

# NOTA

## EXTRAÇÃO SIMULTÂNEA DE ALUMÍNIO, CÁLCIO, MAGNÉSIO, POTÁSSIO E SÓDIO DO SOLO COM SOLUÇÃO DE CLORETO DE AMÔNIO<sup>(1)</sup>

R. C. BOEIRA<sup>(2)</sup>, B. van RAIJ<sup>(3)</sup>, A. S. SILVA<sup>(4)</sup> & V. C. B. MAXIMILIANO<sup>(5)</sup>

### RESUMO

Atualmente, alguns laboratórios de análise de solo determinam Al, Ca e Mg trocáveis em extratos de KCl 1 mol L<sup>-1</sup> e K e Na na solução extratora Mehlich-1, também usada na extração de fósforo. Outros laboratórios, que empregam a resina trocadora de ânions para P, avaliam também Ca, Mg e K no extrato, não sendo possível determinar Al e Na. Dessa forma, achou-se oportuno avaliar a extração com NH<sub>4</sub>Cl 1 mol L<sup>-1</sup> na determinação simultânea dos cinco cátions trocáveis: Al, Ca, Mg, K e Na, em comparação aos extratores KCl e Mehlich-1. Utilizaram-se amostras coletadas em áreas de cultivo de fruteiras irrigadas da região Nordeste e na área experimental da Embrapa Meio Ambiente em Jaguariúna (SP). Os métodos utilizados foram: (a) extração simultânea dos cinco cátions com NH<sub>4</sub>Cl 1 mol L<sup>-1</sup>, e (b) extração de Ca, Mg e Al com KCl 1 mol L<sup>-1</sup>, e de K e Na com o extrator Mehlich-1. A solução de NH<sub>4</sub>Cl 1 mol L<sup>-1</sup> apresentou maior capacidade de extração de Mg do solo do que a solução de KCl 1 mol L<sup>-1</sup>; as duas soluções se equivaleram quanto à capacidade de extração de Ca e de Al. A solução de NH<sub>4</sub>Cl extraiu mais K e Na do que a solução Mehlich-1. Conclui-se que a solução de NH<sub>4</sub>Cl é uma opção conveniente para a extração de Al, Ca, Mg, K e Na trocáveis do solo.

**Termos de indexação:** cátions trocáveis, extratores, determinação de alumínio, solos brasileiros.

---

<sup>(1)</sup> Trabalho executado com recursos da Embrapa - Centro Nacional de Pesquisa, Monitoramento e Avaliação de Impacto Ambiental. Recebido para publicação em junho de 2003 e aprovado em junho de 2004.

<sup>(2)</sup> Pesquisadora da Embrapa Meio Ambiente. Caixa Postal 69, CEP 13.820-000 Jaguariúna (SP). E-mail: rcboeira@cnpma.embrapa.br

<sup>(3)</sup> Pesquisador Científico do Instituto Agrônomo. Caixa Postal 28 CEP 13001-970 Campinas (SP). E-mail: bvanraij@terra.com.br

<sup>(4)</sup> Pesquisador da Embrapa Meio Ambiente. E-mail: aderaldo@cnpma.embrapa.br

<sup>(5)</sup> Assistente da Embrapa Meio Ambiente. E-mail: viviane@cnpma.embrapa.br

**SUMMARY:** *SIMULTANEOUS EXTRACTION OF ALUMINUM, CALCIUM, MAGNESIUM, POTASSIUM, AND SODIUM WITH AMMONIUM CHLORIDE SOLUTION*

Currently, part of the soil testing laboratories of Brazil determine exchangeable Al, Ca, and Mg in a 1 mol L<sup>-1</sup> KCl soil extract and exchangeable sodium and potassium in the Mehlich-1 soil extract, which is also used for phosphorus extraction. Other laboratories use an anion exchange resin for P and also determine Ca, Mg and K in the same extract, while Al and Na cannot be determined. For this reason, it was considered a good opportunity to evaluate the simultaneous extraction of the five exchangeable cations: Al, Ca, Mg, K, and Na in a 1 mol L<sup>-1</sup> NH<sub>4</sub>Cl solution, and compare the results with those obtained with potassium chloride and Mehlich-1 extractants. The soil samples used were from Northeastern Brazil fruit growing region and from the Embrapa Environment Experimental Station, located in Jaguariúna County, São Paulo State. The employed methods were: (a) simultaneous extraction of the five cations with a 1 mol L<sup>-1</sup> NH<sub>4</sub>Cl; (b) extraction of Ca, Mg, and Al with 1 mol L<sup>-1</sup> KCl; and (c) extraction of K and Na with the Mehlich-1 solution. The NH<sub>4</sub>Cl solution has a higher Mg extraction capacity than KCl, but they present similar Ca and Al extraction ability. The NH<sub>4</sub>Cl solution extracted more K and Na than the Mehlich-1 solution. It is concluded that the ammonium chloride solution is a convenient alternative for the extraction of exchangeable Al, Ca, Mg, K, and Na from soils.

*Index terms:* soil exchangeable cations, extractants, aluminum determination, Brazilian soils.

