

## Solução de Cloreto de Amônio como alternativa para extração de Al trocável em solos do Rio Grande do Sul<sup>(1)</sup>

Magno Batista Amorim<sup>(2)</sup>; Douglas Antonio Rogeri<sup>(2)</sup>; Sergio Juliano de Souza<sup>(3)</sup>; Clesio Gianello<sup>(4)</sup>

<sup>(1)</sup> Trabalho executado, em parte, com recursos de projetos de extensão do LAS-FAURGS.

<sup>(2)</sup> Estudante de Pós-Graduação em Ciência do Solo; Universidade Federal do Rio Grande do Sul; Porto Alegre, RS; [magnoeg@gmail.com](mailto:magnoeg@gmail.com); <sup>(3)</sup> Estudante de Graduação em Agronomia; Universidade Federal do Rio Grande do Sul. <sup>(4)</sup> Professor titular do departamento de Solos da Faculdade de Agronomia; Universidade Federal do Rio Grande do Sul-UFRGS.

**RESUMO:** No Brasil os principais laboratórios de análise de solo utilizam a solução de KCl 1 mol L<sup>-1</sup>, para a extração de alumínio trocável (Al<sup>3+</sup>) e a determinação por titulometria do H liberado pela hidrólise do A. Na titulação, o Al<sup>3+</sup> pode estar sendo superestimado e quando determinado por espectrofotometria de absorção ou de emissão pode ocorrer a deposição de sal no queimador ou obstrução do nebulizador desses equipamentos. Um estudo foi conduzido em laboratório com 37 amostras de solo do Rio Grande do Sul em que a capacidade de extração da solução de NH<sub>4</sub>Cl 1 mol L<sup>-1</sup> foi comparada a da solução de KCl 1 mol L<sup>-1</sup>. As amostras foram submetidas a dois tempos de agitação e dois modos de determinação. A solução de NH<sub>4</sub>Cl 1 mol L<sup>-1</sup>, no tempo de 60 minutos obteve um bom desempenho em relação ao KCl, com altos coeficientes de correlação. Porém extraiu menos Al do solo em relação ao extraído com KCl, determinado por titulação. Quando ambos os extratos foram determinados por espectrometria de emissão óptica (ICP-OES) a diferença entre os extratores foi menor. Ao se comparar os extratos em KCl nos dois métodos de determinação, verificou-se que a titulação proporcionou um teor consistentemente maior de K, indicando que a titulometria superestima o teor de Al do solo. A solução de NH<sub>4</sub>Cl foi eficiente na extração de Al<sup>3+</sup> dos solos estudados, podendo ser utilizada como alternativa à solução de KCl 1 mol L<sup>-1</sup> quando a determinação for feita por ICP-OES.

**Termos de indexação:** métodos de determinação, espectrometria de emissão óptica.

### INTRODUÇÃO

A determinação dos cátions trocáveis do solo pode ser feita por várias metodologias descritas por diversos pesquisadores em todo o universo da ciência do solo. Contudo, a correta escolha e a calibração do método a ser utilizado em determinada região, se fazem necessárias para a eficiência e viabilidade econômica dos laboratórios de análise de solo, uma vez que o método utilizado deve ser de baixo custo, fácil aplicação e ter alta

correlação entre o teor de nutriente/cátion determinado e o absorvido pela planta (Corey, 1990; Bortolon et al. 2010).

Os principais laboratórios do Brasil utilizam KCl 1 mol L<sup>-1</sup>, para a extração de Ca, Mg e Al e Mn (Embrapa, 1997; Tedesco, et al., 1995), com determinação por espectrometria de absorção atômica (AA) ou titulometria (Al<sup>3+</sup>). O inconveniente dessa solução é a deposição de sal com a formação de cristais de KCl na fenda do queimador do espectrômetro, obrigando a manutenções freqüentes e impossibilitando a determinação de K subsequente a dos cátions Ca, Mg e Mn. A opção da determinação de Al por AA requer a utilização do gás óxido nitroso, que além do custo acarreta o risco de explosão do comburente Cantarella et al., 2001; Boeira et al., 2004). Quando se utiliza a solução de cloreto de amônio (NH<sub>4</sub>Cl) como extrator estes inconvenientes não são observados (Cantarella et al., 2001; Boeira et al., 2004; Shuman & Duncan, 1990). Porém, a utilização do NH<sub>4</sub>Cl inviabiliza a determinação do Al trocável por titulação, devido ao efeito tampão da solução alcalina (Coscione et al., 1998). A titulação pode ser substituída pela determinação em espectrometria de absorção atômica, espectrometria de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES) ou pelo método colorimétrico do alaranjado de xilenol (Otomo, 1963).

