples**. Washington, 1967. 50p. (USDA. Soil Survey Investigations Report, 1).
- ESTADOS UNIDOS. Department of Agriculture. Soil Conservation Service. Soil Survey Staff. **Soil Taxonomy**: a basic system of soil classification for making and interpreting soil surveys. Washington, 1975. Cap. 3, p.47. (USDA. Agriculture Handbook, 436).
- FIELDES, M.; PERROT, K.W. The nature of allophane in soils - part 1: significance of structural randomness in pedogenesis. **New Zealand Journal of Science**, Wellington, v.9, p.599-607, 1966a.
- FIELDES, M.; PERROT, K.W. The nature of allophane in soils - part 3: rapid field and laboratory test for allophane. **New Zealand Journal of Science**, Wellington, v.9, p.623-629, 1966b.

- GAMA, J.R.N.F. **Caracterização e formação de solos com argila de atividade alta do Estado do Acre**. Itaguaí: UFRRJ, 1986. 149p. Tese Mestrado.
- HALL, P.L.; CHURCHMANN, G.L.; THENG, B.K.G. Size distribution of allophane unit particles in aqueous suspensions. **Clays and Clay Minerals**, Evergreen, v.13, n.4, p.345-349, 1985.
- HASHIMOTO, I.; JACKSON, M.L. Rapid dissolution of allophane and kaolinite-halloysite after dehydration. **Clays and Clay Minerals**, Evergreen, v.7, p.102-113, 1959.
- HOLMGREN, G.G.S.; KIMBLE, J.M. Field estimation of amorphous aluminum with 4M potassium hydroxide. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v.48, p.1378-1382, 1984.
- JUO, A.S.R. **Selected methods for soil and plant analysis**. 2.ed. Ibadan: International Institute of Tropical Agriculture, 1978. 52p.
- KITAGAWA, Y. Determination of allophane and amorphous inorganic matter in clay fraction of soils. **Soil Science and Plant Nutrition**, Tokyo, v.23, n.1, p.21-23, 1977.
- KITAGAWA, Y. Rapid determination of allophane and amorphous inorganic materials in soils. **Japan Agricultural Research Quarterly**, Tsukuba, v.14, n.1, p.15-19, 1980.
- MITCHEL, B.D.; FARMER, V.C.; McHARDY, W.J. Amorphous inorganic materials in soils. **Advances in Agronomy**, San Diego, v.16, p.327-383, 1964.
- MOORMANN, F.R. **Excerpts from the circular letters of the International Committee on Low Activity Clays (ICOMLAC)**. Washington : USDA - Agency for International Development, 1985. 228p. (Soil Management Support Services. Technical Monograph, 8).

PEDRO, G. Les constituants amorphes des sols. **Science du Sol**, Plaisir, v.3/4, p.137-151, 1983.

SCHWERTMANN, V. Differenzierung der Eisenoxide des Bodens durch Extraktion mit Ammoniumoxalat-Lösung. **Zeitschrift für Pflanzenernährung, Düngung, Bodenkunde**, Weinheim, v.105, n.3, p.194-202, 1964.

SEGALEN, P. Note sur une méthode de détermination des produits minéraux amorphes dans certains sols à hydroxydes tropicaux. **Cahiers ORSTOM Série Pédologie**, Bondy, v.6, n.1, p.105-126, 1968.

TAXONOMY and management of Andisols. In: INTERNATIONAL SOIL CLASSIFICATION WORKSHOP, 6., 1984, Santiago. **Proceedings**. Santiago: Sociedad Chilena de la Ciencia del Suelo, 1985. 236p. Part 2: Tour guide for Chile.

UEHARA, G.; GILLMAN, G. **The mineralogy, chemistry, and physics of tropical soils with variable clays**. Boulder: Westview, 1981. p.21-22. (Westview Tropical Agriculture. Series, 4).

WIELEMARK, W.G.; WAKATSUKI, T. Properties weathering and classification of some soils formed in peralkaline volcanic ash in Kenya. **Geoderma**, Amsterdam, v.32, n.1, p.21-24, 1984.

YOE, J.H.; JONES, L. Colorimetric determination of iron with disodium 1.2 dihydroxybenzene 3,5 disulfonate. **Industrial and Engineering Chemistry**, Washington, v.16, n.2, p.111-115, 1944.