## INTRODUÇÃO

Diversos laboratórios de análise de fertilidade de solos no Brasil adotam o sistema de extração de cátions trocáveis com duas soluções extratoras: KCl 1 mol L<sup>-1</sup>, para Ca, Mg e Al, e solução de Mehlich-1, para K e Na (Embrapa, 1997). Esse procedimento apresenta o inconveniente de duplicar as tarefas relacionadas com as extrações; além disso, quando a determinação de Ca e Mg é feita por espectrometria de absorção atômica, ocorrem dificuldades operacionais decorrentes de formação de depósitos de KCl na fenda do queimador do espectrômetro (Stuanes et al., 1984; Cantarella et al., 2001). Este problema torna a análise morosa, dada a necessidade de desmontagens freqüentes do sistema para limpeza. Tais dificuldades tornam o processo trabalhoso e oneram o custo das análises.

Algumas alternativas de extração conjunta desses cátions com uma única solução têm sido estudadas, visando conferir maior rapidez e simplicidade às análises, com conseqüente redução de custos. O uso de soluções extratoras que contenham sais de amônio representa uma alternativa promissora, principalmente pelo fato de possibilitar a determinação do K no mesmo extrato em que se determinam os demais cátions. Stuanes et al. (1984), testando o uso de NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 1 mol L<sup>-1</sup> e de NH<sub>4</sub>Cl 1 mol L<sup>-1</sup>, concluíram que os resultados obtidos com o uso dessas soluções foram comparáveis entre si, bem como aos obtidos com a utilização de KCl 1 mol L<sup>-1</sup>. Resultados obtidos por Shuman & Duncan (1990) também demonstraram a conveniência do uso do NH<sub>4</sub>Cl 1 mol L<sup>-1</sup> como

extrator. Tais autores, comparando os teores de Ca, Mg, K e Na extraídos com NH<sub>4</sub>OAc 1 mol L<sup>-1</sup> e de Al extraído com KCl 1 mol L<sup>-1</sup> com os teores desses elementos extraídos por NH<sub>4</sub>Cl 1 mol L<sup>-1</sup>, verificaram que o NH<sub>4</sub>Cl 1 mol L<sup>-1</sup> pode ser recomendado como extrator único dos cátions trocáveis de solos. No entanto, ressaltam que, em amostras de solos que tenham recebido calagem recentemente, os teores de Ca podem ser ligeiramente subestimados em relação aos teores determinados em extrato de NH<sub>4</sub>OAc 1 mol L<sup>-1</sup> pH 7,0.

Outra vantagem do uso da solução de NH<sub>4</sub>Cl 1 mol L<sup>-1</sup> é que os problemas operacionais decorrentes das determinações de Ca e Mg por espectrometria de absorção atômica são minimizados, em comparação ao uso do KCl 1 mol L<sup>-1</sup> (Coscione et al., 2000). No entanto, a determinação de Al por titulometria, técnica usada rotineiramente na maioria dos laboratórios que analisam esse elemento, é inviável em extratos de solo em NH<sub>4</sub>Cl. Isso se deve ao efeito tampão exercido pelo NH<sub>4</sub>Cl na faixa alcalina de pH, o que impede uma viragem nítida dos indicadores ácido-base usados nas titulações com NaOH (Coscione et al., 1998). Em substituição à titulação, o Al pode ser determinado por espectrometria de absorção atômica ou pelo método colorimétrico do alaranjado de xilenol (Otomo, 1963). O primeiro método não é usado, em geral, em laboratórios de análises de solo, pelo risco de explosões do comburente e elevado custo analítico. O segundo método foi desenvolvido por Otomo (1963) e proposto por Pritchard (1967) para uso na determinação de Al em solos. Esse método baseia-

se na complexação dos íons  $\text{Al}^{3+}$  em solução pelo xilenol, sendo a leitura da cor (amarelada) feita em espectrofotômetro, no comprimento de onda de 555 nm. Duriez & Johas (1982), trabalhando com amostras de solos brasileiros, confirmaram a simplicidade de execução e a precisão desse método. Com base no trabalho de Dodson & Jennings (1972), que recomendam o uso de etanol em substituição ao aquecimento para o desenvolvimento da cor do complexo de Al com o alaranjado de xilenol, Coscione et al. (2000) desenvolveram um protocolo analítico para o elemento adequado à rotina de laboratórios que processam grande número de amostras, descrito em Coscione et al. (2001).

Na determinação de Al trocável por meio da titulação do extrato de solo em KCl 1 mol L<sup>-1</sup> com NaOH 0,025 mol L<sup>-1</sup> (Embrapa, 1997), os teores reais de Al ficam prejudicados, visto que também são determinadas outras formas de acidez, principalmente em solos ricos em compostos orgânicos (Coscione et al., 1998). Dessa forma, nos casos em que é necessária a determinação específica desse cátion, a titulação poderá ser inadequada, devendo-se optar por outra técnica, como, por exemplo, o método colorimétrico do alaranjado de xilenol proposto por Pritchard (1967).

