

Seletividade do pirofosfato de sódio e do cloreto de cobre na extração e quantificação do alumínio em solos de diferentes regiões brasileiras⁽¹⁾

Daniel Alexandre Heberle⁽²⁾; Gabriel Octávio de Mello Cunha⁽³⁾; Jaime Antonio de Almeida⁽⁴⁾; Bethina Bastos Barboza⁽⁵⁾

⁽¹⁾Trabalho executado com recursos do PROAP/CAPES.

⁽²⁾Doutorando do Curso de Pós-graduação em Ciência do Solo, Universidade do Estado de Santa Catarina, Lages, Santa Catarina, heberle_78@yahoo.com.br; ⁽³⁾Mestrando do Curso de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Universidade do Estado de Santa Catarina; ⁽⁴⁾Professor Associado, Depto Solos e Recursos Naturais, Universidade do Estado de Santa Catarina; ⁽⁵⁾Graduanda do Curso de Engenharia Ambiental, Universidade do Estado de Santa Catarina.

RESUMO: A maioria dos solos brasileiros são naturalmente ácidos em função do alto grau de intemperização e da intensa lixiviação de bases. A acidez é um dos principais atributos químicos relacionados com o desenvolvimento das plantas, pois determina a existência ou não de elementos fitotóxicos e afeta a disponibilidade de quase todos nutrientes essenciais no solo. O alumínio é o principal componente da acidez dos solos, em altas concentrações, pode ser tóxicos às plantas, constituindo uma das principais limitações agrícolas. No presente trabalho o Al foi extraído pelo pirofosfato de sódio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e pelo cloreto de cobre $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ 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 dois horizontes de perfis de solo de cinco estados brasileiros: 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).

Os teores de alumínio por esses métodos foram quantificados por espectrofotometria de absorção atômica (EAA). Os resultados demonstraram pouca seletividade na determinação do Al, principalmente nos horizontes subsuperficiais dos solos analisados, tanto pelo pirofosfato como pelo cloreto de cobre. Devido às características dos solos tais, como teores de matéria orgânica e destruição de argilominerais 2:1 expansíveis com forte intercalção de polímeros de alumínio entrecamadas.

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

INTRODUÇÃO

Juo & Kamprath (1979), foram os primeiros a propor o CuCl_2 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ como um extrator do Al não trocável reativo nos solos. Juo & Kamprath (1979) e Soon (1993), relataram a habilidade do

Cu^{+2} em formar complexos relativamente fortes com a MO do solo, tornando esse extrator potencialmente adequado à remoção de Al ligado organicamente. Além do efeito complexante do cobre, a remoção de Al-húmus por esse extrator tem sido atribuída, também, ao baixo valor do pH da solução, normalmente 3,0 (Hargrove & Thomas, 1981; Oates & Kamprath, 1983; Ponette et al., 1996).

O Al complexado na matéria orgânica do solo é determinado por técnicas de dissolução seletiva (García-Rodeja et al., 2004). O extrator comum para essa forma de Al e Fe é o pirofosfato de sódio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Tendo como princípio extrair principalmente Al ligado aos compostos orgânicos, mas pode extrair também formas inorgânicas de Al, de baixa cristalinidade ou amorfas (Kaiser & Zech, 1996). Para esses mesmos autores o extrator não é totalmente seletivo para Al de compostos orgânicos, podendo também dissolver compostos inorgânicos, ou até mesmo gibbsita.

O pirofosfato de sódio é comumente utilizado para extrair o alumínio ligado ao húmus, mas existem trabalhos mostrando que esse mesmo extrator pode quantificar o também o trocável e o proveniente da dissolução de compostos de baixa cristalinidade e amorfos (Jeanroy & Guillet, 1981).

De acordo com Mckeague et al. (1971), o pirofosfato de sódio extrai principalmente as formas de Al e Fe complexados organicamente nos solos. Compostos de manganês (Mn) também são dissolvidos, dissolvendo pouco as formas inorgânicas não cristalinas, não atacando significativamente minerais silicatados e óxidos e hidróxidos cristalinos de Al e Fe. Kaiser & Zech (1996) afirmaram que o extrator pirofosfato não deveria ser mais utilizado para estimar metais em complexos húmicos, pois tanto o conteúdo de Fe e Al extraído não podem ser atribuídos unicamente à associação do elemento da fração húmica do solo, mas também à dissolução alcalina de gibbsita e à peptização de hidróxidos de Al associados à matéria orgânica neles adsorvida.

