

XXXII Congresso Brasileiro de Ciência do Solo

Interação do Alumínio com as Frações Orgânicas de Organossolos em Ambientes Altimontanos e de Várzea

ADIERSON GILVANI EBELING⁽¹⁾, DANIEL VIDAL PÉREZ⁽²⁾, LÚCIA HELENA CUNHA DOS ANJOS⁽³⁾ & MARCOS GERVASIO PEREIRA⁽³⁾ GUSTAVO SOUZA VALLADARES⁽⁴⁾

RESUMO - A matéria orgânica do solo (MOS) é parte de um sistema dinâmico influenciado por vários fatores, como clima, conteúdo de argila, mineralogia e sistemas de manejo. Nos Organossolos o ambiente de formação (várzeas vs. altitude) afeta as transformações e a evolução da MOS. As formas de ligação forte entre a MOS e o Al devem ocorrer predominantemente em ambientes com altos conteúdos de SHs. Sendo assim os objetivos deste trabalho foram testar diferentes extratores e métodos para determinação do Al e avaliar a relação entre o Al e as SHs em dois ambientes de formação de Organossolos. O CuCl₂ extraiu maiores quantidades de Al quando comparado com o KCl. Os maiores teores de hidrogênio nos Organossolos interferem na quantificação do Al no método por titulação. O método do alaranjado de xilenol mostrou-se eficaz na quantificação do Al comparado ao ICP-OES. Nos ambientes de altitude, a maior parte do Al nos Organossolos parece estar complexado com a MOS, principalmente com a fração ácido húmico.

Palavras-Chave: (Ácidos Húmicos, Ácidos Fúlvicos, Complexação, Alaranjado de Xilenol)

Introdução

A matéria orgânica do solo (MOS) é componente chave de qualquer ecossistema terrestre, e a variação na distribuição, conteúdo e qualidade, influencia nos processos internos dos sistemas [1]. A MOS pode ser dividida em dois grandes grupos: as biomoléculas orgânicas, liberadas pela decomposição microbiana ou excretadas pelas raízes, e as substâncias húmicas (SHs) [2]. As primeiras são ligantes orgânicos solúveis de vida curta no solo, mas produzidas durante todo o período de atividade microbiana ou radicular e seu teor depende da qualidade dos resíduos adicionados ao solo [3] e do balanço entre síntese e destruição pelos microrganismos [4].

Quanto as SHs, os ácidos húmicos e a humina são compostos de alto peso molecular, geralmente, insolúveis em água. Por sua vez os ácidos fúlvicos são compostos orgânicos de menor peso molecular e normalmente solúveis [4], que favorecem a formação de complexos com o alumínio (Al) na solução do solo. Os ácidos húmicos e a humina podem adsorver o Al, processo relevante em ambientes onde estas

substâncias se encontram em maior quantidade [4]. Verifica-se que a adição de MO ao solo tem diminuído o teor de Al trocável na solução do solo [5; 6], o que é atribuído à mudança no pH do solo e a complexação orgânica do Al [6].

Com base na hipótese de que as formas de ligação fortes com o Al (troca de ligantes e quelação) devem ocorrer predominantemente em ambientes com altos conteúdos de SHs, os objetivos deste trabalho foram testar diferentes extratores para o Al em Organossolos. Ainda, testar métodos para determinação de Al e avaliar a relação entre o Al e as SHs em Organossolos.

Material e Métodos

Para a realização deste trabalho foram utilizados 11 perfis de Organossolos, de diferentes regiões do Brasil, totalizando 32 horizontes [7]. Os perfis foram separados e discutidos em dois ambientes de formação: Ambiente 1 – Baixada litorânea ou várzea; e Ambiente 2 – Planícies interioranas e ambientes de Altitude. As determinações foram feitas nos laboratórios de Gênese e Classificação do Solo, de Fertilidade do Solo, da UFRRJ - IA/DS e no laboratório de Química do Solo da Embrapa Solos.

Foi realizado o fracionamento químico quantitativo das substâncias húmicas [8], sendo obtidos neste processo os teores de carbono das frações humina (C-HUM), ácidos húmicos (C-FAH) e ácidos fúlvicos (C-FAF). Para a determinação das formas de Al foi usado o método colorimétrico do alaranjado de xilenol (AX) e a técnica de espectrometria de emissão por plasma (ICP-OES).