Diversos estudos relatam a solução de NH<sub>4</sub>Cl como eficiente na extração simultânea de Ca, Mg, Na, K e Al, o que pode representar uma importante alternativa para os laboratórios de análise de solo que utilizam, ou venham a utilizar, equipamentos mutielementares (Shuman & Duncan, 1990; Cantarella et al., 2001; Boeira et al., 2004).

Assim, o presente estudo tem por objetivo avaliar a capacidade de extração de Al trocável da solução de NH<sub>4</sub>Cl 1 mol L<sup>-1</sup> em relação a solução de KCl 1 mol L<sup>-1</sup> e com diferentes tempos de agitação e modos de leitura em alguns solos do Rio Grande do Sul.

### MATERIAL E MÉTODOS

O estudo foi conduzido em 37 amostras de solos representativos do estado do Rio Grande do Sul, coletadas da profundidade 0–20 cm, pertencentes ao banco de solos do Laboratório de Análises de Solos da Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS. Foram determinados os teores  $\text{Al}^{3+}$  extraídos pela solução de  $1 \text{ mol L}^{-1}$  KCl, conforme metodologia descrita em Tedesco et al., 1995. As determinações foram feitas por titulação com  $0.125 \text{ mol L}^{-1}$  de NaOH e por ICP-OES. As amostras foram submetidas a extrações em triplicata com a solução de  $1 \text{ mol L}^{-1}$   $\text{NH}_4\text{Cl}$  em dois tempos de agitação: 30 e 60 minutos. Após duas horas de decantação, foram pipetados 5 mL do sobrenadante e transferidos para copos plástico de 50 mL, onde foi adicionado 25 mL de água destilada. Em seguida, as amostras foram transferidas para frascos de leitura e os cátions foram determinados por espectrometria de emissão ótica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES). Os resultados foram comparados por teste de linhas de regressão linear, sendo os valores dos parâmetros “a” (intersecção) e “b” (declividade) comparados com os valores ideais de 0 (zero) e 1, respectivamente, pelo teste do limite de confiança a 95 % (Miller & Miller, 2005) e também foram testados os pares de médias pelo teste “t”.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

O teor de alumínio trocável extraído pela solução de  $\text{NH}_4\text{Cl}$   $1 \text{ mol L}^{-1}$  com 30 minutos de agitação foi menor que o determinado por titulação, extraído pela solução de KCl  $\text{mol L}^{-1}$  (Figura 1A). O valor de intersecção e inclinação diferiram de 0 e 1, respectivamente (Quadro 1), indicando que as soluções possuem diferentes capacidades de deslocarem o  $\text{Al}^{3+}$  dos sítios de troca. Com o aumento do tempo de agitação não foi observada diferença entre os extratores, pois o valor de “a” não diferiu de 0, porém, o valor de “b” foi significativamente diferente de 1, o que indica a ocorrência de algum erro no processo de extração ou de leitura de alumínio (Miller & Miller, 2005). A análise dos coeficientes angulares, indica que ocorreu um aumento de 0,74 para 0,84 (Figura 1A e B); mesmo diminuindo a diferença, o cloreto de amônio ainda extrai menos  $\text{Al}^{3+}$  trocável do solo que o cloreto de potássio. Considerando que as duas soluções possuem a mesma concentração e o mesmo princípio de extração e o intercepto não difere de 0, com 60 minutos de agitação, esta diferença pode estar associada ao procedimento de determinação padrão (titulação), que se baseia na neutralização da acidez da solução, sendo estes  $\text{H}^+$

