

DETERMINAÇÃO DE COBRE, ALUMÍNIO E FERRO EM SOLOS DERIVADOS DO BASALTO ATRAVÉS DE EXTRAÇÕES SEQUENCIAIS**Antonio Carlos Saraiva da Costa**

Departamento de Agronomia, Universidade Estadual de Maringá, Av. Colombo, 5790, Campus Universitário, 87020-900 Maringá - PR

Vitor de Cinque Almeida, Ervim Lenzi e Jorge Nozaki*

Departamento de Química, Universidade Estadual de Maringá, Av. Colombo, 5790, Campus Universitário, 87020-900 Maringá - PR

Recebido em 24/4/01; aceito em 14/11/01

DETERMINATION OF COPPER, ALUMINUM, AND IRON IN BASALTIC SOILS BY SEQUENTIAL EXTRACTIONS. Copper, aluminum and iron concentrations were determined in four geochemical fractions of three different basaltic soils from the northwest region of the Parana State, Brazil. The fractions examined were the reducible manganese dioxide and amorphous iron oxide, crystalline iron oxide, organic and residual. Metal concentrations were determined in the extracts by flame atomic absorption spectrophotometry. High Fe concentrations were extracted from the crystalline iron oxide (>20%), as well as the amorphous iron oxide (>12%). Copper was extracted from the amorphous and crystalline iron oxides in the range 5 to 12%, but low concentrations were bound to organic matter. Low concentrations of aluminum were extracted (<8%) from the amorphous and crystalline iron oxides, and organic matter. High concentrations of aluminum were found in the residual fraction.

Keywords: sequential extractions; basaltic soils; atomic absorption spectrophotometry.

INTRODUÇÃO

Os minerais da fração argila no solo são os responsáveis pela retenção e distribuição da água, nutrientes, calor e gases. Em solos tropicais, a mineralogia é relativamente simples, sendo constituídos principalmente de caulinita, óxidos de ferro (hematita, goetita e maghemita), óxidos de alumínio (gibbsita) e menores proporções de minerais do tipo 2:1 (vermiculita). Nos óxidos de ferro, alumínio e manganês e, nas periferias das argilas silicatadas, as adsorções de íons metálicos podem ocorrer por meio da formação de ligações covalentes ou eletrostáticas com os grupos funcionais da superfície dos óxidos¹. Nos argilominerais expansivos, os grupos funcionais estão presentes nos espaços octaédricos das estruturas cristalinas e, nestes sítios, supõem-se que alguns metais sejam fortemente adsorvidos como complexos de esfera interna^{2,3}.

Os óxidos de Fe possuem grande poder de pigmentação, determinando assim a coloração de muitos solos. A capacidade de adsorção de metais por esses óxidos é proporcional aos valores de pH. A goetita e hematita adsorvem preferencialmente os metais na seguinte ordem: Cu>Pb>Zn>Cd>Co>Ni>Mn, com a troca de posições do Cu e Pb na hematita¹. Em geral, os fatores mais importantes que influenciam a adsorção seletiva dos cátions em soluções são o pH, valência, raio iônico e o ponto de carga zero (PCZ) do sólido⁴.

O cobre, em virtude de suas propriedades de condutividade, maleabilidade e ductibilidade, pode ser encontrado na composição de vários pigmentos, pesticidas e corantes, entre outros. É indispensável para o desenvolvimento de plantas superiores, sendo classificado como micronutriente e atua praticamente em todas as suas vias metabólicas. Em concentrações elevadas na fase trocável do solo, observam-se efeitos tóxicos nos tecidos vegetais das plantas⁵. A dinâmica do cobre em solos é complexa, sendo afetada por inúmeros fatores entre os quais a composição química, física,

mineralógica, a quantidade de matéria orgânica e pH do solo⁶. O cobre é também o elemento que forma complexos mais fortes com os materiais húmicos do solo⁷, como pode ser observado em estudos de determinação de elementos-traço da matéria orgânica por extrações sequenciais⁸.

A extração sequencial de elementos-traço em solos e sedimentos é um método de especiação química destes elementos. As informações obtidas permitem avaliar a fitodisponibilidade, fitotoxicidade, dinâmica dos elementos-traço e as transformações entre as diferentes formas químicas em solos poluídos ou agriculturáveis⁹. A extração sequencial tem sido aplicado ao horizonte A de solos da Costa Rica¹⁰, solos do estado de Kansas-E.U.A¹¹, solos calcáreos¹², e latossolos vermelho-amarelo^{13,14}. A maioria dos estudos baseia-se no método proposto por Tessier et al¹⁵, que investigou diversos sedimentos, incluindo os metais nas frações trocável (biодisponível), carbonácea, redutíveis (óxidos de Fe e Mn), orgânica e residual.

A extração sequencial introduzida por Tessier et al¹⁵ baseava-se em extrações em cinco estágios que eram a fase solúvel em água ou trocável, associada aos carbonatos, adsorvida em óxidos de Mn e Fe, associada com a matéria orgânica insolúvel e, finalmente, a camada de silicatos. Várias modificações foram feitas nesta metodologia nos últimos anos, como a extração sequencial para a remoção de metais pesados especificamente adsorvidos na fração facilmente redutível de óxidos de Mn¹⁶, a extração em três estágios para a determinação de metais pesados em sedimentos¹⁷, etc.

O objetivo deste trabalho foi investigar as concentrações do Cu, Fe e Al em quatro frações químicas (óxidos de ferro amorfo e cristalino, matéria orgânica e residual), de três diferentes solos da região norte do Estado do Paraná. Estes solos, derivados de rochas basálticas, são considerados excelentes para a prática agrícola, sendo conhecidos popularmente como "terra roxa". Entretanto, podem possuir uma alta capacidade de retenção de metais tóxicos em disponibilidade no meio ambiente devido as atividades antropogênicas. Estes metais podem atingir a cadeia alimentar dos organismos vivos, ou serem lixiviados, comprometendo a qualidade das águas subterrâneas¹³.

*e-mail: jnozaki@cybertelecom.com.br

PARTE EXPERIMENTAL

Amostragem

Amostras do latossolo vermelho distroférico, neossolo e vertissolo foram coletadas em uma toposequência de solos na região de Maringá-PR. Esses solos são argilosos e com baixos teores de areia e silte, e foram coletados na camada superficial de 0 a 20 cm de profundidade, secos ao ar em casa de vegetação, e tamisados em peneira de polietileno (2 mm). As Tabelas 1 e 2 mostram as características química, física e mineralógica dos solos investigados.

Tabela 1. Características química, física e mineralógica dos solos estudados

Característica	Latossolo*	Neossolo	Vertissolo
pH	4,7	6,0	6,7
MO (%)	2,3 ± 0,2	3,6 ± 0,2	2,0 ± 0,2
Al (10 ⁻² mol L ