

Extração de alumínio trocável em solos ácidos pelo método do KCl em diferentes concentrações¹

Letícia Sequinatto⁽²⁾; **Gabriel Octávio de Mello Cunha**⁽³⁾; **Jaime Antônio de Almeida**⁽²⁾; **Bethina Bastos Barboza**⁽⁴⁾; **Cleber Rech**⁽³⁾; **Marco André Grohskopf**⁽³⁾

⁽¹⁾ Parte de projeto de Mestrado do segundo autor.

⁽²⁾ Professor, Depto. Solos e Recursos Naturais, Universidade do Estado de Santa Catarina (UDESC), Lages, SC, CEP 88520-000, email: a2les@cav.udesc.br, a2jaa@cav.udesc.br. ⁽³⁾ Mestrando do Curso de Pós-Graduação em Ciências Agrárias - Ciência do Solo, Bolsista CAPES, UDESC, Lages, SC; ⁽³⁾ Acadêmica do Curso de engenharia Ambiental, Bolsista de Iniciação Científica PIBIC/CNPq, UDESC, Lages, SC.

RESUMO: A grande maioria dos solos agrícolas brasileiros são ácidos ($\text{pH H}_2\text{O} < 5,5$), sendo um dos principais limitantes para a produtividade das culturas. O alumínio constitui um importante componente da acidez dos solos. A reação de hidrólise do Al^{3+} em solução contribui para o poder tampão dos solos. Além disso, o Al e o Mn, quando em altas concentrações no solo, podem ser tóxicos às plantas, constituindo uma das principais limitações agrícolas. No presente trabalho o Al foi extraído e quantificado com KCl 1 mol L^{-1} e suas variações, objetivando testar a validade do método em quantificar somente o Al realmente trocável. Foram testadas as seguintes variações do método: Tradicional (KCl 1 mol L^{-1} , métodos potenciométrico e extrações sucessivas e tamponado a pH 5) e KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. 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 e São Joaquim-SC8SJ) e Rio Grande do Sul (RS11 e Rosário do Sul). Dois perfis (Rancho Queimado-SCRQ e Curitiba-SCCB), com níveis mais baixos de Al-KCl. Os resultados demonstram que o KCl 1 mol L^{-1} extrai Al proveniente de outras formas além da trocável. O método de extrações sucessivas estimou teores de Al maiores que o tradicional. Já quando utilizado o sal menos concentrado os teores de Al foram menores comparado com os demais.

Termos de indexação: alumínio; métodos de extração

INTRODUÇÃO

O alumínio (Al) existe no solo em diferentes formas, incluído Al estrutural em aluminossilicatos e em hidróxidos e oxidróxidos (argilominerais, gibbsita e minerais primários), Al trocável (principalmente monômeros), Al complexado a compostos orgânicos e Al na forma de polímeros inorgânicos, livres ou associados às demais frações coloidais.

O Al trocável é tradicionalmente determinado a partir da extração com soluções de sais não tamponados, sendo o KCl 1 mol L^{-1} o sal mais utilizado, onde sua quantificação é feita geralmente por titulometria de neutralização com solução de NaOH padronizado. O emprego deste extrator vem sendo recomendado desde que Kamprath (1970) e outros demonstraram que, em solos mais intemperizados, 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.

Já, em solos com participação expressiva de cargas negativas permanentes e, ou com presença de compostos de Al inorgânicos amorfos, o KCl promoveu 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.

Os teores de Al pelo método potenciométrico foram obtidos a partir dos pontos de inflexão das curvas. De acordo com Cabrera & Talibudeen (1979) as curvas de titulação de Al apresentam três pontos de inflexão (zonas de tamponamento), sendo identificados através da diferenciação das curvas. O primeiro ponto de inflexão corresponde à neutralização do excesso dos íons H^+ presentes na solução e geralmente ocorre em valores de pH inferior a 4,0, o segundo marca a neutralização dos íons H^+ provenientes da hidrólise de formas monoméricas trocáveis de Al enquanto que o terceiro indica a formação do ânion aluminato ($\text{Al}(\text{OH})_4^-$). Os teores desse metal nesse método foram obtidos até o ponto de viragem.