Em virtude da falta de seletividade do extrator acima citado para determinados solos e horizontes de diferentes classes de solos em que há predomínio de complexos Al-húmus. Sugere-se que, para adequada caracterização do Al complexado à matéria orgânica, extratores não tamponados de cloreto, como o cloreto de cobre (Juo & Kamprath, 1979; Hargrove & Thomas, 1981). Como o pirofosfato, o cloreto de cobre também carece de seletividade, podendo extrair em parte o Al-hidroxi entrecamadas e da superfície dos minerais de argila (Thomas & Hargrove, 1984).

Portanto, o presente trabalho objetivou avaliar a seletividade dos extratores pirofosfato de sódio e cloreto de cobre em amostras de solos de diferentes estados brasileiros, a fim de comparar se os teores de Al obtidos por cada método é realmente aquele ligado ao húmus ou se é proveniente de outras formas de alumínio.

MATERIAL E MÉTODOS

O estudo foi conduzido 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 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 cobre 0,5 mol L⁻¹, sendo as amostras agitadas a 120 rpm por 30 minutos em um agitador horizontal, centrifugadas a 2000 rpm por 30 minutos, com medida do pH do sobrenadante de cada amostra.

Para o pirofosfato 0,1 mol L⁻¹ foram pesados 0,4 gramas de solo, adicionando-se 40 ml do extrator em tubos falcon de 50 ml, as amostras foram agitadas a 120 rpm por uma noite (16 horas). Em seguida, foram retirados 35 ml da suspensão para tubos de centrifuga, acrescentando 4 ml de CaCl₂ 0,1 mol L⁻¹, para facilitar a floculação da suspensão do solo. As amostras foram agitadas com Vortex, centrifugadas a 2000 rpm por 30 minutos. A quantificação do alumínio em ambos os métodos foi feita por espectrofotometria de absorção atômica (EAA).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nos perfis estudados, os teores de Al quantificados no extrato de pirofosfato, são mais altos quando comparados com os obtidos com o cloreto de cobre 0,5 mol L⁻¹ (Figura 1). Na mesma figura, observa-se que não há um padrão uniforme de variação entre os valores obtidos pelo pirofosfato e o extrator de CuCl₂ em relação às amostras de horizontes superficiais e subsuperficiais. Com exceção das amostras dos horizontes Ap e Bt₂ do solo de Pernambuco (PE-Ap e PE-Bt₂) e dos horizontes A₂ e Bt_x + Bt_{gx1} de um dos solos do Rio Grande do Sul (RS11-A₂ e RS - Bt_x + Bt_{gx1}), onde os valores de Al do pirofosfato foram inferiores aos obtidos com cloreto de cobre, nas demais amostras superficiais, os teores de Al do pirofosfato foram sempre expressivamente mais altos. Em princípio, portanto, poder-se-ia considerar que essas diferenças fossem devidas a maior eficácia do pirofosfato em extrair formas de Al ligadas a compostos orgânicos.

Entretanto, nas amostras do horizonte B de todos os solos, os conteúdos de carbono orgânico são muito baixos, o que não dá suporte a essa hipótese. Além disso, na maioria dos horizontes A e B dos solos do Acre, da Bahia, Pernambuco e do Rio Grande do Sul, houve claras evidências da ocorrência de processos de destruição de parte das esmectitas, com provável reprecipitação de formas de Al amorfas ou de baixa cristalinidade. De modo semelhante, no horizonte B de solos bem drenados de Santa Catarina, com participação importante de argilominerais 2:1 com forte intercalação com polímeros de hidróxi-Al entrecamadas, os teores de Al pirofosfato foram expressivamente mais altos do que o Al-CuCl₂, indicando que o extrator não foi seletivo para extrair Al somente de compostos orgânicos, devendo solubilizar também formas de Al provenientes de compostos inorgânicos.

McKeague & Schuppli (1982), Jarvis (1986) e Kaizer & Zech (1996) relatam que o pirofosfato também pode extrair Fe e Al de fontes inorgânicas. Kaizer & Zech (1996) mostraram significativa liberação de Al de compostos amorfos e de gibbsita em extratos de pirofosfato de sódio a pH 10, tendo atribuído isto aos efeitos de complexação do reagente e a solubilização (ou peptização) de complexos organometálicos, devido ao alto pH e o aumento das cargas negativas do sistema. Para Coelho et al. (2010) a inespecificidade desse extrator para as formas de Al e de Fe orgânicos superestima os teores de Al ligado às fontes orgânicas.

Como mostrado na figura 2 não houve correlação entre os métodos, mostrando a falta de seletividade



de ambos, sendo mais acentuada no pirofosfato de sódio.

