



XXXIII Congresso Brasileiro de Ciência do Solo

Solos nos biomas brasileiros: sustentabilidade e mudanças climáticas
31 de julho à 05 de agosto - Center Convention - Uberlândia/Minas Gerais

AVALIAÇÃO DE CLORETOS NÃO TAMPONADOS COMO EXTRATORES DE ALUMÍNIO ASSOCIADO À MATÉRIA ORGÂNICA EM ESPODOSSOLOS DO ESTADO DE SÃO PAULO

Maurício Rizzato Coelho⁽¹⁾; Pablo Vidal-Torrado⁽²⁾; Vanda Moreira Martins⁽³⁾; Xosé Luis Otero Pérez⁽⁴⁾; Felipe Macías Vázquez⁽⁴⁾

⁽¹⁾ Pesquisador; Centro Nacional de Pesquisa em Solos, Embrapa Solos; Embrapa, Rua Jardim Botânico, 1.024, CEP. 22.460-000, Jardim Botânico, Rio de Janeiro (RJ). E-mail: mauricio@cnpq.embrapa.br; ⁽²⁾ Professor; Departamento de Ciência do Solo; ESALQ, Caixa Postal 09, CEP. 13.418-900, Piracicaba (SP); ⁽³⁾ Professora; Departamento de Geografia; Unioeste, Campus de Marechal Cândido Rondon; Rua Pernambuco, 1.777, Centro, CEP. 85.960-000 – Marechal Cândido Rondon (PR); ⁽⁴⁾ Professor; Departamento de Edafologia, Universidad de Santiago de Compostela; Campus Universitario Sur. Facultad de Biología. Espanha.

Resumo – Pirofosfato de sódio é o extrator mais utilizado para a determinação do alumínio (Al) complexado à matéria orgânica do solo (MOS). Devido à sua falta de seletividade, extratores não tamponados de Cl têm sido recomendados em substituição ao pirofosfato. Com o objetivo de avaliar a eficácia dos cloretos não tamponados de cobre (CuCl_2), lantânio (LaCl_3) e potássio (KCl) como extratores de Al unido à MOS, avaliou-se amostras de 31 perfis de solos representativos das áreas sob vegetação de restinga do litoral paulista. Dos resultados alcançados, destacam-se: (a) A quantidade de Al extraído segue aquela comumente descrita na literatura: $\text{Al}_p > \text{Al}_{\text{Cu}} > \text{Al}_{\text{La}} > \text{Al}_k$; (b) o Al extraído por LaCl_3 foi que melhor se correlacionou ao Corg e à CTC, indicando que está relacionado ao principal componente responsável pelo desenvolvimento de cargas nos solos estudados; e (c) os reagentes possibilitaram avaliar alguns parâmetros, como a saturação por Al no húmus e a estabilidade das interações Corg-metal.

Palavras-Chave: pirofosfato; CuCl_2 ; LaCl_3 ; KCl.

INTRODUÇÃO

O alumínio associado a complexos com matéria orgânica do solo (MOS) comumente é determinado por técnicas de dissolução seletiva (García-Rodeja et al., 2004). Um extrator comum para essa forma de Al é o pirofosfato de sódio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (Kaiser & Zech, 1996). A interpretação do extrato pirofosfato tem sido tema de debates contínuos desde que Higashi et al. (1981) demonstraram que tanto formas orgânicas como inorgânicas de Fe de baixo grau de cristalinidade podem ser simultaneamente extraídos pelo extrator (Paterson et al., 1993). Em trabalho mais recente, Kaiser & Zech (1996) afirmaram que o extrator pirofosfato não deveria mais ser utilizado para estimar metais em complexos húmicos. Segundo os autores, tanto o conteúdo de Fe como de Al associados à MOS podem ser superestimados, enfatizando que o Al extraído com pirofosfato não pode ser atribuído unicamente à associação do elemento à fração húmica do solo, mas também à dissolução alcalina de gibbsita

