

Extração e determinação do alumínio trocável do solo<sup>(1)</sup>.

J. L. BRAUNER<sup>1</sup>  
R. A. CATANI<sup>2</sup>  
W. C. BITTENCOURT<sup>3</sup>

- 
- (1) Resumo de uma parte do trabalho apresentado pelo primeiro autor como tese à E. S. A. "Luiz de Queiroz", para a obtenção do título de Magister Scientiae; entregue para publicação em 9-9-66; 1 — Escola de Agronomia "Eliseu Maciel", R. G. S.; 2 e 3 — Cadeira de Química Analítica e Físico-Química da ESALQ.

## 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; e a extração do alumínio do solo, com solução de acetato de cálcio 1N, ajustada a vários níveis de pH.

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.

## 1 — INTRODUÇÃO

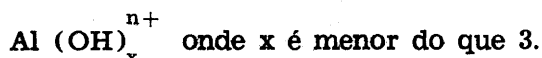
O estudo do alumínio no solo acentuou-se de um modo significativo nos últimos anos. A principal causa do incremento do estudo desse elemento, prende-se à sua influência sobre a caidez do solo, além de seu provável efeito nocivo sobre um grande número de plantas cultivadas.

O alumínio, quando 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 grande 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, adsorvido aos colóides orgânicos e minerais, bem como alumínio na solução do solo, sob a fórmula geral



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  $\text{H}^+$  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).

SCHOFIELD (1946), sugeriu a existência de polímeros iônicos de alumínio, pela combinação sucessiva de íons de alumínio trivalentes hexahidratados. Atualmente, vários pesquisadores (HSU & RICH, 1960; RICH, 1960; SAWHNEY,

1958 e 1960; SHEN & RICH, 1962) têm encontrado evidência 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 do citado elemento, várias soluções de sais, que têm apresentado um comportamento diferente (McLEAN & OUTROS, 1958; LIN & COLEMAN, 1960). Assim, têm sido empregadas: solução de acetato de amônio 1N, com pH 4,8; solução 1N em acetato de amônio e 0,2N em BaCl<sub>2</sub>, com pH 4,8; solução 1N de KCl e outras soluções de diversos sais.

PRATT & BAIR (1961), verificaram que a extração do alumínio "trocável" com um sal neutro está mais próxima de realidade 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.

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 alumínio, tem sido preferido.

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.

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 aplicado em solos com teores variáveis de alumínio.

b) Estudar alguns aspectos da extração do alumínio do solo pela solução IN de KCl (pH 7,0) e pela solução IN de acetato de cálcio (pH 7,0).

## 2 — 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.º 9, 10 e 11) e três de São Paulo (n.º 1, 2 e 6).

QUADRO 1 — Caracterização no nível de grande grupo e classificação textural do solos.

N.º da amostras do solo	Grande grupo <sup>(1)</sup>	Classe textural <sup>(2)</sup>
1	Podzólico vermelho-amarelo orto	Argila
2	Podzólico vermelho-amarelo orto	Argila
3	Podzólico transição p/ Latosólico	Argila
4	Latosólico	Argila
5	Podzólico transição p/ Latosólico	Argila
6	Latosol roxo	Argila
7	Latosol	Argila
8	Latosólico bruno de altitude	Argila
9	Podzólico vermelho amarelo	Barro argiloso
10	Podzólico vermelho amarelo	Barro argiloso
11	Podzólico vermelho amarelo	Argila

1) Os solos n.º 1, 2 e 6 foram enquadrados nos respectivos grandes grupos, de acordo com BRASIL, MINISTÉRIO DA AGRICULTURA (1960). Os solos n.º 3, 4, 5 e 8 foram enquadrados, de acordo 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 Agrônomo de Campinas.

2) De acordo com o diagrama textural do USDA.

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

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

QUADRO 2 — Principais características químicas dos solos estudados.