atribuídos à hidrólise do  $\text{Al}^{3+}$ . Porém, hidrogênio oriundo de outro tipo de acidez que não provem do alumínio pode estar sendo neutralizado, como pode ser observado na figura 1C, que mostra a relação entre os resultado por titulação(y) e os por espectrometria de emissão ótica (ICP-OES)(x). O valor de “a” da reta de regressão ajustada não diferiu de 0 (Quadro 2), não caracterizando diferença entre os métodos de determinação, porém, este resultado pode ter ocorrido devido ao grande número de amostras terem teores muito baixos de  $\text{Al}^{3+}$ , forçando a intersecção a 0. O valor de “b” foi diferente de 1 ( $b= 1,21$ ), indicando que a titulação detectou em média 21% mais  $\text{Al}^{3+}$  que a determinação direta em ICP-OES. Estes resultados são confirmados pelo teste “t” ( $t= 3,93$   $p<0,01$ ), o valor positivo de “t” (KCl - KCl ICP) confirma que alumínio trocável por titulação é superestimado.

A determinação direta em ICP-OES expressa o valor real do elemento em solução, logo, o  $\text{Al}^{3+}$  extraídos pela solução de KCl  $1 \text{ mol L}^{-1}$  e determinado em ICP-OES pode ser considerado o teor verdadeiro deste elemento na forma trocável no solo. A relação entre o  $\text{Al}^{3+}$  trocável extraído pela solução de  $\text{NH}_4\text{Cl}$   $1 \text{ mol L}^{-1}$  com 60 minutos de agitação, e a solução de KCl ICP  $1 \text{ mol L}^{-1}$  é dada na figura 1D. O valor de intersecção da reta de regressão ajustada foi diferente de 0 (Quadro 1), indicando que as solução extraem de forma diferente o alumínio dos solos estudados. Já o valor de inclinação não foi diferente de 1 e os coeficientes de determinação e correlação foram respectivamente 0,98 e 0,99, o que permite a transformação de valores determinados por um método em valores estimados do outro. De forma geral o cloreto de amônio extraiu em média  $0.09 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$  de alumínio trocável do solo a mais que a solução de KCl  $1 \text{ mol L}^{-1}$ . O resultado foi confirmado pelo teste “t” ( $t=-5,22$   $p<0,01$ ) para KCl ICP  $1 \text{ mol L}^{-1}$  -  $\text{NH}_4\text{Cl}$   $1 \text{ mol L}^{-1}$ , indicando a diferença na capacidade de extração das soluções, porém, para a maioria dos solos estudados esta diferença não é significativa em relação a participação deste elemento na CTC do solo. Os resultados concordam com os encontrados com Shuman & Duncan,(1990), que relataram o Al trocável foi maior com a extração por  $\text{NH}_4\text{Cl}$  em relação à solução de KCl  $1 \text{ mol L}^{-1}$ , quando a determinação foi feita por ICP-OES em ambas as soluções. Já Boeira et al., (2004) constataram que as soluções de KCl  $1 \text{ mol L}^{-1}$  e  $\text{NH}_4\text{Cl}$   $1 \text{ mol L}^{-1}$  não diferiram entre si na extração de alumínio trocável do solo, quando determinados por espectrometria de absorção atômica.



## CONCLUSÕES

A solução de  $\text{NH}_4\text{Cl}$   $1 \text{ mol L}^{-1}$  com 60 minutos de agitação foi eficiente na extração de  $\text{Al}^{+3}$  trocável do solo, podendo ser utilizada como alternativa à solução de  $\text{KCl}$   $1 \text{ mol L}^{-1}$ .

## REFERÊNCIAS

BOEIRA R. C.; RAIJ B. V.; SILVA A. S. E MAXIMILIANO V. C. B. Extração simultânea de alumínio, cálcio, magnésio, potássio e sódio do solo com solução de cloreto de amônio. R. Bras. Ci. Solo, 28:929-936, 2004

BORTOLON, L.; GIANELLO, C.; SCHLINDWEIN, J. A. Disponibilidade de potássio para as plantas em solos do sul do Brasil estimada por métodos multielementares. R. Bras. Ci. Solo, 34:1753-1761, 2010.

CANTARELLA, H.; RAIJ, B. van; COSCIONE, A.R. E ANDRADE, J.C. Determinação de alumínio, cálcio e magnésio trocáveis em extrato de cloreto de potássio. In: RAIJ, B. van; ANDRADE, J.C.; CANTARELLA, H. E QUAGGIO, J.A., eds. Análise química para avaliação da fertilidade em solos tropicais. Campinas, Instituto Agrônomo, 2001. 285p.

COSCIONE, A.R.; ANDRADE, J.C. & RAIJ, B. van. Revisiting titration procedures for the determination of exchangeable acidity and exchangeable aluminum in soils. Comm. Soil Sci. Plant Anal., 29:973-982, 1998.

COREY, R.B. Physical-chemical aspects of nutrient availability. In: WESTWERMANN, R.L., ed. Soil testing and plant analysis. Madison, Wisconsin, SSSA, 1990. p.11-27.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. Manual de Métodos de Análise de Solo. 2.ed. Rio de Janeiro, 1997. 212p. (Embrapa – CNPS. Documentos, 1).

HOSSEINPUR, A.R. & SAMAVATI, M. Evaluation of chemical extractants for the determination of available potassium. Comm. Soil Sci. Plant Anal., 39:1559-1570, 2008.

MEHLICH, A. Determination of P, Ca, Mg, K, Na and  $\text{NH}_4$  by North Carolina soil testing laboratories. Raleigh, University of North Carolina, 1953. 4p.

METSON, A.J. Methods of chemical analysis for survey samples. Wellington, D.S.I.R., 1956. 207p. (Soil Bureau Bulletin, 12)

MILLER, J.C. & MILLER, J.N. Statistics and chemometrics for analytical chemistry. 5th ed. Pearson Education Limited, 2005. 268p.

NACHTIGALL, G.R. & RAIJ, B.van. Análise e interpretação do potássio no solo. In: YAMADA, T. & ROBERTS, T.L. Potássio na agricultura brasileira. Piracicaba, POTAFOS.2005. p. 93-118.

OTOMO, M. The spectrophotometric determination of aluminum with xylenol orange. Bull. Chem. Soc. Japan, 36:809-813, 1963.

RAIJ, B.van. Fertilidade do solo e adubação. Piracicaba, Ceres/POTAFOS, 1991. 343p.

SHUMAN, L.M. & DUNCAN, R.R. Soil exchangeable cations and aluminum measured by ammonium chloride, potassium chloride, and ammonium acetate. Comm. Soil Sci. Plant Anal., 21:1217-1218, 1990.

