



DETERMINAÇÃO DO ALUMÍNIO TROCÁVEL EXTRAÍDOS PELOS MÉTODOS: KCl 1 mol L⁻¹ (suas Variações) e Oxalato de Amônio 0,02 mol L⁻¹ em Extratos de Solo-Solução

Myrcia Minatti⁽¹⁾, Gabriel Octávio de Mello Cunha ⁽²⁾, Jaime Antonio de Almeida ⁽³⁾, Bethina Bastos Barboza ⁽⁴⁾, Samara Alves Testoni ⁽⁴⁾ e Eduardo da Silva Daniel ⁽⁵⁾

(1) Mestranda do curso de Engenharia Florestal Universidade do Estado de Santa Catarina (UDESC-CAV), Lages, SC, <u>myrciaminatti@gmail.com</u>, (2) Mestrando do curso de Pós-Graduação em Ciências do Solo, <u>gabriel.cunha4@gmail.com</u>, (3) Professor Depto. Solos e Recursos Naturais, <u>a2jaa@cav.udesc.br,UDESC,Lages</u>; (4) Bolsista Probic, UDESC, Lages, <u>bee.bz@hotmail.com</u>, (4) Engenheira Agrônoma, UDESC, Lages, <u>samaratestoni@hotmail.com</u> e (5) Mestrando do curso de Pósgraduação em Ciências do Solo, <u>edudaniel@hotmail.com</u>

Introdução

Em muitos solos ácidos brasileiros, os níveis de Al são altos, exercendo efeitos fitotóxicos para os principais cultivos agrícolas. Teores altos são variáveis 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 exercer efeitos tóxicos para plantas em solos altamente intemperizados e de baixa CTC, enquanto que níveis acima de 4,0 cmol_c kg⁻¹ podem não resultar em efeitos tóxicos, quando a quantidade de bases presente no solo supera esses valores.

Em solos ácidos subtropicais do Brasil, com participação expressiva de argilominerais 2:1 com polímeros de Al entrecamadas, assim como naqueles com níveis altos de matéria orgânica, e finalmente em parcela expressiva de solos relativamente férteis de outras regiões brasileiras, como no Acre, Bahia, Pernambuco e outros, com participação expressiva de esmectitas, as quais encontram-se em processo de destruição pelo clima úmido e drenagem ineficiente, os solos são ácidos. Relativamente férteis (altos teores de cálcio e magnésio), mas apresentam quantidades muito altas de Al extraídas com KCl 1 mol L⁻¹. Entretanto, apesar dos altos níveis de alumínio trocável, que podem superar os 10 cmol_c kg⁻¹, esse elemento normalmente não exerce efeitos fitotóxicos, mesmo para plantas sensíveis (GAMA & KIEHL, 1999; WADT, 2002).

O mecanismo para explicar à baixa fitotoxicidade do alumínio, segundo alguns autores, estaria relacionado à força de retenção dos polímeros de alumínio





interestratificados e do alumínio amorfo nas superfícies de troca catiônica: como a força de atração da superfície pelos íons alumínio seria superior à exercida pelos demais cátions, como o cálcio e o magnésio, esses íons de menor valência ficariam mais livres na solução, reduzindo a atividade do alumínio (WADT, 2002).

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, comparandose seus valores com os obtidos por solução de KCl 1 mol L⁻¹ tamponada a pH 5, solução de KCl 0,1mol L⁻¹ não tamponada e com solução de oxalato de amônio 0,2 mol L⁻¹ (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 (A e B), sendo estes do estado do Acre (Perfis AC4, AC6, AC9 e AC11), Bahia (BA), Pernambuco (PE), Santa Catarina (Bom Retiro-SCBR, Curitibanos-SCCB, Rancho Queimado-SCRQ e São Joaquim - SCSJ8), e Rio Grande do Sul (Formigueiro-RS11 e Rosário do Sul-RSRS).

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 ou de KCl 0,1 mol L⁻¹, 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 (Tabela1). 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 EAA. 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. A extração e quantificação do Al foram feitas de modo similar ao anterior.





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.

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 EAA.

Resultados e Discussão

Os valores do pH em KCl 1 mol L⁻¹ foram inferiores ao pH em água em todas as amostras, principalmente, com valores quase duas unidades inferiores aos do que os de água nas amostras AC4, AC6, AC9, BA, RS11 e RSRS. O pH dos extratos após a agitação das amostras com a solução de KCl 1 mol L⁻¹ foram muito similares aos valores do pH em solução salina dos solos originais (Tabela 1).

