

- 1- Embrapa Meio Ambiente, Caixa Postal 69 CEP 13.820-000 Jaguariúna, SP, Brasil. E-mails: rchoeira@cpma.embrapa.br, aderaldo@cpma.embrapa.br e viviane@cpma.embrapa.br
2- Instituto Agrônômico, Caixa Postal 28 CEP 13.001-970 Campinas, SP, Brasil. E-mail: bvanraij@terra.com.br

RESUMO. Foi validada em laboratório a metodologia de extração simultânea de cinco cátions trocáveis (Al, Ca, Mg, K e Na) em solos brasileiros, utilizando-se amostras coletadas em áreas de cultivo de fruteiras irrigadas da região Nordeste do Brasil e na área experimental da Embrapa Meio Ambiente, em São Paulo, Brasil. A metodologia de extração simultânea dos cinco cátions com NH_4Cl 1 mol L⁻¹ foi comparada aos resultados obtidos com as duas metodologias usuais de extração de cátions nos laboratórios brasileiros: extração de Ca, Mg e Al com KCl 1 mol L⁻¹, e de K e Na com o extrator Mehlich 1. Concluiu-se que a solução de NH_4Cl foi uma opção conveniente para a extração desses cátions trocáveis nos solos estudados.

ABSTRACT. A methodology of extraction of the five exchangeable cations Al, Ca, Mg, K and Na was validated in Brazilian soils from Northeastern Brazil fruit growing region and from the Embrapa Environment experimental station, located in Jaguariúna County, São Paulo State, Brazil. The employed methodology was the simultaneous extraction of the five cations with a 1 mol L⁻¹ NH_4Cl solution. It was compared with the usual extraction with two solutions, commonly used in Brazilian soil laboratories: Ca, Mg and Al in a 1 mol L⁻¹ KCl solution and K and Na extracted with Mehlich-1 extractant. It was concluded that the ammonium chloride solution is a convenient alternative for the extraction of exchangeable Al, Ca, Mg, K and Na from these soils.

1.- Introdução

Diversos laboratórios de análise de solos no Brasil adotam o sistema de extração de cátions trocáveis e da acidez trocável ($\text{Al}^{3+} + \text{H}^{1+}$) de solos com duas soluções extratoras: KCl 1 mol L⁻¹ para Ca, Mg e acidez trocável, e solução de Mehlich-1 para K e Na (Embrapa, 1997). As determinações de K e Na são feitas por fotometria de chama, e as de Ca, Mg e da acidez trocável, em geral, por titulometria. Além da necessidade de duas extrações neste procedimento, nos casos em que se faz a determinação de Ca e Mg por espectrofotometria de absorção atômica nos extratos de KCl ocorrem dificuldades operacionais devidas à formação ocasional de depósitos do sal na fenda do queimador do espectrofotômetro (Cantarella et al., 2001; Stuanes et al., 1984), obrigando à desmontagem do sistema

para limpeza, tornando a análise morosa e conseqüentemente aumentando seu custo.

Uma alternativa visando maior rapidez, simplicidade e economia na análise destes cátions é sua extração simultânea com uma única solução extratora, como a de NH_4Cl (Shuman y Duncan, 1990), utilizando-se o método colorimétrico do alaranjado de xilenol para a determinação de Al (Otomo, 1963).

No presente trabalho os teores de Ca, Mg, Al, Na e K trocáveis de diversas amostras de solos, obtidos por uma extração única com solução de NH_4Cl 1 mol L⁻¹, foram comparados aos teores obtidos por extração com KCl 1 mol L⁻¹ (Ca, Mg e Al) e extrator Mehlich-1 (Na e K).

2.- Material e métodos

Foram utilizadas 64 amostras de solos brasileiros, provenientes de Petrolina (PE) e de Jaguariúna (SP), englobando Argissolos e Latossolos (Embrapa, 1999). As amostras foram secas ao ar e passadas em peneira com abertura de malhas de 2 mm, e foram usadas na comparação de extratores de Ca, Mg, K, Na e Al. As texturas encontradas para os solos de Petrolina, sob cultivo irrigado de fruteiras, foram areia, areia franca, franco-arenosa, franco-argilo-arenosa, franco siltosa, e para os solos de Jaguariúna, textura argilosa (análise granulométrica segundo Tedesco et al, 1995). As análises químicas das amostras de solo foram feitas segundo Raij et al. (2001), encontrando-se as seguintes faixas de variação: matéria orgânica: 2-38 g dm⁻³; pH em CaCl_2 : 3,7-7,3; P: 2-184 mg dm⁻³; K⁺: 0-8 mmolc dm³; Ca²⁺: 4-45 mmolc dm³; Mg²⁺: 2-10 mmolc dm³; capacidade de troca de cátions: 24-95 mmolc dm³; capacidade de troca de cátions: 24-95 mmolc dm³ e saturação por bases: 17-88%.

Nas amostras de solo, foi feita uma extração única dos cinco cátions com NH_4Cl 1 mol L⁻¹ (Coscione et al., 2001); uma extração de Ca, Mg e Al com KCl 1 mol L⁻¹ e uma extração de Na e K com o extrator Mehlich-1 (H_2SO_4 0,0125 mol L⁻¹ + HCl 0,05 mol L⁻¹). Em todas as extrações utilizou-se a relação solo:solução extratora de 1:10 (massa de amostra de 5,0 g e volume da solução extratora de 50 mL). A agitação das suspensões solo-soluções extratoras foi feita em agitador orbital, durante 5 min, à velocidade de 120 ciclos min⁻¹. As extrações, em duplicata, foram realizadas à tarde, ficando as suspensões em repouso até a manhã do dia seguinte, quando foram feitas as determinações nos extratos já límpidos, sem filtração.

Ca e Mg foram determinados por espectrofotometria de absorção atômica (Raij et al., 2001), Na e K por fotometria

O valor do parâmetro “b” foi significativamente maior que 1, o que pode significar a ocorrência de algum tipo de erro sistemático num dos métodos de extração ou na determinação do elemento (Miller & Miller, 1984). No presente caso não foi detectada a origem destes possíveis erros.

4.- Conclusões

Os resultados obtidos permitem a conclusão de que a solução de NH_4Cl 1mol L⁻¹ é uma opção válida para a extração de Al, Ca, Mg, K e Na trocáveis do solo.

Bibliografia

- Cantarella, H., Raij, B. van, Coscione, A.R. y Andrade, J.C. de. Determinação de alumínio, cálcio e magnésio trocáveis em extrato de cloreto de potássio. In: Raij, B. van; Andrade, J.C.; Cantarella, H.; Quaggio, J.A. (ed.) Análise química para avaliação da fertilidade em solos tropicais. Campinas, Instituto Agronômico, 2001. 285p.
- Coscione, A.R., Andrade, J.C. de, RAIJ, B. van y Abreu, M.F. de. An improved analytical protocol for the routine spectrophotometric determination of exchangeable aluminum in soil extracts. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, v.31, p.2027-2037, 2000.
- Coscione, A.R., Andrade, J.C., Raij, B. van, Abreu, M.F. y Cantarella, H. Determinação de alumínio, cálcio, magnésio, sódio e potássio trocáveis em extrato de cloreto de amônio. In: Raij, B. van; Andrade, J.C.; Cantarella, H. & Quaggio, J.A. Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais. Campinas, Instituto Agronômico, 2001. p.200-212.
- 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. 212 p. (Embrapa – CNPS. Documentos, 1).
- Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. Sistema Brasileiro de Classificação de Solos. Brasília:Embrapa Produção de Informação; Rio de Janeiro, Embrapa Solos, 1999. 412p.
- Miller, J.C. y Miller, J.N. *Statistics for analytical chemistry*. Ellis Horwood Limited, Chichester, West Sussex, England. 1984. 202p.
- Otomo, M. The spectrophotometric determination of aluminum with xylene orange. *Bulletin of Chemical Society of Japan*, 36:809-813. 1963.
- Raij, B. van, Andrade, J.C., Cantarella, H. y Quaggio, J.A. Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais. Campinas, Instituto Agronômico, 2001. 284p.
- Shuman, L.M. y Duncan, R.R. Soil exchangeable cations and aluminum measured by ammonium chloride, potassium chloride, and ammonium acetate. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, v.21, n.13-16, p.1217-1218. 1990.
- Stuanes, A.O., Ogner, G. y Opem, M. Ammonium nitrate as extractant for soil exchangeable cations, exchangeable acidity and aluminum. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, v.15, n.7, p.773-778. 1984.
- Tedesco, M.J., Gianello, C., Bissani, C.A., Bohnen, H. y Volkweiss, 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)

extratoras, Mehlich-1 e NH_4Cl apresentaram diferentes capacidades de extração do cátion. A declividade da reta de regressão diferente de 1 (um) indica a ocorrência de algum tipo de erro sistemático, na fase de extração ou de determinação do elemento, não detectado aqui. A extração com a solução de NH_4Cl 1 mol L^{-1} resultou em 0,033 mmolc kg^{-1} de potássio trocável a mais que na extração com a solução de Mehlich-1.

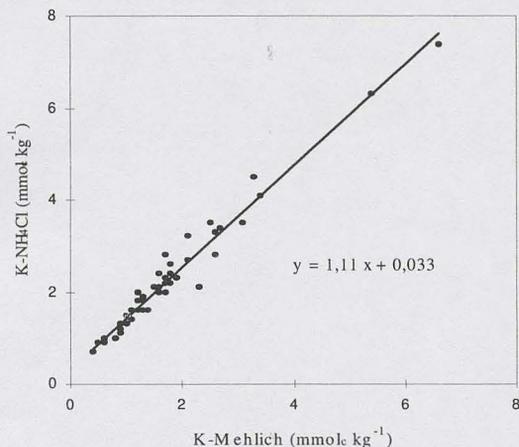


Figura 3. Teor de potássio trocável extraído por duas soluções extratoras: NH_4Cl 1 mol L^{-1} e Mehlich-1, de amostras de Argissolos e Latossolos brasileiros.

Na Fig. 4, observa-se que a maioria das amostras continha baixos teores de sódio, menores que 1 mmolc kg^{-1} , com apenas três amostras apresentando teores entre 1 e 4 mmolc kg^{-1} . Mesmo apresentando distribuição desuniforme dos pontos na faixa de concentração avaliada, o valor de “a” da regressão diferiu significativamente de zero (Tabela 1), indicando que as duas soluções apresentaram diferentes capacidades de extração do cátion. O valor de “b” não diferiu de 1 (um). A extração com a solução de NH_4Cl resultou em teores de sódio trocável superiores aos da extração com a solução de Mehlich-1 pela diferença média de 0,18 mmolc kg^{-1} .

Diversas amostras apresentaram teores muito baixos de Al e muitas não o continham, apesar de apresentarem, em análises prévias, valores de pH indicativos da presença de alumínio trocável, fato que levou à eliminação das comparações de todas as amostras com teor nulo de alumínio, menos uma, para evitar que uma grande frequência de pares de valores zero forçasse a passagem da reta de regressão na origem ($a=0$) (Fig. 5). Na comparação de Al trocável extraído com NH_4Cl e com KCl e com determinação espectrofotométrica, o valor do parâmetro “a” não diferiu estatisticamente de zero, indicando que as duas soluções extratoras estudadas extraíram mesmas quantidades de alumínio das amostras.