O presente trabalho teve como objetivo principal comparar o método de extração dos cátions que compõem a CTC dos solos com solução de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  1 mol L<sup>-1</sup> com o método tradicionalmente usado por diversos laboratórios brasileiros de análise de solos, que consiste em duas etapas: extração de Ca, Mg e Al com KCl 1 mol L<sup>-1</sup> e de Na e K com o extrator Mehlich-1.

## MATERIAL E MÉTODOS

Foram utilizadas amostras de solos provenientes de propriedades localizadas no município de Petrolina (PE), em áreas cultivadas com fruteiras, bem como de parcelas experimentais em que estão sendo aplicadas doses sucessivas de lodo de esgoto, localizadas na Embrapa Meio Ambiente, em Jaguariúna (SP). As amostras dos solos do município de Petrolina são constituídas predominantemente de Argissolos (Quadro 1), com ocorrência de associações de unidades de mapeamento; as amostras de Jaguariúna são de Latossolo Vermelho distroférrico (Embrapa, 1999).

As amostras foram secas ao ar e passadas em peneira com abertura de malhas de 2 mm. No quadro 1, encontram-se os dados da análise química dos solos (Raij et al., 2001) e sua classificação textural, determinada a partir da análise granulométrica (Tedesco et al., 1995). As amostras provenientes de Petrolina foram coletadas em 1998 em número de 50 e foram usadas na comparação de extratores de Ca, Mg, K e Na trocáveis. Na

comparação de extratores para Al, foram incluídas as amostras de Jaguariúna, em número de 14. Isso foi feito visando ampliar a variabilidade de teores desse elemento nas amostras, após ter sido constatado que as de Petrolina apresentavam uma faixa de variação limitada para o propósito dos testes.

Foram feitas: uma extração única dos cinco cátions com  $\text{NH}_4\text{Cl}$  1 mol L<sup>-1</sup>, uma extração de Ca, Mg e Al com KCl 1 mol L<sup>-1</sup> e uma extração de Na e K com o extrator Mehlich-1 ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,0125 mol L<sup>-1</sup> + HCl 0,05 mol L<sup>-1</sup>). Em todas as extrações, utilizou-se a relação solo:solução extratora de 1:10 (massa de amostra de 5,0 g e volume da solução extratora de 50 mL). A agitação das suspensões solo-soluções foi feita em agitador orbital, por 5 min, à velocidade de 120 ciclos/min. As extrações, em duplicata, foram realizadas à tarde, ficando as suspensões em repouso até a manhã do dia seguinte, quando foram feitas as determinações nos extratos já lípidos, sem necessidade de filtração. Nos respectivos extratos de solo, Ca e Mg foram determinados por espectrometria de absorção atômica (Raij et al., 2001); Na e K, por fotometria de chama (Embrapa, 1997), e Al, por espectrofotometria, utilizando-se o método do alaranjado de xilenol com leitura da cor em  $\lambda = 555$  nm, como descrito por Coscione et al. (2000).

Os teores de cada elemento obtidos com os diferentes extratores foram comparados pelo teste de linhas de regressão linear, sendo os valores dos parâmetros "a" (intersecção) e "b" (declividade) comparados com os valores ideais de 0 (zero) e 1, respectivamente, pelo teste do limite de confiança a 95 % (Miller & Miller, 1984). Considerando que o teste de regressão linear está sujeito a objeções teóricas referentes à distribuição dos erros nos eixos das coordenadas xx e yy, os dados também foram comparados de forma pareada pelo teste "t".

Além do estudo dos extratores supradescrito, a determinação de Al nos extratos de solos em KCl 1 mol L<sup>-1</sup> foi avaliada por dois métodos: (a) espectrofotométrico (método do alaranjado de xilenol) e (b) titulométrico (em que se utiliza solução de NaOH 0,025 mol L<sup>-1</sup> como titulante e azul de bromotimol como indicador do ponto de viragem, segundo Embrapa (1997)). As avaliações estatísticas foram similares àquelas efetuadas com os dados do estudo de comparação de extratores.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Comparação entre extratores

As curvas de regressão linear obtidas nas comparações entre os extratores e os valores dos parâmetros "a", "b" e "R<sup>2</sup>" (coeficiente de determinação)