Amostra N.º	pH (suspens. 1:2,5)	C %	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> * 4	e. mg/100 g solo				
				K+**	Ca <sup>2+</sup> **	Mg <sup>2+</sup> **	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	1,83	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	0,13	0,40	0,40	7,92	3,75
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 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,05 N

\*\* Ions 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 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 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, CATANI & MATUO (1964), sendo a determinação da capacidade de troca de cátions (CTC) feita de acordo com GLÓRIA, CATANI & MATUO (1965).

## 2.1 — Determinação do alumínio pelo método colorimétrico do “aluminon”.

A determinação do alumínio foi feita pelo método do “aluminon” (aurintricarboxilato de amônio), usado por CATANI & BITTENCOURT (1965)<sup>(1)</sup>.

### 2.1.1 — Reativos

Solução 1N de KCl

Solução 0,1N de HCl

Solução 0,1 M de CaCl<sub>2</sub>

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 0,10 g 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 NH<sub>4</sub>OH 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(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 12 H<sub>2</sub>O para um balão volumétrico de 250 ml e dissolver com 180-200 ml de solução de 0,1N de HCl. Completar o volume com solução de HCl 0,1N. Esta solução contém 250 microgramas de alumínio por ml.

(1) Trabalho não publicado.

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.

2.1.2 — Relação entre a concentração de alumínio e a absorvância 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  $\text{CaCl}_2$  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 adção 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, completar o volume e agitar.

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

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

2.2 — 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 absorvância e a concentração de alumínio das soluções padrões.

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

### 2.3 — 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% com indicador.

2.4 — 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.

### 2.5 — 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.

2.6 — 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 alíquota dos extratos.

2.7 — 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.

2.8 — 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.

2.9 — 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 — RESULTADOS OBTIDOS E DISCUSSÃO

O quadro n.º 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.º 7, cujo coeficiente de variação, para acidez titulável, alcança o valor de 4,87%.

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

Amostra n.º	e. mg Al <sup>3+</sup> /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	2,85 %
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 métodos apresentam uma precisão razoável na faixa estudada, isto é, entre valores 1,7 e.mg/100 g e 8,6 e.mg/100 g de solo.

No quadro n.º 4 acham-se reunidos os dados sôbre 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.º 1 a 7, como era de se esperar. Da amostra n.º 8 a 11, os dados obtidos para as duas características mencionadas são praticamente iguais.

O quadro n.º 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.

Pde-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 alumínio "trocável" pode ser explicada de acôrdo 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 fenoltaleína 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 4 — Teores de alumínio “trocável” e de acidez titulável, nos solos estudados. Dados em e.mg por 100 g de solo.

Amostra n.º	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

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.º 8, em que os dados para 2 g e 5 g são praticamente os mesmos quanto à 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 6 — Variação da acidez titulável e do pH do extrato de solo em função da variação da relação pêso do solo, em gramas: 100 ml de solução de KCl 1N.

Amostra n.º	Ac. tit. e.mg/100 g				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.º 7 apresenta os dados obtidos sôbre a extração do alumínio com soluções de acetato de cálcio 1N, ajustadas a vários níveis de pH.

QUADRO 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 n.º	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 <sup>3+</sup> /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	0,23	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 extraídas das amostras n.º 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 5,50, 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.

Vê-se que não é fácil explicar o comportamento do solo, em face das soluções "tampão" como a de acetato de cálcio, no que se refere 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.º 8 não confirmam a hipótese aventada. Assim, após a adição do alumínio e da homogeneização da solução seguida de 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 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

#### 4 — CONCLUSÕES

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

a) Os métodos de determinação do alumínio “trocável”, pelo método colorimétrico do “aluminon”, e da acidez titulável, por titulação com solução de hidróxido de sódio, apresentam uma precisão razoável. Podem ser empregados em trabalhos de rotina ou de pesquisas, em solos.

b) A acidez titulável, determinada em extratos de KCl 1N, nem sempre representa o alumínio “trocável”, determinado pelo método do “aluminon”. Para os solos com baixo teor de alumínio “trocável”, a diferença entre as duas citadas características é maior do que quando o teor do mesmo elemento é mais elevado. Entretanto, para trabalhos de rotina, que por sua natureza, não exige 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  $\text{Al}(\text{OH})_3$ .