Resultados e Discussão

As variáveis envolvidas na determinação do Al em Organossolos são: tipo de extrator e a técnica para quantificação, sendo que o método da titulação [9] desenvolvido para solos minerais pode não ser adequado para medir Al em solos com elevado teor de MO. Já que a MO interfere na determinação do Al pela contribuição do hidrogênio (H⁺) proveniente dos ácidos orgânicos. Outro ponto importante é a hidrólise de elementos como o ferro e o manganês e, em solos tiomórficos, a oxidação do enxofre.

A quantidade de Al extraído pelo CuCl₂ e pelo KCl, tanto em solos de regiões litorâneas e de várzeas (Ambiente 1) como nos de ambiente altimontano e de planalto (Ambiente 2), foi maior que para a extraída com o

¹ Primeiro Autor é Doutorando do Curso de Pós Graduação em Agronomia – Ciência do Solo (CPGA-CS), Depto Solos, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. BR 465, km 7, Seropédica, RJ, CEP 23890-000. E-mail: adiersonge@gmail.com. Bolsista CNPq.

⁽²⁾ Segundo autor é pesquisador da Embrapa Solos, Rua Jardim Botânico 1024, 22460-000, Rio de Janeiro (RJ). E-mail: daniel@cnps.embrapa.br

⁽³⁾ Terceiro Autor é Professor Associado do Departamento de Solos, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Br 476, km 7, Seropédica, RJ, CEP 23890-000. lanjos@ufrrj.br. gervasio@ufrrj.br

⁽⁴⁾ Quarto autor é Professor Adjunto, Centro de Ciências Agrárias, Departamento de Ciências do Solo, Universidade Federal do Ceará (UFC). Av. Mister Hull, 2977, Campus do Pici, 60021-970, Caixa postal 12168, Fortaleza, CE. valladares@ufc.br.

Apoio financeiro: CPGA-CS, FAPERJ, CNPq, CAPES e EMBRAPA.

KCl, independentemente do método de quantificação do Al [7]. Os teores de Al extraídos com CuCl_2 e determinados pelo plasma variaram de 80,59 a 777,04 $\text{mmol}_c \text{dm}^{-3}$; acima dos valores de Al extraídos com KCl e determinados pelo plasma, que variaram de 1,8 a 102,33 $\text{mmol}_c \text{dm}^{-3}$. Este comportamento pode ser devido à capacidade de CuCl_2 de extrair Al fortemente complexado com a MOS [10].

Quanto à comparação entre os teores de Al extraídos pelo KCl e determinados pelos distintos métodos, houve grande variação. Entretanto, nos solos do Ambiente 2, geralmente, os teores de Al quantificados por titulação com NaOH [9] apresentaram-se menores que para os demais métodos [7]. O que sugere que a natureza do material orgânico deve ser considerada na interpretação da acidez do solo e toxidez para as plantas devida ao Al.

Na Figura 1 foi comparada a concentração de Al extraído com CuCl_2 nos ambientes de várzeas vs. ambientes altimontanos, em relação ao teor de C-FAH, com uma clara distinção entre os ambientes de formação dos Organossolos. Uma das causas deste comportamento poderia ser o aumento relativo de Al no Ambiente 2, pelo intemperismo dos materiais de origem em condições de boa drenagem e remoção das bases, predominando o Al em solução e no complexo de troca, pela lixiviação dos demais cátions do complexo sortivo. Já em ambientes de planície, a má drenagem favorece a formação de minerais secundários de argila com maior atividade e a permanência da sílica no sistema, além da maior adição de bases como Ca^{2+} e Mg^{2+} e, nas áreas costeiras, do Na^+ . Assim, apesar dos altos teores de MOS, contribuindo com H^+ , no complexo sortivo predominam bases e não Al trocável.

