

Teores de alumínio extraídos com cloreto de potássio e quantificados pelo método das extrações sucessivas ⁽¹⁾.

Bethina Bastos Barboza⁽²⁾; Gabriel Octávio de Mello Cunha⁽³⁾; Marco André Grohskopf⁽³⁾; Jaime Antônio de Almeida⁽⁴⁾; Samara Alves Testoni⁽⁵⁾

⁽¹⁾ Trabalho executado com recursos da CAPES.

⁽²⁾ Acadêmica do Curso de engenharia Ambiental, Bolsista de Iniciação Científica PROBIC/CNPq, UDESC, Lages, SC, bee.bz@hotmail.com ⁽³⁾ Mestrando do Curso de Pós-Graduação em Ciências Agrárias - Ciências do Solo, Bolsista CAPES UDESC, Lages, SC; ⁽⁴⁾ Professor Associado, Depto Solos e Recursos Naturais, Universidade do Estado de Santa Catarina (UDESC), Lages, SC. ⁽⁵⁾ Engenheira Agrônoma, UDESC, Lages.

RESUMO: O alumínio contido na estrutura cristalina dos minerais, quando liberado por processos de intemperismo, pode ter vários destinos, sendo estes, combinar-se com a sílica formando minerais secundários, ser complexado por compostos orgânicos ou precipitar sob a forma de hidróxido de alumínio. Em vista disso, o presente trabalho teve como objetivo extrair esse alumínio supostamente trocável por sucessivas extrações (total de seis) utilizando a solução extratora de KCl 1 mol L⁻¹. Esse 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 (A e B) de perfis de solo de cinco estados brasileiros: Acre, Bahia, Pernambuco, Santa Catarina e Rio Grande do Sul. Rancho Queimado e Curitiba, com níveis mais baixos de Al-KCl, foram tomados como padrão. Os teores de Al foram quantificados por titulação com NaOH 0,02 mol L⁻¹. Os resultados mostraram que os teores de Al foram sempre maiores a partir da segunda extração em todas as amostras principalmente no horizonte B. No horizonte A das amostras de Bom Retiro, São Joaquim e Curitiba, na segunda e terceira extrações apresentam quantidades consideráveis de Al, provavelmente devido ao maior conteúdo de matéria orgânica (MO). Nos demais solos, embora as extrações subsequentes ainda tenham retirado quantidades apreciáveis de Al, os conteúdos de MO são baixos, o que leva a supor que o Al adicional seja proveniente da hidrólise de outras formas de Al.

Este método não se mostrou adequado, pois incrementa a hidrólise de outras formas de Al, além da trocável.

Termos de indexação: extração de alumínio; solos ácidos

INTRODUÇÃO

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. Sendo assim, a maioria dos solos do planeta são ácidos porque as condições naturais tendem a acidificá-los (ERNANI, 2008).

Considera-se que quando a saturação por alumínio é superior a 20-30%, os teores encontrados no solo já podem exercer efeitos fitotóxicos (Ernani, 2008). Assim, quando a CTC efetiva do solo é alta (situação de alguns solos com maior proporção de argilominerais 2:1, ou de matéria orgânica), em que o conteúdo de bases também é alto, mas o pH é inferior a 5,5, os teores de Al necessários para que o efeito de fitotoxidez se manifeste, podem ser surpreendentemente elevados. Existem casos, em solos do Acre (Embrapa, 2010) e do RS (Rossi et al., 2000) onde valores de saturação por alumínio são inferiores a 50%, mesmo quando os teores absolutos do elemento na forma trocável são superiores a 5 cmol_c kg⁻¹.