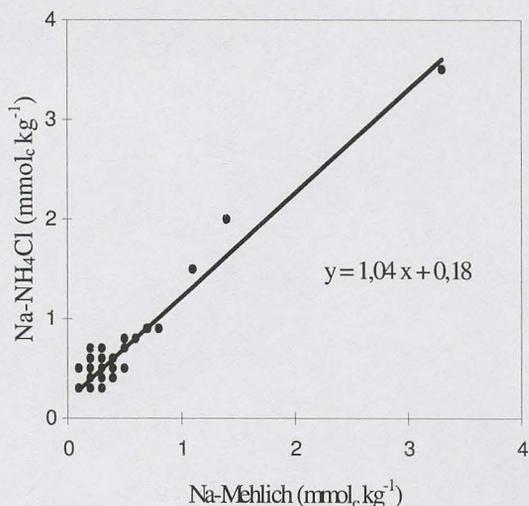


Figura 4. Teor de sódio trocável extraído por duas soluções extratoras: NH_4Cl 1 mol L^{-1} e Mehlich-1, de amostras de Argissolos e Latossolos brasileiros.

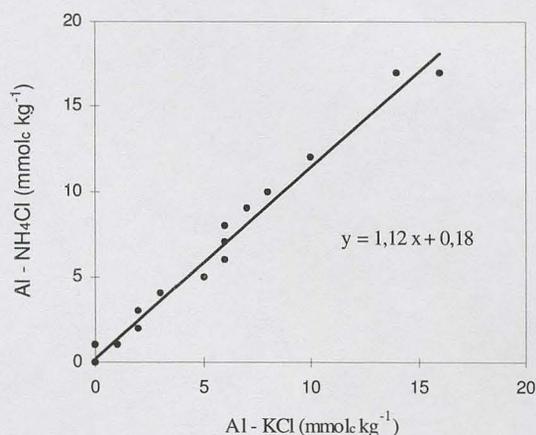


Figura 5. Teor de alumínio trocável extraído por duas soluções extratoras: NH_4Cl 1 mol L^{-1} e KCl 1 mol L^{-1} , de amostras de Argissolos e Latossolos brasileiros.

Shuman & Duncan (1990) constataram que soluções de NH_4Cl extraíam maiores quantidades de alumínio trocável dos solos que soluções de KCl 1 mol L^{-1} , em amostras com teores entre 0 e 10 mmolc kg^{-1} , faixa de teores em que se encontra a maioria das amostras de solo do presente estudo.

Stuanes et al. (1984), no entanto, obtiveram teores menores de Al no extrato de NH_4Cl em comparação ao de KCl , na maioria de suas 20 amostras, as quais continham teores na faixa de 0 a 4 mmolc kg^{-1} . Segundo esses autores, este fato poderia estar refletindo diferenças no poder de extração, mas com possibilidades também de ser consequência de problemas analíticos relativos ao KCl .

de chama (Embrapa, 1997) e Al por espectrofotometria, utilizando-se o método do alaranjado de xilenol com leitura da cor em $\lambda = 555 \text{ nm}$ (Coscione et al., 2000).

Os teores de cada elemento obtidos com os diferentes extratores foram comparados pelo 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 (um), respectivamente, pelo teste do limite de confiança a 95% (Miller y Miller, 1984).

3.- Resultados e discussão

As equações de regressão linear obtidas nas comparações entre os extratores, juntamente com os valores dos parâmetros "a" e "b" e os intervalos de confiança a 95% de "a" e de "b" (ICa 95% e ICb 95%) são mostrados na Tabela 1. Os coeficientes de determinação das cinco equações obtidas foram significativos ($P < 0,01$).

Tabela 1. Equações de regressão e intervalos de confiança (95%) dos parâmetros "a" (intersecção) e "b" (declividade) obtidos nas comparações entre os extratores.

Cátion	Extratores comparados	IC _a 95%	IC _b 95%	Equação de regressão
Ca	NH ₄ Cl:KCl	-0,990 ; 1,110	0,91 ; 1,06	$\hat{y}=0,06+0,98x$
Mg	NH ₄ Cl:KCl	0,002 ; 0,050	0,95 ; 1,11	$\hat{y}=0,026+1,04x$
K	NH ₄ Cl:Mehlich	0,020 ; 0,040	1,04 ; 1,16	$\hat{y}=0,033+1,11x$
Na	NH ₄ Cl:Mehlich	0,13 ; 0,23	0,95 ; 1,11	$\hat{y}=0,18+1,04x$
Al ¹	NH ₄ Cl:KCl	-0,03 ; 0,39	1,08 ; 1,16	$\hat{y}=0,18+1,12x$

¹ O alumínio foi determinado por espectrofotometria.

