

Teores de alumínio extraídos pelos métodos do Cloreto de potássio 1 mol L⁻¹, Cloreto de potássio 1 mol L⁻¹ tamponado a pH5 e por Oxalato de amônio 0,2 mol L⁻¹

Daniel João Dall' Orsoletta⁽²⁾; Gabriel Octávio de Mello Cunha⁽²⁾; Jaime Antonio de Almeida⁽³⁾; Bethina Bastos Barboza⁽⁴⁾

⁽¹⁾ Trabalho executado com recursos da Cordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - CAPES.

⁽²⁾ Mestrando do curso de Pós-Graduação em Ciências do Solo, Universidade do Estado de Santa Catarina (UDESC-CAV), Lages, SC, Av. Luiz de Camões, 2090, CEP 88520-000, gabriel.cunha4@gmail.com; ⁽³⁾ Professor Associado, Bolsista CAPES, Depto. Solos e Recursos Naturais, a2jaa@cav.udesc.br, UDESC, Lages; ⁽⁴⁾ Bolsista Probioc, UDESC, Lages, bee.bz@hotmail.com

RESUMO: Em muitos solos ácidos brasileiros, os níveis de Al são altos, exercendo fitotóxicos para os principais cultivos agrícolas. Teores altos variam para cada tipo de solo, em função da sua composição química e mineralógica, e estágio de intemperização. Assim, teores de Al trocável acima de 0,5 cmol_c kg⁻¹ já podem resultar efeitos tóxicos, enquanto que níveis acima de 4,0 cmol_c kg⁻¹ podem não apresentar esse efeito. No presente trabalho o Al foi extraído e quantificado por diferentes extratores químicos, objetivando testar a validade do método de extração com a solução de Cloreto de potássio 1 mol L⁻¹ em quantificar realmente o Al trocável dos solos. No entanto, foram testados os seguintes extratores: Cloreto de potássio 1 mol L⁻¹ (tradicional), Cloreto de potássio 1 mol L⁻¹ tamponado a pH 5 e oxalato de amônio (tamponado a pH 3). O estudo foi conduzido no Laboratório de Gênese e Mineralogia do Solo, na Universidade do Estado de Santa Catarina, Lages-SC, com amostras de solo de cinco estados brasileiros: Acre (Perfis AC4, AC6, AC9 e AC11), Bahia (BA), Pernambuco (PE), Santa Catarina (Bom Retiro e São Joaquim) e Rio Grande do Sul (RS11 e Rosário do Sul). Dois perfis (Rancho Queimado e Curitibaanos), com níveis mais baixos de Al-Cloreto de potássio, tomados como padrão. Os teores de Al foram quantificados por titulação com base padronizada e por espectrofotometria de absorção atômica. Os resultados pelos métodos utilizados demonstram que a solução de Cloreto de potássio 1 mol L⁻¹ extrai realmente outras formas de alumínio, além da trocável.

Termos de indexação: alumínio trocável; métodos de extração de alumínio; toxidez de alumínio.

INTRODUÇÃO

O Al trocável é tradicionalmente determinado a partir da extração com soluções de sais não tamponados, sendo o Cloreto de potássio 1 mol L⁻¹ o sal mais utilizado, e sua quantificação geralmente é feita por titulometria de neutralização com solução de NaOH 0,02 mol L⁻¹, padronizado. O alumínio

extraído por esse extrator está sujeito à superestimação devido à dissolução de espécies de Al não trocáveis (hidróxi-Al). A dissolução de hidróxi-Al é afetada pelo pH, concentração e característica química do extrator, bem como o tempo de extração (KISSEL et al., 1971; OATES & KAMPRATH, 1983) e outros autores demonstraram que o Al⁺³ constituía a principal fonte de acidez em solos ácidos, e que o Al, assim determinado, estimava de forma adequada os teores de alumínio mais diretamente em equilíbrio com os ocorrentes na solução do solo. Com base nesses trabalhos, Kamprath (1970) sugeriu que a calagem de solos intemperizados e ácidos, tais como os Oxisols e Ultisols (equivalentes no Brasil aos Latossolos e Argissolos, respectivamente) fosse feita com base nos teores de Al trocável quantificados no extrato de Cloreto de potássio.