Em muitos solos ácidos brasileiros, os níveis de Al determinados com o uso do KCl 1 mol L⁻¹ (Al-KCl) são excepcionalmente altos, superando a 10 ou mesmo 20 cmol_c kg⁻¹. Em certas situações, os altos teores de Al-KCl no solo estão associados também a teores relativamente altos de Ca e Mg trocáveis, não sendo incomum sua presença em solos que apresentam valores de pH em água superiores a 5,5, onde é incomum a presença de Al trocável. Na maioria dos solos mais intemperizados e ácidos, como nos cauliniticos e até mesmo oxidicos, o Al trocável pode ocorrer em níveis tóxicos para as plantas, mas os teores considerados altos nesses solos situam-se geralmente entre 0,5 a 3 cmol_c kg⁻¹ (CUNHA et al., 2013).

O emprego deste extrator vem sendo recomendado desde Pratt & Bair (1961), McLean (1965). 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.

O método das extrações sucessivas tem como princípio controlar a quantidade de alumínio não trocável removido em várias extrações sucessivas, de modo que ele possa ser medido. Segundo Skeen & Sumner (1965) o Al trocável é deslocado com dificuldade por outros cátions, mas ele pode ser removido de forma efetiva por uma série de extrações sucessivas, se as condições experimentais de solo-solução, e o período de contato forem mantidos constantes durante cada extração. A quantidade de Al não trocável dissolvido durante cada extração, na série, deve atingir um valor constante. A soma das contribuições dessas fontes adicionais de Al pode ser subtraída do total de Al extraível nas primeiras extrações para dar uma estimativa do Al trocável. Para cada extração sucessiva, uma quantidade cada vez menor de Al trocável será lançada junto com uma quantidade constante de Al não trocável.

Sendo assim, esse trabalho teve como objetivo extrair o alumínio com KCl 1 mol L⁻¹ pelo método das extrações sucessivas (total de seis) e quantificá-lo por titulação com base padronizada.

MATERIAL E MÉTODOS

O 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 (A e B), 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 - SC8SJ e Curitibaanos - SCCB) e Rio Grande do Sul (Formigueiro- RS11 e Rosário do Sul - RSRS).

As amostras de solo são provenientes de várias regiões brasileiras, coletadas em paisagens naturais, em locais que não sofreram nenhuma interferência antrópica, em barrancos, em beiras de estradas (onde foram abertos perfis e coletados os solos em diferentes profundidades). Esses perfis já tinham sido previamente descritos e já haviam informações sobre as principais características físicas, químicas, biológicas e, ou mineralógicas.

Após a coleta, 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 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 (não sendo descartado) e solução.

Os teores cumulativos de alumínio foram obtidos plotando-se o número de extrações no eixo das abscissas com os valores cumulativos de Al quantificados no eixo das ordenadas obtendo-se uma curva de valores cumulativos de Al. Skeen & Sumner (1965) consideraram como Al trocável o valor de intersecção da curva no eixo das ordenadas a partir do ponto da curva onde os valores se tornam constantes. O Al adicional é considerado como sendo proveniente de formas não trocáveis do elemento.

Nesse método o alumínio foi extraído com KCl 1 mol L⁻¹ e quantificados por titulação com base (NaOH 0,02 mol L⁻¹) padronizada.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nas figuras 1a e 1b, serão mostradas a título de exemplo, as curvas de extrações sucessivas de Al pelo KCl 1 mol L⁻¹ dos horizontes A e B do solo de Curitibaanos com baixo teor de Al, bem como a forma como os teores de Al supostamente trocável, foram estimados.

Os teores de alumínio na primeira extração foram sempre maiores em todas as amostras, sendo extremamente altos no horizonte B de todas as amostras, especificamente nas amostras AC6 (Bt₃), AC9 (Bt₂), AC11 (Bv), BA (B), PE (Bt₂). Os valores de pH nos extratos de KCl atingiram valores até duas unidades de pH inferiores quando comparados com o pH em água. Vale ressaltar que, esses resultados são corroborados com os obtidos por Cunha (2013).

A alta concentração do sal, aliada a drástica redução do pH, parece ter provocado a hidrólise de outras formas de alumínio liberadas para a solução do solo e quantificados por titulação com a base padronizada. Para Skeen & Sumner (1965), a alta concentração salina do sal pode provocar aumento geral na quantidade total de Al extraído, e esse aumento ocorreria principalmente devido à contribuição da fração não trocável.