e a peptização de hidróxidos de Al associados à matéria orgânica neles adsorvida. Em vista da comprovada falta de seletividade do extrator pirofosfato para determinados solos e horizontes, tem-se sugerido que, para a adequada caracterização do Al complexado à matéria orgânica, extratores não tamponados de cloro, como CuCl_2 (Juo & Kamprath, 1979) e LaCl_3 , podem dar melhores resultados (Oates & Kamprath, 1983b). KCl 1 mol L^{-1} é outra fração de interesse nos estudos do fracionamento do Al, geralmente referida como Al trocável (García-Rodeja et al., 2004). Objetivou-se avaliar a eficácia dos reagentes não tamponados de cloro, KCl, LaCl_3 e CuCl_2 , na dissolução do Al unido à matéria orgânica em Espodosolos e poucos Neossolos Quartzarênicos representativos do litoral paulista, comparando-os ao pirofosfato.

MATERIAL E MÉTODOS

Foram coletadas amostras de 31 perfis de solos (27 Espodosolos e 4 Neossolos Quartzarênicos) descritos sob vegetação de restinga nos municípios paulistas de Bertioiga, Cananéia e Ilha Comprida. No laboratório, determinou-se: pH tanto em água (Embrapa, 1997) como na solução de equilíbrio, após extração com CuCl_2 (pH CuCl_2), LaCl_3 (pH LaCl_3) e KCl (pH KCl_E), agitação, centrifugação e filtragem do sobrenadante; carbono orgânico (Corg) e cálculo de CTC (Embrapa, 1997); alumínio extraído por pirofosfato de sódio (Al_p) e LaCl_3 (Al_{La} ; Buurman et al., 1996), por CuCl_2 (Al_{Cu} ; Juo & Kamprath, 1979) e KCl (Al_k ; Embrapa, 1997).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A habilidade dos diferentes extratores em remover Al unido à matéria orgânica dos solos estudados (Figura 1), segue, para a maioria das amostras, aquela já descrita por vários autores (García-Rodeja et al., 2004): $\text{Al}_p > \text{Al}_{\text{Cu}} > \text{Al}_{\text{La}} > \text{Al}_k$.

Estabilidade da interação Al-húmus

García-Rodeja et al. (2004) estabeleceram os seguintes parâmetros para avaliar o grau de estabilidade da interação do Al com a MOS, expressos em ordem decrescente da estabilidade: $\text{Al}_p - \text{Al}_{\text{Cu}} > \text{Al}_{\text{Cu}} - \text{Al}_{\text{La}} > \text{Al}_{\text{La}} - \text{Al}_k$. Baseado nessas relações, observou-se que os menores valores da diferença entre as diferentes formas de Al correspondem àquelas

mais lábeis da interação Al-húmus ($Al_{La}-Al_K$), as quais são, em geral, encontradas nos horizontes A e C; enquanto os maiores valores, que correspondem às formas mais estáveis da interação (Al_p-Al_{Cu}), nos horizontes Bh_s e Bsm (Figura 2). Assim, a seguinte seqüência de estabilidade da interação Al-húmus foi observado nos solos estudados: $A < C < Bh < Bhm < Bs < Bsm < Bhs$.

Al extraído com $CuCl_2$ (Al_{Cu})

A porcentagem de Al extraído pelo $CuCl_2$ em relação ao pirofosfato variou de 17,8 a 125,8%, com média de 63,6% ($n = 180$). Assim, pirofosfato extraiu mais Al que o $CuCl_2$ para a grande maioria das amostras, com diferenças entre 0,03 e 744,11 $mmol_c kg^{-1}$. A Figura 1 evidencia que há uma forte tendência de que quanto maior é a saturação por Al no húmus, expressa pela equação $(Al_p/Corg) \cdot 100$, maior é a diferença entre a capacidade extratora do pirofosfato em relação ao $CuCl_2$ e aos demais extratores. Dois fatores podem ser co-responsáveis por esse resultado: (1) ação do pirofosfato sobre formas inorgânicas de Al; e, sobretudo, (2) maior estabilidade da interação Al-húmus com o aumento da saturação do elemento na MOS (García-Rodeja, et al., 2004).