Segundo Skeen & Sumner (1965) o Al trocável é deslocado com dificuldade por outros cátions, mas pode ser removido de forma efetiva por uma série de extrações sucessivas. A quantidade de Al não trocável dissolvido durante cada extração, na série, deve atingir um valor constante.

Portanto, o presente trabalho objetivou testar a eficácia da solução de KCl 1 mol L^{-1} em quantificar o Al realmente trocável de vários solos ácidos brasileiros, comparando seus valores com os obtidos pelos métodos potenciométrico, por extrações sucessivas (variações do método KCl 1 mol L^{-1}), por solução de KCl 1 mol L^{-1} tamponada a pH 5 e por solução de KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ não tamponada.

MATERIAL E MÉTODOS

O presente 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 e São Joaquim-SC8SJ) e Rio Grande do Sul (RS11e Rosário do Sul-RSRS). Dois perfis (Rancho Queimado-SCRQ e Curitibanos-SCCB), com níveis mais baixos de Al-KCl, tomados como padrão.

As amostras de solo utilizadas são provenientes de várias regiões brasileiras, coletadas em locais (sem interferência antrópica, em condições naturais e coletadas em barrancos em beira de estradas) onde já haviam sido previamente descritos perfis de solo, e já haviam informações sobre suas principais características físicas, químicas e, ou mineralógicas.

Estas 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 KCl 1 mol L^{-1} ou de KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, sendo as amostras agitadas a 120 rpm por 30 minutos em um agitador horizontal, centrifugadas a 2000 rpm por 10 minutos.

Foi retirada uma alíquota de 20 ml para quantificação do Al com NaOH $0,02 \text{ mol L}^{-1}$, o restante foi filtrado para posterior leitura no espectrofotômetro de absorção atômica. O extrator de KCl 1 mol L^{-1} pH 5 foi preparado adicionando KCl 1 mol L^{-1} com acetato de sódio, o pH foi corrigido com ácido acético glacial.

Nas extrações sucessivas foram pesados 4 gramas de solo em tubos falcon de 50 ml, adicionando-se 40 ml de KCl 1 mol L^{-1} , retirou-se uma alíquota de 20 ml do extrato para titulação, o restante foi descartado. Esse procedimento foi realizado seis vezes com a mesma quantidade de solo e solução. A quantificação de Al foi feita na primeira extração.

No método potenciométrico, foram pesados 4 gramas de solo em tubos falcon de 50 ml, adicionando-se 40 ml de KCl 1 mol L^{-1} , o

procedimento para obtenção do extrato foi similar aos anteriores. Feito isso, retirou-se uma alíquota de 20 ml do extrato para titulação, porém a cada variação de 0,1 unidades no pH, a cada adição de NaOH, anotou-se o volume gasto até o ponto de viragem, visando obter a curva de neutralização da acidez.

O Al em todos os métodos foi quantificado por titulação com base padronizada e quando pertinente por espectrofotometria de absorção atômica (EAA).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os teores de Al extraído pelo KCl 1 mol L^{-1} e quantificados por titulação (tradicional), foram quase sempre expressivamente mais altos no horizonte B das amostras, com exceção do Latossolo Bruno e do Argissolo Vermelho-Amarelo de Santa Catarina (SCCB e SCRQ), em que ocorreu o inverso (Figura 1a). No caso desses solos, 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.