Entretanto, nos solos com participação expressiva de cargas negativas permanentes e, ou com presença de compostos de Al inorgânicos amorfos, o Cloreto de potássio promove grande redução do pH em relação aos valores determinados em água, podendo induzir a hidrólise de outras formas não trocáveis de Al, superestimando seus valores. Sugere-se que o uso deste sal, porém tamponado a valores de pH mais próximos do pH em água do solo, pode reduzir esse efeito, indicando de forma mais realista os teores de Al trocável. O método mais utilizado para a quantificação das formas de baixa cristalinidade e amorfas de compostos de ferro e de alumínio é o de Tamm modificado, que preconiza a utilização de solução de oxalato de amônio a pH 3 (Schwertmann, 1964; McKeague & Day, 1966). O método, entretanto, não é totalmente seletivo, podendo também extrair alumínio ligado à matéria orgânica (Schwertman, 1973; Cornell & Schwertmann, 1996).

Em virtude dos fatos acima demonstrados, o presente trabalho tem como objetivos testar a eficácia da solução de Cloreto de potássio 1 mol L⁻¹ em quantificar o Al realmente trocável de vários solos ácidos brasileiros, comparando seus valores com os obtidos por solução de Cloreto de potássio 1

mol L⁻¹ tamponada a pH 5 e com solução de oxalato de amônio 0,2 mol L⁻¹ tamponada a pH 3, interpretar seus resultados considerando suas características e limitações e procurar identificar as possíveis fontes/origens dos altos teores de Al trocável encontrados nestes solos.

MATERIAL E MÉTODOS

Este estudo foi realizado no Laboratório de Gênese e Mineralogia do Solo da Universidade do Estado de Santa Catarina (UDESC), em Lages-SC, com amostras de solos de cinco estados brasileiros, com dois horizontes cada, sendo estes do estado do Acre (Perfis AC4, AC6, AC9 e AC11), Bahia (BA), Pernambuco (PE), Santa Catarina (Bom Retiro - SCBR, Rancho Queimado - SCRQ, São Joaquim Perfil 8 - SC8SJ e Curitiba - SCCB) e Rio Grande do Sul (Formigueiro - RS11 e Rosário do Sul).

As amostras foram coletadas em condições naturais, sem nenhum tipo de intervenção antrópica, secas em estufa a 60° C por 24 horas, destorroadas, moídas e peneiradas em malhas de 2 mm. Em seguida, foram pesados 4 gramas de TFSA em tubos falcon de 50 mL, adicionando-se 40 mL de Cloreto de potássio 1 mol L⁻¹ ou de Cloreto de potássio 0,1 mol L⁻¹ pH 5, sendo as amostras agitadas a 120 rpm por 30 minutos em um agitador horizontal, centrifugadas a 2000 rpm por 10 minutos, com medida do pH do sobrenadante de cada amostra. Foi retirada uma alíquota de 20 mL para quantificação do Al com NaOH 0,02 mol L⁻¹, o restante foi filtrado para posterior leitura no espectrofotômetro de absorção atômica. O extrator de Cloreto de potássio 1 mol L⁻¹ pH 5 foi preparado adicionando Cloreto de potássio 1 mol L⁻¹ com acetato de sódio, o pH foi corrigido com ácido acético glacial. A extração e quantificação do Al foi feita de modo similar ao anterior.

Para o oxalato de amônio 0,2 mol L⁻¹, foram pesados 0,8 gramas de solo em tubos falcon de 50 mL, sendo adicionados 40 mL do extrator, as amostras foram agitadas num período de 4 horas no escuro, centrifugadas a 2000rpm por 10 minutos e sua quantificação foi feita por espectrofotometria de absorção atômica.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os teores de Al quantificados no extrato de Cloreto de potássio 1 mol L⁻¹ por titulação com base foram variáveis entre os solos e horizontes analisados, com valor muito baixo no horizonte A do solo da Bahia, cujo pH em água foi de 5,67, até valores extremamente altos no horizonte B do solo de Pernambuco, com 22,48 cmol_c kg⁻¹ de Al.

Já quanto ao método de quantificação de Al, para a maior parte das amostras os teores quantificados por EAA foram similares ou ligeiramente mais altos do que os obtidos por titulação, exceto no horizonte B do solo da Bahia (BA-B) (Figura 1a), onde o valor obtido por EAA foi expressivamente superior ao da QT. Neste horizonte, foram detectadas quantidades expressivas de argilominerais 2:1 com forte intercalação de polímeros de hidróxi-Al entrecamadas. Nos solos de Curitiba e Rancho Queimado ocorreu o inverso, o maior teor de alumínio no horizonte A é explicado pela maior acidez dos solos, cujos valores de pH em água são expressivamente mais baixos do que no horizonte subsuperficial. Resultados são corroborados com os obtidos por Cunha et al., 2012.