Al extraído com $LaCl_3$ (Al_{La})

O conteúdo de Al extraído por $LaCl_3$ variou entre 0,3 e 156 $mmol_c kg^{-1}$. Há uma tendência de seu aumento com o conteúdo de carbono orgânico.

O Quadro 1 mostra, dentre outros dados, os coeficientes de correlação da curva de regressão linear entre os teores de Corg e de Al obtido pelos diferentes extratores, considerando-se apenas os horizontes B espódicos. A menor dispersão dos dados se dá para o $LaCl_3$ ($r = 0,88^{***}$), possivelmente devido à ineficácia do extrator para formas inorgânicas de Al e à abundância do elemento em complexos de esfera externa para os horizontes espódicos estudados e, portanto, de menor estabilidade da interação Al-húmus (García-Rodeja et al., 2004).

A quantidade de Al extraído por $LaCl_3$ decresceu com o aumento do pH medido em água e foi menor que 20 $mmol_c kg^{-1}$ para valores de pH superiores a 5,0 (Figura 3a).

A curva da Figura 3a, que relaciona $pH_{H_2O} \times Al_{La}$, ajustou-se melhor ($r=0,61$; curva polinomial) em relação aquela observada para o $CuCl_2$ ($r=-0,31^{***}$; Figura 2b). Esse fato, associado à menor dispersão dos dados quando se relaciona tanto o Corg como a CTC do solo (Quadro 1) ao Al removido por $LaCl_3$, sugerem que, dentre os extratores utilizados, Al_{La} é o que melhor se relaciona aos componentes responsáveis pelo desenvolvimento de cargas nos solos estudados. Portanto, é a fração mais lábil da interação Al-húmus, possivelmente regulando a atividade do elemento dissolvido nos Espodossolos sob vegetação de restinga do litoral paulista. A correlação entre CTC e Corg, com valores de $r=0,86^{***}$ para todas as amostras e $r=0,98^{***}$ para apenas os horizontes B espódicos (dados não mostrados), evidencia que essas cargas resultam predominantemente da MOS.

As porcentagens do Al extraído com $LaCl_3$ em relação ao pirofosfato e $CuCl_2$ variaram de 1,1 até

125,5% (média de 29,4%) e de 3,4 até 151,5% (média de 46,2%), respectivamente, valores máximos e médios muito superiores àqueles relatados por García-Rodeja et al. (2004), evidenciando a presença de frações orgânicas de Al mais lábeis nos solos aqui estudados.

Al extraído com KCl (Al_K)

A porcentagem de Al extraído por KCl em comparação ao Al_p foi de 0,3 a 63,0%, com média de 10,0%. Por outro lado, a fração de Al_{La} extraída por KCl foi bem mais elevada, com os valores mínimo, máximo e a média de, respectivamente, 7,5; 300,0 e 53,1%. Em alguns poucos horizontes superficiais (A, AE, EA e E) e horizontes C, o KCl foi mais efetivo na remoção de Al que o $LaCl_3$, evidenciando formas mais lábeis de Al nesses horizontes em relação aos B espódicos. Esses últimos tiveram os maiores conteúdos de Al_K removidos, com valores mínimos e máximos de 1,69 e 33,50 $mmol_c kg^{-1}$, respectivamente, e média de 8,87 $mmol_c kg^{-1}$, enquanto os horizontes superficiais A, os mesmos valores são inferiores, respectivamente 0,5; 23,5 e 5,98 $mmol_c kg^{-1}$. Considerando todos os horizontes estudados, os valores mínimos e máximos do Al_K foram de 0,10 e 33,50; com média de 5,81 $mmol_c kg^{-1}$.