O Al nos ambientes altimontanos parece estar muito mais relacionado às frações orgânicas quando comparado com os ambientes de várzeas, como observado pela relação entre o Al extraído pelo CuCl_2 e determinado pelo plasma e a relação EA:HUM (Figura 2). Essa relação fornece informações sobre a gênese do solo, identificando zonas de movimentação ou acúmulo de carbono [11]. Estes autores observaram picos da relação EA/HUM em horizontes espódicos. Nos Organossolos não foi observado padrão de acréscimo ou decréscimo da relação com a profundidade. O que indica que vários fatores influenciaram na proporção de compostos alcalino-solúveis ou insolúveis, incluindo vegetação original, uso do solo, ambiente de formação e clima, o que estaria contribuindo com uma maior complexação do Al com as SHs nestes solos.

Pela análise de regressão entre os métodos de determinação do Al (Tabela 1) observa-se que os valores de Al quantificados pela espectrometria de emissão atômica em plasma (ICP-OES) apresentaram alta correlação com os determinados pela espectrometria com alaranjado de xilenol (AX). A correspondência entre os métodos Al_K_PL (Al extraído com KCl e determinado pelo plasma) e Al_K_AX (Al extraído com KCl e determinado pelo alaranjado de xilenol) apresentou alta correlação ($r =$

0,99***), ou seja, pequena dispersão dos dados e equivalência entre os dois métodos. O mesmo não ocorreu entre os métodos Al_K_PL e Al_K_Na (Al extraído com KCl e determinado por titulação com NaOH). A correspondência foi muito baixa ($R^2 = 0,30$) e a dispersão dos dados muito grande, portanto esses dois métodos não são equivalentes. O mesmo foi observado para os métodos Al_K_PL e Al_Cu_PL, com R^2 de 0,36. Portanto, os métodos de extração com CuCl_2 e KCl não são correspondentes.

A distribuição na Figura 3 corrobora o apresentado na Tabela 1. A correspondência entre os métodos de determinação do Al extraído com KCl e determinado pelo plasma (Al_K_PL) e o Al extraído com KCl e determinado pelo Alaranjado de Xilenol (Al_K_AX) foi alta e a dispersão dos dados pequena, o que permite equiparar os dados obtidos de um método para outro.

A Figura 4 e a Tabela 1 mostram a ordenação das características entre os extratores e os métodos de determinação, aplicando a análise de componentes principais (ACP), onde foi notada a formação de três grupos de dados. O comprimento das linhas é proporcional à sua importância e os ângulos entre elas refletem as intercorrelações entre as variáveis [12]. O ângulo entre determinada linha e cada eixo de ordenação representa um grau de correlação com o eixo [13].

A relação entre o teor de Al extraído com KCl e CuCl_2 e o quantificado pelo plasma (Al_K_PL e Al_Cu_PL); alaranjado de xilenol (Al_K_AX) e titulação com NaOH (Al_K_Na) pode ser observada na Figura 4, onde estão representadas as projeções das variáveis no primeiro plano fatorial, o qual preserva a estrutura topológica das variáveis. Evidenciam-se as elevadas correlações positivas entre o Al_K_PL e o Al_K_AX sendo esta relação explicada por 70% dos valores. O mesmo não foi observado para o Al_K_Na e para o Al_Cu_PL, que se encontram fracamente associados as outras variáveis, sendo este comportamento explicado por 25% dos dados.

Fazendo-se a dispersão dos dados de Al com o C-FAF foi possível perceber a formação de dois grupos de dados (Figura 5). No primeiro têm-se os valores de Al extraídos com KCl e determinados pelo plasma (Al_K_PL), que apresentaram-se muito maiores em comparação aos do Al determinado por titulação (Al_K_Na). No segundo grupo, o Al_K_PL apresentou valores menores ou iguais aos medidos pelo método Al_K_Na.

A diferença no grupo onde o Al_K_PL foi maior que o Al_K_Na, indicou que na titulação foi obtido menos H^+ do que seria esperado pela hidrólise do Al^{+3} , ou seja, o Al deve estar complexado a MO ou em uma forma polimérica, como ocorre nos solos minerais com as argilas interestratificadas, ou ainda a interferência no método de quantificação de Al por outros elementos.

Foram avaliados os parâmetros teor de carbono na FAF e na FAH e sua relação com a distribuição dos teores de Al em função do extrator e do método de quantificação. A Figura 6 mostra a relação entre o Al_K_PL e a relação C-FAH/C-FAF nos dois ambientes de formação, indicando que o Al pode estar ligado tanto ao C-FAF como ao C-FAH, dependendo do ambiente e do tipo de manejo ao qual o solo possa estar sendo submetido.