Entretanto, quando se compara o Al extraído pelo Cloreto de potássio 1 mol L⁻¹ tamponado a pH 5 quantificado por titulação e por EAA, observa-se que os teores obtidos por titulação, para várias amostras, foram expressivamente mais altos do que os obtidos por EAA (Figura 1b), principalmente naqueles em que os teores de Al pelo método tradicional foram excepcionalmente elevados. Como não houve uma tendência clara quanto às variações observadas, ou seja, em alguns casos o Al foi mais alto por EAA, em outros casos foi similar ou mesmo inferior ao obtido por titulação, não se pode fazer uma interpretação conclusiva. Como o princípio de quantificação do Al por espectrofotometria de absorção atômica baseia-se na queima do elemento em chama de temperatura elevada, as quantidades menores encontradas em várias amostras podem ser decorrentes da reprecipitação de formas de Al previamente hidrolisadas, reduzindo a concentração do Al durante a queima.

Os teores de Al extraídos pelo oxalato de amônio foram expressivamente mais altos do que os obtidos pelo método do Cloreto de potássio 1 mol L⁻¹ e pelo Cloreto de potássio 1 mol L⁻¹ tamponado a pH 5 (Figura 2), ambos quantificados por EAA. Na média das amostras de todos os horizontes, o Al-oxalato extraiu cerca de 15 vezes mais Al do que a solução de Cloreto de potássio 1 mol L⁻¹ no horizonte A das amostras e 37 vezes maior que o tamponado a pH5 quando considerado todos os horizontes. Cunha et al., 2012 relataram que os teores de Al quantificados com oxalato por EAA foram 6 vezes maiores que os obtidos com Cloreto de potássio 1 mol L⁻¹ e 11 vezes maiores quando comparados com o tamponado a pH 5, ambos quantificados por EAA.

Entretanto, quando se consideram todos os horizontes ($R^2 = 0,39^{**}$), ou somente o horizonte A das amostras ($R^2 = 0,53^{**}$), a correlação entre os valores obtidos pelos dois métodos foi muito baixa, o que não permite estabelecer relações ou conclusões



consistentes acerca das formas de Al extraídas pelos dois métodos.

Já quando plotamos os teores de Al-oxalato considerando apenas os horizontes B dos solos em que argilominerais do grupo das esmectitas constituíam parcela expressiva na fração argila dos solos (Amostras AC6, AC9, AC11, BA, PE e as duas amostras do RS), os coeficientes de correlação foram bem mais altos ($R^2 = 0,63^{**}$). Portanto, no horizonte B desses solos, onde pouco se manifesta o efeito da matéria orgânica na complexação do alumínio, o aumento das formas amorfas ou de baixa cristalinidade de Al também se refletiu no aumento do Al extraído com a solução de Cloreto de potássio. Esses resultados foram encontrados por Cunha et al. (2012), com os mesmos solos e por Almeida et al. (2000) para o perfil RS11, o que foi confirmado neste trabalho.

CONCLUSÕES

Os teores de Al por titulação foram semelhantes com os obtidos por espectrofotometria de absorção atômica, indicando uma similaridade entre os métodos.

O Cloreto de potássio 1 mol L^{-1} utilizado como extrator superestima os teores de alumínio, extraíndo outras formas de alumínio, além da trocável, apresentando alta correlação com o método de extração com oxalato de amônio.

O Cloreto de potássio 1 mol L^{-1} tamponado a pH 5, extraiu menos alumínio por absorção atômica, mas, por titulação os teores desse metal foram similares com os obtidos com a solução mais concentrada.

Os teores de Al extraídos pelo oxalato de amônio e quantificados por EAA em todos os solos foram superiores quando comparados com a solução de Cloreto de potássio tamponada e não tamponada.

AGRADECIMENTOS

À Capes pela concessão da bolsa.

À Universidade do Estado de Santa Catarina (UDESC) pela infraestrutura oferecida.

E aos demais amigos e amigas que de certa forma contribuíram direta e, ou indiretamente para que as análises pudessem ser realizadas.

REFERÊNCIAS

ALMEIDA, J. A.; MAÇANEIRO, K. C. & KLAMT, E. Mineralogia da fração argila de solos vermelhos com horizontes superficiais brunados do Planalto de Lages, Revista Brasileira de Ciência do Solo, 24: 815-828, 2000.

