

Comissão 2.4 - Química do solo

FORMAS DE ALUMÍNIO EM SOLOS ÁCIDOS BRASILEIROS COM TEORES EXCEPCIONALMENTE ALTOS DE Al^{3+} EXTRAÍVEL COM KCl

Gabriel Octávio de Mello Cunha^{(1)*}, Jaime Antonio de Almeida⁽²⁾, Samara Alves Testoni⁽¹⁾ e
Bethina Bastos Barboza⁽³⁾

⁽¹⁾ Universidade do Estado de Santa Catarina, Centro de Ciências Agroveterinárias, Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Lages, Santa Catarina, Brasil.

⁽²⁾ Universidade do Estado de Santa Catarina, Centro de Ciências Agroveterinárias, Departamento de Solos e Recursos Naturais, Lages, Santa Catarina, Brasil.

⁽³⁾ Universidade do Estado de Santa Catarina, Centro de Ciências Agroveterinárias, Graduação em Engenharia Ambiental, Lages, Santa Catarina, Brasil.

* Autor correspondente.

E-mail: gabriel.cunha4@gmail.com

RESUMO

O Al trocável é tradicionalmente quantificado no extrato da solução de KCl 1 mol L⁻¹; entretanto, nem sempre o Al provém unicamente de formas trocáveis desse elemento. Este trabalho objetivou investigar as formas de Al presentes em solos ácidos de várias regiões brasileiras, com distintas mineralogias, buscando elucidar se todo o Al-KCl corresponde às formas trocáveis do elemento. Foram testados os seguintes extratores para Al: Método tradicional (KCl 1 mol L⁻¹), e variações desse método (curvas de titulação potenciométrica, método das extrações sucessivas e tamponado a pH 5), KCl 0,1 mol L⁻¹, CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹, oxalato de amônio 0,2 mol L⁻¹, pirofosfato de sódio 0,1 mol L⁻¹ e CuCl₂ 0,5 mol L⁻¹. A quantificação do elemento foi feita por titulação e, ou, por espectrofotometria de absorção atômica (EAA), quando pertinente. Foram analisadas amostras de dois horizontes (A e B) de perfis de solo de cinco estados brasileiros (AC, PE, BA, RS e SC). Dois perfis de solo de Santa Catarina, com níveis mais baixos de Al-KCl, foram utilizados como referência de solos mais intemperizados, com mineralogia caulinitica. Os resultados demonstraram que, particularmente nos solos ácidos com esmectitas, o KCl 1 mol L⁻¹ extrai outras formas de Al além da trocável, superestimando seus valores, não sendo, portanto, um extrator indicado para a maioria dos solos analisados neste estudo. No entanto, a utilização dessa solução, porém mais diluída (KCl 0,1 mol L⁻¹), teve menor efeito na dissolução desses compostos, podendo indicar de forma mais realista os teores de Al trocáveis do solo. As demais variações desse método

Recebido para publicação em 12 de janeiro de 2015 e aprovado em 26 de junho de 2015.

DOI: 10.1590/01000683rbc20150017

(tampão pH 5, método potenciométrico e extrações sucessivas) não se evidenciaram adequadas para determinar esse elemento por extraírem quantidades similares ou até mais altas, quando comparadas com o método tradicional. Os altos teores de Al quantificados nos extratos de oxalato de amônio, cloreto de cobre e pirofosfato de sódio indicaram a participação expressiva de formas inorgânicas amorfas e de baixa cristalinidade, que contribuíram para a superestimação dos teores de Al nos solos estudados.

Palavras-chave: métodos de extração de alumínio, extratores.

ABSTRACT: FORMS OF ALUMINUM IN BRAZILIAN ACID SOILS WITH EXCEPTIONALLY HIGH LEVELS OF KCl-EXTRACTABLE Al³⁺

Exchangeable Al is normally quantified in the extract of 1.0 mol L⁻¹ KCl, but Al does not always come solely from exchangeable forms of the element. The objective of this study was to quantify Al forms existing in acid soils in order to elucidate if all Al-KCl comes from exchangeable forms. Soils samples with different mineralogical compositions were collected from many regions of Brazil. The following Al extractants were evaluated: the traditional method (1.0 mol L⁻¹ KCl) and some variations of it (potentiometric titration curves, method of successive extractions, and 1.0 mol L⁻¹ KCl buffered at pH 5.0), 0.1 mol L⁻¹ KCl, 0.01 mol L⁻¹ CaCl₂, 0.2 mol L⁻¹ ammonium oxalate, 0.1 mol L⁻¹ sodium pyrophosphate, and 0.5 mol L⁻¹ CuCl₂. Aluminum was quantified by titration, or by atomic absorption spectroscopy when pertinent. Samples from A and B horizons were used that were collected from five Brazilian states: Acre, Bahia, Pernambuco, Santa Catarina, and Rio Grande do Sul. Two additional soil profiles with lower contents of Al and essentially kaolinitic mineralogy were used as a reference of more weathered soils. Results showed that especially in acid soils with smectite, 1.0 mol L⁻¹ KCl extracts other forms of Al in addition to the exchangeable form, which makes this solution inappropriate for estimating exchangeable Al for most soils studied. However, use of this solution in a more dilute form (0.1 mol L⁻¹ KCl) had a smaller effect on the dissolution of these compounds and is a more reliable indicator of exchangeable Al levels. The other variations of this method (buffer pH 5, and potentiometric and successive extraction methods) were not suitable for determining this element because they extracted similar or even higher amounts when compared to the traditional method. The high contents of Al quantified by ammonium oxalate, copper chloride, and sodium pyrophosphate extractants showed the expressive participation of amorphous inorganic forms and low crystallinity, which contributed to overestimating the levels of Al in the soils studied.

Keywords: aluminum extraction methods, extractants.

INTRODUÇÃO

Em muitos solos ácidos brasileiros, os teores de Al determinados com KCl 1 mol L⁻¹ (Al-KCl) são extremamente altos, podendo exceder a 10 cmol_c kg⁻¹. Nos solos mais intemperizados e caulíníticos, o Al-KCl parece corresponder ao Al trocável em equilíbrio com o da solução; no entanto, em outras classes de solos brasileiros parece não representar somente as formas trocáveis, uma vez que as plantas ou não manifestam toxidez (Wadt, 2002) ou esse efeito é pequeno.

A solução de KCl é utilizada mundialmente para extrair o Al trocável e sua quantificação geralmente é feita por titulometria, utilizando solução alcalina padronizada. O alumínio “trocável” extraído, no entanto, pode estar superestimado por causa da dissolução de espécies de Al não trocáveis, influenciadas pelo pH, pela concentração e pelas características químicas do extrator, bem como pelo tempo de extração (Kissel et al., 1971; Oates e Kamprath, 1983).

As formas de baixa cristalinidade e amorfas de compostos de Fe e de Al são comumente quantificadas

com solução de oxalato de amônio a pH 3, no escuro (Schwertmann, 1964; McKeague e Day, 1966). O método, entretanto, não é seletivo para tais compostos (Schwertmann, 1964; 1973), podendo extrair também Al da matéria orgânica (Almeida et al., 2010) e o Al extraível pelo KCl 1 mol L⁻¹.

O Al ligado a compostos orgânicos mais estáveis pode ser estimado com extratores mais fortes, como o CuCl₂, e mais brando, como o LaCl₃, que extraem o Al em complexos orgânicos de baixa à média estabilidade (Urrutia et al., 1995), denominados de “Al não trocável potencialmente reativos” (Juo e Kamprath, 1979); no entanto, extraem também polímeros de hidróxi-Al das entrecamadas de flossilicatos 2:1 (Urrutia et al., 1995). Para quantificar o Al de complexos orgânicos de maior estabilidade, usam-se extratores mais agressivos como o pirofosfato de sódio (McKeague, 1967). Entretanto, pode-se superestimar o Al da matéria orgânica (MO) (Garcia Rodeja et al., 2004), incluindo Al ligado a compostos inorgânicos de baixa cristalinidade e amorfos (Kaizer e Zech, 1996).

A solução de CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ é utilizada em alguns países, como o Canadá e a Nova Zelândia, para extrair Al de formas trocáveis mais fracamente adsorvidas aos coloides. A baixa concentração da solução simularia melhor as condições da solução dos solos e por isso o Al extraído poderia representar mais realisticamente o Al na solução de equilíbrio.

Considerando o exposto, este trabalho objetivou testar o uso de diferentes extratores químicos para quantificar o Al de solos de várias regiões brasileiras, investigando quais formas do elemento poderiam estar contribuindo para superestimar o Al trocável nos extratos de $\text{KCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$.

MATERIAL E MÉTODOS

Seleção dos solos

Este estudo foi realizado com amostras de solos de cinco estados brasileiros, com dois horizontes cada (A e B), sendo esses do Estado do Acre (perfis AC4, AC6, AC9 e AC11), Bahia (BA), Pernambuco (PE), Santa Catarina (Bom Retiro-SCBR e São Joaquim perfil 8-SC8SJ) e Rio Grande do Sul (Formigueiro-RS11 e Rosário do Sul-RSRS). A maioria dos solos apresenta esmectitas (com ou sem polímeros de hidróxi-Al entrecamadas - HE) como filossilicatos dominantes na fração argila, ou predomínio de caulinita com proporções altas de esmectitas. Foram incluídos também dois perfis de solos com teores mais baixos de Al-KCl, utilizados como referência de solos mais intemperizados, com mineralogia essencialmente caulinitica.

Análises físicas e químicas

As amostras de solo foram coletadas nos mesmos locais onde já haviam sido previamente descritos perfis de solo, cujos resultados foram publicados em trabalhos (originais) de pesquisa e dissertações, sendo sua classificação de acordo com o Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (Embrapa, 2006) e com as respectivas fontes de referência, indicadas no quadro 1. Um resumo dos principais atributos físicos e químicos, obtidos desses trabalhos originais, encontram-se no quadro 2; e os mineralógicos, no quadro 3.

Métodos de extração de Al com $\text{KCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$ e suas variações

Para determinar o Al trocável, os extratos de $\text{KCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$, as variações desse extrator (curvas de titulação potenciométrica, extrações sucessivas e KCl tamponado a pH 5) e os extratos de $\text{KCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ foram obtidos pesando-se 4 g de TFSA em tubos falcon de 50 mL e adicionando-se 40 mL de solução de $\text{KCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$ ou $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Todas as amostras foram agitadas horizontalmente a 120 rpm por 30 min, com medida do pH do extrato após agitação (relação 1:10);

em seguida, centrifugadas a 2.000 rpm por 10 min. A metodologia utilizada para obter os extratos foi a mesma para todas as análises químicas com essas soluções extratoras.