Para os solos AC4 (Bt_2), AC6 (Bt_3), AC9 (Bt_2), AC11 (Bv), BA (B), PE (Bt_2), RS11 (Bt_x+BTg_{x1}), RSRS (Bt_3) a solução de KCl 1 mol L^{-1} extraiu quantidades de Al excepcionalmente mais altas do que nos demais solos ou horizontes (Figura 1a). Como esses solos tem participação muito expressiva de cargas negativas, predominando caulinita (1:1) nos solos (AC4, AC6, SC8SJ, PE, SCBR, SCCB e SCRQ), esmectitas (2:1) (AC9, AC11, BA, RS11, RSRS), e interestratificados vermiculita-caulinita e ilita-caulinita com hidróxi-Al entrecamadas, e, ou com presença de compostos de Al inorgânicos amorfos, o KCl promoveu 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.

Para os mesmos solos, a quantificação de alumínio com KCl 1 mol L^{-1} por absorção atômica também foi alta comparado com os demais, o que sugere que durante a queima do elemento na chama de alta temperatura, todo alumínio existente na solução do extrato de KCl será quantificado, incluindo as formas monoméricas livres, como também alumínio polimerizado e alumínio complexado em compostos orgânicos solúveis (Figura 1a).

Em vista dos altos teores de Al extraídos e quantificados no extrato de KCl 1 mol L^{-1} , decorrentes do efeito do sal e do abaixamento do pH, foi testado uso de KCl tampão pH 5, cujo valor de pH, durante a extração, se manteve mais

próximo do pH em água dos solos. Procurou-se, desse modo, reduzir o efeito do abaixamento do pH pelo incremento da hidrólise do Al, avaliando mais o efeito do deslocamento do Al trocável por reações de troca iônica com o K^+ proveniente da dissolução do KCl. E também a solução de KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, para minimizar o efeito do sal e conseqüentemente a hidrólise do Al. Esses resultados são corroborados com os obtidos por CUNHA et al., 2012, utilizando os mesmos solos e horizontes.

Sendo assim, a figura 1b mostra que os teores de alumínio obtidos pelo método da titulação potenciométrica, em todas as amostras, foram menores, comparado com os da extração sucessiva e do método de titulação (tradicional), pois não computa as formas de acidez que atuam no tamponamento do pH acima do ponto das curvas onde as formas monoméricas do Al são neutralizadas. Os resultados se diferiram somente daqueles obtidos pelo KCl tamponado a pH 5 quantificado por EAA e pelo KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ por titulação e por EAA, onde os valores foram superiores (Figura 2).

Exceto para os solos de Bom Retiro (SCBR) horizonte A e de São Joaquim (SC8SJ) Bi, em que os teores de Al por este método são menores quando comparados com os extraídos pelo KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e quantificados por EAA (Figura 1b).

Entretanto, quando se observa os teores de Al extraídos pelo KCl tamponado a pH 5 e determinados por titulação com base, constata-se que os valores foram similares aos obtidos com o KCl 1 mol L^{-1} determinados por titulação ou por EAA (Figura 1a). Isso se deve a adição de ácido acético glacial, adicionando íons H^+ que são contabilizados na titulação com NaOH $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ padronizado. Exceto nas amostras da Bahia (BA-B) e Pernambuco (PE-Bt₂) em que os teores de Al por EAA foram superiores aos demais Neste horizonte, foram detectadas quantidades expressivas de argilominerais 2:1 com forte intercalação de polímeros de hidróxi-Al entrecamadas. A eventual hidrólise de parte desses polímeros pelo KCl 1 mol L^{-1} pode ter provocado liberação de íons H que foram computados como Al na titulação com base, porém em quantidades menores do que os polímeros inorgânicos de Al quantificados pela queima, superestimando as formas monoméricas.

CONCLUSÕES

1- O Al trocável com a solução de KCl 1 mol L^{-1} segundo o método tradicional, superestima os teores de alumínio trocáveis, dissolvendo outras formas desse elemento, além da trocável.

2- O KCl 1 mol L^{-1} tamponado a pH5, e quantificado por titulação com base padronizada extraiu quantidades similares de Al aos obtidos pelo método tradicional.

3- O método potenciométrico através das curvas de titulação potenciométrica parece ser mais confiável na estimativa das formas trocáveis do elemento, uma vez que não computa as formas de acidez que atuam no tamponamento do pH.