Relacionando-se os valores do alumínio trocável com os valores do pH em água, pode-se afirmar que quanto maiores os valores de pH encontrados nos perfis, menores foram os teores de alumínio trocável, visto que, com o aumento do pH o alumínio encontra-se adsorvido ou em sua forma precipitada, não sendo tóxico às plantas. Em condições de pH acima de 5,5 o alumínio não afeta as plantas.

Na mesma tabela estão quantificados o alumínio no extrato de KCl por titulação com base padronizada, cujos teores de Al foram muito altos para os solos AC4 (Bt₂), AC6 (Bt₃), AC9 (Bt₂), AC11 (Bv), BA (B), PE (Bt₂), RS11 (Bt_x+BTg_{x1}), RSRS (Bt₃) e SCBR (Bi). Para esses solos o extrator de KCl 0,1 mol L⁻¹ resultou em valores bem menores de Al, provavelmente devido ao efeito da menor concentração salina em diminuir a hidrólise do alumínio. Entretanto, nos solos SCCB e SCRQ, usados como referência de solos mais intemperizados e cauliníticos, as diferenças entre os dois métodos foram pequenas.





Em vista dos altos teores de Al encontrados nessas determinações e do baixo pH que proporciona maior hidrólise do alumínio trocável e do não trocável, o alumínio extraído pelo KCl tradicional, pode não ser adequado para quantificar o Al trocável dos solos estudados. Observa-se que o Al extraído com KCl tampão a pH 5, de pH mais próximo do pH em água, extraiu bem menos alumínio do que o KCl tradicional (Tabela 1), indicando que abaixamento do pH pelo efeito do sal, pode ter induzido a hidrólise de formas não trocáveis de Al. Também foi obtido uma boa correlação, independente da concentração salina (Figura 1a). Mas, como observado na Figura 1b, a correlação entre o KCl 1 mol L⁻¹ e tamponado a pH 5, ambos por titulação, foi bastante alta. Isso ocorre, provavelmente pela adição de ácido acético glacial para a correção do pH (pH5) adicionando a solução íons H⁺ que são contabilizados no momento da titulação com base padronizada.

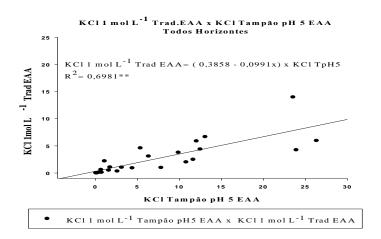


Figura 1a: Correlação entre KCl 1 mol L⁻¹ x KCl Tampão pH5, ambos por EAA, quantificado por EAA em todos os horizontes

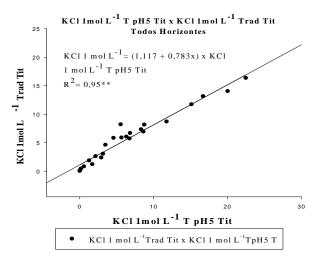


Figura 1b: Correlação entre KCl 1 mol L⁻¹T pH5 Tit x KCl 1 mol L⁻¹ Trad Tit, ambos quantificados por tradicional titulação, em todos os horizontes.

Para os mesmos solos já citados

anteriormente, a quantificação de alumínio 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.





Os teores de Al quantificados pelo método tradicional, por titulação potenciométrica e por extrações sucessivas foram similares, o que era esperado, já que se trata de métodos que utilizaram princípios semelhantes (Tabela 1).

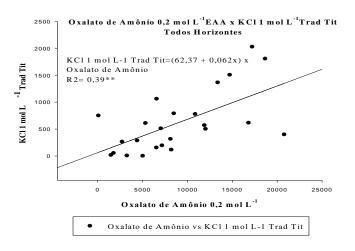
Quando se compara os teores de Al quantificados por extração pelo KCl tradicional com o KCl 0,1mol L⁻¹, observa-se que os valores obtidos pelo primeiro foram, em média, 3 vezes maiores do que o último tanto por titulação quanto por absorção atômica, evidenciando o efeito da concentração maior do sal em provocar maior hidrólise do Al.

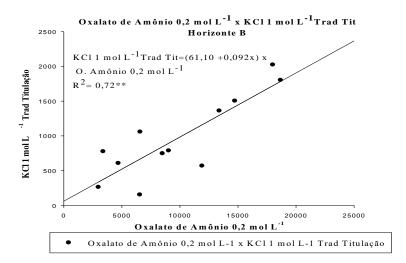
Observa-se que os teores de Al quantificados com KCl tamponado a pH 5 foram similares aos obtidos com KCl 0,1 mol L⁻¹, sendo sempre inferiores aos obtidos com KCl 1 mol L⁻¹ (Tabela 1). O pH do extrato de KCl 0,1 mol L⁻¹ foi mais próximo ao pH em água do solo (Tabela 1). Estes resultados sugerem que o tamponamento do pH a valores mais próximos do pH do solo, ou o menor abaixamento do pH pelo KCl 0,1 mol L⁻¹, reduzem a hidrólise do Al, portanto o Al extraído, sugerindo assim que a solução de KCl 1 mol L⁻¹ pode estar promovendo hidrólise de formas não trocáveis de Al.