Na extração do Al pelo $\text{KCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$ pelo método potenciométrico, utilizou-se um eletrodo submerso na solução, titulando-se o extrato com $\text{NaOH } 0,02 \text{ mol L}^{-1}$ padronizado, sob agitação magnética. A cada variação de 0,1 unidade de pH, anotou-se o volume de NaOH gasto e o pH do extrato até o ponto de viragem (pH em torno de 9 a 10). A partir dos teores de Al quantificados, a cada variação de pH do extrato, foram confeccionadas curvas de titulação potenciométrica para os horizontes A e B dos solos, separadamente. A confecção dessas curvas foi com base nos estudos de Cabrera e Talibudeen (1979) e Shamshuddin e Tessens (1983). O Al trocável por esse método foi estimado com base no volume de NaOH gasto no segundo ponto de inflexão das curvas, que corresponderam a valores de pH em $\text{KCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$ entre 5,2 e 5,5. Considerou-se que, a partir desse ponto, o gasto adicional de NaOH até o ponto de viragem com fenolftaleína corresponderia à neutralização de formas não trocáveis de Al.

Para cada amostra, também foram feitas seis extrações sucessivas com a mesma solução de $\text{KCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$, utilizando-se procedimento similar ao descrito por Skeen e Summer (1965), porém com menor número de extrações. O extrator $\text{KCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$ tamponado a pH 5 foi preparado adicionando acetato de sódio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ao $\text{KCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$, sendo o pH corrigido para 5 com ácido acético glacial. Trata-se de método alternativo, proposto tentativamente pelos autores, no sentido de minimizar o efeito da redução do pH do extrato de KCl na extração do Al trocável.

Uma alíquota de 20 mL do centrifugado, em cada um dos métodos citados anteriormente, foi utilizada para quantificar o Al por titulometria com solução de $\text{NaOH } 0,02 \text{ mol L}^{-1}$, padronizado com biftalato ácido de potássio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, utilizando como indicador a fenolftaleína; quando pertinente, o Al foi também determinado por espectrofotometria de absorção atômica (EAA), usando mistura de gases acetileno e óxido nítrico.

A extração e a quantificação do Al também foram feitas com as seguintes soluções extratoras:

1. Oxalato de amônio $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ tamponado a pH 3, segundo McKeague e Day (1966). Pesou-se 0,8 g de TFSA em tubos falcon de 50 mL; em seguida, foram adicionados 40 mL do extrator. As amostras foram agitadas a 120 rpm num período de 4 h no escuro, centrifugadas a 2.000 rpm por 10 min, para obter os extratos. O pH dos extratos foi medido após a centrifugação de cada amostra. O Al foi quantificado por EAA.
2. Cloreto de cálcio (CaCl_2) $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, segundo Lee e Sharp (1985). Pesaram-se 20 g de solo em snap-cap de 100 mL, adicionaram-se

Quadro 1. Classificação dos solos de acordo com o Sistema Brasileiro de Classificação de Solos e as fontes de referência de 12 perfis de solos ácidos

Perfil ⁽¹⁾	Classificação dos solos ⁽²⁾	Horizonte	Prof.	Fonte
			m	
AC4	Argissolo Vermelho Alítico plíntico - PVal	Ap	0,00-0,10	Embrapa (2010)
		Bt ₂	0,34-0,64	
AC6	Argissolo Vermelho Alítico - PVal	Ap	0,00-0,06	Embrapa (2010)
		Bt ₃	1,00-1,38	
AC9	Argissolo Vermelho-Amarelo Alítico típico - PVAal	Ap	0,00-0,16	Embrapa (2010)
		Bt ₂	0,60-1,02	
AC11	Vertissolo Háptico Órtico luvisólico - VXo	Ap	0,00-0,20	Embrapa (2010)
		Bv	0,49-0,77	
BA	Vertissolo Háptico Órtico típico - VXo	A	0,00-0,21	Jacomine et al. (1979)
		B	0,56-1,16	
PE	Argissolo Vermelho-Amarelo Alítico típico - PVAal	Ap	0,00-0,20	Embrapa (2011)
		Bt ₂	0,55-1,05	
RS11	Luvisolo Háptico Órtico - TXo	A ₂	0,20-0,40	Embrapa (2000)
		Bt _x +Bt _{gx1}	0,50-0,60	
RSRS	Argissolo Bruno-Acizentado Alítico típico - PBACal	A ₂	0,15-0,30	Santos et al. (2013)
		Bt ₃	0,65-0,80	
SCBR	Cambissolo Húmico Alítico típico - CHal	A	0,00-0,20	Almeida et al. (2013)
		B ₁	0,60-0,90	
SCCB	Latossolo Bruno - LB	A ₁	0,00-0,14	Almeida et al. (2003)
		Bw ₃	2,15-2,75+	
SC8SJ	Cambissolo Háptico Alítico típico - CXal	A ₁	0,00-0,12	Teske (2010)
		Bi	0,54-0,78	
SCRQ	Argissolo Vermelho-Amarelo Latossólico - PVA	A	0,00-0,20	Paes Sobrinho (2005)
		Bi	1,00-1,20	

⁽¹⁾ AC4: Acre perfil 4; AC6: Acre perfil 6; AC9: Acre perfil 9; AC11: Acre perfil 11; BA: Bahia; PE: Pernambuco; RS11: Rio Grande do Sul perfil 11; RSRS: Rio Grande do Sul - Rosário do Sul; SCBR: Santa Catarina - Bom Retiro; SCCB: Santa Catarina - Curitibaanos; SC8SJ: Santa Catarina perfil 8 - São Joaquim; e SCRQ: Santa Catarina - Rancho Queimado. ⁽²⁾ De acordo com o Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (Embrapa, 2006).

40 mL de CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹, agitando-as por 1 h, deixando uma noite em repouso (16 h). Uma alíquota de 10 mL foi titulada com NaOH 0,02 mol L⁻¹ padronizado; o restante foi filtrado para posterior leitura no EAA.

- Cloreto de cobre (CuCl₂) 0,5 mol L⁻¹, segundo Joo e Kamprath (1979). Pesaram-se 4 g de solo em tubos falcon de 50 mL, adicionando-se 40 mL do extrator. As amostras foram agitadas a 120 rpm por 30 min em agitador horizontal. Depois de medido o pH, as amostras foram centrifugadas a 2.000 rpm por 10 min. A quantificação do Al foi feita por EAA.
- Pirofosfato de sódio 0,1 mol L⁻¹ pH 10, segundo McKeague (1967). Pesou-se 0,4 g de solo, adicionando-se 40 mL do extrator em tubos falcon de 50 mL. As amostras foram agitadas a 120 rpm num período de 16 h. Em seguida, foram retirados 35 mL da suspensão para tubos de centrífuga, acrescentando 4 mL de CaCl₂ 0,1 mol L⁻¹ para facilitar a floculação.

As amostras foram agitadas com Vortex, centrifugadas a 2.000 rpm por 30 min. Após a medida do pH, o Al foi quantificado por EAA.

Para interpretar os dados, quando necessário, o teste de regressão foi aplicado para o fator "comparação de métodos". Os gráficos foram confeccionados com o auxílio do *software* Sigmaplot, versão 10.0. Todas as análises químicas foram realizadas com três repetições.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Valores de pH dos solos, das soluções extratoras e dos extratos

Todos os solos apresentaram saldo de carga líquida negativa, indicada pelos valores negativos do ΔpH (Quadro 4), condizentes com a mineralogia da fração argila, composta por caulinita e

Quadro 2. Características físicas e químicas de 12 perfis de solos ácidos, obtidas em trabalhos (originais) de pesquisa e dissertações

Perfil ⁽¹⁾ -Solo ⁽²⁾	Horizonte	Prof. m	Argila <0,02 mm g kg ⁻¹	CO	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺ cmol _c kg ⁻¹	SB	CTC pH7	m %
AC4-PVal	Ap	0,00-0,10	183	11,00	0,90	0,80	0,90	1,80	5,90	34
	Bt ₂	0,34-0,64	539	3,70	0,30 ⁽³⁾		7,90	0,30	11,70	96
AC6-PVal	Ap	0,00-0,06	294	18,50	1,70	2,10	2,40	4,20	12,20	36
	Bt ₃	1,00-1,38	594	3,30	0,50	2,10	14,20	2,70	20,10	84
AC9-PVAal	Ap	0,00-0,16	291	8,00	15,30	2,40	0,10	17,80	20,20	1
	Bt ₂	0,60-1,02	346	2,50	1,60	7,80	12,20	9,60	24,70	56
AC11-VXo	Ap	0,00-0,20	540	18,80	19,00	5,10	0,50	24,30	29,70	2
	Bv	0,49-0,77	810	5,80	15,10	5,40	16,00	20,80	42,90	44
BA-VXo	A	0,00-0,21	68	22,40	15,10	10,10	0,80	26,00	36,80	3
	B	0,56-1,16	87	4,60	13,00	10,20	12,50	24,80	45,60	35
PE-PVAal	Ap	0,00-0,20	420	14,30	5,80	3,90	5,60	10,10	21,90	36
	Bt ₂	0,55-1,05	382	3,60	1,20	3,60	19,30	5,00	25,50	80
RS11-TXo	A ₂	0,20-0,40	163	11,30	5,20	1,80	1,00	7,20	12,40	12
	Bt _x +Bt _{gx1}	0,50-0,60	373	8,60	8,00	5,30	7,20	13,70	26,10	35
RSRS-PBACal	A ₂	0,15-0,30	124	6,40	1,62	1,67	0,35	3,49	5,02	9
	Bt ₃	0,65-0,80	414	5,70	12,57	8,03	8,00	21,06	29,21	28
SCBR-CHal	A	0,00-0,20	350	33,60	0,90 ⁽³⁾		5,50	1,00	18,80	91
	B ₁	0,60-0,90	590	5,10	0,50 ⁽³⁾		6,40	0,60	13,00	97
SCCB-LB	A ₁	0,00-0,14	720	31,20	0,76	0,70	2,90	1,66	18,56	63
	Bw ₃	2,15-2,75+	830	5,60	0,01	0,23	1,74	0,29	7,43	86
SC8SJ-CXal	A ₁	0,00-0,12	570	33,00	0,70	0,60	4,58 ⁽⁴⁾	3,70	23,4	55
	Bi	0,54-0,78	600	5,60	0,10	0,10	6,32 ⁽⁴⁾	0,80	9,32	90
SCRQ-PVA	A	0,00-0,20	450	21,00	0,09	0,27	1,43	0,69	6,65	73
	Bi	1,00-1,20	500	1,00	0,01	0,01	0,73	0,30	2,08	88

⁽¹⁾ AC4: Acre perfil 4; AC6: Acre perfil 6; AC9: Acre perfil 9; AC11: Acre perfil 11; BA: Bahia; PE: Pernambuco; RS11: Rio Grande do Sul perfil 11; RSRS: Rio Grande do Sul - Rosário do Sul; SCBR: Santa Catarina - Bom Retiro; SCCB: Santa Catarina - Curitiba; SC8SJ: Santa Catarina perfil 8 - São Joaquim; e SCRQ: Santa Catarina - Rancho Queimado. ⁽²⁾ De acordo com o Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (Embrapa, 2006). ⁽³⁾ Representam a soma dos teores de Ca²⁺ e Mg²⁺. ⁽⁴⁾ Teores de Al³⁺ obtidos por Cunha (2013). CO: carbono orgânico; SB: soma de bases; e m: saturação por Al.

filossilicatos 2:1, com ou sem polímeros de hidróxi entrecamadas (HE), com pouca ou nenhuma gibbsita (Cunha et al., 2014).