4- O método das extrações sucessivas não se mostrou adequada, na medida em que, por provocar o mesmo efeito de incremento na hidrólise de várias formas de Al, estimando em alguns casos mais Al que o método tradicional.

5- O KCl 1 mol L^{-1} parece promissor na extração das formas trocáveis do elemento, uma vez que os teores de Al quantificados são mais baixos e apresentam boa correlação com os obtidos das curvas de titulação potenciométrica.

REFERÊNCIAS

- CABRERA, F. and TALIBUDEEN, O. (1979): The release of aluminum silicate minerals. II. Acid-base potentiometric titration. *Clays and Clay Minerals* 27 (2): 113-118.
- 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.
- SKEEN, J.B. and SUMMER, M. E. A new method for the determination of exchangeable aluminum in acid soils. *Proceedings of the South African Sugar Technologists Association.* p. 209-213. 1965.

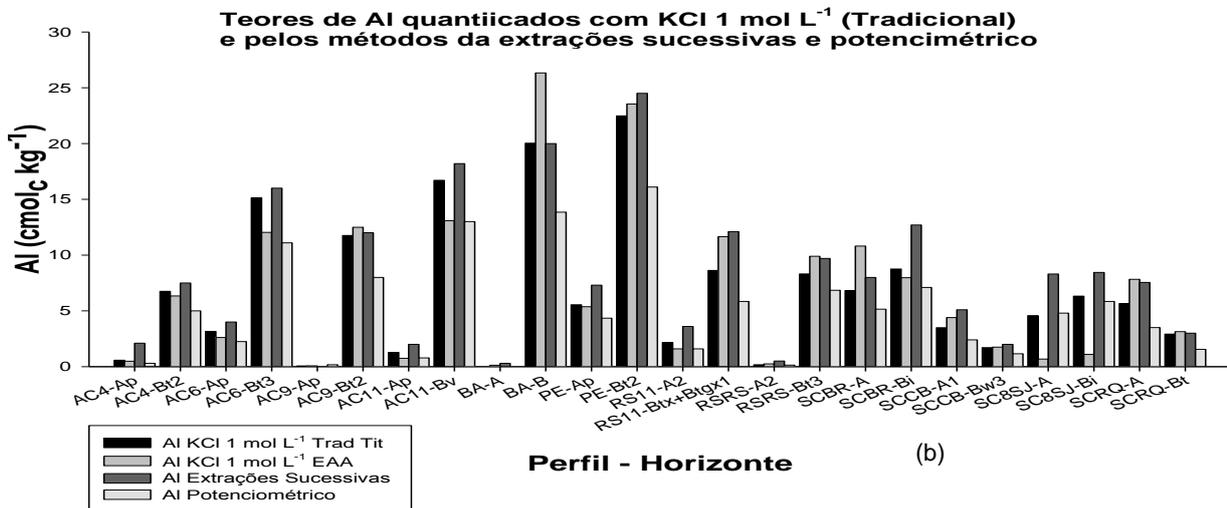
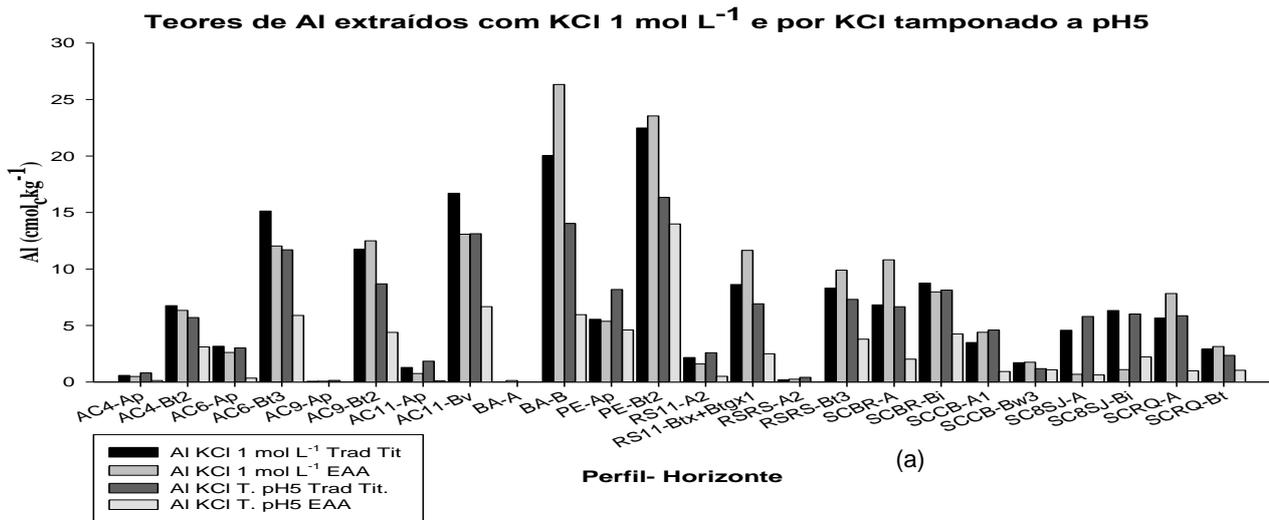


