

EXTRAÇÃO E DETERMINAÇÃO DO ALUMÍNIO "TROCÁVEL" DO SOLO;
VARIÇÃO NO SEU TEOR INFLUENCIADO PELA APLICAÇÃO DE -
CARBONATO DE CÁLCIO.

JORGE LUIZ BRAUNER

Engenheiro-Agrônomo

Tese apresentada ao Conselho Diretor, dos cursos de pós-
graduação da E.S.A. "Luiz de Queiroz", para obtenção do
título de "Magister Scientiae".

PIRACICABA

ESTADO DE S. PAULO - BRASIL

junho de 1966.

AGRADECIMENTOS.

Ao Dr. Renato Amílcare Catani, Professor Catedrático da Cadeira de Química Analítica e Físico-Química, não só meu agradecimento, mas sobretudo, minha admiração pela sua excepcional orientação apoiando-me de tôdas as formas e em tôdas as fases d'êste trabalho; às demais pessoas que de diferentes maneiras, mas que com um fim único colaboraram, reconhecidamente agradeço; à Cadeira de Solos e Agrotecnia, pela execução da análise e mecânica dos solos e ao Instituto Interamericano de Ciências Agrícolas, da OEA, pelo apoio financeiro, minha penhorada gratidão.

ÍNDICE GERAL

| | | |
|-------|--|----|
| 1- | INTRODUÇÃO | 1 |
| 2- | REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 2 |
| 3- | MATERIAL E MÉTODOS | 5 |
| 3.1 | Determinação do alumínio pelo método colorimétrico do "aluminon" | 8 |
| 3.1.1 | Reativos | 8 |
| 3.1.2 | Relação entre a concentração de alumínio e a absorvância das soluções padrões | 9 |
| 3.2 | Determinação do alumínio do solo, extraído com solução 1N de KCl, com pH 7,0 | 9 |
| 3.3 | Determinação da acidez titulável | 10 |
| 3.4 | Avaliação da precisão do método colorimétrico de determinação do alumínio "trocável" pelo "aluminon" e do método de determinação da acidez titulável | 10 |
| 3.5 | Determinação do pH nos extratos de KCl 1N ... | 10 |
| 3.6 | Variação da acidez titulável e do pH dos extratos, pela variação da relação peso de solo: volume da solução KCl 1N | 10 |
| 3.7 | Influência do tempo de contato da solução de KCl 1N com o solo, na extração do alumínio "trocável" | 11 |
| 3.8 | Extração do alumínio com solução de acetato de cálcio 1N | 11 |
| 3.9 | Recuperação de alumínio na solução de acetato de cálcio 1N, com pH 7,00, após a adição de quantidades conhecidas de alumínio | 12 |
| 3.10 | Incubação dos solos com carbonato de cálcio . | 12 |
| 4- | RESULTADOS OBTIDOS E DISCUSSÃO | 13 |

| | | |
|----|-------------------------|----|
| 5- | CONCLUSÕES | 28 |
| 6- | RESUMO | 30 |
| 7 | LITERATURA CITADA | 31 |
| | AGRADECIMENTOS | |

ÍNDICE DOS QUADROS

| | |
|--|----|
| QUADRO N. 1 - Caracterização no nível de grande grupo e a classificação textural dos solos | 6 |
| QUADRO N. 2 - Principais características químicas dos solos estudados | 7 |
| QUADRO N. 3 - Precisão do método colorimétrico do "aluminon", de determinação do alumínio "trocável" e do método de determinação da acidez titulável, por titulação alcalimétrica. | 14 |
| QUADRO N. 4 - Teores de alumínio "trocável" e de acidez titulável nos solos estudados. Dados em mg por 100 g de solo | 15 |
| QUADRO N. 5 - Variação da acidez titulável e do alumínio "trocável" em função do tempo de agitação do solo com solução de KCl 1N. Variação da acidez titulável em função do indicador (fenolftaleína e bromotimol azul) e do potenciômetro (pH 8,3) para acusar o ponto final de titulação | 16 |
| QUADRO N. 6 - Variação da acidez titulável e do pH do extrato de solo em função da variação da relação peso do solo, em gramas: 100 ml de solução de KCl 1N..... | 17 |
| QUADRO N. 7 - Variação da quantidade de alumínio extraído e do pH do extrato em função do pH da solução de acetato de cálcio 1N (pH 7,00, 6,00, 5,50 e 5,00) | 18 |
| QUADRO N. 8 - Recuperação do alumínio adicionado à solução de acetato de cálcio 1N, com pH 7,00 | 21 |
| QUADRO N. 9 - Teor de alumínio "trocável" e de acidez titulável após 10, 30 e 60 dias de incubação de 100 g de solo com 100 mg de CaCO ₃ | 22 |

| | |
|--|----|
| QUADRO N. 10 - pH da suspensão do solo e do extrato do solo, obtido com solução de KCl 1N, após 10, 30 e 60 dias de incubação de 100 g de solo com 100 mg de CaCO ₃ | 23 |
| QUADRO N. 11 - Teor de alumínio "troçível" e de acidez <u>titulá</u> vel, após 10, 30 e 60 dias de incubação de 100 g de solo com 300 mg de CaCO ₃ | 25 |
| QUADRO N. 12 - pH da suspensão do solo e do extrato do solo, obtido com solução de KCl 1N, após 10, 30 e 60 dias de incubação de 100 g de solo com - 300 mg de CaCO ₃ | 26 |

1.- INTRODUÇÃO

O estudo do alumínio no solo acentuou-se de um modo significativo nos últimos anos. A principal causa do incremento do estudo desse elemento, prende-se à sua influência sobre a acidez do solo, além de seu provável efeito nocivo sobre um grande número de plantas cultivadas.

O alumínio, quanto à sua ocorrência, é um dos elementos mais abundantes na crosta terrestre. Constitui 8,07% da litosfera, considerada até uma profundidade de 16.000 m - (CLARKE, 1924; GOLDSCHMIDT, 1954), sendo sobrepujado somente pelo oxigênio e pelo silício.

No solo, o alumínio pode-se apresentar em várias e complexas formas. Pode estar presente em grandes quantidades, na forma de mineral primário, como feldspatos, plagioclásios, micas e outros. Ocorre como mineral secundário, como gibbsita e outros óxidos hidratados, caolinita, montmorilonita, illita, variscita e outros fosfatos de alumínio. Enfim, são numerosos os compostos conhecidos de alumínio no solo, além de outros ainda indefinidos.

Os solos ácidos podem apresentar alumínio "trocável" isto é, adsorvidos aos colóides orgânicos e minerais, bem como alumínio na solução do solo, sob a fórmula geral $Al(OH)_x^{n+}$, onde x é menor do que 3.

SCHOFIELD (1946), sugeriu a existência de polímeros iônicos de alumínio, pela combinação sucessiva de íons de alumínio trivalentes hexahidratados, isto é, possuindo seis moléculas de água, unidas por covalência de coordenação. Atualmente, vários pesquisadores (HSU & RICH, 1960; RICH, 1960; SAWHNEY, - 1958 e 1960; SHEN & RICH, 1962) têm encontrado evidências incontestáveis da formação desses polímeros iônicos, em estudos nos quais tentam caracterizar os vários aspectos do alumínio "trocável" e "não trocável", do solo.

Nas investigações conduzidas para a elucidação dos diversos aspectos do alumínio do solo, têm sido propostas para a extração de sua forma "trocável" do solo, várias soluções de sais, que têm apresentado um comportamento diferente. Assim,

têm sido empregadas: solução de acetato de amônio 1N, com pH 4,8; solução 1N em acetato de amônio e 0,2N em BaCl₂, com pH 4,8; solução 1N de KCl e outras soluções de diversos sais.

Por outro lado, a determinação do alumínio "trocável" tem sido procedida por diferentes métodos. Um dos mais empregados, ainda hoje, é baseado na titulação alcalimétrica do extrato do solo, obtido pelo seu tratamento com solução de KCl. Entretanto, em trabalhos em que se exige mais rigor, o método colorimétrico fundamentado no uso do aurintricarboxilato de amônio (aluminon), para a determinação direta do alumínio, tem sido preferido.

Os objetivos do presente trabalho, foram os seguintes:

- a) Estudar um método específico e eficiente na determinação do alumínio em extratos de solos, comparando os dados com os obtidos pela titulação com solução de hidróxido de sódio, quando aplicados em solos com teores variáveis de alumínio.
- b) Estudar alguns aspectos da extração do alumínio do solo pela solução 1N de KCl (pH 7,0) e pela solução 1N de acetato de cálcio (pH 7,0).
- c) Estudar a variação no teor "trocável" de alumínio e no pH da suspensão aquosa de diversos solos, quando tratados por carbonato de cálcio.

2.- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Os primeiros autores que descreveram o método de determinação colorimétrica do alumínio, por meio do "aluminon" (aurintricarboxilato de amônio) foram YOE & HILL (1927). Esse método foi proposto por LINDSAY, PEECH & CLARK (1959) para a determinação do alumínio em extratos de solos obtidos com o seu tratamento com cloreto de cálcio. No entanto, uma séria interferência do cálcio foi constatada por FRINK & PEECH (1962), que além -

de removê-la, indicaram o cloridrato de hidroxilamina para a eliminação da interferência do ferro, em substituição ao ácido tioglicólico, proposto por CHENERY (1948). Os mesmos autores (FRINK & PEECH, 1962) opinaram que o método era adequado para certos trabalhos, concordando com RAGLAND & COLEMAN (1960), que utilizando o mesmo cloridrato de hidroxilamina, consideraram o método sensível e de boa precisão, mas podendo ser inexato. Trabalhando com solos e argilas, constataram um erro de até 10%, em confronto com o método de titulação.