Valores de pH em KCl 1 mol L⁻¹ expressivamente mais baixos do que o pH em água foram encontrados por vários autores nos horizontes subsuperficiais (B) dos solos AC6, AC9, AC11, BA, RS11 e RSRS (Amaral, 2003; Lima et al., 2006; Almeida et al., 2010; Bernini et al., 2013). Essa redução foi menor nos solos mais cauliniticos, o que é decorrente da menor carga líquida negativa desses solos. Percival et al. (1996), trabalhando com 14 solos da Nova Zelândia, e Volkoff et al. (1989), em solos da Amazônia, também observaram redução expressiva nos valores de pH dos extratos de KCl em relação ao pH em água em solos com participação expressiva de argilominerais expansíveis. Nenhum dos autores faz referência às possíveis causas desse comportamento.

Contrariando a expectativa de que o aumento da diluição fosse elevar os valores do pH, observou-se que os valores do pH na relação 1:1 e 1:10 (Quadro 4) foram similares (valores médios respectivamente de 3,83 e 3,72). Isso pode ter ocorrido em razão das diferenças no tempo de agitação das amostras, envolvendo agitação manual com bastão de vidro e repouso por 30 min no caso da determinação usual do pH e agitação mais enérgica por 30 min em agitador horizontal no caso da relação 1:10, que pode ter promovido maior deslocamento do Al na solução por reações de troca, anulando ou minimizando o efeito de diluição.

Em relação ao pH dos extratos de KCl 0,1 mol L⁻¹, na relação solo:solução 1:10, observou-se que é também mais baixo do que o pH em água, mas cerca de 0,5 unidade superior ao pH do extrato de KCl 1 mol L⁻¹ (1:10), resultando em teores mais baixos de Al no extrato da solução mais diluída (Quadro 5). Isso pode ter ocorrido por causa da

Quadro 3. Largura a Meia Altura (LMA) do pico a 0,72 nm, relação entre área dos picos e tipos de argilominerais nos horizontes A e B de 12 perfis de solos ácidos

Perfil ⁽¹⁾ -Solo ⁽²⁾	Horizonte	LMA		Área do pico ⁽³⁾ e composição mineralógica				
		0,72 nm	A1,4		A1,0		A0,72	
			%	Mineral	%	Mineral	%	Mineral
AC4-PVal	Ap	0,964	9	V	15	MI - I	76	Ct
	Bt ₂	0,999	8	EHE - VHE	22	MI - I	70	Ct
AC6-PVal	Ap	0,639	19	E	40	MI - I	41	Ct
	Bt ₃	0,893	14	E	37	MI - I	49	Ct - E
AC9-PVAal	Ap	0,308	87	E	6	MI - I	7	Ct - E
	Bt ₂	0,770	88	E	6	MI - I	6	Ct - E
AC11-VXo	Ap	0,304	67	E	16	I	18	Ct
	Bv	0,428	84	E - EHE	7	I	9	Ct
BA-VXo	A	0,351	81	E - EHE	13	I	6	Ct
	B	0,372	71	E - EHE	2	I	27	Ct
PE-PVAal	Ap	0,612	64	E - EHE	1	I	35	Ct
	Bt ₂	0,773	60	E - EHE	0	-	40	Ct
RS11-TXo	A ₂	0,090	92	E	7	I	1	Ct - E
	Bt _x +Bt _{gx1}	0,123	82	E	18	I	0	-
RSRS-PBACal	A ₂	1,068	91	E	6	I	3	Ct
	Bt ₃	0,320	88	E	7	I	5	Ct
SCBR-CHal	A	0,884	29	EHE - VHE	2	MI - I	69	Ct
	B ₁	0,959	47	EHE - VHE	2	MI - I	51	Ct
SCCB-LB	A ₁	-	7	EHE	0	-	93	Ct
	Bw ₃	-	6	EHE	0	-	94	Ct
SC8SJ-CXal	A	0,668	6	EHE	0	-	94	Ct
	Bi	0,866	4	EHE	0	-	96	Ct
SCRQ-PVA	A	0,588	4	VHE	3	MI - I	93	Ct
	Bt	0,577	3	E	4	MI - I	93	Ct

⁽¹⁾ AC4: Acre perfil 4; AC6: Acre perfil 6; AC9: Acre perfil 9; AC11: Acre perfil 11; BA: Bahia; PE: Pernambuco; RS11: Rio Grande do Sul perfil 11; RSRS: Rio Grande do Sul - Rosário do Sul; SCBR: Santa Catarina - Bom Retiro; SCCB: Santa Catarina - Curitiba; SC8SJ: Santa Catarina perfil 8 - São Joaquim; e SCRQ: Santa Catarina - Rancho Queimado. ⁽²⁾ De acordo com o Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (Embrapa, 2006). ⁽³⁾ Relação entre a área do pico (A) do argilomineral considerado (1,4; 1,0 ou 0,72 nm) e a soma das áreas de todos os picos dos mesmos. V: Vermiculita; EHE - VHE: Esmeclita e Vermiculita com hidróxi-Al entrecamadas; E: Esmeclita; E - EHE: Esmeclita pura e Esmeclita com hidróxi-Al entrecamadas; EHE: Esmeclita com hidróxi-Al entrecamadas; VHE: Vermiculita com hidróxi-Al entrecamadas; MI - I: Mica e, ou, Ilita; I: Ilita; Ct: caulinita; e Ct - E: Caulinita e Esmeclita. Fonte: Cunha et al. (2014).

solução menos concentrada utilizada, promovendo assim menor hidrólise de compostos inorgânicos amorfos e, ou, de compostos orgânicos de Al. Considerando, portanto, que o pH do extrato de KCl 0,1 mol L⁻¹ situa-se mais próximo do pH natural das amostras (Quadro 4), é plausível supor que nesse pH possa estar extraíndo mais realisticamente as formas trocáveis do Al, por reações simples de troca iônica do Al pelo K⁺.

O pH dos extratos de CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹, após a agitação das amostras (relação solo:solução de 1:2), também situou-se em valores próximos, ou ligeiramente superiores, ao pH em KCl 1 mol L⁻¹,

determinados na relação 1:1 ou nos extratos do KCl 0,1 mol L⁻¹ (Quadro 4). Portanto, independentemente da concentração salina, do efeito de diluição ou do sal empregado, ambos mantiveram quantidades semelhantes de H⁺ na solução, resultando em valores de pH relativamente similares.

Com base nesses resultados, concluiu-se que a influência dos sais de KCl ou de CaCl₂ em extrair diferentes quantidades de Al está relacionado ao efeito da concentração salina ou do tipo de íon sobre a hidrólise das diversas formas de Al e não ao efeito do abaixamento do pH.

Quadro 4. Valores originais de pH (relação solo:solução 1:1), Δ pH, pH dos extratos após agitação das amostras com KCl 1 e 0,1 mol L⁻¹ (1:10), com KCl 1 mol L⁻¹ a pH 5 (1:10), com CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹ (1:2), CuCl₂ 0,5 mol L⁻¹ (1:10), Oxalato de amônio 0,2 mol L⁻¹ (1:50) e Pirofosfato de Na 0,1 (1:100) de 12 perfis de solos ácidos

Perfil ⁽¹⁾ -Solo ⁽²⁾	Horizonte	pH			Solução extratora (mol L ⁻¹)						
		H ₂ O	KCl	Δ pH	KCl		KCl pH 5	CaCl ₂	CuCl ₂	Oxalato de amônio	Pirofosfato de Na
					1	0,1	1	0,01	0,5	0,2	0,1
					pH ⁽³⁾						
AC4-PVal	Ap	5,30	3,90	-1,40	3,94	4,41	4,96	3,81	2,95	2,88	9,58
	Bt ₂	5,10	3,80	-1,30	3,64	3,87	4,89	4,18	3,20	2,92	9,54
AC6-PVal	Ap	5,10	3,70	-1,40	3,50	4,10	4,92	3,53	3,03	2,94	9,52
	Bt ₃	5,00	3,70	-1,30	3,63	3,84	4,80	3,53	3,39	2,89	9,50
AC9-PVAal	Ap	6,10	4,50	-1,60	4,34	4,82	4,96	5,71	3,09	2,87	9,47
	Bt ₂	5,50	3,60	-1,90	3,94	3,88	4,94	3,61	3,25	2,83	9,50
AC11-VXo	Ap	5,40	4,20	-1,20	3,79	4,35	4,92	4,00	3,11	2,94	9,45
	Bv	4,70	3,60	-1,10	3,38	3,86	4,75	3,98	3,36	2,89	9,46
BA-VXo	A	5,30	4,20	-1,10	3,73	5,20	5,00	4,87	3,31	3,00	9,48
	B	5,30	3,60	-1,70	3,35	3,88	4,72	3,73	3,40	2,87	9,46
PE-PVAal	Ap	5,30	3,90	-1,40	3,75	3,93	4,81	3,80	3,64	2,78	9,47
	Bt ₂	4,70	3,80	-0,90	3,62	3,78	4,74	3,65	3,72	2,80	9,43
RS11-TXo	A ₂	4,50	3,80	-0,70	3,51	4,11	4,89	3,60	3,36	2,87	9,49
	Bt _x +Bt _{gx1}	5,30	3,70	-1,60	3,63	4,01	4,81	3,81	3,47	2,91	9,55
RSRS-PBACal	A ₂	5,27	4,10	-1,17	4,14	4,78	4,96	3,63	3,08	2,92	9,72
	Bt ₃	5,60	3,54	-2,06	3,47	3,93	4,84	3,65	3,26	2,84	9,66
SCBR-CHal	A	4,57 ⁽⁴⁾	3,68 ⁽⁴⁾	-0,89	3,69	3,86	4,83	4,03	3,32	2,91	9,49
	B _i	4,85 ⁽⁴⁾	3,52 ⁽⁴⁾	-1,33	3,53	3,77	4,82	4,05	3,32	2,92	9,52
SCCB-LB	A ₁	4,54	3,74	-0,80	4,00	3,98	4,88	3,89	3,08	2,94	9,56
	Bw ₃	5,09	4,08	-1,01	4,30	4,06	4,93	4,91	3,51	2,94	9,70
SC8SJ-CXal	A	4,50	3,70	-0,80	3,68	4,00	4,85	3,60	3,36	2,92	9,55
	B _i	4,50	3,80	-0,70	3,57	3,93	4,87	3,63	3,64	2,93	9,75
SCRQ-PVA	A	4,37	3,73	-0,64	3,38	3,80	4,83	3,53	2,87	2,92	9,43
	Bt	4,75	4,04	-0,71	3,85	3,93	4,90	4,24	3,30	2,93	9,58
	pH original dos extratos				6,54	6,42	5,00	6,50	3,00	3,00	10,00

⁽¹⁾ AC4: Acre perfil 4; AC6: Acre perfil 6; AC9: Acre perfil 9; AC11: Acre perfil 11; BA: Bahia; PE: Pernambuco; RS11: Rio Grande do Sul perfil 11; RSRS: Rio Grande do Sul - Rosário do Sul; SCBR: Santa Catarina - Bom Retiro; SCCB: Santa Catarina - Curitibanos; SC8SJ: Santa Catarina perfil 8 - São Joaquim; e SCRQ: Santa Catarina - Rancho Queimado. ⁽²⁾ De acordo com o Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (Embrapa, 2006). ^(3,4) Valores obtidos por Cunha (2013).