Similar ao observado com o $CuCl_2$ (Figura 3a) e o $LaCl_3$ (Figura 3b), existe uma relação inversa entre o pH medido em água e o Al extraído por KCl (Figura 3c). O melhor ajuste das curvas, no entanto, ocorre para esse extrator, quer relacionando o Al_K ao pH medido em água ($r=-0,69$; curva polinomial; Figura 3), quer relacionando-o à solução de equilíbrio ($r=-0,82$; curva logarítmica; Figura 4a). Esses resultados podem ser discutidos à luz da capacidade tampão dos reagentes utilizados e afinidade dos cátions aos sítios de troca da MOS: o $CuCl_2$ em comparação ao KCl e $LaCl_3$, é tamponado. A solução de $CuCl_2$ é um ácido fraco e, portanto, um eficiente agente tamponante, controlando e definindo o pH final da mistura solo-solução (Oates & Kamprath, 1983a).

Ainda que a relação entre o pH de equilíbrio e o conteúdo de Al extraído com $CuCl_2$ da Figura 3a seja significativa, a dispersão dos dados é muito alta ($r=0,63^{***}$), indicando que apenas o pH não explica a eficácia deste extrator para formas de Al nos solos estudados. O poder de substituição do $CuCl_2$ também pode ser atribuído à forte afinidade dos íons Cu pelos sítios de troca orgânicos (Hargrove & Thomas, 1984). Por outro lado, o $LaCl_3$ tem seu efeito atribuído, sobretudo, a afinidade do cátion aos sítios de troca do solo (Bloom et al., 1979), como pode ser observado pela grande dispersão dos dados da Figura 3b, mesmo com baixos valores de pH de equilíbrio (média de 2,7), mais próximos daqueles observados para o $CuCl_2$ (valores mínimo, máximo e a média de 1,96; 3,66 e 2,68, respectivamente) comparativamente ao KCl (pH mínimo de 2,88; máximo de 6,13 e média de 4,59). Para esse último extrator, parece que o pH da mistura de solução salina e solo no final da extração tem um efeito expressivo no conteúdo de Al extraído ($r=-0,82$, curva exponencial; Figura 4c).

Pelo exame da Figura 4c nota-se que a maior dispersão dos dados e os maiores conteúdos de Al trocável ocorrem a valores de pH de equilíbrio inferiores a 4,5, sugerindo que espécies de Al^{3+} estão presentes no complexo de troca, as quais são mais facilmente trocadas pelo potássio que

espécies hidróxi ($\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ e $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$); estas predominam a valores de pH superiores a 4,5 e tendem a se polimerizar, tornando difícil de serem substituídas por um simples cátion de troca, sobretudo se monovalente, como o potássio (Ponette et al., 1996). De fato, valores de pH próximos ou acima de 5,0 correspondem ou (1) a horizontes com muito baixo a não detectáveis conteúdos de Corg ($< 6,00 \text{ g kg}^{-1}$), tais como horizontes E e intermediários (EA e EB), ou (2) a alguns horizontes C, Bhs e Bs bem drenados, também com baixos conteúdos de Corg ($< 14 \text{ g kg}^{-1}$; dados não mostrados). Enquanto os primeiros mostram os menores valores de Al obtido de todos os extratores para os solos aqui estudados, os B espódicos e C bem drenados têm seu baixo conteúdo de Al extraído por KCl devido à predominância de complexos Al-húmus menos lábeis.

Somente horizontes com pH (H_2O) inferiores a 4,8 e 4,5 tiveram, respectivamente, Al_K maior que 5 e $10 \text{ mmol}_c \text{ kg}^{-1}$ (Figura 3c). Conteúdos de Al_K maiores que $30 \text{ mmol}_c \text{ kg}^{-1}$ foram obtidos de poucos horizontes Bh muito ácidos (pH $\text{H}_2\text{O} < 4,1$), o que está de acordo ao caráter lábil do elemento nesses horizontes e seu maior conteúdo médio em relação àqueles superficiais, onde o Al também é lábil.