**Quadro 1. Textura, classe de solo e caracterização química dos solos**

Textura	Classe	Profundidade	MO	pH CaCl <sub>2</sub>	P	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	CTC	V
			g dm <sup>-3</sup>		mg dm <sup>-3</sup>		mmolc dm <sup>-3</sup>	%		
Franco-argilo-arenosa	P	0-20	11	5,4	33	2	15	4	34	62
Areia franca	P	0-20	13	4,9	152	2	25	7	54	63
Franco-arenosa	P	0-20	13	5,1	86	2	26	9	55	68
Franco-arenosa	P	0-20	15	5,6	28	4	22	10	51	70
Areia franca	P	0-20	13	4,6	184	3	20	6	52	55
Franco-arenosa	P	0-20	9	5,7	12	2	20	6	41	68
Areia franca	P	0-20	8	5,0	58	2	16	3	36	59
Franco-arenosa	P	0-20	5	5,3	21	1	12	3	28	58
Franco-argilo-arenosa	P	0-20	11	5,1	111	4	22	6	50	64
Franco-argilo-arenosa	P	0-20	5	4,8	33	2	9	2	29	45
Franco-arenosa	P	0-20	10	5,6	42	2	16	6	39	62
Franco-argilo-arenosa	P	0-20	10	4,9	42	3	15	4	40	55
Franco-argilo-arenosa	P	0-20	8	4,6	35	5	11	4	43	46
Franco-argilo-arenosa	P	0-20	16	4,4	48	3	21	9	71	46
Franco-arenosa	L	0-20	8	5,8	14	2	13	5	32	63
Areia franca	P	0-20	8	4,6	14	2	10	2	30	46
Areia franca	L + R	0-20	8	5,7	81	2	15	3	32	62
Areia franca	P	0-20	9	7,3	11	1	45	4	57	88
Franco-arenosa	P	0-20	13	4,8	110	7	24	6	62	60
Franco-arenosa	P	0-20	7	4,6	27	2	7	2	27	40
Areia	P	0-20	2	4,4	5	1	9	2	28	43
Franco-argilo-arenosa	P	0-20	7	5,0	26	2	12	3	33	51
Argila arenosa	P	0-20	8	5,1	59	2	19	7	51	55
Franco-argilo-arenosa	P	0-20	5	4,8	34	5	12	3	38	53
Areia franca	P	0-20	3	4,4	15	3	12	5	43	46
Franco-argilo-arenosa	P	0-20	8	5,0	34	2	17	5	40	60
Franco-argilo-arenosa	P	0-20	8	4,6	131	8	18	3	49	59
Franco-argilo-arenosa	P	0-20	11	4,4	18	3	12	5	40	49
Franco-arenosa	P	0-20	10	4,8	14	3	14	5	47	47
Franco-argilo-arenosa	P	0-20	4	5,8	18	2	15	5	33	67
Franco-argilo-arenosa	P	0-20	5	5,1	19	2	11	4	30	57
Franco-argilo-arenosa	P	0-20	9	4,4	47	3	10	3	36	44
Franco-argilo-arenosa	P	0-20	7	5,2	24	1	7	2	22	45
Franco-arenosa	P	0-20	7	5,3	23	2	10	3	28	53
Franco-arenosa	P	0-20	8	5,1	12	2	13	4	32	59
Franco-argilo-arenosa	P	0-20	9	4,1	80	3	8	3	42	33
Franco-argilo-arenosa	P	0-20	10	5,4	53	4	18	7	44	66
Franco-arenosa	L	0-20	8	6,5	58	1	22	6	38	76
Franco-siltoso	P	0-20	10	7,2	43	2	208	32	252	96
Franco-arenosa	P	40-60	3	3,7	3	1	4	1	34	17
Franco-argilo-arenosa	P	40-60	3	4,5	18	2	12	4	38	47
Franco-argilo-arenosa	P	40-60	2	4,0	39	3	16	5	55	43
Franco-arenosa	P	40-60	4	5,9	2	1	14	4	30	63
Areia franca	P + L + R	40-60	4	4,6	7	1	7	1	24	38
Franco-argilo-arenosa	P	40-60	3	4,5	4	1	9	2	28	44
Franco-argilo-arenosa	P	40-60	4	5,2	7	2	23	8	49	67
Franco-argilo-arenosa	P	40-60	4	4,0	26	2	10	3	46	33
Franco-arenosa	P	40-60	3	5,3	2	2	24	17	58	74
Franco-argilo-arenosa	P	40-60	3	5,2	12	2	13	3	34	53
Areia franca	P	40-60	3	4,8	10	1	12	2	31	49
Argiloso	LV	0-20	34	4,4	71	1	22	6	87	33
Argiloso	LV	0-20	31	4,7	27	1	18	6	72	34
Argiloso	LV	0-20	24	4,9	8	1	17	9	69	39
Argiloso	LV	0-20	31	5,1	72	1	32	6	81	48
Argiloso	LV	0-20	38	4,5	69	1	21	5	91	29
Argiloso	LV	0-20	28	4,5	28	1	19	5	77	32
Argiloso	LV	0-20	31	4,4	46	0	14	5	77	25
Argiloso	LV	0-20	35	4,8	169	0	35	7	95	45
Argiloso	LV	0-20	32	4,1	-	-	-	-	-	-
Argiloso	LV	20-40	22	3,9	-	-	-	-	-	-
Argiloso	LV	40-50	18	4,0	-	-	-	-	-	-
Argiloso	LV	0-20	-	4,0	-	-	-	-	-	-
Argiloso	LV	0-20	-	3,9	-	-	-	-	-	-
Argiloso	IV	0-20	-	3,7	-	-	-	-	-	-