No caso dos extratores tamponados (KCl tampão pH 5, CuCl₂, Oxalato e Pirofosfato), o valor do pH dos extratos situou-se em valores próximos do valor do pH das soluções originais (Quadro 4), confirmando a eficácia dessas soluções em tamponar os extratos.

Teores de Al nos extratos de KCl

Os teores de Al quantificados no extrato de KCl 1 mol L⁻¹ por titulação com base foram variáveis entre os solos e horizontes analisados, com valor praticamente nulo no horizonte A do solo da Bahia, cujo pH em água foi de 6,10; até valores extremamente altos no horizonte Bt₂ do solo de Pernambuco, com 22,48 cmol_c kg⁻¹ de Al (Quadro 5). Os baixos teores desse elemento nos horizontes

superficiais estão relacionados com os maiores valores de pH (Quadro 4), teores de Ca²⁺ e Mg²⁺, soma e, ou, saturação por bases (Quadro 2). Esse comportamento era esperado, uma vez que, pela maior presença de cátions básicos, a soma e a saturação por bases serão mais altas, resultando em aumento do pH. Em valores de pH em água mais altos, principalmente quando o valor se situa próximo de 5,5, o Al trocável tende a precipitar como hidróxido (Thomas e Hargrove, 1984; Ernani, 2008).

Os teores de Al foram expressivamente mais elevados no horizonte B das amostras, com exceção do Latossolo Bruno (SCCB) e do Argissolo Vermelho-Amarelo de Santa Catarina (SCRQ), em que ocorreu o inverso (Quadro 5). No caso desses

solos, o maior teor de Al no horizonte A é explicado pela maior acidez potencial dos solos e pelos valores de pH em água expressivamente mais baixos do que no horizonte subsuperficial (Quadro 4).

Os teores de Al extraídos com KCl 1 mol L⁻¹ foram maiores nos solos AC4, AC6, AC9, AC11, BA, PE, RS11, RSRS e SCBR, sendo maiores no horizonte B, do que nos demais solos ou horizontes, variando de 6,75 a 22,48 cmol_c kg⁻¹ (Quadro 5), manifestando-se nesses solos o caráter alítico, segundo Embrapa (2013). Em solos ácidos com participação expressiva de cargas negativas permanentes, como é o caso desses solos, o KCl promoveu grande redução do pH em relação aos valores determinados em água (Quadro 4). A alta concentração salina do KCl pode ter solubilizado formas não trocáveis de Al, como os polímeros amorfo, superestimando o Al trocável, conforme também foi demonstrado por Amedee e Peech (1976). Para Wadt (2002) e Marques et al. (2002), o Al extraído com solução de KCl 1 mol L⁻¹ não inclui apenas o Al trocável em solos da Amazônia; portanto, não estima de forma adequada o Al que pode ser fitotóxico, pois a solução utilizada como extrator dissolve Al amorfo e Al interestratificado, que são formas não trocáveis e, portanto, apresentam equilíbrio mais lento com o Al da solução do solo.

Redução do pH nos extratos de solo com o uso de KCl 1 mol L⁻¹ em valores muito superiores a 2,0 unidades de pH também foram obtidos por Volkoff et al. (1989) e Embrapa (2010) para solos do Acre, os quais atribuem os altos teores de Al-KCl a contribuição de polímeros amorfo provenientes da destruição de esmectitas, dissolvidos pelo efeito da alta concentração salina do KCl.

Para a maior parte das amostras, os teores de Al quantificados por EAA (QEA) foram similares ou ligeiramente mais altos do que os obtidos por titulação (QT), tendo ocorrido maior discrepância de valores na amostra do horizonte B do solo da Bahia (Quadro 5), onde o valor obtido por EAA foi expressivamente superior. Nesse horizonte, foram detectadas quantidades expressivas de argilominerais 2:1 com forte intercalação de polímeros de hidróxi-Al entrecamadas (Cunha et al., 2014). Nesse caso, além do Al na forma monomérica, pode ter havido contribuição de Al proveniente de pequenas moléculas de polímeros de Al em solução, atomizadas durante a quantificação por EAA.

Houve alta correlação positiva entre os teores de Al obtidos no extrato de KCl 1 mol L⁻¹ por titulação com os obtidos por EAA, com o coeficiente angular próximo da unidade, como demonstrado na figura 1a. No entanto, quando se comparam os teores de Al extraídos pelo KCl tamponado a pH 5 com os da solução convencional, ambos quantificados por titulação, constata-se que a solução tamponada extraiu aproximadamente 70 % do Al do KCl 1 mol L⁻¹ (Figura 1b).

Considerando-se esses resultados, pode-se interpretar que a hidrólise do Al pelo efeito da concentração salina quando se usou o tampão não foi tão intensa quanto à da solução tradicional, mas não foi completamente evitada pelo tamponamento a pH 5, já que os teores de Al-KCl quantificados por titulação (Quadro 5) ainda se mantiveram altos (iguais ou superiores a 5 cmol_c kg⁻¹). Íons H⁺ provenientes da hidrólise de várias formas de Al foram disponibilizados na solução e quantificados como Al pela titulação do extrato, mas não houve abaixamento do pH em razão da ação do tampão (Quadro 4).

Quando o Al foi quantificado por EEA no extrato do tampão pH 5, entretanto, os valores foram, em média, 50 % mais baixos do que os obtidos por titulação (Quadro 5), o que pode ser decorrente da precipitação de hidróxidos de Al no pH 5, que não foram computados por EAA. No entanto, esse método não é prático para ser utilizado em condições de rotina de laboratório. Suas principais limitações referem-se ao gasto excessivo de base na titulação da prova em branco, em razão da excessiva concentração de ácido acético necessária para tamponar o pH. O gasto de NaOH (0,02 mol L⁻¹) para titular 20 mL da prova em branco do tampão situou-se em torno de 30 mL, enquanto no mesmo volume do extrato com as amostras de solo variou de 30 a 50 mL. Isso induz a possibilidade de maiores erros analíticos.

O KCl 0,1 mol L⁻¹ extraiu menos Al do que o KCl do método original (Quadro 5), sendo em média 1,95 e 2,81 vezes mais baixos, respectivamente para a quantificação por titulação e EAA. Utilizando-se como referência (empírica) de teores muito altos de Al trocável valores iguais ou superiores a 5 cmol_c kg⁻¹, os teores de Al pelo KCl mais diluído (0,1 mol L⁻¹) ainda se mantiveram acima desse limite no horizonte B dos solos AC6, AC11, BA, PE, SCBR, SC8SJ e SCBR (A e Bi) (Quadro 5). Considerando apenas as cinco amostras do horizonte B dos solos do Acre, Bahia e Pernambuco, que apresentaram os maiores teores de Al pelo método tradicional (acima de 10 cmol_c kg⁻¹), a solução de KCl mais diluída representou, em média, menos da metade dos teores obtidos pelo método tradicional. Resultados similares foram alcançados por Amedee e Peech (1976), que atribuíram essa diferença ao efeito da menor hidrólise do Al, extraído assim quantidades mais baixas de Al.

De maneira similar ao ocorrido no extrato de KCl tamponado a pH 5, diferenças expressivas foram constatadas nos teores de Al quantificados por titulação (QT) e por EAA (QEA). Para a totalidade das amostras, os teores de Al por EAA foram inferiores aos obtidos por titulação (Quadro 5). Esse comportamento sugere que parcela do Al extraído tenha sido reprecipitada e por isso não detectada por EAA.

Quadro 5. Teores de Al extraídos pelo método tradicional com KCl 1 mol L⁻¹ e suas variações [potenciométrico (Pot), tampão pH 5 (TpH5) e extrações sucessivas (ES)] e KCl 0,1 mol L⁻¹, quantificados por titulação (QT) e por espectrofotometria de absorção atômica (QEA)

Perfil ⁽¹⁾ -Solo ⁽²⁾	Horizonte	KCl 1 mol L ⁻¹		KCl 1 mol L ⁻¹			KCl 0,1 mol L ⁻¹		
		QT	QEA	TpH5		Pot	ES	QT	QEA
				QT	QEA	QT	QT		
		cmol _c kg ⁻¹							
AC4-PVal	Ap	0,58	0,49	0,80	0,13	0,30	1,23	0,27	0,06
	Bt ₂	6,75	6,34	5,70	3,10	5,00	7,50	4,70	3,71
AC6-PVal	Ap	3,16	2,61	3,02	0,34	2,25	4,00	1,55	0,96
	Bt ₃	15,13	12,04	11,70	5,89	11,10	16,00	7,25	5,61
AC9-PVAal	Ap	0,06	0,07	0,14	0,02	0,17	0,00	0,00	0,00
	Bt ₂	11,76	12,49	8,68	4,39	8,00	12,00	4,45	3,40
AC11-VXo	Ap	1,28	0,75	1,84	0,11	0,78	2,00	0,68	0,06
	Bv	16,70	13,08	13,12	6,67	13,00	18,20	4,98	3,69
BA-VXo	A	0,01	0,13	0,00	0,00	0,04	0,30	0,09	0,00
	B	20,03	26,33	14,03	5,96	13,85	20,00	7,17	5,84
PE-PVAal	Ap	5,55	5,37	8,18	4,60	4,35	7,30	4,47	3,40
	Bt ₂	22,48	23,54	16,33	13,98	16,10	23,10	9,35	8,11
RS11-TXo	A ₂	2,16	1,60	2,59	0,50	1,60	3,60	1,21	0,78
	Bt _x +Bt _{gx1}	8,62	11,65	6,92	2,49	5,85	12,10	3,49	2,82
RSRS-PBACal	A ₂	0,17	0,25	0,41	0,03	0,14	0,50	0,06	0,10
	Bt ₃	8,31	9,89	7,31	3,79	6,85	9,70	3,45	2,29
SCBR-CHal	A	6,82	10,81	6,66	2,02	5,15	8,00	6,61	2,65
	B _i	8,75	7,97	8,13	4,25	7,10	12,70	6,46	5,20
SCCB-LB	A ₁	3,49	4,40	4,59	0,93	2,40	5,10	2,62	1,47
	Bw ₃	1,71	1,75	1,18	1,08	1,16	2,00	1,69	0,95
SC8SJ-CXal	A	4,58	0,68	5,80	0,62	4,80	8,30	2,40	1,67
	Bi	6,32	1,10	6,02	2,21	5,85	8,45	4,71	3,49
SCRQ-PVA	A	5,66	7,83	5,86	0,99	3,50	7,55	2,87	1,75
	Bt	2,92	3,14	2,36	1,04	1,55	3,00	1,93	1,27

⁽¹⁾ AC4: Acre perfil 4; AC6: Acre perfil 6; AC9: Acre perfil 9; AC11: Acre perfil 11; BA: Bahia; PE: Pernambuco; RS11: Rio Grande do Sul perfil 11; RSRS: Rio Grande do Sul - Rosário do Sul; SCBR: Santa Catarina - Bom Retiro; SCCB: Santa Catarina - Curitiba; SC8SJ: Santa Catarina perfil 8 - São Joaquim; e SCRQ: Santa Catarina - Rancho Queimado. ⁽²⁾ De acordo com o Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (Embrapa, 2006).