Os teores de Al quantificados com o extrator de Oxalato de Amônio foram muito mais altos do que os obtidos pelos diferentes métodos de extração com KCl, sendo em torno de 6 vezes maior do que o KCl 1 mol L⁻¹ (Tabela 1). Entretanto, as correlações não foram muito altas quando se considerou todos os solos e horizontes. O oxalato de amônio extrai principalmente as formas amorfas de Al, além do Al trocável e do Al ligado à matéria orgânica. Quando se considerou apenas os horizontes subsuperficiais dos solos, entretanto, essa correlação mais alta (R²=0,72), indicando que o aumento dos valores de Al extraídos com KCl acompanha aproximadamente o Al de formas amorfas, sugerindo que o KCl 1 mol L⁻¹, para os solos estudados, extrai outras formas de Al, além da trocável (Figuras 2a e 2b).









titulação em todos os horizontes.

Figura 2a: Correlação entre o Al quantificado pelo oxalato de Figura 1b: Correlação entre o Al quantificado pelo oxalato de amônio amônio 0,2 mol L-1 com o extraído pelo KCl 1 mol L-1 tradicional 0,2 mol L-1 com o extraído pelo KCl 1 mol L-1 tradicional titulação nos horizontes subsuperficiais (B) dos solos estudados.

Conclusões

Os teores de Al trocável obtidos pela titulação do extrato de KCl com NaOH 0,02 mol L⁻¹ tiveram boa correlação com os determinados por espectofotometria de absorção atômica, indicando a similaridade entre os dois métodos de quantificação.

Os altos teores de alumínio quantificados nos extratos de oxalato de amônio sugere que a maior parte do alumínio trocável provém realmente da dissolução de formas amorfas, ou de baixa cristalinidade de compostos inorgânicos contendo alumínio.

O uso do KCl como extrator superestima os teores de alumínio devido à dissolução de espécies de Al não trocáveis, provavelmente amorfas e, ou complexadas pela matéria orgânica.

Agradecimentos

A Capes pela concessão da bolsa e ao Dr. Jaime Antonio de Almeida pela confiança, amizade, e sobretudo pelo empenho na orientação e desenvolvimento do projeto, principalmente no período da realização do mestrado.

Referências Bibliográficas





WADT, P. G S. Manejo de solos ácidos do Estado do Acre. Rio Branco, EMBRAPA, Acre, 2002, 28p. (EMBRAPA-ACRE, Documentos, 79).

GAMA, J. F. N. F. & KIEHL, J. C. Influência do alumínio de um podzólico vermelhoamarelo do estado do Acre no crescimento de plantas. R. Bras. Ci. Solo, Viçosa, 23: 475-482, 1999.

pH (1:1) Extração com KCl 1mol L ⁻¹ Extração KCl 1 mol L ⁻¹ Extração KCl 0,1 mol L ⁻¹	Extração Ovalato	
tampão pH 5	Extração Oxalato Amônio pH 3	
Tradicional Titulação Extrações <u>Rotençiométrica Al</u> sucessivas		
pH do extrato QT QAA pH do extrato QT extrat	pH extrato QAA	
Solo Horizonte Agua KClcmol _c kg ⁻¹ cmol _c kg ⁻¹	cmol _c kg ⁻¹	
AC4 AD 2236-0476 3.63 3.94 0.58 0.49 4.56 0.68 4.07 0.86 0.71 4.96 0.80 0.13 4.93 0.27 0.06	2,88 19,80	
AC4 Bt ₂ 4,83 3,63 3,64 6,75 6,34 4,40 7,79 3,97 7,05 7,20 4,89 5,70 3,10 4,63 4,70 3,71	2,92 44,02	
AC6 Ap 4,80 3,60 3,50 3,16 2,61 4,33 3,20 3,88 3,33 3,23 4,92 3,02 0,34 4,63 1,55 0,96	2,94 48,99	

Tabela 1. Valores de pH e de alumínio extraído e quantificados segundo diferentes extratores e modos de extração.