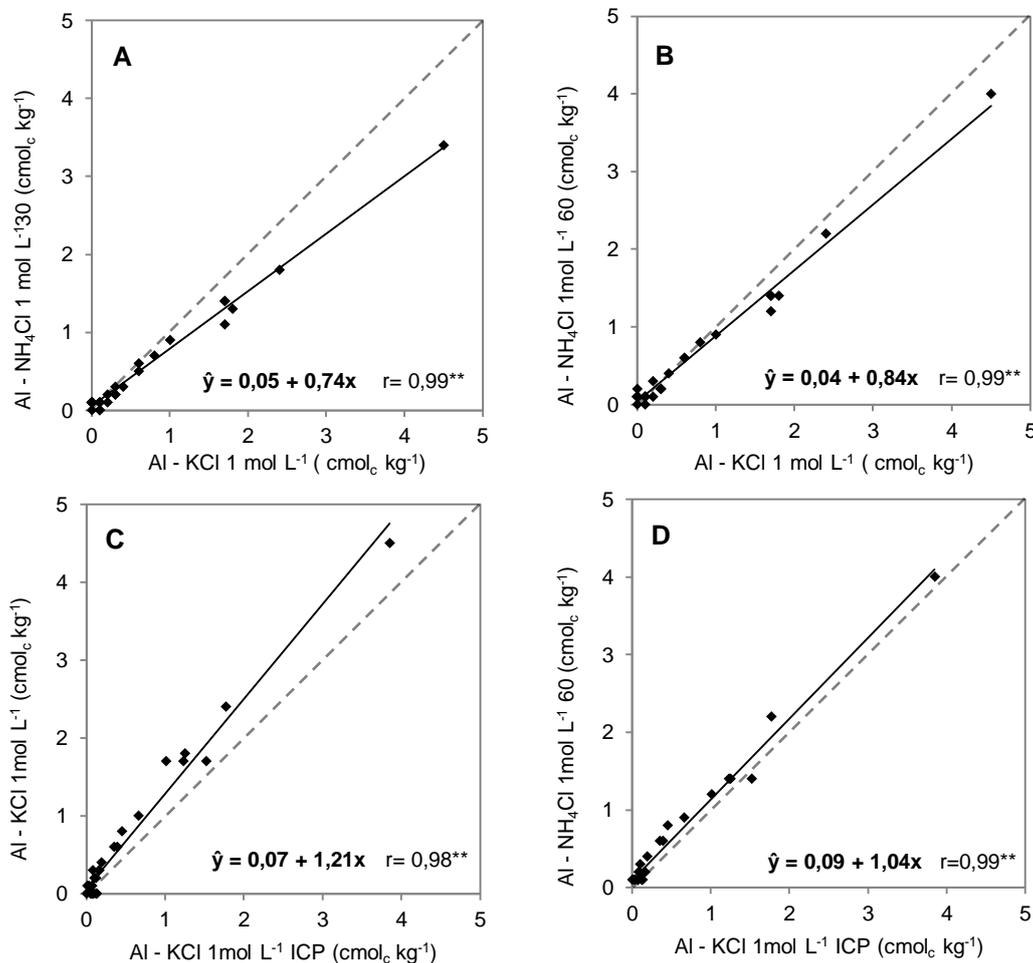
TEDESCO, M.J.; GIANELLO, C.; BISSANI, C.A.; BOHNEN, H. & VOKWEISS, S.J. Análise de solo, plantas e outros materiais. 2.ed. Porto Alegre, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1995. 174p. (Boletim Técnico, 5)

ZBÍRAL, J. & NEMEC, C. Comparison of Mehlich 2, Mehlich 3, CAL, Schachtschabel, 0.01 M  $\text{CaCl}_2$  and aqua regia extractants for determination of potassium in soils. Comm. Soil Sci. Plant Anal., 36:795-803, 2005.

**Quadro 1. Intervalos de confiança (95 %) dos coeficientes lineares (a) e angulares (b) das curvas de regressão linear obtidos nas comparações entre os extratores.**

Nutriente	Extrator <sub>(Tempo)</sub>	ICa <sub>(p &lt; 0,05)</sub>	ICb <sub>(p &lt; 0,05)</sub>	T
Al	NH <sub>4</sub> Cl <sub>(30)</sub> ( $\hat{y}$ ):KCl (x)	0,02 ; 0,09	0,71 ; 0,77	2,10 <sup>ns</sup>
Al	NH <sub>4</sub> Cl <sub>(60)</sub> ( $\hat{y}$ ):KCl (x)	0 ; 0,08	0,81 ; 0,88	1,57 <sup>ns</sup>
Al	KCl ICP ( $\hat{y}$ ):KCl (x)	0 ; 0,15	1,14 ; 1,29	3,93 <sup>**</sup>
Al	NH <sub>4</sub> Cl <sub>(60)</sub> ( $\hat{y}$ ):KCl ICP (x)	0,05 ; 0,15	0,98 ; 1,09	-5,22 <sup>**</sup>

NH<sub>4</sub>Cl= Cloreto de amônio 1 mol L<sup>-1</sup>, KCl= cloreto de potássio 1 mol L<sup>-1</sup> (determinação por Titulometria), KCl ICP = cloreto de potássio 1 mol L<sup>-1</sup> (determinação por ICP-OES). \*\* significativo (p < 0,01)



**FIGURA 1. Relação entre os valores de Al trocável extraído por diferentes procedimentos: solução de NH<sub>4</sub>Cl 1 mol L<sup>-1</sup> em dois períodos de agitação; e solução de KCl 1 mol L<sup>-1</sup> determinado por titulometria e ICP. A linha tracejada indica a linha de 1:1 (ou seja, onde os pontos dos dados seriam localizados se houvesse 100% de conformidade entre os métodos). A equação para a linha de regressão de cada parâmetro é indicada acima, dentro dos gráficos.**