CONCLUSÕES

Os teores de Al extraídos pelo pirofosfato de sódio são mais altos quando comparados com os quantificados pelo cloreto de cobre na maioria das amostras.

Enquanto o pirofosfato parece extrair outras formas que não somente Al ligado à matéria orgânica, o extrator cloreto de cobre, menos eficaz que o pirofosfato na sua capacidade extratora, mostrou maior seletividade para essa forma do elemento, mesmo para aquelas amostra que apresentam Al inorgânico.

Os cloretos não tamponados podem ser utilizados como critério na avaliação da seletividade do reagente pirofosfato.

Não houve correlação entre os métodos de extração mostrando a falta de seletividade dos extratores em quantificar o Al presente na matéria orgânica.

AGRADECIMENTOS

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - CAPES.

À Universidade do Estado de Santa Catarina – UDESC.

REFERÊNCIAS

COELHO, M. R.; TORRADO, V. D.; PÉREZ, X. L. O.; MARTINS, V. M.; VÁZQUEZ, F. M. Seletividade do pirofosfato de sódio e de cloretos não tamponados (CuCl_2 e LaCl_3) como extratores de alumínio associado à matéria orgânica em solos de restinga do estado de São Paulo. *Revista Brasileira de Ciências do Solo*, 34: 1561-1572, 2010.

GARCÍA-RODEJA, E.; NÓVOA, J. C.; PONTEVEDRA, X.; MARTÍNEZ-CORTIZAS, A. & BUURMANP. Aluminum fractionation of European volcanic soils by selective dissolution techniques. *Catena*, 56: 155-193, 2004.

HARGROVE, W. L. & THOMAS, G. W. Extraction of aluminum organic matter complexes. *Soil. Sci. Soc. Am. J.*, 45:151-153, 1981.

JARVIS, S. C. Forms of aluminum in some acid permanent grassland soils. *Journal Soil Science*, 37:211-222, 1986.

JEANROY, E. & GUILLET, B. The occurrence of suspended ferruginous particles in pyrophosphate extracts of some soil horizons. *Geoderma*, 29:95-106, 1981.

JUO, A.S.R.; KAMPRATH, E.J. Copper chloride as an extractant for estimating the potentially reactive aluminum pool in acid soils. *Soil Science Society of America Journal*, Madison, v.43, p.35-38, 1979.

KAISER, K., ZECH, W. Defects in estimation of aluminum in humus complexes of podzolic soils by pyrophosphate extraction. *Soil Science*, Madison, v.161, p.452-458, 1996.

McKEAGUE, J.A & SCHUPPLI, P. A. Changes in concentration of iron and aluminum in pyrophosphate extracts of soil and composition of sediment resulting from ultracentrifugation in relation to spodic horizon criteria. *Soil Sci.*, 134:265-270, 1982.

MCKEAGUE, J.A.; BRYDON, J. E. & MILNES, N. M. Differentiation of forms of extractable iron and aluminum in soils. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 35:33-38, 1971.

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.

PONETTE, Q.; ANDRE, D.; DUFÉY, J. E. Chemical significance of aluminum extracted from three horizons of an acid forest soil, using chloride salt solutions. *European Journal Soil Science*, v.47, p. 89-95, 1996.

SOON, Y. K. Fractionation of extractable aluminum in acid soils: A review and a proposed procedure. *Comm. Soil Sci. Plant Anal.*, 24:1683-1708, 1993.

THOMAS, G. W & HARGROVE, W. L. The chemistry of soil acidity. In: ADAMS, F. (ED.) *Soil acidity and liming*. Madison: ASA, CSSA, SSSA, 1984. Cap.1, p. 3-56.