Figura 1: (a) Teores de alumínio extraídos com KCl 1 mol L⁻¹, tamponado a pH 5 e quantificados pela tradicional titulação (Trad Tit), por EAA e; (b) e pelos métodos das extrações sucessivas e potencimétrico.

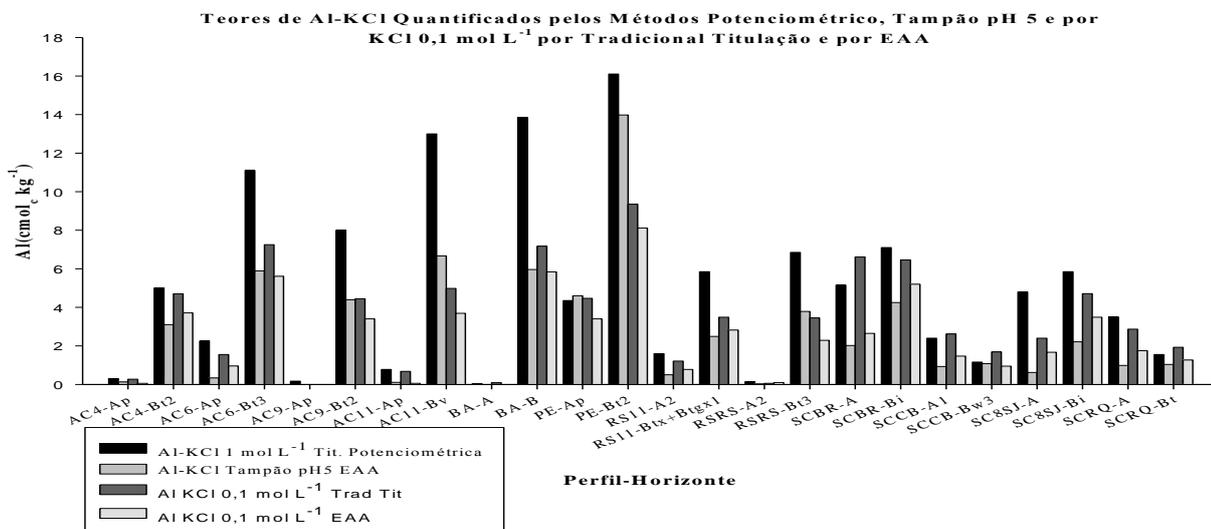


Figura 2: Teores de Al extraídos com KCl 1 mol L⁻¹ e quantificados pelo método potencimétrico (titulação), tamponado a pH5 e KCl 0,1 mol L⁻¹, ambos quantificados por titulação e por EAA.