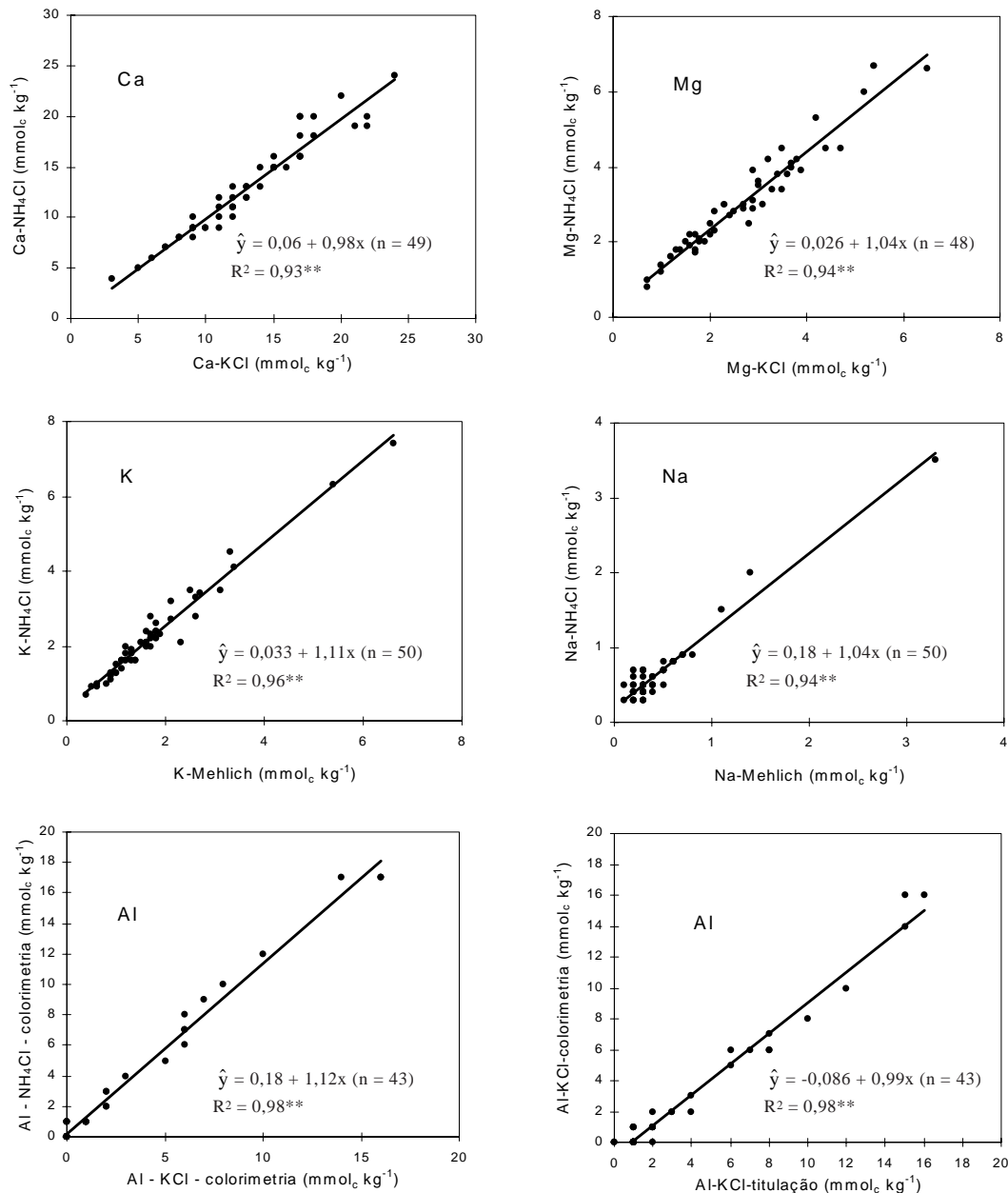
Classes de solo por ordem: P = Argissolo, L = Latossolo, R = Neossolo, e subordem: LV = Latossolo Vermelho (Embrapa, 1999); Análises químicas, segundo Rajj et al. (2001); MO = matéria orgânica; SB = soma de bases; CTC = capacidade de troca de cátions; V = saturação por bases; -: dados não-disponíveis.

são mostrados na figura 1, e os respectivos intervalos de confiança a 95 % de "a" e "b" (ICa 95 % e ICb 95 %) e "r" (coeficiente de correlação de Pearson) são mostrados no quadro 2.

Um número de pontos inferior ao do número de amostras testadas, como se observa em alguns dos gráficos dessa figura, indica ter ocorrido sobreposição de valores pelo fato de terem os métodos em comparação fornecido resultados iguais. A seguir, são apresentados os resultados de cada cátion estudado.