CONCLUSÕES

1. Todas as formas de Al estudadas aumentaram com o conteúdo de carbono orgânico do solo;
2. No entanto, o Al_{La} foi o que mostrou a melhor correlação com essa variável, bem como à CTC do solo, indicando que, dos reagentes analisados, é o que melhor se relaciona aos componentes responsáveis pelo desenvolvimento de cargas nos solos estudados;
3. As diferentes habilidades extratoras e as relações entre os reagentes estudados possibilitaram convergir evidências analíticas a fim de analisar e interpretar dados como a saturação por Al no húmus e estabilidade das interações Corg-metal.

REFERÊNCIAS

- BLOOM, P.R.; MACBRIDE, M.B. & WEAVER, R.M. Aluminum organic matter in acid soils: salt-extractable aluminum. *Soil. Sci. Soc. Am. J.*, 43:488-493, 1979.
- BUURMAN, P.; LAGEN, B. & VELTHORST, E.J. Manual of soil and water analysis. Leiden: Backhuys Publishers Leiden, 1996. 314p.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA Centro Nacional de Pesquisa em Solos. Manual de métodos de análise de solo. 2.ed. Rio de Janeiro: EMBRAPA, Centro Nacional de Pesquisa de Solos. Rio de Janeiro, 1997. 212p.
- GARCÍA-RODEJA, E.; NÓVOA, J.C.; PONTEVEDRA, X.; MARTÍNEZ-CORTIZAS, A. & BUURMAN, P. Aluminium fractionation of European volcanic soils by selective dissolution techniques. *Catena*, 56:155-183, 2004.
- JUO, A.S. & KAMPRATH, E.J. Cooper chloride as an extractant for estimating the potentially reactive aluminium pool in acid soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 43:35-38, 1979.
- HARGROVE, W.L. & THOMAS, G.W. Extraction of aluminum-organic matter in relation to titratable acidity. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 48:1458-1460, 1984.

- HIGASHI, T.; DE CONINCK, F. & GELAUE, F. Characterization of some spodic horizons of the Campine (Belgium) with dithionite-citrate, pyrophosphate and sodium hydroxide-tetraborate. *Geoderma*, 25:131-142, 1981.
- KAISER, K. & ZECH, W. Defects in estimation of aluminum in humus complexes of podzolic soils by pyrophosphate extraction. *Soil Sci.*, 161:452-458, 1996.
- 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 Sci. Soc. Am. J.*, 47:686-689, 1983a.
- OATES, K.M. & KAMPRATH, E.J. 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, 1983b.
- PATERSON, E.; CLARK, L. & BIRNIE, C. Sequential selective dissolution of iron, aluminium, and silicon from soils. *Comm. Soil Sci. Plant An.*, 24:2015-2023, 1993.
- PONETTE, Q.; ANDRE, D. & DUFÉY, J.E. Chemical significance of aluminium extracted from three horizons of an acid forest soil, using chloride salt solutions. *Eur. J. Soil Sci.*, 47:89-95, 1996.