A existência do alumínio "trocável", no solo, foi estabelecida no limiar do presente século por VEITCH (1904). Os trabalhos de diversos autores indicaram o alumínio, como o agente causador do que se denomina "acidez de troca", conforme os conceitos de Daikuara e Kappen, de acôrdo com o que citam (HUTCHINSON, 1943; MARSHALL, 1964; MEHLICH, 1964).

Entretanto, os trabalhos de BRADFIELD (1923) modificaram os conceitos de acidez do solo. De acôrdo com o citado pesquisador, a acidez do solo era oriunda da presença de íons H^+ nos colóides. A teoria proposta por BRADFIELD (1923) substituiu a do alumínio e foi aceita pela maioria dos pesquisadores, durante um longo período.

No momento atual, o conceito da acidez do solo voltou a dar importância ao alumínio "trocável". Assim, a partir da publicação do trabalho de PAVER & MARSHALL (1934) e dos trabalhos de muitos outros autores (LOW, 1955; McAULIFFE & COLEMAN, 1955; MUKHERJEE & OUTROS, 1947; COLEMAN & OUTROS, 1960), o alumínio "trocável" voltou a ser admitido como um dos maiores responsáveis pela acidez do solo.

Admite-se, no presente momento, que o alumínio "trocável" do solo, origina-se pelo ataque de prótons à rede cristalina de minerais de argila (PAVER & MARSHALL, 1934; MILLER, 1965).

Várias soluções extratoras têm sido preconizadas para a extração do alumínio do solo. Têm sido empregadas tanto soluções tamponadas de sais de ácido orgânico (ácido acéti -

tico), bem como soluções não tamponadas de sais de ácido mineral (ácido clorídrico).

Numerosos autores têm verificado a ação do pH das soluções extratoras, sobre a quantidade de alumínio extraída do solo. Assim, PIERRE & OUTROS (1932), MATISON & HESTER (1923) e PAVER & MARSHALL (1934), já haviam acentuado esse fato, demonstrando que o pH da solução extratora deve oscilar entre certos valores a fim de garantir uma extração adequada, do alumínio do solo.

McLEAN & OUTROS (1958), estudaram diversas soluções extratoras, tais como: solução 1N de acetato de amônio, com pH 4,8; solução 1N de acetato de bário; solução 1N de cloreto de bário. Concluíram que a solução 1N de acetato de amônio, com pH 4,8, extraiu mais alumínio do que as outras. Por outro lado, ao contrário do esperado, verificaram que a solução 1N em acetato de amônio e 0,2 N em cloreto de bário, ajustada a pH 4,8 extraiu menos do que a de acetato de amônio, com pH 4,8. Constataram, também, que solos diferentes tratados com as soluções de acetato de amônio 1N, acetato de bário 1N e cloreto de bário 1N, com vários níveis de pH, forneceram um teor variável de alumínio, isto é, diminuindo o pH das soluções, aumentava o teor de alumínio extraído. No entanto, a solução de cloreto de bário 1N constituiu exceção, pois forneceu valores desentoadados, dependendo do solo,

LIN & COLEMAN (1960), usando soluções de KCl, NaCl e CaCl₂ 1N, como extratoras do alumínio, verificaram que as três soluções removeram quantidades equivalentes de alumínio, quando a lavagem do solo, pelas referidas soluções, foi suficiente. Para um tempo de lavagem limitado, a solução de KCl foi o extrator mais eficiente e a solução de NaCl, o menos efetivo. No citado trabalho, os autores admitiram que a solução 1N de KCl, com pH 7,0, remove do solo apenas o alumínio considerado "trocável". Quando o pH da solução 1N de KCl diminuiu, a quantidade de alumínio no extrato aumentou.

PRATT & BAIR (1961), provaram que a extração do alumínio "trocável" com um sal neutro está mais próxima de rea -

lidade do que aquela feita com soluções tamponadas de sais, como a de acetato de amônio 1N, ajustada a pH 4,8. Indicaram, pois, como o mais conveniente extrator do alumínio "trocável", a solução 1N de KCl. Os mesmos autores demonstraram que o aumento de tempo de contato da solução de KCl 1N, com o solo, implicou num efeito aditivo sobre a quantidade de alumínio, que apareceu no extrato. Supuzeram, como decorrência desse fato, que o hidróxido de alumínio, ou outro composto básico de alumínio, fracamente solúvel, tenha se dissolvido. Assim sendo, - concluíram que a extração deva ser procedida num tempo zero (tempo necessário para a adição da solução extratora, sua mistura com o solo e filtração), para evitar a liberação do alumínio "não trocável", pelo hidrogênio libertado pelo KCl.

Em resumo, a tendência atual é de aceitar as soluções neutras de sais não hidrolizáveis (KCl, por exemplo), como os melhores extratores do alumínio "trocável" do solo.

Quanto à relação entre o alumínio "trocável" e a acidez do solo, parece que há uma interdependência entre as duas características. Numerosos autores obtiveram dados que direta ou indiretamente permitiram concluir sobre a citada interdependência (MAGISTAD, 1925; LINE, 1926; TURNER, 1931; PAVER & MARSHALL, 1934; MUKHERJEE & OUTROS, 1947; MARSHALL, 1964; McLEAN & OUTROS, 1958 e 1964; PLUCKNETT & SHERMAN, 1963).

3.- MATERIAL E MÉTODOS

O material para o presente trabalho constituiu-se de onze amostras de solos, sendo cinco do Rio Grande do Sul (n.º 3, 4, 5, 7 e 8), três da Bahia (n. 9, 10 e 11) e três de São Paulo (n. 1, 2 e 6).

A caracterização no nível do grande grupo e a classificação textural dos solos empregados acham-se indicadas no quadro n.º 1

QUADRO n.1 - Caracterização no nível de grande grupo e classificação textural dos solos.

| Nº da amostra do solo | Grande grupo ⁽¹⁾ | Classe textural ⁽²⁾ |
|-----------------------|------------------------------|--------------------------------|
| 1 | Podzol vermelho-amarelo orto | Argila |
| 2 | Podzol vermelho-amarelo orto | Argila |
| 3 | Podzol transição p/Latossolo | Argila |
| 4 | Latossolo | Argila |
| 5 | Podzol transição p/Latossolo | Argila |
| 6 | Latossolo roxo | Argila |
| 7 | Latossolo | Argila |
| 8 | Latossolo bruno de altitude | Argila |
| 9 | Podzol vermelho amarelo | Barro argiloso |
| 10 | Podzol vermelho amarelo | Barro argiloso |
| 11 | Podzol vermelho amarelo | Argila |

As principais características químicas dos mesmos solos são apresentadas no quadro n.2.

- 1) Os solos nº 1, 2 e 6 foram enquadrados nos respectivos grandes grupos, de acôrdo com BRASIL. MINISTÉRIO DA AGRICULTURA (1960) Os solos nº 3, 4, 5, e 8 foram enquadrados, de acôrdo com informação escrita do Engenheiro Agrônomo Américo Pereira de Carvalho, da Comissão Nacional de Solos. Os solos 9, 10 e 11 foram enquadrados graças à informação verbal do Engenheiro Agrônomo Alfredo Kupper, do Instituto Agronômico de Campinas.
- 2) De acôrdo com o diagrama textural do USDA.

QUADRO n.º2 - Principais características químicas dos solos estudados.

| Amostra Nº | pH (suspens. 1:2,5) | C % | e. mg/100 g solo | | | | | |
|---------------|---------------------------|--------|---------------------------------|-------------------|---------------------|---------------------|-------------------|--------|
| | | | PO ₄ ⁻³ * | K ⁺ ** | Ca ²⁺ ** | Mg ²⁺ ** | H ⁺ ** | CTC*** |
| 1 | 5,50 | 1,52 | 0,05 | 0,27 | 1,76 | 0,28 | 4,72 | 8,20 |
| 2 | 5,75 | 1,78 | 0,05 | 0,14 | 1,84 | 0,24 | 7,00 | 11,55 |
| 3 | 5,25 | 1,89 | 0,31 | 0,36 | 4,52 | 1,36 | 8,16 | 16,70 |
| 4 | 4,70 | 1,19 | 0,09 | 0,36 | 3,52 | 0,72 | 6,56 | 13,50 |
| 5 | 4,50 | 1,48 | 0,33 | 0,88 | 1,68 | 0,72 | 7,80 | 11,80 |
| 6 | 4,55 | 1,64 | 0,03 | 0,18 | 0,40 | 0,40 | 7,92 | 8,75 |
| 7 | 4,55 | 2,71 | 0,24 | 0,57 | 2,84 | 1,36 | 11,76 | 15,65 |
| 8 | 4,15 | 2,71 | 0,23 | 0,31 | 1,52 | 0,80 | 13,40 | 16,05 |
| 9 | 4,70 | 2,39 | 0,05 | 0,19 | 0,68 | 0,44 | 9,60 | 11,40 |
| 10 | 4,75 | 0,52 | 0,01 | 0,20 | 0,18 | 0,17 | 8,72 | 10,50 |
| 11 | 4,90 | 0,52 | 0,01 | 0,18 | 0,20 | 0,18 | 10,88 | 12,95 |

* Solúvel em H₂SO₄ 0,05 N

** Íons na forma "trocável"

*** CTC, designa capacidade da troca de cátions do solo.

A análise mecânica dos solos foi feita pelo método da pipeta, segundo KILMER & ALEXANDER (1949). A dispersão foi feita através de uma solução de NaOH 1N, na razão de 1 ml para cada 1 g de terra fina seca em estufa.