### Cálcio

Os valores dos coeficientes "a" e "b" da linha de regressão linear ajustada aos teores de Ca extraídos com KCl 1 mol L<sup>-1</sup> (x) e com NH<sub>4</sub>Cl 1 mol L<sup>-1</sup> (y) (Figura 1) não diferiram estatisticamente de 0 (zero) e 1, respectivamente, indicando que as soluções de KCl 1 mol L<sup>-1</sup> e NH<sub>4</sub>Cl 1 mol L<sup>-1</sup> se equivaleram quanto à capacidade de extração do elemento das amostras de solos. Esse resultado foi confirmado também pelo teste "t" (t = 0,20; p > 0,05), o qual indicou não ter ocorrido diferença significativa entre os



**Figura 1. Relação entre teores de cátions trocáveis determinados em diferentes soluções extratoras: NH<sub>4</sub>Cl 1 mol L<sup>-1</sup> e KCl 1 mol L<sup>-1</sup> (Ca, Mg e Al); NH<sub>4</sub>Cl 1 mol L<sup>-1</sup> e Mehlich-1 (K e Na) e relação entre teores de Al trocável extraído em solução de KCl 1 mol L<sup>-1</sup> determinados por dois métodos: colorimetria e titulação. \*\* significativo (p < 0,01).**



extratores quanto à capacidade de extração de Ca dos solos. Para solos do estado de São Paulo, Cantarella et al. (2001) também relataram similaridade de teores de Ca trocável obtidos com esses dois extratores.

### Magnésio

Verifica-se pela equação de regressão obtida para o Mg (Figura 1) que o valor do coeficiente “a” diferiu significativamente de zero, pois o ICa 95 % não contém o valor zero (Quadro 2), e o valor de “b” não diferiu de 1 (um), indicando que os extratores apresentaram diferentes capacidades de extração do elemento.

Confirmando estes resultados, também houve diferença significativa entre os dois extratores em termos de capacidade de extração de magnésio, aplicando-se o teste “t” ( $t = 2,07$ ,  $p < 0,05$ ). Como nesse teste foram comparadas as diferenças entre os teores de Mg extraído das amostras com  $\text{NH}_4\text{Cl}$  e  $\text{KCl}$  1 mol  $\text{L}^{-1}$  (Mg- $\text{NH}_4\text{Cl}$  – Mg- $\text{KCl}$ ), o valor positivo de “t” significa que a solução de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  extraiu mais Mg das amostras do que a solução de  $\text{KCl}$ . Assim, os teores de Mg, determinados nos extratos de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  1 mol  $\text{L}^{-1}$ , foram, em média, 0,026  $\text{mmol}_c \text{kg}^{-1}$  mais elevados que os dos extratos de  $\text{KCl}$  1 mol  $\text{L}^{-1}$ . Contudo, deve-se considerar que esta diferença média entre os teores de Mg, apesar de estatisticamente significativa, é muito pequena, podendo ser considerada desprezível em termos práticos, frente aos teores normalmente encontrados em solos agrícolas. Resultados similares para solos de São Paulo com os dois extratores também são citados por Cantarella et al. (2001).

### Potássio

Na equação de regressão obtida para o K (Figura 1), os valores dos parâmetros “a” e “b” diferiram significativamente de zero e um, respectivamente, demonstrando que as duas soluções extratoras, Mehlich-1 e  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , apresentaram diferentes capacidades de extração do cátion. A declividade da reta de regressão diferente de 1 (um) indica a ocorrência de algum tipo de erro sistemático, não detectado, na fase de extração ou de determinação do elemento. A extração com a

solução de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  1 mol  $\text{L}^{-1}$  resultou em teores de K trocável em média 0,033  $\text{mmol}_c \text{kg}^{-1}$  maiores que na extração com a solução de Mehlich-1. O teste “t” para a média das diferenças entre os teores de K das amostras (K- $\text{NH}_4\text{Cl}$  – K-Mehlich-1) ( $t = 13,56$ ,  $p < 0,05$ ) confirmou que a solução de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  1 mol  $\text{L}^{-1}$  apresentou capacidade de extração do elemento superior à do extrator Mehlich-1. Resultados semelhantes também foram obtidos por Alva (1993), com concentração média de K extraído de diversos solos com  $\text{NH}_4\text{Cl}$  0,2 mol  $\text{L}^{-1}$  levemente superior à extração com a solução Mehlich-1, enquanto Alva et al. (1990) obtiveram extração similar de K, utilizando estas soluções extratoras.

### Sódio

A maioria das amostras continha baixos teores de Na, menores que 1  $\text{mmol}_c \text{kg}^{-1}$ , resultando em grande concentração de pontos próximo da intersecção dos eixos das coordenadas (Figura 1). Apenas três amostras apresentaram teores entre 1 e 4  $\text{mmol}_c \text{kg}^{-1}$ .

Mesmo apresentando distribuição desuniforme dos pontos na faixa de concentração avaliada, o valor de “a” da regressão diferiu significativamente de zero, indicando que as duas soluções apresentaram diferentes capacidades de extração do elemento, resultado confirmado pelo teste “t” para a média das diferenças entre os teores de Na trocável das amostras (Na- $\text{NH}_4\text{Cl}$  – Na-Mehlich-1) ( $t = 10,89$ ,  $p < 0,05$ ). O valor de “b” não diferiu de 1 (um). A extração com a solução de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  resultou em teores de Na trocável superiores aos da extração com a solução de Mehlich-1 pela diferença média de 0,18  $\text{mmol}_c \text{kg}^{-1}$ .