CORNELL, R.M. & SCHWERTMANN, U. The iron oxides. VCH Publishers, Weinheim, Germany. 1996.

CUNHA, G. O. M.; ALMEIDA, J. A.; BARBOZA, B. B.; TESTONI, S. A. Solos ácidos brasileiros com teores excepcionalmente altos de Al-KCl. Será todo esse Al trocável? IX Reunião Sul Brasileira de Ciências do Solo. Lages, Santa Catarina. 2012.

KAMPRATH, E.J. Exchangeable aluminum as a criterion for liming leached mineral soils. Soil Sc. Soc. Amer. Proc. 34:252-254, 1970.

KISSEL, D. E.; GENTZSCH, E. P.; THOMAS, G. W. Hydrolysis of nonexchangeable acidity in soils during salt extractions of exchangeable acidity. Soil Science, v.111, p. 293-297, 1971.

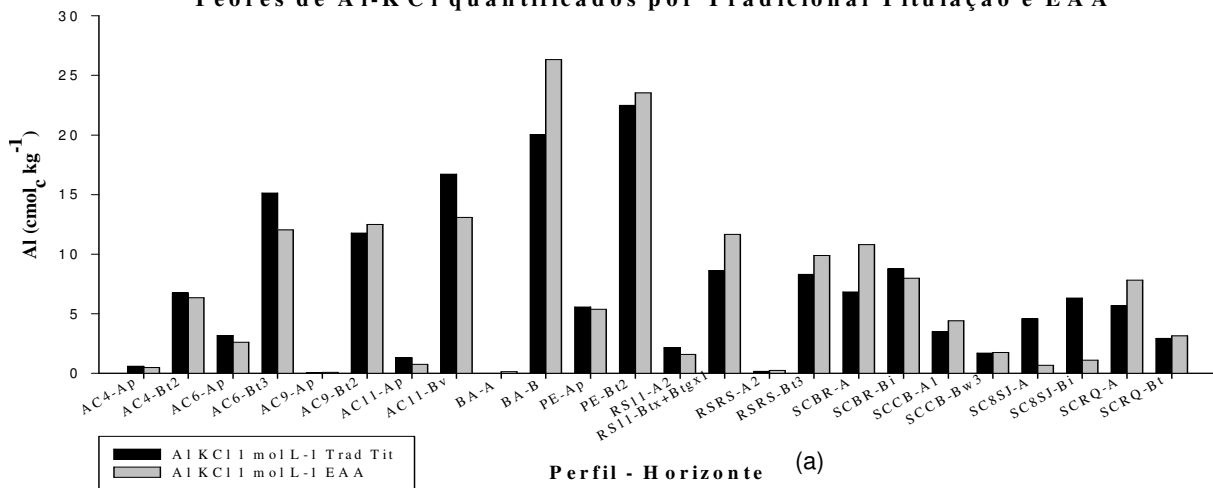
MCKEAGUE J A & DAY J H. Dithionite and oxalate-extractable Fe and Al as aids in differentiating various classes of soils. Can. J. Soil Sci. 46:13-22, 1966.

OATES, K. M.; KAMPRATH, E. J. Soil acidity and liming: I. Effect of the extracting solution cation and pH on the removal of aluminum from acid soils. Soil Science Society of America Journal, v. 47, p.686-689, 1983.

SCHWERTMANN, U. The differentiation of iron oxide in soils by photochemical extraction with ammonium oxalate. Z. Pflanzenernähr. Dung. Bodenkunde 105:194-20,1964.