As determinações do pH, hidrogênio "trocável", carbono (via úmida), fósforo (solúvel em H₂SO₄ 0,05N), potássio "trocável" (método de fotometria de chama), foram procedidas segundo CATANI, GALLO & GARGANTINI (1955). O cálcio e o magnésio "trocáveis" foram determinados pelo método do EDTA, preconizado por GLÓRIA, CA-

TANI & MATUO (1964), sendo a determinação da capacidade de troca de cátions (CTC) feita de acordo com GLORIA, CATANI & MATUO (1965).

3.1 - Determinação do alumínio pelo método colorimétrico do "aluminon".

A determinação do alumínio foi feita pelo método do "aluminon" (aurintricarboxilato de amônio), usada por CATANI & BITTENCOURT (1965)⁽¹⁾.

3.1.1 - Reativos

Solução 1N de KCl

Solução 0,1N de HCl

Solução 0,1 M de CaCl₂

Solução de ácido tioglicólico (1+99). Transferir - 1 ml de solução de ácido tioglicólico (80%) para balão volumétrico de 100 ml e completar com água destilada.

Solução de "aluminon" a 0,10%. Dissolver 0,10g do sal de amônio, adicionar 1 ml de solução de ácido benzóico a 10% em álcool metílico e completar o volume com água destilada.

Solução de gelatina a 1%. Dissolver 1 g de gelatina Baker em água quente. Esfriar, adicionar 1 ml de solução de ácido benzóico a 10% em álcool metílico e completar o volume a 100 ml com água destilada.

Solução "tampão", com pH 5,20-5,40. Misturar 285 ml de NH₄OH e 255 ml de ácido acético glacial. Esfriar e completar o volume a 500 ml. Tomar uma alíquota de 5 ml de solução, diluir a 50 ml e determinar o pH por meio do potenciômetro. Se o pH do "tampão" apresentar um valor fora da faixa 5,20-5,40, corrigir com hidróxido de amônio ou com ácido acético, conforme o caso.

Reagente composto. Misturar volumes iguais das soluções de "aluminon" 0,10%, gelatina 1% e "tampão" com pH 5,20-5,40.

Solução estoque de alumínio. Transferir 1,0988 g de KAl(SO₄) 12 H₂O para um balão volumétrico de 250 ml e dissolver com 180-200 ml de solução de 0,1N de HCl. Completar o

(1) Trabalho não publicado.

volume com solução de HCl 0,1N. Esta solução contém 250 microgramas de alumínio por ml.

Soluções padrões de alumínio. Transferir 2, 4, 8, 12, 16 e 20 ml da solução estoque contendo 250 microgramas de alumínio por ml, para balões volumétricos de 100 ml e completar o volume com solução 0,1N de HCl. As soluções padrões, assim preparadas, contém, 5, 10, 20, 30, 40 e 50 microgramas de alumínio por ml, respectivamente.

3.1.2 - Relação entre a concentração de alumínio e a absorbância das soluções padrões.

a) Transferir 1 ml de cada uma das soluções padrões para balões volumétricos de 50 ml.

b) Adicionar 5 ml de uma solução de KCl 1N, 10 ml de solução HCl 0,1N, 5 ml de solução CaCl₂ 0,1M, 2 ml de solução de ácido tioglicólico (1 + 99) e 15 ml do reagente composto (partes iguais das soluções de "aluminon" a 0,10%, de gelatina a 1% e de "tampão", com pH 5,20-5,40), homogeneizando após a adição de cada reativo.

c) Adicionar água destilada quase completando o volume, homogeneizar e colocar os balões em banho-maria, durante 10 minutos.

d) Retirar do banho-maria, deixar em repouso durante 10 minutos e esfriar em água corrente.

e) Determinar a absorbância das soluções coloridas (no presente trabalho empregou-se o colorímetro Klett-Summerson, utilizando-se o filtro n. 52, com absorção máxima de 485-550 milimicrons), usando uma prova em branco.

f) Estabelecer a relação entre os valores da absorbância e da concentração de alumínio, das soluções padrões.

3.2. - Determinação do alumínio do solo, extraído com solução 1N de KCl, com pH 7,00.

Procedimento.

a) Transferir 5 g de solo para um frasco de Erlenmeyer de 250-300 ml.

b) Adicionar 100 ml de solução 1N de KCl, com pH - 7,0; agitar a suspensão durante 15 minutos em agitador mecânico e filtrar.

c) Transferir uma alíquota de 5 ml (ou menos, dependendo da concentração de alumínio do extrato de solo) para balão volumétrico de 50 ml e proceder, daqui por diante, de acordo com os itens b, c, d, e e, descritos na determinação da relação entre a absorbância e a concentração de alumínio - das soluções padrões.

d) Calcular a concentração de alumínio no extrato do solo, através da relação obtida entre a absorbância e a concentração de alumínio das soluções padrões.

3.3 - Determinação da acidez titulável.

A determinação da acidez titulável foi feita em - uma alíquota de 50 ml do mesmo extrato utilizado para determinar o alumínio "trocável", titulando-se com solução de NaOH - 0,02N, usando-se a fenolftaleína a 1% como indicador.

3.4 - Avaliação da precisão do método colorimétrico de determinação do alumínio "trocável" pelo "aluminon" e do método de determinação da acidez titulável.

Pesar cinco vezes 5 g de cada uma das amostras escolhidas para o presente estudo e executar as determinações - conforme descrição já feita.

3.5 - Determinação do pH nos extratos de KCl 1N.

Em alíquotas do mesmo extrato em que foram feitas as determinações do alumínio "trocável" e acidez titulável, proceder a determinação do pH, através do potenciômetro Beckman, modelo 76.

3.6 - Variação da acidez titulável e do

pH dos extratos, pela variação da relação peso de solo-volume da solução KCl 1N.

Transferir 1 g, 2 g, 5 g e 10 g das amostras de solo para frascos de Erlenmeyer de 300 ml, adicionar 100 ml da solução de KCl 1N, agitar durante 15 minutos e filtrar. Determinar a acidez titulável e o pH em alíquotas dos extratos.

3.7 - Influência do tempo de contato da solução de KCl 1N com o solo, na extração do alumínio "trocável".

a) Transferir quatro vezes 5 g de cada uma das amostras de solo para frascos de Erlenmeyer de 300 ml e adicionar a todos os frascos 100 ml de solução de KCl 1N.

b) Agitar durante 15 minutos o primeiro grupo de 5 frascos de Erlenmeyer, contendo uma amostra de cada terra e filtrar; agitar o segundo grupo de frascos de Erlenmeyer durante 30 minutos e o terceiro grupo durante 60 minutos e filtrar; agitar o quarto grupo de frascos de Erlenmeyer durante 5 minutos, deixar em repouso durante uma noite e filtrar.

c) Determinar numa alíquota de cada extrato, o alumínio "trocável" e em três alíquotas de cada extrato, a acidez titulável, usando-se a fenolftaleína, bromotimol azul e o potenciômetro com o pH 8,3 para apreciar o ponto final da titulação.

3.8 - Extração do alumínio com solução de acetato de cálcio 1N.

Com a finalidade de testar a capacidade da solução de acetato de cálcio 1N de extrair alumínio do solo, utilizar a mesma como extratora, ajustada a diferentes pH, como sejam, 7,00, 6,00, 5,50 e 5,00 por meio do ácido acético glacial. Proceder a extração de modo idêntico àquele descrito para o uso da solução extratora KCl 1N. Conduzir a determinação do alumínio, em alíquotas dos extratos, da mesma maneira, com a modificação da quantidade de HCl, que em lugar de 10 ml de solução 0,1N, usar 2 ml de solução (1+4), para manter o pH 5,20-5,40.

Determinar, também, o pH dos extratos através do uso do potenciômetro.

3.9 - Recuperação de alumínio na solução de acetato de cálcio 1N, com pH 7,00, após a adição de quantidades conhecidas de alumínio.

Dado o fato de que os extratos de solução de acetato de cálcio 1N, com pH 7,00, não apresentassem praticamente, alumínio, estudou-se a recuperação do citado elemento, usando a seguinte técnica:

a) Transferir 100 ml da solução de acetato de cálcio 1N, ajustada a pH 7,00 para frascos de Erlenmeyer de 300 ml.

b) Adicionar ao primeiro frasco 500 microgramas de alumínio; ao segundo frasco, 1000 microgramas; ao terceiro, 1500 microgramas; ao quarto, 2000 microgramas; ao quinto, 3000 microgramas e ao sexto, 4000 microgramas.

c) Usar o sétimo frasco como prova em branco, isto é, não adicionar o alumínio.

d) Agitar todos os frascos de Erlenmeyer durante 1 a 2 minutos e filtrar (através de papel de filtro SS 589, fita azul).

e) Determinar o alumínio numa alíquota do filtrado.