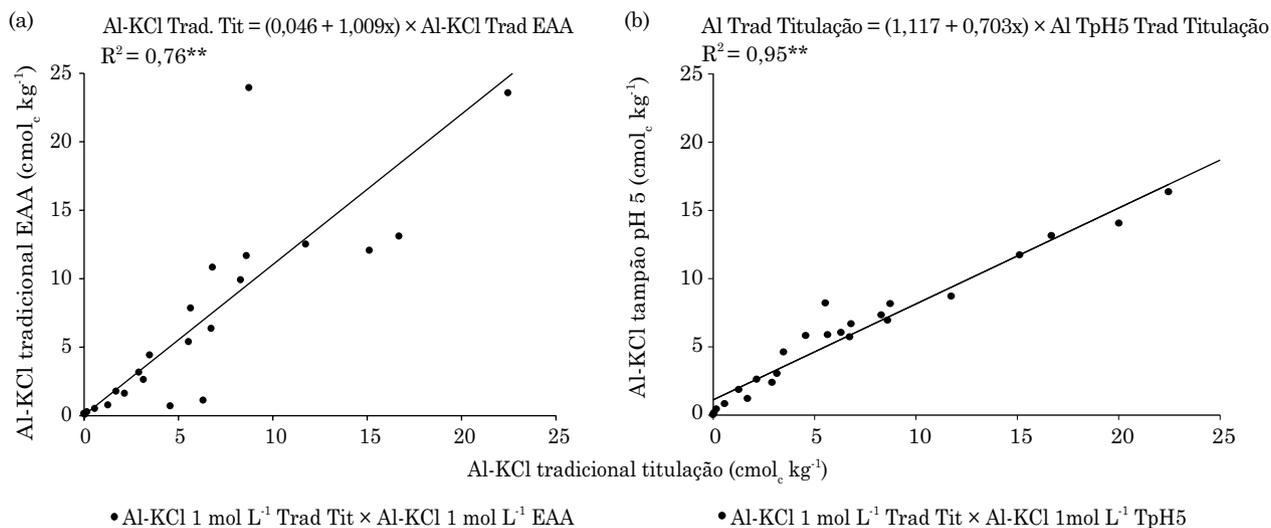


Figura 1. Correlação entre os teores de Al extraídos com KCl 1 mol L⁻¹ e KCl 1 mol L⁻¹ tamponado a pH 5, ambos quantificados por titulação (a), e entre os teores extraídos por KCl 1 mol L⁻¹ quantificados por titulação e espectrofotometria de absorção atômica (EAA) (b).

Não há, entretanto, como conjecturar sobre que formas de Al estariam sendo extraídas com a solução mais concentrada ou diluída de KCl. Pode-se apenas concluir que as maiores quantidades de Al extraídas com KCl 1 mol L⁻¹ se devem ao efeito da maior concentração salina, dissolvendo mais Al do solo.

Quando se consideram as amostras do horizonte B dos solos AC6, AC9, AC11, PE, BA, RS11 e RSRS, com dominância ou proporções altas de esmectitas (Almeida et al., 2010; Embrapa, 2010; Cunha et al., 2014) (Quadro 3) e com níveis muito altos de Al indicados pelo método tradicional (KCl 1 mol L⁻¹), constatou-se que o Al quantificado por KCl 0,1 mol L⁻¹ correspondeu a apenas 30 a 48 % do Al quantificado na solução tradicional (Quadro 5). Para esses mesmos horizontes, nos demais solos, com pouca esmectita (AC4), melhor drenados e caulíníticos (SCRQ) e, ou, caulíníticos com participação de argilominerais 2:1 mais estáveis, como vermiculita com hidróxi-Al entrecamadas (VHE) ou esmectita com hidróxi-Al entrecamadas (EHE) (SCBR, SCCB e SC8SJ), os teores de Al obtidos pelo KCl mais diluído foram mais próximos aos do mais concentrado, representando 66 a 98 % desse. Essas diferenças denotam claramente que a mineralogia dos solos, assim como seu grau de evolução, influencia a quantidade de Al extraído pelos sais.

Nos solos do primeiro grupo, com maior quantidade de argilominerais 2:1 e compostos de baixa cristalinidade ou amorfos de Al, a solução menos concentrada de KCl dissolveu menos Al do que a mais concentrada, indicando que podem representar de forma mais realista os teores de Al trocável desses solos. No segundo grupo, o efeito da redução na concentração teve pouco efeito na dissolução de formas adicionais de Al, além das trocáveis, provavelmente pela maior estabilidade das formas de Al presentes.

Essa interpretação é amparada nos resultados de Amedee e Peech (1976), os quais avaliaram o efeito da concentração do KCl 0,1 e 1 mol L⁻¹ em distintos valores de pH, na solubilização de Al amorfo recentemente precipitado, em comparação com a gibbsita. Os autores verificaram que, independentemente da concentração da solução, quanto mais baixo foi o pH, mais Al amorfo foi solubilizado pelos dois extratores; entretanto, no extrato de KCl mais diluído, as quantidades dissolvidas foram sempre menores. Em nenhum dos casos houve dissolução do Al proveniente da gibbsita.

Assim, a extração de Al trocável utilizando solução de KCl mais diluída (KCl 0,1 mol L⁻¹) parece reduzir o efeito da dissolução de Al amorfo presente nos solos ácidos em que se verificou a presença de esmectitas em processo de destruição, representando, para esse grupo de solos, alternativa para avaliar de modo mais

realista as formas de Al mais imediatamente em equilíbrio com o Al da solução. Há que ser estudado com mais detalhe, entretanto, a viabilidade do seu uso em substituição ao método tradicional para estimar o Al trocável, utilizando maior número e variedade de solos.

Nos horizontes B dos solos com maior quantidade de esmectitas (Acre, Pernambuco, Bahia e Rio Grande do Sul), o método das extrações sucessivas com KCl 1 mol L⁻¹ revelou que a maior parte do Al extraído, correspondendo entre 61 a 86 % de todo o Al obtido ao final das seis extrações (Quadro 5), foi obtido já na primeira extração, com valor médio de 80 % daquela. Nos horizontes superficiais, a porcentagem de Al na primeira extração variou de 22 a 74 %, com média de apenas 50 %, indicando que, nos horizontes subsuperficiais, com baixos teores de MO, as formas de Al solubilizadas pelo KCl são menos estáveis, o que dá suporte à hipótese da dissolução de compostos amorfos (Cunha, 2013; Cunha et al., 2014).

Nos solos com predomínio de caulinita de Santa Catarina, a porcentagem de Al na primeira extração variou de 28 (SCBR) a 62 % (SCRQ), com valor médio de 47 %; já no horizonte B desses solos, a amplitude foi de 48 (SCCB) a 78 % (SCRQ), com % média de extração de 64 % (dados não mostrados). Esses resultados indicaram que no horizonte A de todos os solos, assim como nos horizontes B dos solos caulíníticos, devem existir formas mais estáveis de compostos de Al, que não são tão facilmente solubilizadas pelo KCl 1 mol L⁻¹ na primeira extração, as quais vão sendo lentamente solubilizadas nas extrações subsequentes (Cunha, 2013).

Os teores de Al quantificados pelo método da titulação potenciométrica, como proposto, foram menores do que os das extrações sucessivas e do método convencional em todas as amostras (Quadro 5). Ambos utilizam o mesmo extrator, mas têm princípios de estimativa do Al diferentes. Isso era esperado, pois na titulação potenciométrica, a estimativa do Al trocável é obtida do gasto com base no segundo ponto de inflexão das curvas (Figura 2), onde o pH dos extratos variou de 5,2 - 5,5. No método tradicional, o Al é quantificado pelo gasto com base até o ponto de viragem da fenolftaleína (entre pH 8,5 e pH 9,0); e no das extrações sucessivas, os teores de Al foram incrementados pelo "ajuste" das curvas de acordo com o preconizado por Skeen e Summer (1965).

Os teores de Al quantificados no segundo ponto de inflexão da curva, indicados na figura 2, variaram de acordo com os solos, em razão de suas propriedades químicas (Al de polímeros entrecamadas, teor de matéria orgânica e outros) e mineralógicas. Observou-se que algumas amostras têm maior tamponamento da acidez (maior curvatura do "S"), indicando contribuição de outras formas

de Al, possivelmente não trocáveis, que foram solubilizadas pelo KCl.

A estimativa do “Al não trocável” pelas curvas de titulação potenciométrica não permite, entretanto, concluir sobre que formas de Al, além da trocável, estariam sendo quantificadas no extrato de KCl 1 mol L⁻¹ durante a titulação com base. Além disso, é um método demorado e não aplicável em condições de rotina de laboratórios para análises do elemento.

Teores de Al quantificados com uso de outros extratores

Os teores de Al nos extratos de oxalato de amônio 0,2 mol L⁻¹ quantificados por EAA foram expressivamente mais altos do que os obtidos pelos métodos do KCl 1 mol L⁻¹, CuCl₂ 0,5 mol L⁻¹, Pirofosfato de Na 0,1 mol L⁻¹ e CaCl₂ 0,02 mol L⁻¹ (Quadro 6). Uma única exceção ocorreu para o horizonte A₂ do perfil RSRS, onde o Al-pirofosfato foi mais alto (Quadro 6). Diversos autores, trabalhando com solos ácidos de distintos locais e origens, encontraram resultados semelhantes (McKeague e Day, 1966; Parfitt e Henmi, 1982; Kodama e Ross, 1991). Isso decorre do alto poder complexante do ânion oxalato e do efeito tamponante e fortemente ácido da solução de oxalato de amônio, que por ação conjugada dissolve tanto formas trocáveis como também não trocáveis do Al, incluindo formas amorfas, de baixa cristalinidade e, em parte também, de Al complexado com a matéria orgânica (McKeague e Day, 1966; McKeague et al., 1971; Parfitt e Henmi, 1982; Kodama e Ross 1991; Garcia-Rodeja et al., 2004).