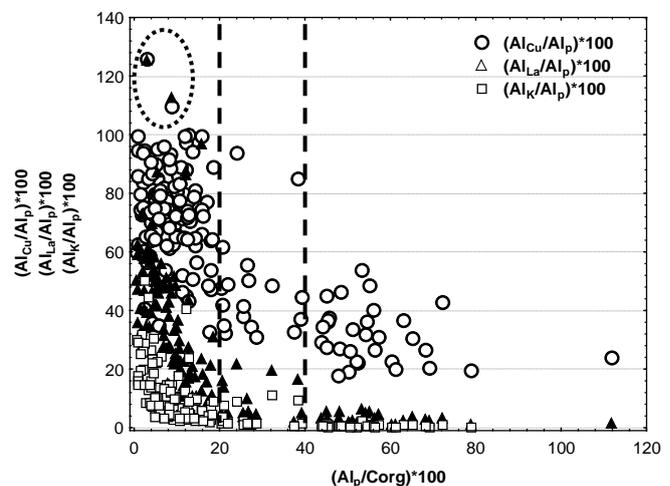


Figura 1. Relação entre a saturação por Al extraído por pirofosfato no húmus dos solos estudados ($(\text{Al}_p/\text{Corg}) \cdot 100$) e a porcentagem de Al removido por CuCl_2 , LaCl_3 e KCl em relação ao elemento no extrato pirofosfato ($(\text{Al}_{\text{Cu}}/\text{Al}_p) \cdot 100$); $(\text{Al}_{\text{La}}/\text{Al}_p) \cdot 100$ e $(\text{Al}_K/\text{Al}_p) \cdot 100$, respectivamente). Para duas das amostras (circundadas), CuCl_2 e LaCl_3 excederam a capacidade do pirofosfato em remover Al orgânico.

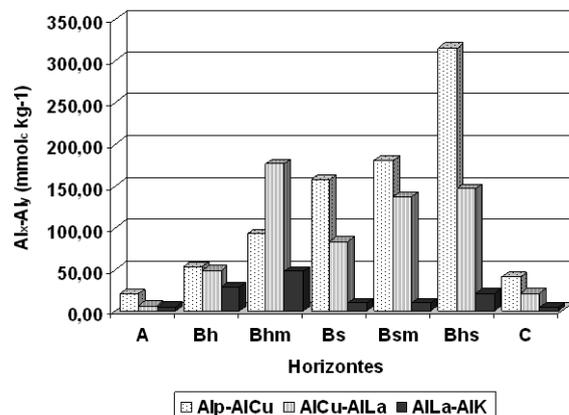


Figura 2. Conteúdo médio das diferentes formas de Al nos horizontes estudados e que expressam a seguinte ordem decrescente de estabilidade da interação Al-húmus: $\text{Al}_p\text{-Al}_{\text{Cu}}$; $\text{Al}_{\text{Cu}}\text{-Al}_{\text{La}}$; $\text{Al}_{\text{La}}\text{-Al}_K$. $\text{Al}_x\text{-Al}_y$ simboliza as diferentes formas de Al.