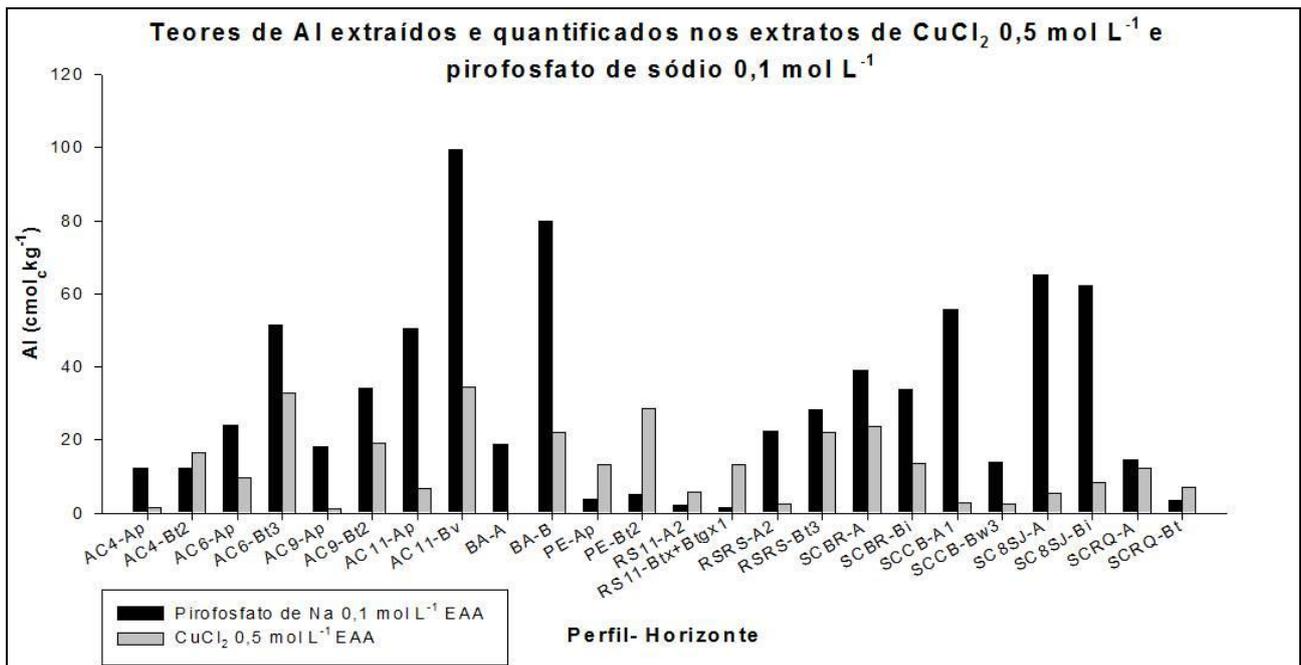


Figura 1 - Teores de Al extraídos pelo cloreto de cobre $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e pelo pirofosfato de sódio $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, ambos quantificados por espectrofotometria de absorção atômica.

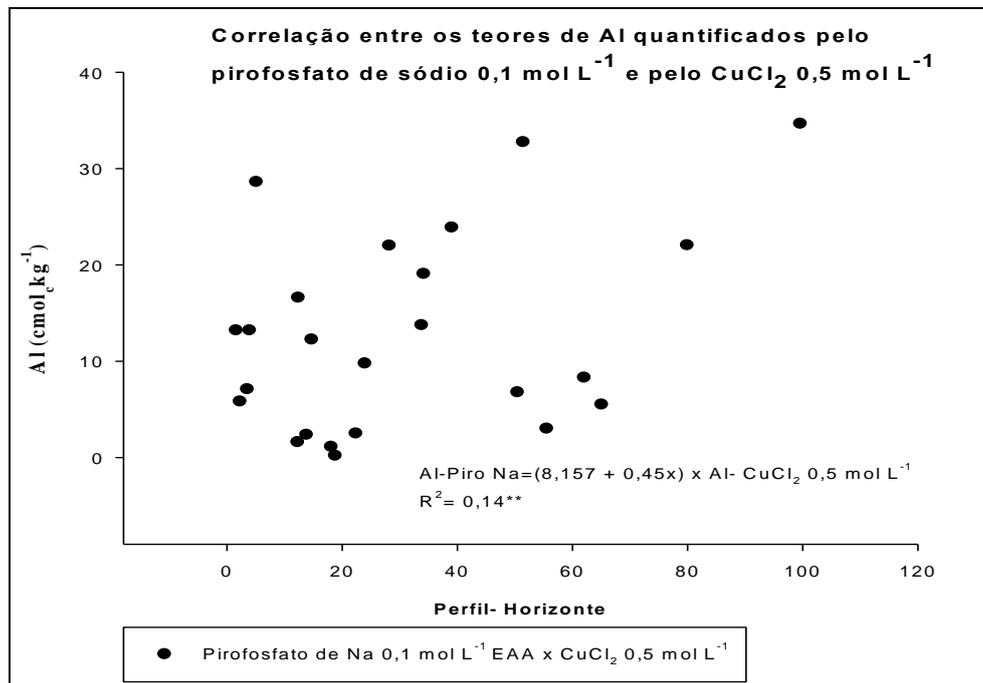


Figura 2 - Correlação entre os teores de Al extraídos pelo cloreto de cobre $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e pelo pirofosfato de sódio $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, ambos quantificados por espectrofotometria de absorção atômica.