Para cálcio, as soluções extratoras de KCl 1 mol L⁻¹ e NH₄Cl 1 mol L⁻¹ se equivaleram quanto à capacidade de extração do elemento das amostras de solos, pois os valores dos coeficientes "a" e "b" da linha de regressão linear ajustada aos teores de Ca extraídos com KCl 1mol L⁻¹ (x) e com NH₄Cl 1mol L⁻¹ (y) não diferiram estatisticamente ($P < 0,05$) de 0 (zero) e 1 (um), respectivamente (Fig. 1). Este resultado é importante na medida em que o Ca é o cátion com maior contribuição à capacidade de troca de cátions (CTC) no solo.

Para magnésio (Fig. 2), os extratores apresentaram diferentes capacidades de extração do elemento, pois verifica-se pela respectiva equação de regressão (Tabela 1) que o valor do coeficiente "a" diferiu significativamente de zero pois o ICa 95% não contém o valor zero e o valor de "b" não diferiu de 1 (um) (Tabela 1).

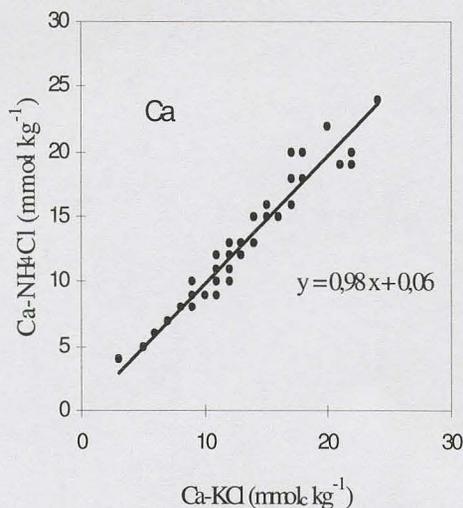


Figura 1. Teor de cálcio trocável extraído por duas soluções extratoras: NH₄Cl 1 mol L⁻¹ e KCl 1 mol L⁻¹, de amostras de Argissolos e Latossolos brasileiros.

Assim, os teores de magnésio, determinados nos extratos de NH₄Cl 1 mol L⁻¹, foram, em média, 0,026 mmolc kg⁻¹ mais elevados que os dos extratos de KCl 1 mol L⁻¹. Contudo, deve-se considerar que esta diferença média entre os teores de magnésio é muito pequena, podendo ser considerada desprezível em termos práticos frente aos teores normalmente encontrados em solos agrícolas.

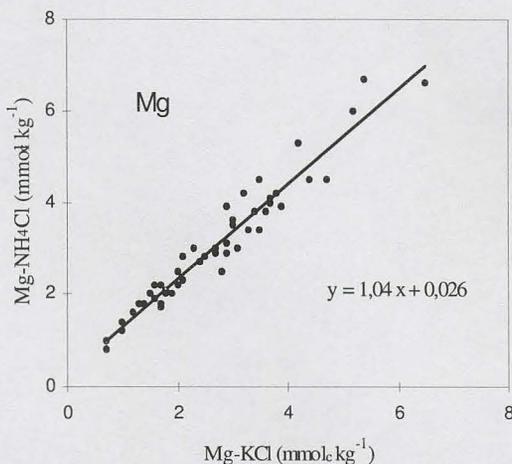


Figura 2. Teor de magnésio trocável extraído por duas soluções extratoras: NH₄Cl 1 mol L⁻¹ e KCl 1 mol L⁻¹, de amostras de Argissolos e Latossolos brasileiros.

Na equação de regressão obtida para o potássio (Tabela 1), representada na Fig. 3, os valores dos parâmetros "a" e "b" diferiram significativamente de zero e um, respectivamente, demonstrando que as duas soluções