Nas amostras do AC4 (Ap), AC9 (Ap), AC11 (Ap), BA (A), RSRS (A₂) em que o pH em água variou de 5,00 - 6,10, e no extrato após agitação cai para valores ente 4,07- 5,04, o drástico abaixamento no pH, devido á alta concentração salina, deve ter promovido a hidrólise de Al proveniente de formas não trocáveis (AMEDEE & PEECH, 1976).

Já é bem conhecido o efeito da alta concentração salina em promover maior hidrólise desse elemento liberando-o para a solução. Sendo esses solos mais jovens e com condição de drenagem moderada, indicados pela presença de

mosqueados e zonas de depleção de compostos de ferro devido à oscilação do lençol freático, são mais susceptíveis a alternância de processos de redução e oxidação, que podem induzir a ferrólise (BRINCKMANN, 1979).

Esses processos parecem estar promovendo a destruição dos argilominerais do grupo das esmectitas (montmorilonita e, ou beidelita), liberando expressivas quantidades de compostos inorgânicos de Al amorfos.

Como é observado nas figuras 2a e 2b nos horizontes superficiais (A), a quantidade de Al extraída depois da primeira extração é maior que nos horizontes subsuperficiais B, provavelmente devido às associações mais complexas do Al com a matéria orgânica (Al-MO).

Isso é mais evidenciado nas amostras de Bom Retiro (SCBR), Curitiba (SCCB) e São Joaquim (SC8SJ), o que provavelmente se deve ao efeito do maior conteúdo de matéria orgânica naqueles solos, cujos valores são de 59, 54 e 57 g kg⁻¹, respectivamente. Nos demais solos, embora as extrações subsequentes ainda tenham retirado quantidades apreciáveis de Al, os conteúdos de matéria orgânica são baixos, o que leva a supor que o Al adicional seja proveniente da hidrólise de outras formas não trocáveis do elemento (Figura 2a).

Isso ocorre nos horizontes subsuperficiais onde há pouca participação da matéria orgânica (aproximadamente 8 g kg⁻¹) (Figura 2b).

A adição continuada do sal parece ter pouco efeito sobre a extração de formas de Al associadas a compostos mais estáveis, como é o caso das moléculas de carbono de maior peso molecular, ou seja, compostos mais humificados, de maior peso e complexidade molecular. Extraíndo formas de Al mais recalcitrante e não prontamente ou não disponíveis em curto prazo, forma que provavelmente não traria problemas às plantas. Havendo provavelmente extração das formas de Al que estão mais imediatamente em equilíbrio com o Al da solução.

CONCLUSÕES

A estimativa do Al trocável pelo método das extrações sucessivas com solução de KCl 1 mol L⁻¹ não se mostrou adequada, pois provoca o efeito de incremento na hidrólise de várias formas de Al, estimando os teores de Al ainda mais altos.

A alta concentração do sal, aliado ao abaixamento do pH, parece ter provocado a hidrólise ou liberação de outras formas de alumínio mais firmemente retidas, além da trocável sendo contabilizadas por titulação com base, padronizada.

REFERÊNCIAS

AMEDEE, G. PEECH, M. (1976): The significance of KCl extractable Al (III) as an index to lime requirement of soils of the humid tropics. *Soil Sci.* 121: 227-233.

BRINCKMANN, R. Ferrololysis, a soil forming process in hydromorphic conditions. Wageningen, 1979. 106p. (*Agric. Res. Rep.*, 887).

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. Núcleo Regional Sul. Lages, Santa Catarina. 2012.

CUNHA, G. O. M. Diferentes formas de alumínio em solos ácidos brasileiros. 129p. 2013. (Dissertação de Mestrado).