Quanto a interferência na análise pelos elementos Fé e Mn, seus teores são, em geral, baixos nos Organossolos. Além disso, o pH favorável para a formação de complexos de AX com Fe(III) é ao redor de 1,5 [14; 15], valores que não foram observados nos horizontes avaliados. Já os altos valores de Al obtidos na extração com CuCl_2 sugerem que parte do Al está realmente complexado a MOS.

No segundo grupo (Figura 5), onde o $\text{Al}_{\text{K_PL}}$ é menor ou igual ao $\text{Al}_{\text{K_Na}}$, possivelmente há mais H^+ titulado que não é devido à hidrólise do Al, e isto pode ser relacionado ao fato de neste grupo haver maior quantidade de C-FAF. Os grupamentos funcionais que conferem a característica de fraca acidez, como os provenientes dos ácidos carboxílicos, se concentram na FAF. Uma segunda hipótese pode ser a influência de outros elementos hidrolisáveis, principalmente o Fe e Mn. Porém a primeira hipótese é mais forte, haja vista que os teores de Fe e Mn não apresentaram grande diferenciação, principalmente, se considerarmos o coeficiente de variação que foi muito alto, 45,1 e 105,3, respectivamente. Ainda, há uma correlação positiva entre o Al extraído pelo CuCl_2 e determinado pelo plasma e o teor de C-FAH (Figura 1) e, nos solos em ambiente de planalto, com a relação extrato alcalino/humina (Figura 2). Portanto, pode-se especular que o Al esteja ligado fortemente a humina, principalmente, e ao ácido húmico, não sendo assim extraído pelo CuCl_2 .

O teste T de médias para Al^{+3} determinado por titulação corroborou com a separação dos dados em dois grupos [7]. No primeiro, o $\text{Al}_{\text{K_PL}}$ foi muito maior que o $\text{Al}_{\text{K_Na}}$ (-2,46) e foi significativamente menor quando comparado com o segundo grupo, onde o $\text{Al}_{\text{K_PL}}$ foi menor ou igual ao $\text{Al}_{\text{K_Na}}$ (4,11).

Os valores de Al extraídos com KCl e quantificados pelo plasma nos horizontes em ambientes de várzeas e planícies litorâneas apresentaram correlação negativa com o C-FAF ($r = 0,55$, $p = 0,000$) [7]. Assim, com o aumento da concentração de C-FAF tem-se a diminuição da concentração de Al na solução e, conseqüentemente, menor toxidez para as plantas.

Quimicamente as três frações da MOS diferem entre si em peso molecular, características analíticas e conteúdo de grupos funcionais. A FAF tem menor peso molecular, porém maior conteúdo de grupos funcionais contendo oxigênio (CO_2H , OH , C=O) por unidade de peso do que as outras duas frações [16]. O que estaria favorecendo a maior complexação do Al pela FAF.

O CuCl_2 tem condições de extrair o Al fortemente complexado aos colóides orgânicos e minerais do solo sendo referido como Al total. Já o KCl extrai o Al fracamente complexado aos colóides orgânicos e minerais do solo, chamado de Al solúvel; já os ligantes orgânicos solúveis na solução do solo têm propriedades de complexar o Al da solução mantendo-o solúvel. Nos solos com elevado teor de MO como os Organossolos, haverá muito mais ácidos orgânicos em solução, conseqüentemente mais Al estará disponível na solução do solo associado a estes ácidos orgânicos.

O método da titulação adotado pela Embrapa tem dificuldades de quantificar o Al associado à MOS, quantificando apenas o Al livre da solução do solo (Al^{+3}). Foi observada alta correlação entre o Al em solução associado a frações orgânicas (obtido pela subtração do Al total, extraído pelo CuCl_2 determinado pelo plasma, do Al^{+3} , extraído pelo KCl e determinado pelo plasma) e a soma das frações húmicas para regiões altimontanas e de planalto ($r = 0,81$, $p=0,000$) e várzeas e planícies litorâneas ($r = -0,90$, $p=0,00$). Tanto nos Organossolos em ambiente altimontano e de planalto como nos de várzeas e planícies litorâneas as correlações foram significativas, entretanto apresentaram sinal inverso em função do ambiente.