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 de solo, pode fornecer resultados inferiores ao calculado, levando-se em conta o teor de alumínio "troçável".

## 5 — SUMMARY

*This paper describes the determination of exchangeable aluminum by the colorimetric method using aluminon (ammonium salt of the aurintricarboxylic acid) and by the sodium hydroxide titration method, using phenolphthalein or brom thymol blue and the potentiometer in order to indicate the end point.*

*Aluminum was extracted from several soil samples with N KCl solution varying the proportion of weight to volume of solution, and time of extraction. Aluminum was also extracted with N calcium acetate solutions with different pH (7.0, 6.0, 5.5 and 5.0).*

*The data obtained allow to conclude that the two methods (colorimetric and sodium hydroxide titration method, using phenolphthalein to indicate the end point) afforded a good precision. Nevertheless the titration method can give higher values than the colorimetric method, especially when the exchangeable aluminum is low.*

*When the relationship between soil weight and volume of N KCl solution varied from 1:100 to 10:100, exchangeable aluminum, determined by titration, decreased.*

*Normal calcium acetate solution with pH 7.0 did not extract exchangeable aluminum. When the pH of calcium acetate decreased the amount of extracted aluminum increased.*

## 6 — BIBLIOGRAFIA 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 do solos do Estado de São Paulo. Boletim n.º 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.º 69. Instituto Agronômico de Campinas. 29 p.
- CHENERY, E. M., 1948 — Thioglycollic acid as an inhibitor for iron in the colorimetric determination of aluminon by means of "aluminon". The Analyst, 73:501-502.
- CLARKE, F. W., 1924 — The Data of Geochemistry. 5<sup>th</sup> end. Bull. U. S. Geol. Surv. 770:33-36.
- COLEMAN, N. T., J. L. RAGLAND & D. CRAIG, 1960 — An unexpected reaction between Al-clays or Al-soils and CaCl<sub>2</sub>. Soil Sci. Amer. Proc., 24:419-420.
- FRINK, C. R. & M. PEECH, 1962 — Determination of aluminum in soil extracts. Soil. Sci., 93:317-324.
- GLÓRIA, N. A. R. A. CATANI & T. MATUO, 1964 — Método do EDTA na determinação do cálcio e magnésio "trocável" do solo. Anais da E.S.A. "Luiz de Queiroz", 26:219-228.
- GLÓRIA, N. A., R. A. CATANI & T. MATUO, 1965 — A determinação da capacidade de troca de cátions do solo pelo método do EDTA. Revista de Agricultura (Piracicaba) — 40:193-198.

- GOLDSCHMIDT, V. M., 1954 — Geochemistry. The Clarendon Press. Oxford. 730 p.
- HSU, P. H. & C. I. RICH, 1960 — Aluminum fixation in a synthetic cation exchanger. Soil Sci. 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 — Method of making mechanical analyses 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.
- LOW, P. F. 1955 — The role of aluminum in the titration of bentonite. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 19:135-139.
- MARSHALL, C. E., 1964 — The Physical-Chemistry and Mineralogy of Soils. New York, John Wiley & Sons Inc. 388 p.
- 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. 22:382-387.
- 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.
- MUKHERJEE, J. N. B. CHATTERJEE & B. M. BANERJEE, 1947 — Liberation of  $H^+$ ,  $Al^{+++}$ , and  $Fe^{+++}$  ions 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.
- 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 salt 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.
- SAWHNEY, B. L. 1958 — Aluminum interlayers in soil clay minerals, montmorillonite and vermiculite. Nature, 182:1595-1596.
- SAWHNEY, 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.
- 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.