AC6	Bt ₃	5,10	3,49	3,63	15,13	12,04	4,12	15,23	3,89	14,46	14,94	4,80	11,70	5,89	4,60	7,25	5,61	2,89	148,76
AC9	Ap	5,80	4,34	4,34	0,06	0,07	4,68	0,35	4,30	0,13	0,18	4,96	0,14	0,02	5,23	0,00	0,00	2,87	36,31
AC9	Bt_2	5,20	3,45	3,94	11,76	12,49	4,17	11,68	3,80	10,39	11,28	4,94	8,68	4,39	4,60	4,45	3,40	2,83	73,04
AC11	Ap	5,00	3,79	3,79	1,28	0,75	4,45	1,52	4,03	1,63	1,48	4,92	1,84	0,11	4,80	0,68	0,06	2,94	93,29
AC11	Bv	5,23	3,38	3,38	16,70	13,08	4,07	18,54	3,78	16,68	17,31	4,75	13,12	6,67	4,60	4,98	3,69	2,89	171,99
BA	A	6,10	3,72	3,73	0,01	0,13	5,67	0,10	5,04	0,07	0,06	5,00	0,00	0,00	5,63	0,09	0,00	3,00	55,16
BA	В	4,90	3,36	3,35	20,03	26,33	3,89	18,35	3,78	17,99	18,79	4,72	14,03	5,96	4,60	7,17	5,84	2,87	213,67
PE	Ap	4,90	3,74	3,75	5,55	5,37	4,35	5,60	4,07	6,19	5,78	4,81	8,18	4,60	4,67	4,47	3,40	2,78	133,23
PE	\mathbf{Bt}_2	4,60	3,61	3,62	22,48	23,54	4,23	22,77	4,00	21,11	22,12	4,74	16,33	13,98	4,63	9,35	8,11	2,80	199,94
RS11	\mathbf{A}_2	4,97	3,60	3,51	2,16	1,60	4,20	2,44	3,93	2,91	2,50	4,89	2,59	0,50	4,73	1,21	0,78	2,87	79,74
RS11	$Bt_x + Btg_{x1}$	5,20	3,51	3,63	8,62	11,65	4,22	8,90	3,89	8,09	8,54	4,81	6,92	2,49	4,67	3,49	2,82	2,91	130,04
RSRS	\mathbf{A}_2	5,40	4,14	4,14	0,17	0,25	4,46	0,38	4,29	0,37	0,31	4,96	0,41	0,03	5,00	0,06	0,10	2,92	16,51
RSRS	\mathbf{Bt}_3	5,30	3,47	3,47	8,31	9,89	4,12	10,35	3,89	8,93	9,20	4,84	7,31	3,79	4,53	3,45	2,29	2,84	94,37
SCBR	A	4,57	3,68	3,69	6,82	10,81	4,33	6,73	3,97	7,05	6,87	4,83	6,66	2,02	4,63	6,61	2,65	2,91	210,22
SCBR	\mathbf{B}_{i}	4,85	3,52	3,53	8,75	23,92	4,17	10,19	3,85	9,09	9,34	4,82	8,13	4,25	4,60	6,46	5,20	2,92	100,35
SCCB	A	4,27	4,00	4,00	3,49	4,40	4,05	3,26	4,00	3,82	3,52	4,88	4,59	0,93	3,98	2,62	1,47	2,94	90,26
SCCB	В	5,17	4,20	4,30	1,71	1,75	4,66	2,32	4,30	1,86	1,96	4,93	1,18	1,08	4,70	1,69	0,95	2,94	72,76
SC8SJ	A	4,57	3,68	3,68	4,58	0,68	4,43	6,25	3,98	6,71	5,84	4,85	5,80	0,62	4,30	2,40	1,67	2,92	231,08
SC8SJ	Bi	4,67	3,57	3,57	6,32	1,1	4,70	7,36	4,10	7,46	7,05	4,87	6,02	2,21	4,63	8,89	3,49	2,93	132,29
SCRQ	A	4,10	3,38	3,38	5,66	7,83	4,21	4,95	3,70	5,79	5,79	4,83	5,86	0,99	4,05	2,87	1,75	2,92	78,40
SCRQ	Bt	4,97	3,85	3,85	2,92	3,14	4,70	2,83	4,11	2,84	2,86	4,90	2,36	1,04	4,50	1,93	1,27	2,93	33,10

AC4; Acre Perfil 4, AC6; Acre Perfil 6, AC11; Acre Perfil 11, BA; Bahia, PE; Pernambuco, RS11; Rio Grande do Sul Perfil 11, RSRS; Rio Grande do Sul - Rosário do Sul; SCBR; Santa Catarina – Bom Retiro, SCCB; Santa Catarina – Curitibanos, SC8SJ; Santa Catarina Perfil 8 – São Joaquim e SCRQ; Santa Catarina – Rancho Queimado.