3.10 - Incubação dos solos com carbonato de cálcio.

O estudo da variação do alumínio "trocável" em função da variação do pH, foi efetuado através do tratamento das onze amostras de solo, utilizadas no presente trabalho, com carbonato de cálcio, seguindo-se um período de repouso de 10 a 60 dias a temperatura ambiente de 21° a 21,5° (1).

Procedimento.

Pesar duas vezes 100 g de cada amostra de solo e

(1) A temperatura média mensal dos meses de agosto, setembro e outubro de 1965, período em que se desenvolveu o experimento foi respectivamente de 21,0°, 21,5° e 21,3°. Dados fornecidos pela Cadeira de Física e Meteorologia da Esalq.

transferir para frascos de Erlenmeyer de 300 ml, obtendo assim duas séries completas das amostras em estudo.

Adicionar 100 mg de carbonato de cálcio (o que corresponde a 2 ton/ha, aproximadamente) a todos os frascos de Erlenmeyer da primeira série e 300 mg de carbonato de cálcio (6 ton/ha) aos frascos da segunda série. Moer e CaCO_3 p.a., passar pela peneira n. 325 (43 microns de abertura de malha) e misturar com o solo. Após a perfeita homogeneização da mistura de solo-carbonato, adicionar 30 ml de água destilada a todos os frascos e em seguida tarar. Manter o peso constante durante o transcurso do ensaio, mediante a adição de água destilada. Decorridos 10 dias, 30 dias e 60 dias, em que o material ficou em repouso à temperatura ambiente, retirar amostras de todos os frascos e executar as seguintes determinações: alumínio "trocável", acidez titulável, pH da suspensão aquosa do solo (1:2,5) e pH dos extratos de KCl 1N, de acordo com os métodos descritos.

4.- RESULTADOS OBTIDOS E DISCUSSÃO

O quadro n.3 reúne os dados relativos à precisão dos métodos de determinação do alumínio, pelo método do "aluminon" e de determinação da acidez titulável, por titulação. Conforme mostram os dados, os valores do coeficiente de variação foram relativamente baixos. Constituiu exceção o solo n.8, cujo coeficiente de variação, para acidez titulável, alcança o valor de 4,87%.

QUADRO N. 3 - Precisão do método colorimétrico do "aluminon", de determinação do alumínio "trocável" e do método de determinação da acidez titulável, por titulação alcalimétrica.

| Amostra nº | e.mg Al^{3+} /100 g solo média 5 repetições | coeficiente de variação | ac.tit.e.mg/100 solo média 5 repetições | coeficiente de variação |
|------------|---|-------------------------|---|-------------------------|
| 6 | 1,738 ± 0,014 | 1,81% | 2,158 ± 0,027 | 2,35% |
| 7 | 2,288 ± 0,028 | 2,75% | 2,872 ± 0,063 | 4,87% |
| 8 | 4,168 ± 0,043 | 2,29% | 4,280 ± 0,024 | 1,28% |
| 11 | 8,636 ± 0,054 | 1,38% | 8,646 ± 0,058 | 1,50% |

Os dados obtidos permitem afirmar que os dois métodos apresentam uma precisão razoável na faixa estudada, isto é, entre valores 1,5 e.mg/100 g e 8,6 e.mg/100 g de solo.

No quadro n. 4 acham-se reunidos os dados sobre o alumínio "trocável" e a acidez titulável, dos vários solos estudados. Os teores de acidez titulável são maiores do que os de alumínio "trocável", nas amostras n. 1 a 7, como era de se esperar. Da amostra n. 7 a 11, os dados obtidos para as duas características mencionadas são praticamente iguais.

O quadro n. 5 apresenta a variação dos dados obtidos para o alumínio "trocável" e a acidez titulável em função do tempo de contato do solo com a solução 1N de KCl.

Pode-se afirmar que, de um modo geral, há uma leve tendência de aumento, tanto no teor de alumínio "trocável" como de acidez titulável, com acréscimo do tempo de contato. Entretanto, verifica-se que o aumento das duas características ainda que existente, não é muito grande.

A tendência geral que se observa, do aumento do alu -

mínio "trocável" pode ser explicada de acordo com PRATT & BAIR (1961), que admitem que com o aumento do tempo de contato do solo com a solução extratora, na fase de extração, haja dissolução de hidróxido de alumínio ou outros compostos de alumínio básicos, fracamente solúveis.

Nota-se, também, que os dados de acidez titulável variam conforme se usa o bromotimol, a fenolftaleína ou o potenciômetro para indicar o ponto final da titulação. Os valores de acidez titulável obtidos com a fenolftaleína ou pela titulação potenciométrica são aproximadamente equivalentes entre si, mas sempre maiores do que os obtidos pelo bromotimol azul.

QUADRO N. 4 - Teores de alumínio "trocável" e de acidez titulável, nos solos estudados. Dados em e.mg por 100 g de solo.

| Amostra nº | e.mg de Al^{3+} /100 g | Ac.tit. e.mg/100 g solo |
|------------|--------------------------|-------------------------|
| 1 | 0,39 | 0,72 |
| 2 | 0,58 | 0,92 |
| 3 | 0,68 | 0,76 |
| 4 | 0,72 | 1,11 |
| 5 | 1,62 | 1,83 |
| 6 | 1,74 | 2,16 |
| 7 | 2,29 | 2,87 |
| 8 | 4,17 | 4,28 |
| 9 | 4,26 | 4,42 |
| 10 | 6,88 | 6,90 |
| 11 | 8,64 | 8,65 |

QUADRO N. 5 - Variação da acidez titulável e do alumínio "trocável" em função do tempo de agitação do solo com solução de KCl 1N. Variação da acidez titulável em função do indicador (fenolftaleína e bromotimol azul) e do potenciômetro - trô (pH 8,3) para acusar o ponto final de titulação.

| Amostr Nº | acidez titulável e mg/100 g solo | | | | | | | | | | | | e mg Al ³⁺ /100 g solo | | | | | | | | |
|--------------|----------------------------------|------|------|----------------------------------|------------|------|------|-------------------------------|-------------------------|------|------|-------------------------------|-----------------------------------|------|------|------|------|------|---|----------------------------------|--|
| | fenolftaleína | | | | bromotimol | | | | potenciômetro pH 8,3 | | | | | | | | | | | | |
| | m* | m | m | 5 m; re pouso à noi- te | m | m | m | 5 m; repu so à noite | m | m | m | 5 m; repu so à noite | m | m | m | 15 | m | m | m | 5 m; re pouso à noi- te | |
| 4 | 1,11 | 1,06 | 1,18 | 1,14 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 0,72 | 0,68 | 0,79 | 0,84 | | | |
| 6 | 2,16 | 2,36 | 2,36 | 2,36 | - | 1,90 | 2,05 | 2,13 | - | 2,36 | 2,28 | 2,36 | 2,36 | 2,36 | 1,74 | 1,85 | 1,89 | 1,97 | | | |
| 7 | 2,87 | 3,04 | 3,12 | 3,12 | - | 2,58 | 2,66 | 2,74 | - | 2,89 | 3,04 | 3,04 | 3,04 | 2,29 | 2,67 | 2,58 | 2,64 | | | | |
| 8 | 4,28 | 4,33 | 4,48 | 4,56 | - | 4,03 | 4,18 | 4,33 | - | 4,33 | 4,64 | 4,86 | 4,86 | 4,17 | 4,27 | 4,32 | 4,40 | | | | |
| 11 | 8,65 | 8,89 | 8,82 | 8,89 | - | 8,51 | 8,59 | 8,59 | - | 9,04 | 8,97 | 9,12 | 9,12 | 8,64 | 8,80 | 8,75 | 9,13 | | | | |

(*) - m refere-se a minutos.

O quadro 6 condensa os dados obtidos sobre a variação dos valores de acidez titulável e do pH em função da variação do peso de solo, agitado com 100 ml de solução de KCl 1N. Como mostram os dados, a acidez titulável e o pH diminuem, a medida que o peso de solo aumenta. Há apenas uma exceção para o solo n. 8, em que os dados para 2 g e 5 g são praticamente os mesmos quanto a acidez titulável.

O decréscimo simultâneo da acidez titulável e do pH dos extratos, com o aumento da relação peso da amostra: 100 ml da solução de KCl 1N, parece paradoxal. Entretanto, levando-se em conta que a acidez titulável é expressa por 100 g de solo e o pH expressa a atividade ou a concentração de íons gramas de hidrogênio por litro de solução, tal fato torna-se justificável.

QUADRO N. 6 - Variação da acidez titulável e do pH do extrato de solo em função da variação da relação peso do solo, em gramas: 100 ml de solução de KCl 1N.

| Amostra nº | Ac.tit. e.mg/100g | | | | pH dos extratos de solo | | | |
|---------------|-------------------|-------|------|------|-------------------------|------|------|------|
| | 1g | 2g | 5g | 10g | 1g | 2g | 5g | 10g |
| 4 | 1,90 | 1,61 | 1,11 | 1,08 | 4,50 | 4,30 | 4,25 | 4,10 |
| 6 | 3,23 | 2,94 | 2,16 | 1,96 | 4,40 | 4,30 | 4,10 | 4,10 |
| 7 | 4,37 | 3,80 | 2,87 | 2,68 | 4,40 | 4,20 | 4,20 | 4,10 |
| 8 | 6,27 | 4,27 | 4,28 | 4,08 | 4,40 | 4,30 | 4,10 | 4,00 |
| 11 | 11,02 | 10,54 | 8,65 | 8,55 | 4,30 | 4,20 | 4,15 | 3,90 |

O quadro n. 7 apresenta os dados obtidos sobre a extração do alumínio com soluções de acetato de cálcio 1N, ajustadas a vários níveis de pH.

QUADRO N.7 - Variação da quantidade de alumínio extraído e do pH do extrato em função do pH da solução de acetato de cálcio 1N (pH 7,00, 6,00, 5,50 e 5,00).

| Amostra Nº | pH da solução extratora | | | | pH da solução extratora | | | |
|---------------|--------------------------------------|------------|------------|------------|-------------------------|------------|------------|------------|
| | pH 7,00 | pH 6,00 | pH 5,50 | pH 5,00 | pH 7,00 | pH 6,00 | pH 5,50 | pH 5,00 |
| | e.mg Al ³⁺ /100 g de solo | | | | pH do extrato | | | |
| 4 | tr | tr | 0,29 | 1,03 | 6,70 | 6,00 | 5,50 | 5,00 |
| 5 | tr | - | - | - | 6,70 | - | - | - |
| 6 | tr | 0,27 | 1,13 | 2,71 | 6,70 | 6,00 | 5,50 | 5,00 |
| 7 | tr | 0,27 | 1,31 | 3,84 | 6,50 | 5,90 | 5,50 | 5,00 |
| 8 | tr | 0,74 | 2,55 | 6,42 | 6,50 | 5,90 | 5,50 | 5,00 |
| 9 | tr | - | - | - | 6,50 | - | - | - |
| 10 | 0,48 | - | - | - | 6,70 | - | - | - |
| 11 | 0,63 | 1,41 | 3,62 | 8,68 | 6,60 | 6,00 | 5,50 | 5,00 |

Os dados evidenciam que a solução de acetato de cálcio 1N ajustada a pH 7,00, praticamente não extrai alumínio determinável pelo método do "aluminon". No entanto, a medida que o pH das soluções de acetato de cálcio 1N decrescem, maiores quantidades de alumínio são extraídas.

A solução de acetato de cálcio 1N, com pH 5,00, é a que extrai maiores quantidades de alumínio dos solos. É interessante notar que as quantidades de alumínio extraídos das amostras n. 6, 7 e 8 são maiores do que as extraídas pela solução de KCl - 1N, o que não se verifica para as soluções de acetato de cálcio - 1N, ajustadas a pH 7,00, 6,00 e 5,00, respectivamente.

O pH dos extratos, no final da operação de extração (após a filtração), permanece igual ao das respectivas soluções originais, com exceção da solução de acetato de cálcio 1N, com pH 7,00, que fornece extratos, cujo pH varia de 6,50 a 6,70. A

constância do pH dos extratos, em relação as soluções originais, é explicável pelo poder "tampão" das soluções de acetato de cálcio 1N. Por outro lado a variação do pH do extrato obtido com a solução de acetato de cálcio (pH 7,00) pode ser explicada pela extração de uma quantidade apreciável de hidrogênio ligado - por covalência.

Este comportamento, como era esperado, é igual à - quele apresentado pela solução de acetato de amônio 1N, com pH 4,8, a qual é utilizada como extratora do alumínio, por um grupo de pesquisadores. PRATT & BAIR (1961), afirmam que devido ao poder tampão da solução citada, a mesma controla integralmente o pH do sistema, o que deve acontecer também com a solução de acetato de cálcio 1N, com pH 5,00. Segundo os mesmos pesquisadores, na extração efetuada com solução de KCl 1N, o solo é - que determina o pH do sistema. Assim, se o solo possuir pH inferior a 4,8, os teores de alumínio obtidos, com uma solução de acetato de amônio 1N, pH 4,8, são menores do que os obtidos com uma solução de KCl 1N. Isso ocorre devido a elevação do pH do sistema, durante a extração, promovido pela solução de acetato de amônio 1N, com pH 4,8.

A seguinte tabela, fornecida pelo PRATT & BAIR (1961) apresenta os teores de alumínio, obtidos através dos dois extratores em questão.

| Solo n. | pH da pasta do solo | Al extraído, e.mg/100 g de solo | |
|---------|---------------------|---------------------------------|--------|
| | | NH ₄ OAc 1N pH 4,8 | KCl 1N |
| 9 | 3,6 | 7,25 | 7,75 |
| 27 | 4,0 | 0,71 | 1,06 |
| 10 | 4,1 | 2,19 | 2,50 |
| 12 | 5,4 | 3,02 | 0,02 |
| 30 | 5,0 | 3,72 | 0,17 |
| 28 | 5,4 | 2,67 | 0,12 |
| 29 | 5,6 | 3,39 | 0,04 |

Segundo os dados em apêço, observa-se que quando o pH da pasta do solo é maior do que 4,8, os teores de alumínio, obtidos pela solução de acetato de amônio 1N, com pH 4,8, são maiores do que aqueles obtidos pela solução de KCl 1N. Ao contrário, a solução de KCl 1N extrai maiores quantidades de alumínio, do que a solução de acetato de amônio 1N, com pH 4,8, quando o pH da pasta do solo é inferior a 4,8.

Voltando aos dados do quadro n. 7, na coluna referente aos teores de alumínio extraídos dos solos n. 4, 6, 7 e 8, pela solução de acetato de cálcio, com pH 5,00, verifica-se que são maiores do que os obtidos pela solução de KCl (conforme dados do quadro n.4), apesar de que o pH da suspensão dos solos seja, em alguns casos, bastante inferior a 5,00. Há uma exceção, constituída pelo solo n. 11.

Aliás, os dados apresentados por McLEAN e outros (1964), conforme mostra a tabela seguinte, esclarecem que o comportamento das soluções de acetato de amônio 1N, com pH 4,8 e de KCl 1N pode diferir daquele demonstrado por PRATT & BAIR (1961).

| Tipo de solo | pH | Al extraído e.mg/100 g de solo | |
|--------------|-----|--------------------------------|--------|
| | | NH ₄ OAc 1N pH 4,8 | KCl 1N |
| Bennington | 4,5 | 1,5 | 1,0 |
| Mahoning | 4,2 | 3,7 | 5,0 |
| Ashtabula | 4,7 | 7,8 | 4,6 |
| Trumbull | 4,0 | 5,9 | 5,7 |

Assim, somente o solo Mahoning comporta-se de acordo com o que é asseverado por PRATT & BAIR (1961). Os demais solos, apesar de apresentarem um pH igual ou menor do que 4,8 fornecem mais alumínio quando extraído com solução "tampão" de pH 4,8, do que quando extraídos com a solução de KCl 1N.

Vê-se que não é fácil explicar o comportamento do solo, em face das soluções "tampão" de acetato de amônio ou de cálcio, com pH 4,8 a 5,0 e da solução de KCl 1N, no que se re-

fere à extração do alumínio. Pode-se admitir que os solos - providos de certos tipos de óxidos hidratados de alumínio ou de maiores quantidades dos citados óxidos fornecem maiores - quantidades de alumínio, quando submetidos à ação de certas - soluções "tampão" de acetatos, mesmo quando o pH da suspensão aquosa do solo é inferior a 4,8 ou 5,0.

Em virtude do fato de que a solução de acetato de cálcio 1N, com pH 7,00, não apresenta alumínio (após sua agitação com o solo) determinável pelo método do "aluminon", supõe-se que todo o alumínio, extraído do solo se torna insolúvel, sob a forma de hidróxido, em razão do pH da solução. No entanto os dados do quadro n. 8 não confirmam a hipótese aventada. Assim, após a adição do alumínio e da homogeneização - da solução seguida da filtração, constata-se que mais de 80% do alumínio está presente na solução filtrada de acetato de cálcio, cujo pH original era 7,00.

QUADRO N. 8 - Recuperação do alumínio adicionado a solução de acetato de cálcio 1N, com pH 7,00.

| Microgramas de Al adicionados | Microgramas de Al recuperados na solução filtrada. | % de recuperação do Al. |
|-------------------------------|--|-------------------------|
| 0 | - | - |
| 500 | 416 | 83,2 |
| 1000 | 856 | 85,6 |
| 1500 | 1250 | 83,3 |
| 2000 | 1860 | 93,0 |
| 3000 | 2730 | 91,0 |
| 4000 | 3550 | 88,7 |

No quadro n. 9 estão reunidos os dados sobre as variações na concentração de alumínio "troçável" e da acidez titulável, em função do tratamento dos solos estudados com carbonato de cálcio, na proporção de 100 mg de CaCO_3 por 100 g de solo.