Comparando os teores de Al-KCl com o Al-oxalato, considerando apenas as amostras do horizonte B dos solos mais esmectíticos (Acre, Pernambuco, Bahia e Rio Grande do Sul), constatou-se relação estreita ($r = 0,63$) entre as

duas variáveis (dados não mostrados), sendo o coeficiente de correlação bem mais baixo quando são incluídas as amostras dos horizontes A ($r = 0,39$). Considerando-se todas as amostras dos horizontes A e B dos solos, não houve correlação entre os métodos de extração e o carbono orgânico ($r = 0,056$ para o oxalato e $r = 0,14$ para o KCl), sendo os valores ainda menores quando se consideraram os horizontes individualmente. Portanto, no horizonte B desses solos, onde pouco se manifesta o efeito da matéria orgânica na complexação do Al, o aumento das formas amorfas ou de baixa cristalinidade de Al solubilizada pelo oxalato também se refletiu na elevação do Al-KCl tradicional (Cunha, 2013; Cunha et al., 2014). Resultados semelhantes foram obtidos para solos esmectíticos com altos teores de Al trocável do Acre por Embrapa (2010), que atribuiu os teores excepcionalmente altos de Al extraível com solução de KCl 1 mol L⁻¹ à dissolução de formas não trocáveis de Al, provenientes da dissolução de compostos amorfos. O mesmo comportamento foi observado por Almeida et al. (2000) para o perfil de solo esmectítico do RS (RS11). A análise mineralógica desses solos revelou que parcela das esmectitas nesses solos estão em processo de destruição no clima atual. Desse modo, é plausível considerar que as quantidades de Al extraídas com a solução de KCl tradicional possam estar incluindo, além do Al trocável, também formas de Al não trocáveis provenientes da dissolução de compostos amorfos, quantificadas como Al trocável.

Nos horizontes superficiais dos solos, a média do teor de Al obtido pelo KCl 1 mol L⁻¹ foi de 2,8 cmol_c kg⁻¹, enquanto o teor médio quantificado no extrato de oxalato de amônio foi de 89 cmol_c kg⁻¹, sendo, em média, portanto, 31 vezes maiores do que o primeiro. Já os teores médios de Al no extrato

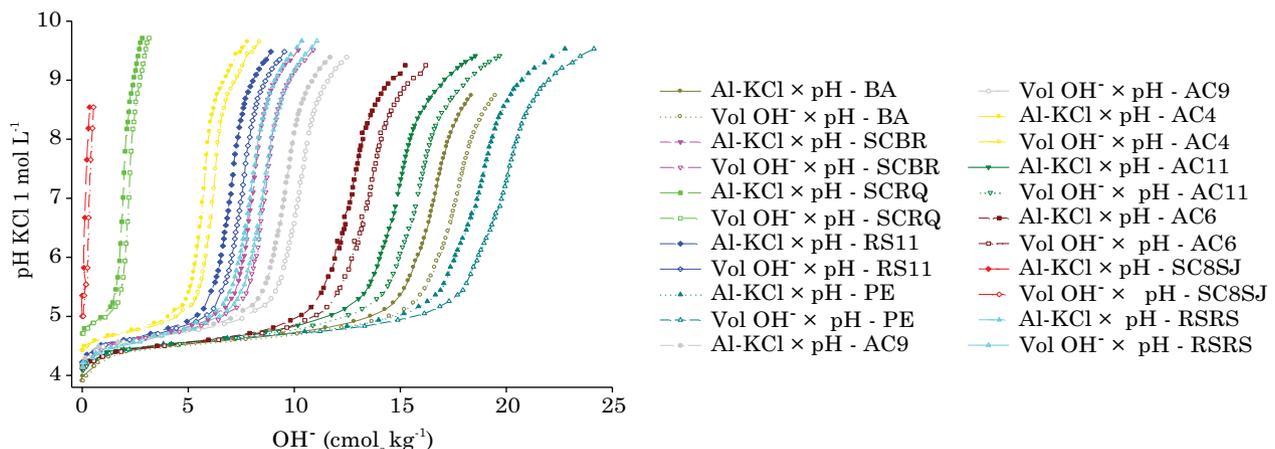


Figura 2. Curvas de titulação potenciométrica ilustrando a quantificação do Al trocável no segundo ponto de inflexão das curvas de todos os horizontes subsuperficiais (B) das amostras dos perfis de 12 solos ácidos, provenientes de diferentes regiões brasileiras.

Quadro 6. Teores de Al extraídos com cloreto de potássio, oxalato de amônio, cloreto de cobre, cloreto de cálcio e pirofosfato de sódio, quantificados por titulação (QT) e, ou, por espectrofotometria de absorção atômica (QEA)

Perfil ⁽¹⁾ -Solo ⁽²⁾	Horizonte	KCl		Oxalato de amônio	CuCl ₂	Pirofosfato de Na	CaCl ₂		
		1 mol L ⁻¹		0,2 mol L ⁻¹	0,5 mol L ⁻¹	0,1 mol L ⁻¹	0,01 mol L ⁻¹		
		QT	QEA	QEA	QEA	QEA	QT	QEA	
		cmol _c kg ⁻¹							
AC4-PVal	Ap	0,58	0,49	19,80	1,58	12,29	0,10	0,04	
	Bt ₂	6,75	6,34	52,13	16,56	12,40	0,35	0,32	
AC6-PVal	Ap	3,16	2,61	48,99	9,74	24,00	0,19	0,05	
	Bt ₃	15,13	12,04	148,76	32,72	51,47	0,55	0,27	
AC9-PVAal	Ap	0,06	0,07	36,31	1,09	18,13	0,05	0,04	
	Bt ₂	11,76	12,49	73,04	19,04	34,21	0,17	0,08	
AC11-VXo	Ap	1,28	0,75	91,22	6,74	50,50	0,13	0,05	
	Bv	16,70	13,08	163,66	34,63	99,64	0,13	0,05	
BA-VXo	A	0,01	0,13	55,16	0,16	18,83	0,14	0,10	
	B	20,03	26,33	207,39	22,01	79,96	0,20	0,16	
PE-PVAal	Ap	5,55	5,37	133,23	13,17	3,95	0,22	0,12	
	Bt ₂	22,48	23,54	199,94	28,59	5,11	0,72	0,37	
RS11-TXo	A ₂	2,16	1,60	79,74	5,79	2,30	0,16	0,12	
	Bt _x +Bt _{gx1}	8,62	11,65	37,60	13,17	1,63	0,15	0,12	
RSRS-PBACal	A ₂	0,17	0,25	16,51	2,47	22,42	0,05	0,01	
	Bt ₃	8,31	9,89	94,37	21,97	28,24	0,11	0,13	
SCBR-CHal	A	6,82	10,81	186,92	23,86	39,09	0,58	0,26	
	B _i	8,75	7,97	100,35	13,71	33,85	0,50	0,48	
SCCB-LB	A ₁	3,49	4,40	90,26	2,97	55,56	0,66	0,13	
	Bw ₃	1,71	1,75	72,76	2,34	13,85	0,13	0,03	
SC8SJ-CXal	A	4,58	0,68	231,08	5,47	65,11	0,32	0,09	
	Bi	6,32	1,10	132,29	8,27	62,09	0,60	0,29	
SCRQ-PVA	A	5,66	7,83	78,40	12,22	14,73	0,89	0,33	
	Bt	2,92	3,14	33,10	7,07	3,54	0,14	0,29	

⁽¹⁾ AC4: Acre perfil 4; AC6: Acre perfil 6; AC9: Acre perfil 9; AC11: Acre perfil 11; BA: Bahia; PE: Pernambuco; RS11: Rio Grande do Sul perfil 11; RRS: Rio Grande do Sul - Rosário do Sul; SCBR: Santa Catarina - Bom Retiro; SCCB: Santa Catarina - Curitiba; SC8SJ: Santa Catarina perfil 8 - São Joaquim; e SCRQ: Santa Catarina - Rancho Queimado. ⁽²⁾ De acordo com o Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (Embrapa, 2006).

de KCl 1 mol L⁻¹ dos horizontes subsuperficiais foram mais elevados (10,8 cmol_c kg⁻¹), para uma média de 110 cmol_c kg⁻¹ no extrato de oxalato, o que representa apenas 11 vezes mais Al do que no extrato de KCl. Em princípio, essas diferenças poderiam indicar a existência de maior quantidade de formas amorfas de Al nos horizontes mais superficiais, considerando que a solução de oxalato fosse realmente seletiva para compostos amorfos. Entretanto, nesses horizontes, o teor de carbono orgânico (Quadro 2) é sempre mais elevado do que no horizonte B dos solos, apontando para a hipótese mais provável que a solução de oxalato tenha dissolvido, além das formas trocáveis e amorfas de Al, expressiva parcela de Al proveniente da dissolução de compostos orgânicos. O oxalato de amônio, apesar de eficiente na extração de Al de

materiais amorfos, não é seletivo, podendo extrair também Al complexado aos materiais orgânicos (McKeague e Day, 1966; McKeague et al., 1971; Parfitt e Henmi, 1982; Kodama e Ross, 1991; Garcia Rodeja et al., 2004).

Para o total das amostras, os teores de Al quantificados no extrato de CuCl₂ (Quadro 6) foram em média 1,9 vez maiores do que no extrato de KCl (Quadro 5), mas ocorreram casos em que foram bem mais altos. No entanto, os teores de Al por esse método foram mais baixos do que os obtidos pelos demais métodos, exceto do extrato de CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹ (Quadros 5 e 6).

Considerando as amostras dos horizontes A e B separadamente, os valores de Al-CuCl₂ (Quadro 6) foram 2,5 e 1,7 vezes maiores do que no extrato de KCl (Quadro 5), respectivamente. A maior

extração de Al pelo CuCl_2 nos horizontes superficiais deve-se à maior afinidade do íon Cu em deslocar Al de compostos orgânicos (Juo e Kamprath, 1979; Oates e Kamprath, 1983) e à alta acidez da solução tamponada, que resulta na liberação das formas potencialmente reativas de Al, originadas de complexos com a MO, como também de parcela de polímeros inorgânicos discretos de Al-OH, Al amorfo ou de baixa cristalinidade e também de polímeros hidróxi-Al localizados nos espaços entrecamadas dos filossilicatos 2:1 (Shigemitsu, 1975; Urrutia et al., 1995). Segundo Bertsch e Bloom (1996), o baixo pH da solução extratora pode solubilizar formas inorgânicas de Al, principalmente em solos com alto teor de óxidos de Al mal cristalizados. Oates e Kamprath (1983) também relataram que o CuCl_2 extrai mais Al mesmo em solos com baixos teores de MO (1 %, ou menos), sugerindo algum tipo de solubilização de fases inorgânicas de Al.