### Alumínio

Os dados obtidos para Al trocável extraído com  $\text{NH}_4\text{Cl}$  e  $\text{KCl}$  e determinado espectrofotometricamente encontram-se na figura 1.

Apesar de apresentarem, em análises prévias, valores de pH que poderiam indicar a presença de Al trocável, diversas amostras apresentaram teores muito baixos do elemento e muitas não o continham.

**Quadro 2. Intervalos de confiança (95 %) dos parâmetros “a” (intersecção) e “b” (declividade) e valores dos coeficientes de correlação (r) das curvas de regressão linear obtidos nas comparações entre os extratores**

Cátion	Extrator comparado	ICa 95 %	ICb 95 %	r
Ca	$\text{NH}_4\text{Cl}$ ( $\hat{y}$ ) : $\text{KCl}$ (x)	-0,990 ; 1,110	0,91 ; 1,06	0,97
Mg	$\text{NH}_4\text{Cl}$ ( $\hat{y}$ ) : $\text{KCl}$ (x)	0,002 ; 0,050	0,95 ; 1,11	0,97
K	$\text{NH}_4\text{Cl}$ ( $\hat{y}$ ) : Mehlich-1 (x)	0,020 ; 0,040	1,04 ; 1,16	0,97
Na	$\text{NH}_4\text{Cl}$ ( $\hat{y}$ ) : Mehlich-1 (x)	0,13 ; 0,23	0,95 ; 1,11	0,98
Al <sup>(1)</sup>	$\text{NH}_4\text{Cl}$ ( $\hat{y}$ ) : $\text{KCl}$ (x)	-0,03 ; 0,39	1,08 ; 1,16	0,99

<sup>(1)</sup> O alumínio foi determinado por colorimetria.

Para evitar que grande frequência de pares de valores zero forçasse a passagem da reta de regressão na origem ( $a = 0$ ), foram eliminadas das comparações todas as amostras com teor nulo de Al, menos uma.

O valor do parâmetro “a” (intersecção) não diferiu estatisticamente de zero, indicando que as duas soluções extratoras estudadas extraíram iguais quantidades de Al das amostras. Shuman & Duncan (1990) constataram que soluções de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  extraíam maiores quantidades de Al trocável dos solos que soluções de  $\text{KCl}$   $1 \text{ mol L}^{-1}$ , em amostras com teores entre 0 e  $10 \text{ mmol}_c \text{ kg}^{-1}$ , faixa de teores em que se encontra a maioria das amostras de solo do presente estudo (Figura 1).

Stuanes et al. (1984), no entanto, obtiveram teores menores de Al no extrato de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  em comparação ao de  $\text{KCl}$ , em amostras que continham teores na faixa de 0 a  $4 \text{ mmol}_c \text{ kg}^{-1}$ . Segundo os autores, este fato poderia estar refletindo diferenças no poder de extração das soluções, mas com possibilidades também de ser consequência de problemas analíticos relativos ao  $\text{KCl}$ .

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

### Considerações gerais

Neste experimento, ocorreu entupimento no queimador do espectrofotômetro de absorção atômica nas leituras dos extratos em  $\text{KCl}$ , fato que não ocorreu quando da determinação em extratos de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , contrariamente ao relatado por Stuanes et al. (1984), corroborando informação de Cantarella et al. (2001) de que o extrator tem esta vantagem sobre o  $\text{KCl}$ .

A extração simultânea com  $\text{NH}_4\text{Cl}$  mostrou-se comparável à extração com duas soluções, especialmente no caso do Ca, que contribui, em maior parte, para a CTC do solo, seguido do Mg, em que, apesar do resultado estatístico, a diferença é, na prática, irrelevante (mesma situação do Na). Para o Al, o extrator mostrou-se também confiável.

### Comparação dos métodos de determinação de alumínio trocável

Encontra-se, na figura 1 (f), a linha de regressão obtida na comparação entre o método espectrofotométrico do alaranjado de xilenol e o titulométrico (titulação com  $\text{NaOH}$ ), usados na determinação de alumínio extraído do solo com solução de  $\text{KCl}$   $1 \text{ mol L}^{-1}$ .

Os dois métodos de dosagem do elemento apresentaram resultados diferentes (o valor de “b” não

diferiu de 1, e o valor de “a” diferiu significativamente de zero;  $p < 0,05$ ). O valor de “t” para a comparação Al-titulometria – Al-espectrofotometria foi de 8,53 ( $p < 0,05$ ), confirmando que o método titulométrico resultou em teores de Al significativamente maiores que os do método espectrofotométrico. Isso era esperado, uma vez que a titulação com  $\text{NaOH}$  neutraliza outras formas de acidez, além daquela devida ao Al trocável.