QUADRO N. 9 - Teor de alumínio "troçável" e de acidez titulável após 10, 30 e 60 dias de incubação - de 100 g de solo com 100 mg de CaCO_3 .

| Amo- stra | e.mg. Al^{3+} /100 g de solo | | | | ac. tit. e.mg/100 g de solo | | | |
|--------------|---------------------------------------|------------|------------|------------|-----------------------------|------------|------------|------------|
| | 0 dias | 10 dias | 30 dias | 60 dias | 0 dias | 10 dias | 30 dias | 60 dias |
| 1 | 0,39 | tr | tr | tr | 0,72 | 0,08 | 0,16 | 0,28 |
| 2 | 0,58 | tr | tr | tr | 0,92 | 0,16 | 0,24 | 0,28 |
| 3 | 0,68 | 0,27 | 0,28 | 0,36 | 0,76 | 0,48 | 0,40 | 0,56 |
| 4 | 0,72 | 0,23 | 0,46 | 0,65 | 1,11 | 0,48 | 0,80 | 1,00 |
| 5 | 1,62 | 0,29 | 0,55 | 0,66 | 1,83 | 0,56 | 0,88 | 1,00 |
| 6 | 1,74 | 0,57 | 0,74 | 0,77 | 2,16 | 0,76 | 1,04 | 1,04 |
| 7 | 2,29 | 0,83 | 1,20 | 1,71 | 2,87 | 1,40 | 1,60 | 2,24 |
| 8 | 4,17 | 1,91 | 2,05 | 2,04 | 4,28 | 2,64 | 2,72 | 2,68 |
| 9 | 4,26 | 1,45 | 2,08 | 1,79 | 4,42 | 2,24 | 2,44 | 2,20 |
| 10 | 6,88 | 3,48 | 3,93 | 3,68 | 6,90 | 4,72 | 4,60 | 4,64 |
| 11 | 8,64 | 5,42 | 7,44 | 6,91 | 8,65 | 6,76 | 7,80 | 7,68 |

No quadro n. 10 acham-se apresentados os dados obtidos sobre a variação do pH da suspensão do solo e do pH do extrato de KCl 1N, em função do mesmo tratamento, das citadas amostras, de solo.

Há certo interêsse em se examinar, inicialmente, os dados das colunas referentes a "0 (zero) dias" (dados dos solos sem receber carbonato de cálcio), dos quadros 9 e 10. Ainda que

tais dados já se encontrem parcialmente contidos em quadro anterior, verifica-se que os solos n.1, 2, e 3, com menores quantidades de alumínio "trocável", são os que apresentam, também, maiores valores de pH de suas suspensões aquosas. No entanto, dos três solos em questão, o pH mais elevado não é o que contém menor teor de alumínio "trocável". Por outro lado, dentre os demais solos (n. 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 e 11), o solo n. 11, cujo pH é o mais elevado, apresenta maior teor de alumínio "trocável".

O solo n.8, que possui o pH mais baixo, dentre todos os estudados, acusa um teor de alumínio "trocável" superior a sete solos (n. 1, 2, 3, 4, 5, 6 e 7) e inferior a três solos (n. 9, 10 e 11).

Comparando-se os valores do pH da suspensão dos solos aos valores dos extratos de KCl, para períodos equivalentes, constata-se que os primeiros são mais elevados que os últimos, para um mesmo solo. O pH dos extratos de KCl situa-se numa faixa compreendida entre os valores 4,05 e 4,35. O solo n.3 é a única exceção, com um valor de 4,60.

QUADRO N. 10 - pH da suspensão do solo e do extrato do solo, obtido com solução de KCl 1N, após 10, 30 e 60 dias de incubação de 100 g de solo com 100 mg de CaCO₃.

| Amostra nº | pH da suspensão do solo | | | | pH do extrato de KCl | | | |
|---------------|-------------------------|------------|------------|------------|----------------------|------------|------------|------------|
| | 0 dias | 10 dias | 30 dias | 60 dias | 0 dias | 10 dias | 30 dias | 60 dias |
| 1 | 5,50 | 6,20 | 6,75 | 7,00 | 4,30 | 5,65 | 5,20 | 5,20 |
| 2 | 5,75 | 6,30 | 6,55 | 6,50 | 4,35 | 5,05 | 5,10 | 5,00 |
| 3 | 5,25 | 5,80 | 5,20 | 5,15 | 4,60 | 4,90 | 4,55 | 4,60 |
| 4 | 4,70 | 5,30 | 5,00 | 4,70 | 4,25 | 4,60 | 4,40 | 4,30 |
| 5 | 4,50 | 5,20 | 4,95 | 4,75 | 4,30 | 4,80 | 4,50 | 4,50 |
| 6 | 4,55 | 5,30 | 4,80 | 4,70 | 4,10 | 4,80 | 4,45 | 4,50 |
| 7 | 4,55 | 5,20 | 4,90 | 4,45 | 4,20 | 4,60 | 4,40 | 4,30 |
| 8 | 4,15 | 5,00 | 4,70 | 4,45 | 4,10 | 4,55 | 4,35 | 4,30 |
| 9 | 4,70 | 5,50 | 5,30 | 5,25 | 4,05 | 4,60 | 4,40 | 4,30 |
| 10 | 4,75 | 5,30 | 5,20 | 5,30 | 4,20 | 4,60 | 4,30 | 4,30 |
| 11 | 4,90 | 5,30 | 5,15 | 5,20 | 4,15 | 4,70 | 4,25 | 4,25 |

Ao decorrerem 10 dias de incubação, com 100 mg de carbonato de cálcio, a concentração de alumínio "trocável" - decresce bastante. Nos solos n. 1 e 2, há praticamente, - uma eliminação completa do citado elemento. Do mesmo modo, o decréscimo na quantidade de acidez titulável é muito acentuado. O pH da suspensão aquosa dos solos eleva-se de modo bastante intenso, acontecendo o mesmo com o pH do extrato de KCl.

Ao transcorrerem 30 dias de incubação, a concentração de alumínio "trocável" aumenta em relação à obtida - aos 10 dias, com exceção dos solos n. 1 e 2, os quais continuam praticamente isentos de alumínio "trocável". A acidez titulável também aumenta, com exceção do solo n.3. O pH da suspensão aquosa dos solos decresce, constituindo exceções - os solos n. 1 e 2, nos quais há ainda uma elevação. O pH do extrato de KCl, apresenta um valor menor, com exceção do solo n.2.

Aos 60 dias, após o início do ensaio, os solos - n.1 e 2 continuam a não apresentar alumínio "trocável", enquanto os solos n.3, 4, 5, 6, 7 e 8 ainda aumentam seu teor (relativamente aos valores obtidos aos 10 dias e 30 dias). No entanto, os solos n.9, 10 e 11, após esse tempo, apresentam uma pequena depressão no seu teor de alumínio "trocável", em relação à concentração determinada aos 30 dias, sendo, entretanto, superior à obtida aos 10 dias. À despeito das variações do alumínio "trocável" nos vários solos, a concentração desse elemento aos 60 dias é sempre menor do que a que os solos apresentam aos "0 (zero) dias". A acidez titulável apresenta de um modo geral, a mesma tendência verificada para o alumínio "trocável". Deve ser salientado que os solos n. 1 e 2, dos 10 aos 60 dias de incubação, têm todo o seu alumínio "trocável" eliminado. Quanto ao pH da suspensão aquosa, o solo n.1 apresenta um pequeno acréscimo, enquanto os solos n. 2, 9, 10 e 11 mostram praticamente o mesmo valor ao obtido aos 30 dias. Já os solos n. 3, 4, 5, 6, 7 e 8 evidenciam um decréscimo no pH em relação ao obtido aos 30 dias de incubação. Apesar disso, quase todos os solos, aos

60 dias de incubação, apresentam um pH superior ao valor inicial. No entanto, os solos n. 3 e 7, após esse tempo (60 dias), apresentam um pH inferior ao valor inicial. O pH do extrato de KCl, aos 60 dias, apresenta praticamente o mesmo valor, ao obtido aos 30 dias de incubação, com exceção do solo n.3 que é um pouco mais elevado do que o determinado no início do experimento.

Os quadros n. 11 e 12 mostram os resultados obtidos no ensaio de incubação, quando 300 mg de carbonato de cálcio foram adicionados a 100 g de cada amostra dos onze solos estudados.

QUADRO N. 11 - Teor de alumínio "trocável" e de acidez titulável, após 10, 30 e 60 dias de incubação de 100 g de solo com 300 mg de CaCO₃.

| A- mos- tra nº | e.mg. Al ³⁺ /100g solo | | | | Ac.tit. e. mg/100 g solo | | | |
|-----------------------------|-----------------------------------|---------|---------|---------|--------------------------|---------|---------|---------|
| | 0 dias | 10 dias | 30 dias | 60 dias | 0 dias | 10 dias | 30 dias | 60 dias |
| 1 | 0,39 | tr | tr | tr | 0,72 | 0,20 | 0,24 | 0,16 |
| 2 | 0,58 | tr | tr | tr | 0,92 | 0,20 | 0,20 | 0,16 |
| 3 | 0,68 | tr | tr | tr | 0,76 | 0,04 | tr | tr |
| 4 | 0,72 | tr | tr | tr | 1,11 | 0,12 | 0,12 | tr |
| 5 | 1,62 | tr | tr | tr | 1,83 | 0,08 | 0,16 | tr |
| 6 | 1,74 | tr | tr | tr | 2,16 | 0,12 | 0,12 | tr |
| 7 | 2,29 | 0,38 | 0,48 | 0,66 | 2,87 | 0,76 | 0,76 | 1,04 |
| 8 | 4,17 | 0,35 | 0,57 | 0,95 | 4,28 | 0,64 | 0,96 | 1,32 |
| 9 | 4,26 | tr | tr | tr | 4,42 | 0,16 | 0,20 | 0,08 |
| 10 | 6,88 | 0,40 | 0,71 | 0,38 | 6,90 | 0,72 | 1,00 | 0,56 |
| 11 | 8,64 | 2,22 | 2,91 | 2,51 | 8,65 | 2,88 | 3,36 | 3,00 |