No horizonte B dos solos, os teores de Al obtidos no extrato de CuCl_2 (Quadro 6) foram mais altos do que os obtidos no extrato de KCl 1 mol L⁻¹ (Quadro 5). Como os teores de carbono orgânico são baixos nesses horizontes (Quadro 2), é pouco provável, portanto, que o Al adicional seja proveniente de formas orgânicas, sendo provavelmente oriundo de outras fontes, possivelmente solubilizadas pelo efeito fortemente ácido da solução, onde o pH do extrato variou de 2,87 a 3,64 (Quadro 4). Juo e Kamprath (1979) consideram que o CuCl_2 possa extrair também Al de polímeros de Al-OH, bem como de formas metaestáveis de hidróxidos-Al.

Considerando esses resultados, postulou-se que, nos horizontes B dos solos com predomínio de esmectitas em processos de destruição (AC4, AC6, AC9, AC11, BA, PE, RS11, RSR5), as quantidades adicionais de Al do CuCl_2 em relação ao extrato do KCl 1 mol L⁻¹ sejam provenientes também da dissolução de parcela do Al associado a compostos de baixa cristalinidade ou amorfos, que podem ainda estar presentes nesses solos em razão da destruição desses argilominerais (Almeida et al., 2010; Bernini et al., 2013; Cunha, 2013; Cunha et al., 2014). Nos demais solos (SCBR, SC8SJ, SCRQ e SCCB), no mesmo horizonte, podem advir da dissolução de parcela de polímeros de Al das entrecamadas dos argilominerais 2:1, pela acidificação do meio durante a extração, ou de Al inorgânico associado com outras fases minerais do solo (Wendling, 2012).

Não há padrão definido de variação dos teores de Al obtidos pelo pirofosfato (Al-Pi) (Quadro 6) em relação ao extrator tradicional de KCl (Quadro 5), quando se consideram os resultados para horizontes superficiais e, ou, subsuperficiais. Com exceção das amostras dos horizontes Ap do solo de Pernambuco (PE-Ap) e do horizonte A₂ de um dos solos do Rio Grande do Sul (RS11-A₂), onde os valores de Al do pirofosfato foram inferiores ou semelhantes aos obtidos com KCl (Quadro 5), nas demais

amostras dos horizontes superficiais os teores de Al do pirofosfato foram sempre expressivamente mais altos. Em princípio, portanto, poder-se-ia considerar que essas diferenças fossem por causa da maior eficácia do pirofosfato em extrair formas de Al ligadas a compostos orgânicos.

Entretanto, nas amostras do horizonte B de todos os solos, os teores de carbono orgânico são muito baixos (Quadro 2), mas os teores de Al-Pi (Quadro 6) foram sempre muito mais altos do que o Al-KCl (Quadro 5), o que não dá suporte a essa hipótese. Além disso, na maioria dos horizontes A e B dos solos do Acre, da Bahia, de Pernambuco e do Rio Grande do Sul ocorreu claras evidências da ocorrência de processos de destruição de parte das esmectitas (Cunha et al., 2014), com provável reprecipitação de formas de Al amorfas ou de baixa cristalinidade. De modo semelhante, no horizonte B de solos bem-drenados de Santa Catarina, com participação expressiva de argilominerais 2:1 com forte intercalação com polímeros de hidróxi-Al entrecamadas, os teores de Al-Pi foram bem mais altos do que o Al-KCl, indicando que o extrator não foi seletivo para extrair Al somente de compostos orgânicos, devendo solubilizar também formas de Al provenientes de compostos inorgânicos (Jeanroy e Guillet, 1981).

Os altos teores de Al extraídos por esse extrator nos horizontes com baixo teor de MO confirmam, portanto, a baixa seletividade do pirofosfato em relação às formas de Al organicamente complexadas. Segundo Bascomb (1968), Jeanroy e Guillet (1981), McKeague e Schuppli (1982), Jarvis (1986), Pagé e Dekimpe (1989) e Kaizer e Zech (1996), tanto formas orgânicas como inorgânicas de Al de baixo grau de cristalinidade podem ser simultaneamente dissolvidas pelo pirofosfato. Kaizer e Zech (1996) afirmaram que o extrator pirofosfato não deveria mais ser utilizado para estimar metais em complexos húmicos, pois tanto o teor de Fe como o de Al associados a MO podem ser superestimados, podendo ocorrer a dissolução alcalina de gibbsita e a peptização de hidróxidos de Al associados à MO neles adsorvida. Também para Coelho et al. (2010), o pirofosfato superestima os teores de Al ligado às fontes orgânicas.

Os valores de pH das amostras no extrato de CaCl_2 0,01 mol L⁻¹ foram sempre inferiores aos do pH medido em água (Quadro 4); mesmo assim, os teores de Al foram sempre inferiores aos obtidos com os demais extratores (Quadro 6). Portanto, as menores quantidades de Al extraídas pelo CaCl_2 devem-se, principalmente, à baixa concentração salina da solução, que promove menor hidrólise dos compostos de Al. Resultados similares foram encontrados por Almeida et al. (2010) para solos do Acre. Na figura 3, evidencia-se, entretanto, que os teores de Al pelo CaCl_2 são muito mais baixos do que os obtidos pelo KCl 1 mol L⁻¹, havendo baixa correlação entre as

duas variáveis, o que não permite concluir sobre sua eventual eficácia para os solos estudados.

Haveria necessidade de se promover a calibração desse método para diferentes situações de solo, definindo os intervalos de teores no solo que podem ser considerados críticos para as culturas, com base em experimentos de campo ou casa de vegetação com cultivo de plantas. Uma das suas desvantagens são os baixos teores de Al extraído, que podem resultar em maior possibilidade de erros de quantificação, principalmente quando essa é feita por titulometria de neutralização, pois o gasto com base é muito pequeno.

Considerando as particularidades de cada solução extratora, pode-se concluir que o extrator tradicionalmente utilizado nas análises químicas do Al trocável dos solos ($\text{KCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$) não é adequado para quantificar somente as formas trocáveis do elemento, particularmente nos solos ácidos com participação expressiva de flossilicatos expansíveis, como a maioria dos estudados. A alta concentração salina da solução tende a dissolver não só as formas monoméricas dos compostos de Al, como também dos polímeros de Al inorgânicos de fases discretas, polímeros de hidróxi-Al de entrecamadas de argilominerais 2:1 e provavelmente também de parcela do Al ligado a compostos orgânicos, formas que podem não estar em equilíbrio imediato com o Al presente na solução dos solos.

Em termos práticos, isso tem consequências que podem ser sumarizadas a seguir: nem todo o Al quantificado pelo $\text{KCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$ participa das reações de troca no complexo coloidal do solo, com isso o Al trocável é superestimado e por consequência o índice de saturação por alumínio (m) também; os altos teores quantificados podem estar indicando

condição de toxidez de Al para as plantas, sem que essa possa estar sendo manifestada por essas; teores de $\text{Al-KCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$ quantificados em valores acima de $4 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$, quando superestimados, podem estar indicando caráter “alumínico” ou “alítico” artificial ou inexistente, refletindo numa classificação inadequada dos solos (Embrapa, 2013).

CONCLUSÕES

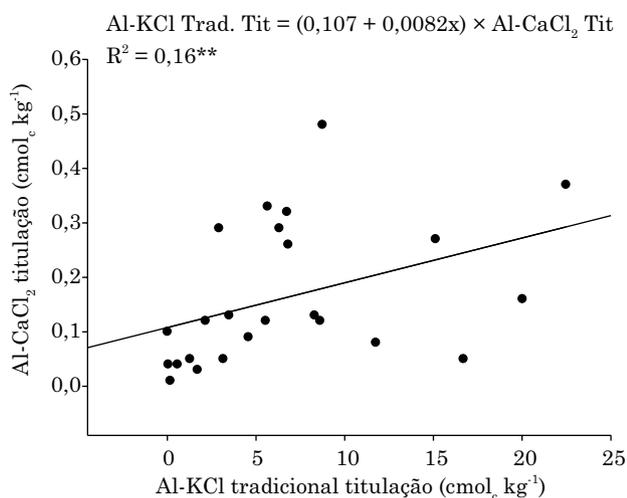
O método tradicional de extração do Al trocável com a solução de $\text{KCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$ superestimou os teores de Al trocável nos solos estudados, sendo esse efeito maior nos solos ácidos com minerais de camada 2:1. Variações do método do $\text{KCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$, como o tampão a pH 5, as curvas de titulação potenciométrica ou a determinação do Al a partir da linearização das curvas obtidas por extrações sucessivas com a mesma solução também não se evidenciaram adequadas para a estimativa do Al trocável.

O $\text{KCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ extraiu quantidades menores de Al nos solos ácidos com minerais de camada 2:1 em comparação com as obtidas no método tradicional, não havendo grandes diferenças nos solos ácidos mais cauliniticos, sugerindo que pode ser um método alternativo promissor para estimar o Al trocável em solos ácidos brasileiros; a adoção dele, no entanto, necessita maior investigação.

Os altos teores de Al quantificados nos extratos de oxalato de amônio indicaram participação expressiva de formas inorgânicas amorfas ou de baixa cristalinidade de compostos de Al na maioria dos solos estudados, indicando que tais compostos podem estar sendo dissolvidos e quantificados como Al trocável quando se utiliza o método tradicional, havendo, desse modo, superestimação dos seus teores.

Os métodos de extração de Al pelas soluções de CuCl_2 e de pirofosfato de sódio (pH 10), tradicionalmente utilizadas para quantificação de formas de Al ligadas a compostos orgânicos, indicaram níveis muito altos de Al, incompatíveis com os baixos teores de matéria orgânica da maioria dos solos, evidenciando que devem ter dissolvido também formas inorgânicas de baixa cristalinidade do elemento.

A superestimação do Al trocável pelo $\text{KCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$ na maioria dos solos estudados resultou da dissolução de formas inorgânicas amorfas ou de baixa cristalinidade de compostos de Al, o que pode implicar numa inadequada estimativa da saturação por Al e dos seus potenciais efeitos fitotóxicos, bem como trazer questionamentos quanto à conveniência de manter os caracteres “alumínico” e “alítico” do SiBCS como indicadores de qualidade de solos.



• Al $\text{KCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$ Titulação \times Al $\text{CaCl}_2 0,01 \text{ mol L}^{-1}$ Titulação

Figura 3. Correlação entre os teores de Al extraídos pelo método tradicional com $\text{KCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$ e pelo $\text{CaCl}_2 0,01 \text{ mol L}^{-1}$, ambos quantificados por titulação.