Conclusões

A metodologia de extração com KCl e determinação do Al por titulação não foi eficiente para quantificar o Al^{+3} livre na solução em Organossolos.

O CuCl_2 extraiu maiores quantidades de Al quando comparado com o KCl. Os maiores teores de hidrogênio nos Organossolos interferem na quantificação do Al no método por titulação. O método do alaranjado de xilenol mostrou-se eficaz na quantificação do Al comparado ao ICP-OES. Nos ambientes de altitude, a maior parte do Al nos Organossolos parece estar complexado com a MOS, principalmente com a fração ácido húmico.

Referências

- [1] SÁ, J.C.M. 2001. *Dinâmica da matéria orgânica do solo em sistema de manejo convencional e plantio direto*. PIRACICABA. Tese (Doutorado). ESALQ, Piracicaba.
- [2] SPOSITO, G. 1989. *The Chemistry of Soils*. New York, Oxford University Press. 277p.
- [3] FRANCHINI, J.C.; GONZALES-VILA, F.J.; CABRERA, F.; MIYAZAWA, M.; PAVAN, M.A. 2001. Rapid transformation of plant water-soluble organic compounds in relation to cation mobilization in an acid Oxisols. *Plant and Soil*. 231:55-63.
- [4] VANCE, G.F.; STEVENSON, F.J.; SIKORA, F.J. 1995. Environmental chemistry of aluminum-organic complexes. In: SPOSITO G. (ed) *Environmental chemistry of aluminum*. Boca Raton. Lewis, p169-220.
- [5] HARGROVE, W.L., & THOMAS, G.W. 1982. Extraction of aluminum from aluminum organic matter complexes. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 45:151-153.
- [6] MIYAZAWA, M.; PAVAN, M.A.; CALEGARI, A. 1993. Efeito do material vegetal na acidez do solo. *R.Bras.Ci.Solo*, 17:411-416.
- [7] EBELING, A.G. 2006. *Caracterização analítica da acidez em Organossolos*. Dissertação (Mestrado em agronomia-Ciência do Solo) – UFRRJ, Seropédica.
- [8] BENITES, V.M.; MADARI, B.; MACHADO, P. L. O. A. 2003. Extração e fracionamento quantitativo de substâncias húmicas do solo: um procedimento simplificado de baixo custo. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 7p. (*Com. Técnico*, 16).
- [9] EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. 1997. *Manual de métodos de análise de solo*. RJ 212
- [10] OATES, K.M. & KAMPRATH, E.J. 1983. Soil acidity and liming II: Evaluation of using aluminum extracted by various chloride salts for determining lime requirements. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 47:690-692.
- [11] BENITES, V.M., KER, J.C. & MENDONÇA, E.S. 2000. *Fracionamento quantitativo de substâncias húmicas como auxiliar na identificação de diferentes solos da região Sul do Brasil – VI RCC*. p.184-192, In Curso et al.(Eds.).Guia de excursão de estudos de solos nos estados do Rio Grande do Sul, Santa Catarina e Paraná. EMBRAPA Florestas, Colombo.
- [12] ALVARENGA, M. I. N.; DAVIDE, A. C. 1999. Características físicas e químicas de um Latossolo Vermelho-Escuro e a sustentabilidade de agroecossistemas. *R.Bras.Ci.Solo*, 23:933-942.

[13] SOUZA, E.R. 1996. *Alterações físico-químicas no deflúvio de três sub-bacias hidrográficas decorrentes da atividade agrícola*. (Dissertação), Lavras, UFL.

[14] SANTOS, M.L.M. 1991. *Estudo do mecanismo de tolerância ao alumínio e sua variabilidade genotípica em arroz (Oryza sativa L.)*. Dissertação de mestrado, UFRRJ, Seropédica.

[15] COSCIONE, A. R. 2001. *O uso de calibração multivariada para a determinação espectrofotométrica simultânea de alumínio e ferro: aplicação na análise de plantas e solo*. Tese de Doutorado, UNICAMP.

[16] SCHNITZER, M. 1982. Organic matter characterization. In: PAGE, A.L. (Ed.). *Methods of soil analysis*. 2.ed. Madison: ASA/SSSA. 2:581-594.