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. Centro Nacional de Pesquisa em Solos. IX Reunião Brasileira de Classificação e Correlação de Solos (IX RCC). In: ANJOS, L. H. C.; SILVA, L. M.; WADT, P. G. S. (eds). Solos sedimentares em sistemas amazônicos- potencialidades e demandas de pesquisas. Guia de Campo- Acre, 95p. 2010.

ERNANI, P. R. Química do Solo e Disponibilidade de Nutrientes. Santa Catarina: Lages, 2008. 230p.

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.

McLEAN, E. O. Aluminum in methods of soils analysis. In Black, C. A., (ed), *Am. Soc. Agron.*, Madison, Wisc., 978-980. 1965.

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.

PRATT, P. F. and BAIR, F. L. A comparison of three reagents for the extraction of aluminum from soils. *Soil Sci.* 91, 357-359. 1961.

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.

ROSSI, M.; COELHO, M. R.; CARVALHO, A. P.; CURCIO, G. R.; ALMEIDA, J. A.; BOGNOLA, I. A. In: CURCIO, R. G.; CARVALHO, A. P.; BOGNOLA, I. A.; ROSSI, M. COELHO, M. R. (Orgs.). VI RCC. Reunião de Correlação, Classificação e Aplicação de Levantamentos de Solos RS/SC/PR. Capítulo I Descrição de Perfis. Guia de Excursão de Estudos de Solos nos Estados do RS/SC/PR. 222p. 2000.

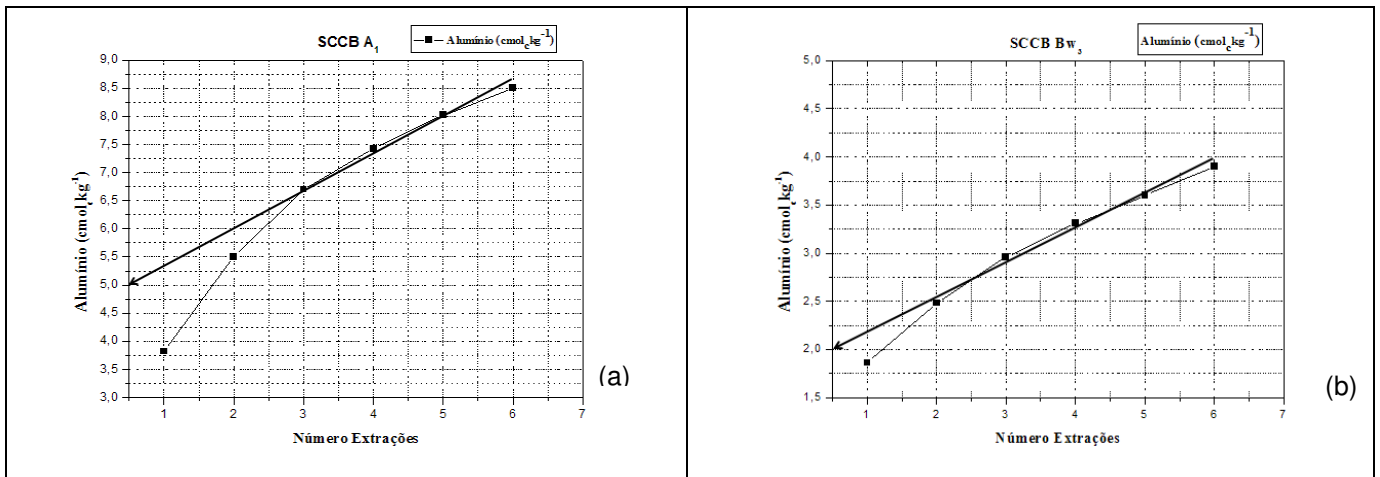


Figura 1: (a) Teor de Al calculado para a amostra de Curitibaanos (SCCB) dos horizontes A₁ e; (b) Bw₃ de acordo com Skeen e Summer (1965).