AGRADECIMENTOS

À CAPES, pela concessão da bolsa durante a condução deste trabalho; à Universidade do Estado de Santa Catarina, pela infraestrutura oferecida; às unidades da Embrapa Recife e Rio Branco, pela disponibilidade, pelo auxílio na coleta e pelo posterior envio das amostras de solo dos Estados de Pernambuco e do Acre, imprescindíveis para realizar este estudo; e a todos os amigos e colegas, os quais ajudaram direta e, ou, indiretamente para a realização das análises.

REFERÊNCIAS

- Almeida JA, Campos ML, Ferreira ERN, Gatiboni LC. Formas de alumínio nos solos do Acre. In: Anais da 10ª Reunião Brasileira de Classificação e Correlação de Solos. Solos Sedimentares em Sistemas Amazônicos - Potencialidades e Demandas de Pesquisa; 2010; Acre. Acre: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, Pesquisas Coligadas; 2010. p.38-50.
- Almeida JA, Maçaneiro KC, Klamt E. Mineralogia da fração argila de solos vermelhos com horizontes superficiais Brunados do Planalto de Lages. *R Bras Ci Solo*. 2000;24:815-28.
- Almeida JA, Santos PG, Shimizu SH, Dortzbach Neto AL, Heberle DA. Guia de excursão pedológica. In: 34º Congresso Brasileiro de Ciência do Solo. Florianópolis: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo; 2013.
- Almeida JA, Tórrrent J, Barrón V. Cor, formas do fósforo e adsorção de fosfatos em Latossolos desenvolvidos de basalto do extremo sul do Brasil. *R Bras Ci Solo*. 2003;27:1-18.
- Amaral EF. Ambientes, com ênfase nos solos e indicadores ao uso agroflorestal das bacias dos rios Acre e Iaco. Acre, Brasil [dissertação]. Viçosa, MG: Universidade Federal de Viçosa; 2003.
- Amedee G, Peech, M. The significance of KCl extractable Al(III) as an index to lime requirement of soils of the humid tropics. *Soil Sci*. 1976;121:227-33.
- Bascomb CL. Distribution of pyrophosphate-extractable iron and organic carbon in soils of various groups. *J Soil Sci*. 1979;19:251-68.
- Bernini TA, Pereira MG, Fontana A, Anjos LHC, Calderano SB, Wadt PGS, Moraes AGL, Santos LL. Taxonomia de solos desenvolvidos sobre depósitos sedimentares da Formação Solimões no Estado do Acre. *Bragantia*. 2013;72:71-80.
- Bertsch PM, Blomm PR. Aluminum. In: Sparks DL, editor. *Method of soil analysis*. Madison: Soil Science Society of America; 1996. p.517-50. (Book Series, 5).
- Cabrera F, Talibudeen O. The release of aluminum silicate minerals. II. Acid-base potentiometric titration. *Clays Clay Miner*. 1979;27:113-8.
- Coelho MR, Torrado VD, Pérez X. LO, Martins VM, Vázquez FM. Seletividade do pirofosfato de sódio e de cloretos não tamponados (CuCl₂ e LaCl₃) como extratores de alumínio associado à matéria orgânica em solos de restinga do estado de São Paulo. *R Bras Ci Solo*. 2010;34:1561-72.
- Cunha GOM, Almeida JA, Barboza BB. Relação entre o alumínio extraível com KCl e oxalato de amônio e a mineralogia da fração argila, em solos ácidos brasileiros. *R Bras Ci Solo*. 2014;38:1387-401.
- Cunha GOM. Mineralogia e formas de alumínio em solos ácidos brasileiros [dissertação]. Lages: Universidade do Estado de Santa Catarina; 2013.
- Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária - Embrapa. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. Sistema brasileiro de classificação de solo. 3ª.ed. Brasília, DF: 2013.
- Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária - Embrapa. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. In: Anjos LHC, Silva LM, Wadt PGS, editores. Solos sedimentares em sistemas amazônicos- potencialidades e demandas de pesquisas. Brasília, DF: 2010. (Guia de Campo).
- Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária - Embrapa. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. Sistema brasileiro de classificação de solo. Projeto - Solos Alíticos. Recife: Embrapa Solos, 2011.
- Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária - Embrapa. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. Sistema brasileiro de classificação de solos. 2ª.ed. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2006.
- Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária - Embrapa. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. Guia de excursão de estudos de solos nos estados do Rio Grande do Sul, Santa Catarina e Paraná. Colombo, PR: Embrapa Florestas, 2000.
- Ernani PR. Química do solo e disponibilidade de nutrientes. Lages: Edição do autor; 2008.
- Garcia-Rodeja E, Nóvoa JC, Pontevedra X, Martínez-Cortizas A, Peter B. Aluminum fractionation of European volcanic soils by selective dissolution techniques. *Catena*. 2004;56:155-83.
- Jacomine PKT, Cavalanti AC, Silva FBR, Montenegro JO, Formiga RA, Burgos N, Melo Filho HFR. Levantamento exploratório - reconhecimento de solos da margem direita do Rio São Francisco Estado da Bahia. Recife: Embrapa/SNLCS; Sudene/DRN; 1979. 2v.
- Jarvis SC. Forms of aluminum in some acid permanent grassland soils. *Eur J Soil Sci*. 1986;37:211-22.
- Jeanroy E, Guillet B. The occurrence of suspended ferruginous particles in pyrophosphate extracts of some soil horizons. *Geoderma*. 1981;26:95-105.
- Juo ASR, Kamprath EJ. Copper chloride as an extractant for estimating the potentially reactive aluminum pool in acid soils. *Soil Sci Soc Am J*. 1979;43:35-8.
- Kaizer K, Zech W. Defects in estimation of aluminum in humus complexes of podzolic soils by pyrophosphate extraction. *Soil Sci*. 1996;161:452-8.
- Kissel DE, Gentzsch EP, Thomas GW. Hydrolysis of nonexchangeable acidity in soils during salt extractions of exchangeable acidity. *Soil Sci*. 1971;111:293-7.
- Kodama H, Ross GJ. Tiron dissolution method used to remove and characterize inorganic components in soils. *Soil Sci Soc Am J*. 1991;55:1180-6.
- Lee R, Sharp GS. Extraction of "available" aluminum from podzolised New Zealand soils of high aluminum status. *Commun Soil Sci Plant Anal*. 1985;16:261-74.
- Lima HN, Mello JWV, Schaefer CEGR, Ker JC, Lima AMN. Mineralogia e química de três solos de uma topossequência da bacia sedimentar do Alto Solimões, Amazônia Ocidental. *R Bras Ci Solo*. 2006;30:59-68.
- Marques JJ, Teixeira WG, Schulze DG, Curi N. Mineralogy of soils with unusually high exchangeable Al from the western Amazon Region. *Clay Miner*. 2002;37:651-61.

- Mckeague JA, Brydon JE, Miles NM. Differentiation of forms of extractable iron and aluminum in soils. *Soil Sci Soc Am J*. 1971;35:33-8.
- Mckeague JA, Day JH. Dithionite-and oxalate-extractable Fe and Al as aids in differentiating various classes of soils. *Can J Soil Sci*. 1966;46:13-22.
- Mckeague JA, Schuppli PA. Changes in concentration of iron and aluminum in pyrophosphate extracts of soil and composition of sediment resulting from ultracentrifugation in relation to spodic horizon criteria. *Soil Sci*. 1982;134:265-70.
- Mckeague JA. An evaluation of pyrophosphate 0.1M and pyrophosphate-dithionite in comparison with oxalate as extractant of the accumulation products in Podzols and some other soils. *Can J Soil Sci*. 1967;47:95-9.
- Oates KM, Kamprath EJ. Soil acidity and liming: I. Effect of the extracting solution cation and pH on the removal of aluminum from acid soils. *Soil Sci Soc Am J*. 1983;47:686-9.
- Paes Sobrinho JB. Mineralogia da fração argila de solos das serras do leste catarinense [dissertação]. Lages: Universidade do Estado de Santa Catarina; 2005.
- Pagé CR, Dekimpe CR. Dissolution des composés ferrugineux et alumineux des horizons B podzoliques de sols du Québec par le dithionite-citrate, L'oxalate, le pyrophosphate et le tétraborate. *Can J Soil Sci*. 1989;69:451-9.
- Parfitt RL, Henmi T. Comparison of an oxalate extraction method and an infrared spectroscopic method for determining allophone in soils clay. *Soil Sci Plant Nutr*. 1982;28:183-90.
- Percival HJ, Giddens KM, Lee R, Whitton JS. Relationships between soil solution aluminum and extractable aluminum in some moderately acid New Zealand soils. *Aust J Soil Res*. 1996;34:769-90.
- Santos PG, Almeida JA, Sequinatto L, Carvalho CA, Pereira AM. Identificação de argilominerais em solos com altos teores de alumínio na Região da Campanha Gaúcha revelam destruição de esmectitas. In: Anais do 34º Congresso Brasileiro de Ciência do Solo, 2013; Florianópolis. Florianópolis: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo; 2013.
- Schwertmann U. The differentiation of iron oxide in soils by photochemical extraction with ammonium oxalate. *Z Pflanzenernährung Duengung Boden*. 1964;105:194-201.
- Schwertmann U. Use of oxalate from Fe extraction from soils. *Can J Soil Sci*. 1973;53:244-6.
- Shamshuddin J, Tessens E. Potenciometric titration of acid soils from Peninsular Malaysia. *Pertanika*. 1983;6:71-6.
- Shigemitsu A. Extraction of active aluminum from acid soils in Japan with different reagents. *Geoderma*. 1975;14:63-74.
- Skeen JB, Summer ME. A new method for the determination of exchangeable aluminum in acid soils. *Catena: South African Sugar Technologists' Association*; 1965. p.209-13.
- Teske R. Relações solo-litologia numa sequência de solos desenvolvidos de rochas efusivas no Planalto Sul de Santa Catarina [dissertação]. Lages: Universidade do Estado de Santa Catarina; 2010.
- Thomas GW, Hargrove WL. The chemistry of soil acidity. In: Adams F, editor. *Soil acidity and liming*. Madison: American Society of Agronomy; 1984. p.3-56.
- Urrutia M, Macías F, García-Rodeja E. Evaluación del CuCl_2 y del LaCl_3 como extractantes de aluminio en suelos ácidos de Galicia. *Nova Acta Cient Compostelana*. 1995;5:73-182.
- Volkoff B, Melfi AJ, Cerri CC. Solos Podzólicos e Cambissolos eutróficos do Alto Rio Purus (Estado do Acre). *R Bras Ci Solo*. 1989;13:363-72.
- Wadt PGS. Manejo de solos ácidos do Estado do Acre. Rio Branco: Embrapa-Acre; 2002. (Documentos, 79).
- Wendling GFD. Formas de alumínio em solo submetido a diferentes manejos e rotações de culturas [dissertação]. Santa Maria: Universidade Federal de Santa Maria; 2012.