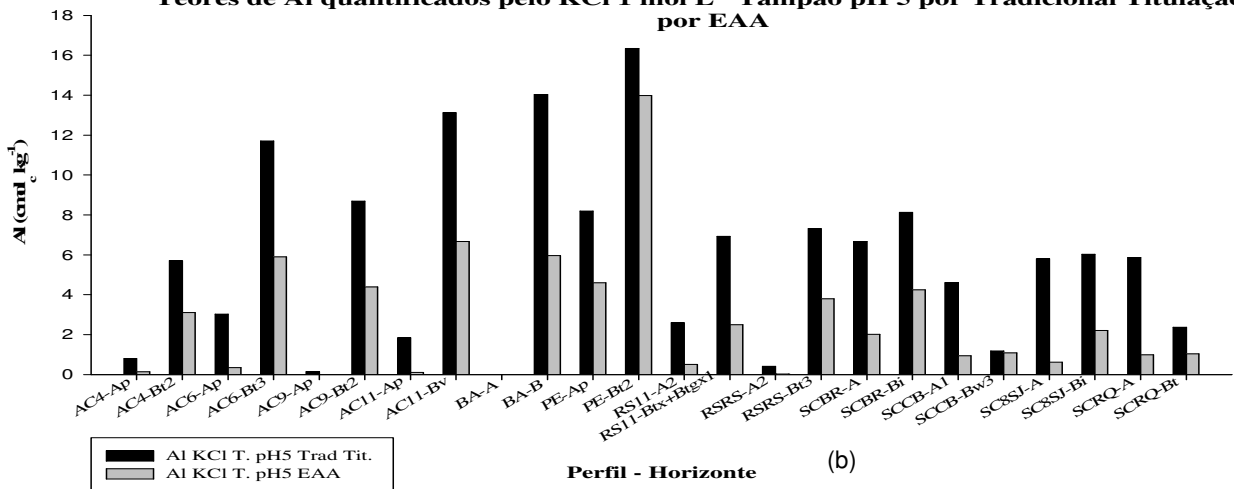
SCHWERTMANN, U. Use of oxalate from Fe extraction from soils. Can. J. Soil Sci., 53:244-246, 1973.

Teores de Al-KCl quantificados por Tradicional Titulação e EAA



Perfil - Horizonte (a)

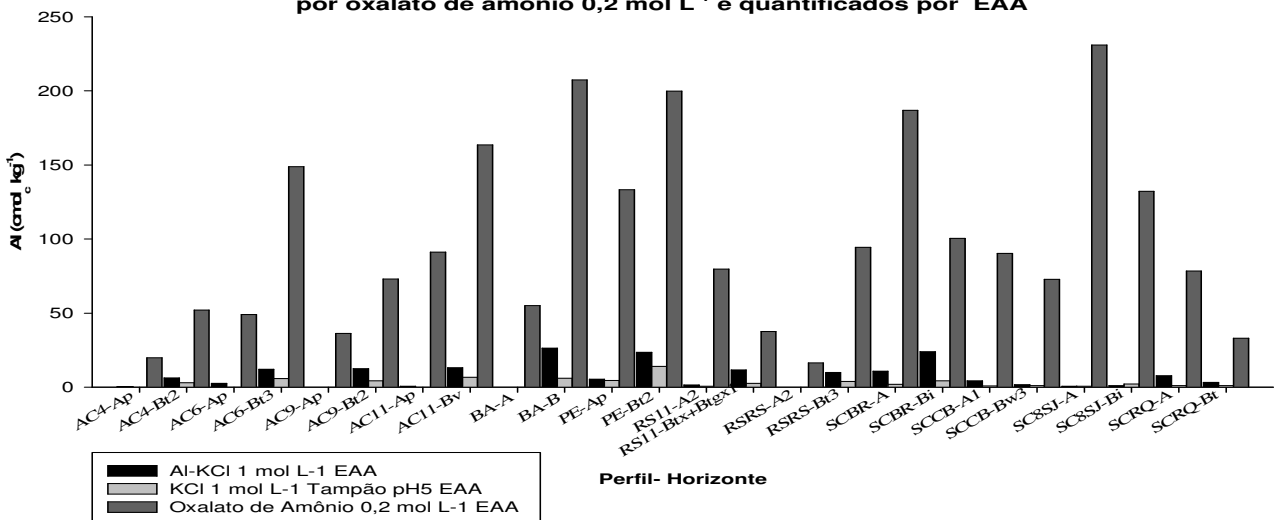
Teores de Al quantificados pelo KCl 1 mol L⁻¹ Tampão pH 5 por Tradicional Titulação e por EAA



Perfil - Horizonte (b)

Figura 1: (a) Teores de Al-KCl 1 mol L⁻¹ quantificados por tradicional titulação e por EAA e; (b) extraídos pelo KCl 1 mol L⁻¹ pH5, ambos quantificados por tradicional titulação e por EAA.

Teores de Al extraídos pelo KCl 1 mol L⁻¹, KCl tamponado a pH5, por oxalato de amônio 0,2 mol L⁻¹ e quantificados por EAA



Perfil- Horizonte

Figura 2: Teores de Al extraídos pelo KCl 1 mol L⁻¹, KCl 1 mol L⁻¹ tamponado a pH 5 e pelo (NH₄)₂C₂O₄·H₂O 0,2 mol L⁻¹, ambos quantificados por EAA.