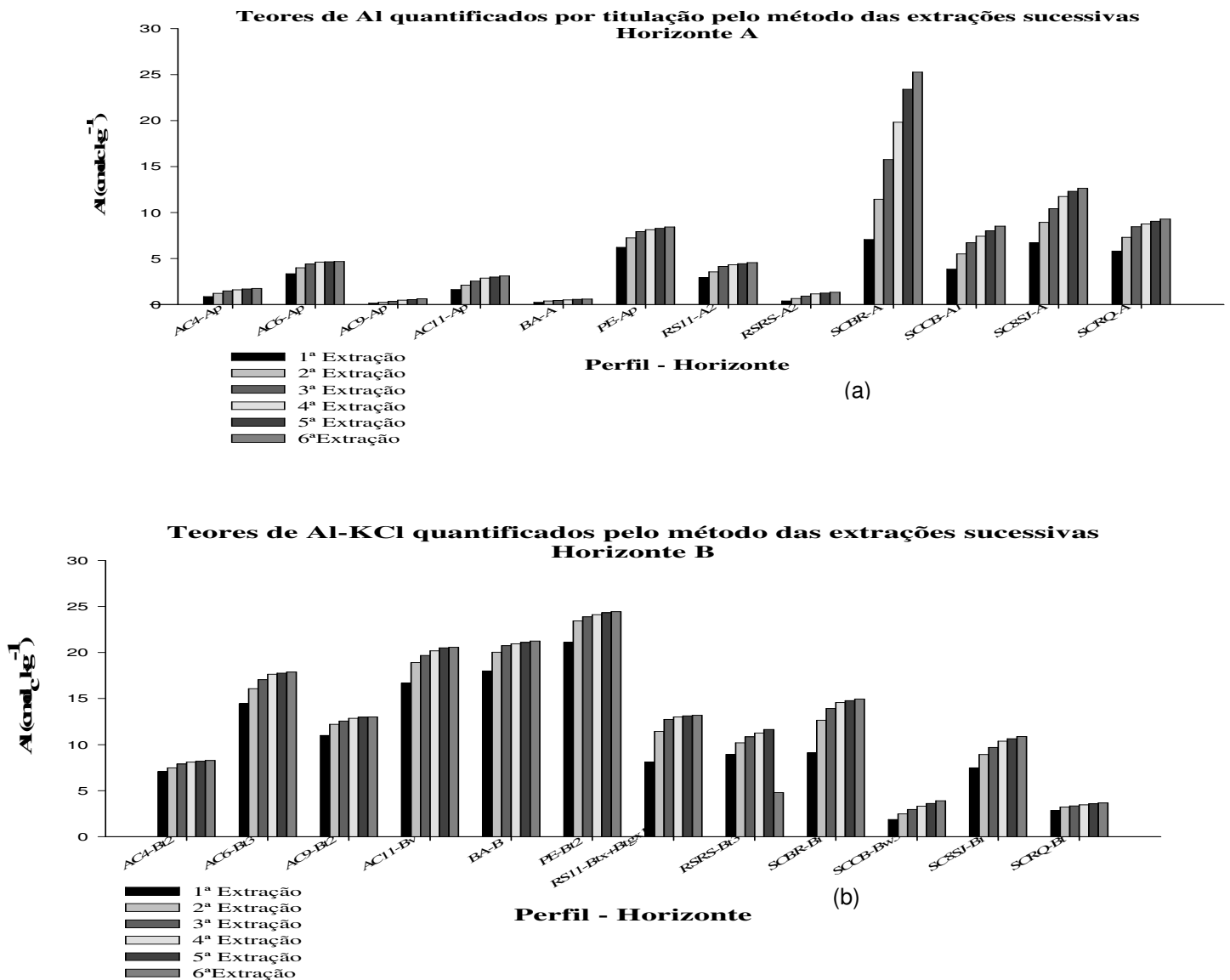


Figura 2: (a) Teores de alumínio extraído pelo KCl 1 mol L⁻¹ e quantificado por seis extrações por titulação com base padronizada no horizonte A e; (b) no horizonte B sugerido por Skeen & Summer (1965).