Como todas as amostras apresentavam baixos teores de matéria orgânica, a qual é um dos principais componentes responsáveis pela acidez em solos, houve pequena diferença entre os dois métodos; em média, os teores de Al obtidos por titulação foram  $0,086 \text{ mmol}_c \text{ kg}^{-1}$  maiores do que os obtidos por espectrofotometria. Apesar de ser estatisticamente significativa, essa diferença não tem significado prático, nos solos estudados, para situações em que se requer o teor do elemento no solo. Portanto, o método titulométrico, na prática, iguala-se ao método espectrofotométrico, em solos com baixo teor de matéria orgânica, e, por ser um método menos laborioso, poderá ser utilizado no caso de adoção da extração simultânea de Ca, Mg, Na, K e Al com  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

Para solos com altos teores de matéria orgânica, em que a contribuição desse componente para a acidez trocável pode ser bastante expressiva, o método titulométrico não é recomendável para a determinação do Al trocável. Neste caso, o método colorimétrico é que é mais adequado, pois indica o teor real de Al trocável.

## CONCLUSÃO

A solução de cloreto de amônio é uma opção conveniente para a extração simultânea de Al, Ca, Mg, K e Na trocáveis do solo.

## LITERATURA CITADA

- ALVA, A.K. Comparison of Mehlich-3, Mehlich-1, ammonium bicarbonate-DTPA, 1.0 M ammonium acetate, and 0,2 M ammonium chloride for extraction of calcium, magnesium, phosphorus, and potassium for a wide range of soils. *Comm. Soil Sci. Plant Anal.*, 24:603-612, 1993.
- ALVA, A.K.; GASCHO, G.J. & GUANG, Y. Evaluation of three calcium extractants for Coastal Plain soils. *Comm. Soil Sci. Plant Anal.*, 21:29-47, 1990.
- CANTARELLA, H.; RAIJ, B. van; COSCIONE, A.R. & ANDRADE, J.C. Determinação de alumínio, cálcio e magnésio trocáveis em extrato de cloreto de potássio. In: RAIJ, B. van; ANDRADE, J.C.; CANTARELLA, H. & QUAGGIO, J.A., eds. *Análise química para avaliação da fertilidade em solos tropicais*. Campinas, Instituto Agrônomo, 2001. 285p.

- COSCIONE, A.R.; ANDRADE, J.C. & RAIJ, B. van. Revisiting titration procedures for the determination of exchangeable acidity and exchangeable aluminum in soils. *Comm. Soil Sci. Plant Anal.*, 29:973-982, 1998.
- COSCIONE, A.R.; ANDRADE, J.C.; RAIJ, B. van & ABREU, M.F. An improved analytical protocol for the routine spectrophotometric determination of exchangeable aluminum in soil extracts. *Comm. Soil Sci. Plant Anal.*, 31:2027-2037, 2000.
- COSCIONE, A.R.; ANDRADE, J.C.; RAIJ, B. van; ABREU, M.F. & CANTARELLA, H. Determinação de alumínio, cálcio, magnésio, sódio e potássio trocáveis em extrato de cloreto de amônio. In: RAIJ, B. van; ANDRADE, J.C.; CANTARELLA, H. & QUAGGIO, J.A. *Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais*. Campinas, Instituto Agrônomo, 2001. p.200-212.
- DODSON, A. & JENNINGS, V.J. Semi-automated determination of aluminum with xylenol orange. *Talanta*, 19:801-803, 1972.
- DURIEZ, M.A.M. & JOHAS, R.A.L. Alumínio extraível em solos: determinação espectrofotométrica pelo alaranjado de xilenol. Rio de Janeiro, Embrapa-Serviço Nacional de Levantamento e Conservação de Solos, 1982. 16p. (Embrapa-SNLCS. Boletim de Pesquisa, 6)
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. *Manual de Métodos de Análise de Solo*. 2.ed. Rio de Janeiro, 1997. 212p. (Embrapa - CNPS. Documentos, 1).
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. *Sistema Brasileiro de Classificação de Solos*. Brasília: Embrapa Produção de Informação; Rio de Janeiro, Embrapa Solos, 1999. 412p.
- MILLER, J.C. & MILLER, J.N. *Statistics for analytical chemistry*. Chichester, Ellis Horwood, 1984. 202p.
- OTOMO, M. The spectrophotometric determination of aluminum with xylenol orange. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 36:809-813, 1963.
- PRITCHARD, D.T. Spectrophotometric determination of aluminum with xylenol orange. *Analyst*, 92:103-106, 1967.
- RAIJ, B. van; ANDRADE, J.C.; CANTARELLA, H. & QUAGGIO, J.A. *Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais*. Campinas, Instituto Agrônomo, 2001. 284p.
- SHUMAN, L.M. & DUNCAN, R.R. Soil exchangeable cations and aluminum measured by ammonium chloride, potassium chloride, and ammonium acetate. *Comm. Soil Sci. Plant Anal.*, 21:1217-1218, 1990.
- STUANES, A.O.; OGNER, G. & OPEM, M. Ammonium nitrate as extractant for soil exchangeable cations, exchangeable acidity and aluminum. *Comm. Soil Sci. Plant Anal.*, 15:773-778, 1984.
- TEDESCO, M.J.; GIANELLO, C.; BISSANI, C.A.; BOHNEN, H. & VOKWEISS, S.J. *Análise de solo, plantas e outros materiais*. 2.ed. Porto Alegre, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1995. 174p. (Boletim Técnico, 5)