QUADRO N. 12 - pH da suspensão do solo e do extrato de solo, obtido com solução de KCl 1N, após 10, 30 e 60 dias de incubação de 100 g de solo com 300 mg de CaCO_3 .

| amostragem | pH da suspensão do solo | | | | pH do extrato de KCl 1N | | | |
|------------|-------------------------|---------|---------|---------|-------------------------|---------|---------|---------|
| | 0 dias | 10 dias | 30 dias | 60 dias | 0 dias | 10 dias | 30 dias | 60 dias |
| 1 | 5,50 | 8,10 | 8,00 | 7,40 | 4,30 | 7,00 | 6,50 | 6,00 |
| 2 | 5,75 | 7,15 | 6,90 | 7,15 | 4,35 | 5,95 | 5,65 | 5,30 |
| 3 | 5,25 | 6,70 | 6,10 | 5,90 | 4,60 | 5,60 | 4,80 | 4,80 |
| 4 | 4,70 | 6,55 | 5,90 | 5,85 | 4,25 | 5,40 | 4,90 | 5,10 |
| 5 | 4,50 | 6,80 | 5,45 | 5,60 | 4,30 | 5,40 | 4,80 | 5,10 |
| 6 | 4,55 | 6,10 | 5,40 | 5,70 | 4,10 | 5,10 | 4,75 | 5,00 |
| 7 | 4,55 | 5,40 | 5,00 | 4,70 | 4,20 | 4,60 | 4,50 | 4,30 |
| 8 | 4,15 | 5,45 | 5,15 | 4,70 | 4,10 | 4,75 | 4,40 | 4,30 |
| 9 | 4,70 | 6,35 | 6,15 | 6,10 | 4,05 | 5,00 | 4,70 | 4,80 |
| 10 | 4,75 | 5,80 | 5,85 | 5,90 | 4,20 | 4,70 | 4,50 | 4,45 |
| 11 | 4,90 | 5,70 | 5,20 | 5,45 | 4,15 | 4,50 | 4,35 | 4,50 |

Pode-se observar, pelos dados do quadro 11, que sete dos onze solos estudados, a concentração de alumínio "trocável" baixa para traços após 10 dias de incubação, o mesmo ocorrendo aos 30 dias e 60 dias. Somente os solos n. 7, 8, 10 e 11 apresentam alumínio "trocável", em idênticos períodos. Porém, aos 10 dias o nível de alumínio "trocável" baixa intensamente, sendo que aos 30 dias há uma tendência de aumento em relação a determinação anterior (10 dias). O teor de alumínio "trocável", determinado aos 60 dias, apresenta uma elevação para os solos n. 7 e 8, enquanto que para os solos n. 10 e 11 há um decréscimo, quando confrontado com o teor determinado aos 30 dias. Finalmente, pode-se afirmar que há uma diminuição muito acentuada na concentração de alumínio "trocável" aos 60 dias de incubação (final do ensaio), quando comparada à concentração i-

nicial.

O pH da suspensão aquosa dos solos, acusa um aumento considerável aos 10 dias de incubação. aos 30 dias de incubação, a tendência geral apresentada é de diminuição do pH da suspensão aquosa dos solos, com relação ao pH determinado aos 10 dias. Esta diminuição é bastante intensa em alguns solos, como nos n. 3, 4, 5, 6, 7 e 11 e menos pronunciada nos demais solos. Aos 60 dias, os solos n. 1, 3, 7 e 8 apresentam ainda algum decréscimo no pH, enquanto os solos n. 2, 5, 6 e 11 apresentam novamente uma elevação, em relação ao pH obtido aos 30 dias. Já os solos n. 4, 9 e 10, praticamente, não sofrem modificação no seu pH, aos 30 dias e 60 dias. Deve ser salientado que no final do ensaio (60 dias), o pH da suspensão aquosa dos solos é sempre superior ao verificado no início do ensaio ("zero dias"). Os solos n. 7 e 8, no entanto, são os que apresentam os menores valores de pH, aos 60 dias.

O pH do extrato de KCl eleva-se bastante, após 10 dias de incubação, voltando a se deprimir aos 30 dias. Aos 60 dias de incubação, o pH de alguns solos continuam decrescendo, enquanto o de outros eleva-se um pouco, sendo que um extrato (solo 3), apresenta idêntico valor aos 30 dias e 60 dias.

Pode-se fazer agora uma apreciação dos dados referentes ao teor de alumínio "trocável" e pH da suspensão aquosa dos solos, em relação à quantidade de carbonato de cálcio (300 mg) aplicada.

Assim, os solos n. 4, 5 e 6, apesar de terem recebido 300 mg de carbonato de cálcio ou 6 e.mg de neutralizante e de não apresentarem alumínio "trocável", aos 30 dias e 60 dias, mostram um pH (ver quadro n. 12) que denuncia a existência de outras fontes de íons H^+ , além do próprio alumínio "trocável". O solo n. 7 com 2,29 e.mg de alumínio "trocável" recebeu 6 e.mg de $CaCO_3$ e ainda apresenta alumínio, isto é, parece que o carbonato de cálcio é consumido por outras fontes de acidez do solo. O mesmo se passa com o solo n. 8, que contém 4,17 e.mg de alumínio "trocável". Já o solo n.9 com 4,26 e.mg de Al^{3+} por

100 g de solo, ao receber os 6 e.mg de CaCO_3 , não apresenta - mais alumínio "trocável" e o seu pH conserva-se acima de 6,00.

Analisando-se em conjunto os dados dos quadros - n. 9 e 10 (aplicação de 100 mg de CaCO_3 /100 g de solo) e 11 e 12 (aplicação de 300 mg/100 g de solo), pode-se depreender que há para as características em estudo, uma tendência geral, que pode ser assim resumida. O alumínio "trocável" e a acidez - titulável decrescem em seus teores, aos 10 dias de incubação.

Neste mesmo período, o pH da suspensão aquosa dos solos e dos extratos de KCl, apresenta seus maiores valores. A partir - dêste tempo, os teores de alumínio "trocável" e a acidez titu- lável aumentam novamente, enquanto o pH da suspensão aquosa e dos extratos de KCl diminuem.

Êstes fatos sugerem a ocorrência de uma reação - muito intensa entre o carbonato de cálcio (finamente moído, pe neira 325) e os componentes da acidez do solo, até os 10 dias, aproximadamente. Dos 10 aos 30 dias, a reação entra em declí- nio pelo consumo do CaCO_3 aplicado, tendendo os solos a volta- rem às suas condições de equilíbrio e a restabelecer suas ca- racterísticas anteriores.

5 - CONCLUSÕES

Com base nos dados obtidos e na discussão dos - mesmos, pode-se inferir o seguinte:

a) Os métodos de determinação do alumínio "troca- vel", pelo método colorimétrico do "aluminon", e da acidez ti- tulável, por titulação com solução de hidróxido de sódio, apre- sentam uma precisão razoável. Podem ser empregados em traba- lhos de rotina ou de pesquisas, em solos.

b) A acidez titulável, determinada em extratos - de KCl 1N, nem sempre representa o alumínio "trocável", deter- minado pelo método do "aluminon". Para os solos com baixo te- or de alumínio "trocável", a diferença entre as duas citadas ca- racterísticas é maior do que quando o teor do mesmo elemento é mais elevado. Entretanto, para trabalhos de rotina, que por

sua natureza, não exigem um conhecimento exato da concentração do alumínio "trocável", o método indireto (titulação com solução de NaOH) pode fornecer dados representativos do elemento em questão.

c) Os teores de alumínio "trocável" e da acidez titulável, extraídos com solução de KCl 1N, apresentam uma tendência de crescerem em função do tempo de contato da solução com o solo.

d) A determinação da acidez titulável por alcalimetria e empregando-se a fenolftaleína, como indicador, fornece dados equivalentes aos obtidos mediante o uso do potenciômetro no pH 8,3 para evidenciar o final da titulação. No entanto, o uso do bromotimol azul, como indicador, apresenta dados inferiores aos obtidos com a fenolftaleína e através da titulação potenciométrica.

e) O aumento da relação peso do solo: volume da solução extratora, KCl 1N, causa uma diminuição no teor de acidez titulável, quando expressa por 100 g de solo, bem como no pH dos extratos respectivos.

f) A solução de acetato de cálcio 1N, com pH 7,00, não extrai alumínio dos solos. Porém, a medida que seu pH diminui, maiores quantidades de alumínio são extraídas.

g) O alumínio adicionado em forma iônica à solução de acetato de cálcio 1N, com pH 7,00, seguido da filtração da solução, é quase totalmente encontrado (recuperado) no filtrado. Esse fato parece indicar que a inexistência de alumínio nos extratos de solo, obtidos com solução de acetato de cálcio 1N, com pH 7,00, não é motivada pela precipitação do $Al(OH)_3$.

h) A capacidade de troca de cátions, quando determinada pelo método que utiliza a solução de acetato de cálcio 1N, com pH 7,00, para saturar com o íon cálcio os pontos de troca dos colóides do solo, pode fornecer resultados inferiores ao calculado, levando-se em conta o teor de alumínio "trocável".

i) O tratamento do solo com carbonato de cálcio, conforme deve ser esperado, deprime o teor de alumínio "trocável" e da acidez titulável e eleva o pH da suspensão e do extrato, do solo, obtido com solução de KCl 1N. De acordo com a quantidade de carbonato de cálcio adicionada, em relação ao teor de alumínio "trocável" e dependendo de outras características do solo, pode-se eliminar completamente o mencionado elemento.

j) O alumínio "trocável" é um dos componentes da acidez, podendo apresentar maior ou menor importância, dependendo de outras características do solo.