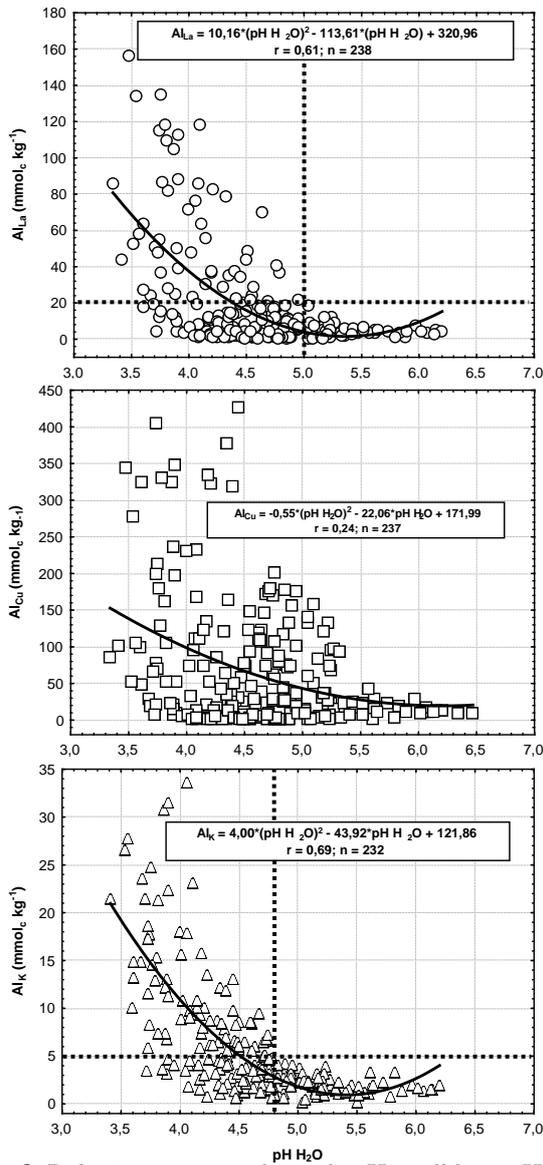


Figura 3. Relação entre os valores de pH medido em H₂O (pH H₂O) e as seguintes variáveis: Al_{La} (a), Al_{Cu} (b) e Al_K (c). Linhas tracejadas indicam que a valor de pH superior a 5,0, os valores de Al_{La} não ultrapassam 20 mmol_c kg⁻¹ e que acima de 4,8 a quantidade de Al_K extraído é muito baixa, inferior a 5 mmol_c kg⁻¹. Valores relativos a todos os horizontes estudados com conteúdos de Al diferentes de zero para os diferentes extratores utilizados.

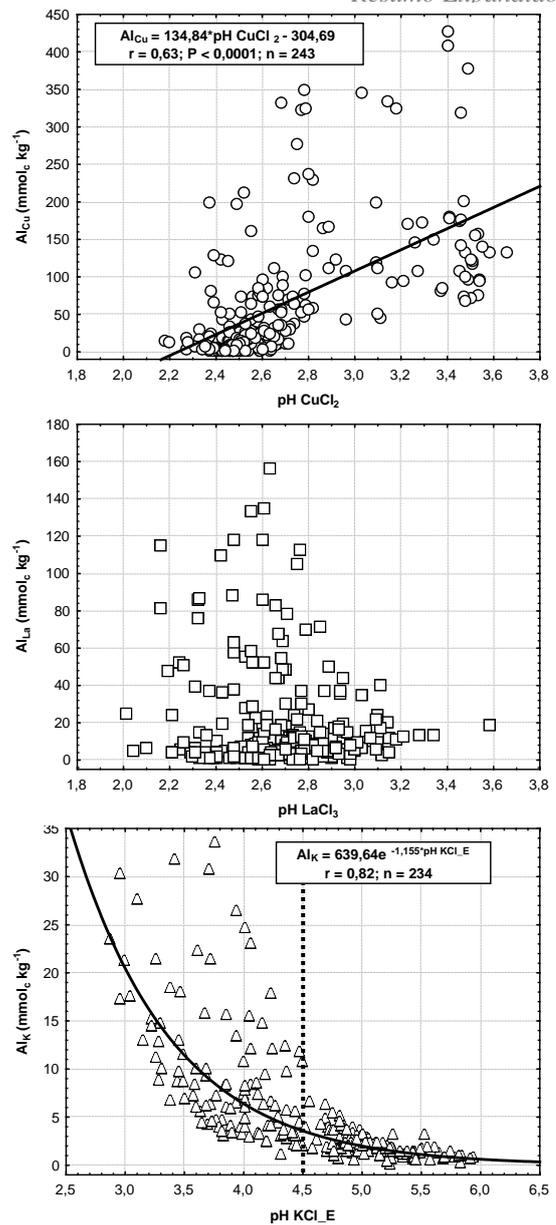


Figura 4. Relação entre os teores de Al extraídos com (a) CuCl₂ (Al_{Cu}), (b) LaCl₃ (Al_{La}) e (c) KCl (Al_K) e os respectivos valores do pH medidos em solução de equilíbrio (pH CuCl₂, pH LaCl₃ e pH KCl_E). Linha tracejada indica o valor de pH de 4,5 na solução de equilíbrio para o extrator KCl (pH KCl_E), abaixo do qual há maior dispersão dos dados.

Quadro 1. Coeficiente de correlação r do momento do produto Pearson e número de amostras n para a relação linear entre a CTC do solo e o Corg e as seguintes variáveis: Al_p, Al_{Cu}, Al_{La} e Al_K. Valor de p < 0,0001 para todas as correlações

Variável	Al _p		Al _{Cu}		Al _{La}		Al _K	
	r	n	r	n	r	n	r	n
Todos os horizontes								
	0,43	169	0,76	233	0,83	234	0,77	229
CTC								
horizontes B espódicos								
	0,40	103	0,77	105	0,86	100	0,69	103
Corg	0,36	106	0,67	108	0,88	105	0,62	106