Tabela 1. Coeficientes da análise de regressão para os dois métodos de determinação do alumínio testados, e dados da análise de ACP.

X	Y	R ²	Coeficiente Linear			Coeficiente Angular			P(%)
			Min.	Médio	Máx.	Min.	Médio	Máx.	
Al_K_PL	Al_K_AX	0,95	-4,5	-0,47	3,57	0,92	1,00	1,08	***
Al_K_PL	Al_K_Na	0,30	-6,79	3,15	13,09	0,18	0,38	0,58	ns
Al_K_PL	Al_Cu_PL	0,36	54,74	141,3	227,86	2,02	3,75	5,48	ns
Dados da análise de ACP		F1	F2	F3	F4				
Autovalores		2,786	0,982	0,213	0,019				
Variância (%)		69,654	24,552	5,325	0,469				
Cumulativo (%)		69,654	94,206	99,534	100,00				

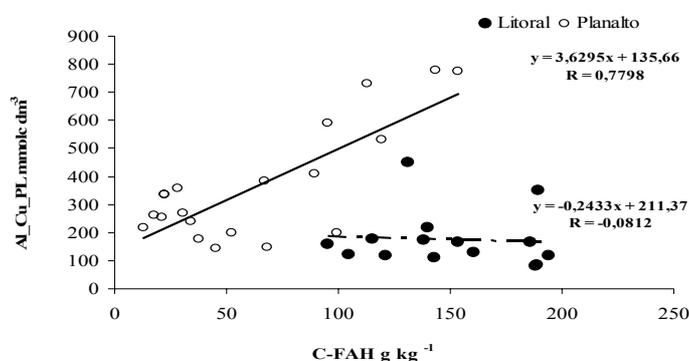


Figura 1. Relação entre o alumínio extraído pelo cloreto de cobre (Al_Cu_PL) e determinado pelo plasma com o carbono na fração ácido húmico (C-FAH).

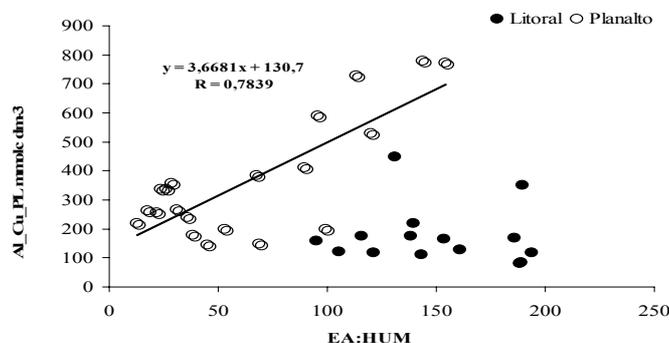


Figura 2. Correlação entre o alumínio extraído pelo cloreto de cobre (Al_Cu_PL) e determinado pelo plasma com a relação extrato alcalino/húmina (EA/C-HUM).

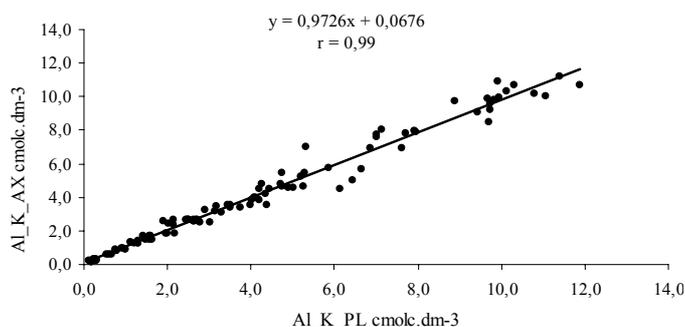


Figura 3. Correspondência entre os métodos do Al extraído com KCl e determinado pelo plasma (Al_K_PL) e do Al extraído com KCl e determinado pelo método do alaranjado de xilenol (Al_K_AX).