6 - RESUMO

O presente trabalho relata: o estudo da determinação do alumínio "trocável" pelo método colorimétrico do "aluminon" (direto) e pelo método da acidez titulável (indireto); a extração do alumínio "trocável" do solo, com solução de KCl 1N, variando a proporção entre o peso de solo e o volume de solução, e o tempo de contato do solo com a solução; a extração do alumínio do solo, com solução de acetato de cálcio 1N, ajustada a vários níveis de pH; a variação do alumínio "trocável", da acidez titulável, do pH da suspensão aquosa e do pH do extrato de KCl 1N, em função de quantidades variáveis de carbonato de cálcio, aplicadas a onze amostras de solo.

Os resultados obtidos permitem concluir que os dois métodos de determinação do alumínio "trocável" (direto e indireto) apresentam uma precisão razoável. Entretanto, a acidez titulável pode apresentar valor mais elevado do que o do alumínio "trocável", particularmente quando o teor deste último é baixo nos solos.

A variação da relação peso de solo: volume de solução extratora de KCl 1N e a variação do tempo de contato do solo com a mesma solução extratora, afetam a quantidade de alumínio "trocável" extraído. Por outro lado, a solução de

acetato de cálcio 1N, com pH 7,00, não extrai alumínio do solo. Porém, quando baixa o pH da mesma, quantidades crescentes de alumínio passam a ser extraídas.

A adição de 100 mg e de 300 mg de carbonato de cálcio a 100 g das amostras dos onze solos estudados, seguida de um período de repouso de 10 a 60 dias, evidenciou que:

a) ocorreu uma diminuição mais ou menos pronunciada no teor de alumínio "trocável" e no de acidez titulável dependendo da dose aplicada de carbonato de cálcio e do solo;

b) ocorreu uma elevação mais ou menos acentuada no pH da suspensão aquosa e no extrato de KCl 1N, dependendo também da quantidade aplicada de carbonato de cálcio e do solo;

c) o alumínio "trocável" não constitui a única fonte de acidez do solo.

7 - LITERATURA CITADA

- BRADFIELD, R., 1923 - The nature of the acidity of the colloidal of acid soils. Jour. Amer. Chem. Soc., 45: 2669-2678.
- BRASIL. MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, 1960 - Levantamento de reconhecimento dos solos do Estado de São Paulo. Boletim n.12 do Serviço Nacional de Pesquisas Agronômicas. 634 p.
- CATANI, R.A., J.R. GALLO & H. GARGANTINI, 1955 - Amostragem de solo, métodos de análise, interpretação e indicações gerais para fins de fertilidade. Boletim n. 69. Instituto Agronômico de Campinas. 29 p.
- CHEENERY, E.M., 1948 - Thioglycollic acid as an inhibitor for iron in the colorimetric determination of aluminum by means of "aluminon". The Analyst, 73: 501-502.
- CLARKE, F.W., 1924 - The Data of Geochemistry. 5th ed. Bull. U.S. Geol. Surv. 770: 33-36.
- COLEMAN, N.T., J.L. BAGLAND & D. CRAIG, 1960 - An unexpected reaction between Al-clays or Al-soils and CaCl₂. Soil Sci. Amer. Proc., 24: 419-420.

- FRINK, C.R. & M. PEECH, 1962 - Determination of aluminum in soil extracts. *Soil Sci.*, 93: 317-324.
- GLORIA, N.A., R.A. CATANI & T. MATUO, 1964 - Método do EDTA na determinação do cálcio e magnésio "troçável" do solo. *Anais da E.S.A. "Luiz de Queiroz"*, - 26: 219-228.
- GLORIA, N.A., R.A. CATANI & T. MATUO, 1965 - A determinação da capacidade de troca de cations do solo pelo método do EDTA. *Revista de Agricultura (Piracicaba)* - 40: 193-198.
- GOLDSCHMIDT, V.H., 1954 - *Geochemistry*. The Clarendon Press. Oxford. 730 p.
- HSU, P.H. & C. I. RICH, 1960 - Aluminum fixation in a synthetic cation exchanger. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 24: 21-25.
- HUTCHINSON, C.E., 1943 - The biogeochemistry of aluminum and of certain related elements. *Quart. Rev. Biol.*, 18: 1-29.
- KILMER, V.J. & L.T. ALEXANDER, 1949 - Methods of making mechanical analysis of soils. *Soil Sci.*, 68: 15-24.
- LIN, C. & N. T. COLEMAN, 1960 - The measurement of exchangeable aluminum in soils and clays. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 24: 444-446.
- LINDSAY, W.L., M. PEECH & J. S. CLARK, 1959 - Determination of aluminum ion activity in soil extracts. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 23: 266-269.
- LINE, J., 1926 - Aluminum in acid soils. *Jour. Agr. Sci.*, - 16: 335-364.
- LOW, P.F. 1955 - The role of aluminum in the titration of bentonite. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 19: 135-139.
- MAGISTAD, O.C., 1925 - The aluminum content of the soil solution and its relation to soil reaction and plant growth. *Soil Sci.*, 20: 181-227.
- MARSHALL, C.E., 1964 - *The Physical-Chemistry and Mineralogy of Soils*. New York, John Wiley & Sons Inc. 388 p.
- MATTSON, S. & J.B. HESTER, 1933 - The laws of soil colloidal behavior: XII. The amphoteric nature of soils in relation to Al-toxicity. *Soil Sci.*, 36: 229-244.
- McAULIFFE, C. & N.T. COLEMAN - 1955 - H-ion catalysis by acid clays and exchange resins. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 19: 156-160.

- McLEAN, E.O., M.R. HEDDLESON (e outros), 1958 - Aluminum in - soils: I. Extraction methods and magnitude in - clays and Ohio soils. Soil Sci. Soc. Amer.Proc. 22:332-387.
- McLEAN, E.O., W.R. HOUEIGAN (E outros), 1964 - Aluminum in - soils: V. Form of aluminum as a cause of soil - acidity and a complication in its measurement. Soil Sci., 97: 119-126.
- MEHLICH, A., 1964 - Influence of sorbed hydroxyl and sulfate on neutralization of soil acidity. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 28: 492-496.
- MILLER, R. J., 1965 - Mechanisms for hydrogen to aluminum - transformations in clays. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 29: 36-39.
- MUNIERJEE, J.N., B. CHATTERJEE & B.M. BANERJEE, 1947 - Liberation of H^+ , Al^{+++} , and Fe^{+++} ions from hydrogen clays by neutral salts. Jour. Colloid. Sci., - 2: 247-256.
- PAVER, H. & C.E. MARSHALL, 1934 - The role of aluminum in the reactions of the clays. Jour. Soc. Chem. Ind., 53: 750-760.
- PIERRE, W.H., G.G. POHLMAN & T.C. McILVAINE, 1932 - Soluble - Al studies: I. The concentration of Al in the displaced soil solution of naturally acid soils. Soil Sci., 34: 145-160.
- PLUCKNETT, D.L. & G.D. SHEPHERD, 1963 - Extractable aluminum in some Hawaiian soils. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 27: 39-41.
- PRATT, P.F. & F.L. BAIR, 1961 - A comparison of three reagents for the extraction of aluminum from soils. Soil Sci., 91: 357-359.
- RAGLAND, J.L. & N.T. COLEMAN, 1960 - The hydrolysis of aluminum salts in clay and soil systems. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 24: 457-460.
- RICH, C.I. - 1960 - Aluminum in interlayers of vermiculite. - Soil Sci. Soc. Amer: Proc. 24: 26-32.
- SAWNEY, B.L., 1958 - Aluminum interlayers in soil clay minerals, montmorillonite and vermiculite. Nature, 182: 1595-1596.
- SAWNEY, B.L., 1960 - Aluminum interlayers in clay minerals, montmorillonite and vermiculite: laboratory synthesis. Nature, 187: 261-262.

- SHEN, M.J. & C.I. RICH, 1962 - Aluminum fixation in montmorillonite. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 26: 33-36.
- SCHOFIELD, R.K., 1946 - Factors influencing ionic exchange - in soils. Soils and fert., IX: 265 -266.
- TURNER , P.E. - 1931 - Replaceable Fe and Al in soils. Soil Sci. 32: 447-458.
- VEITCH, F.P., 1904 - Comparison of methods for the estimation of soil acidity. Jour. Amer. Chem. Soc. 26: 637-662.
- YOE, J.H. & W.L. HILL, 1927 - An investigation of the reaction of aluminum with the ammonium salt of aurintricarboxylic acid under different experimental conditions, and its application to the colorimetric determination of aluminum in water. Jour. Amer. Chem. Soc. 49: 2395-2407.