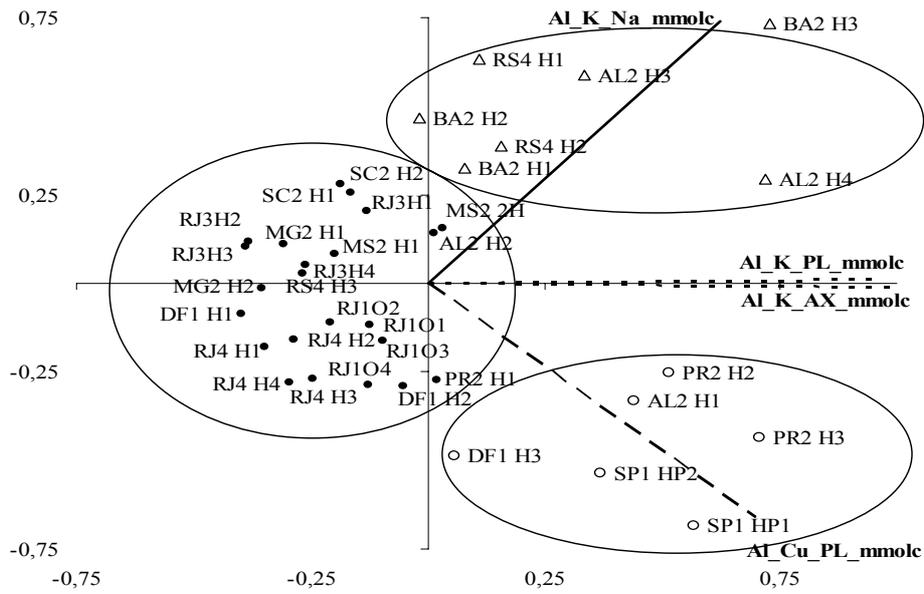


Figura 4. Ilustração dos 3 grupos de dados formados em função da relação entre os valores de Al_K_AX e do Al_K_PL, onde o eixo x explica 70% dos dados observados e o eixo y explica apenas 25% da relação. Sendo os dados gradados pela ACP.

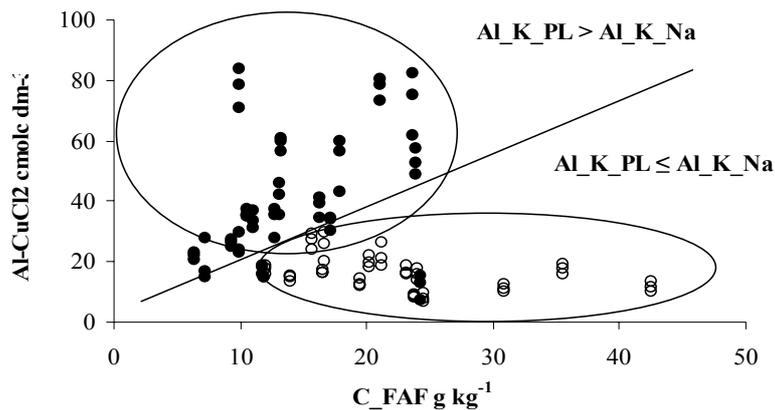


Figura 5: Ilustração dos 2 grupos de dados formados em função da relação entre os valores de Al_Cu_PL e o C_FAF.

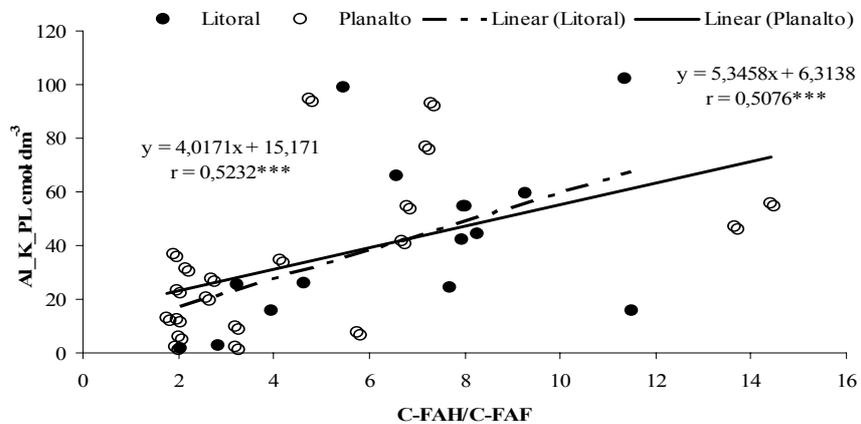


Figura 6. Relação entre o Al extraído com KCl e determinado pelo plasma com a relação C-FAH/C-FAF.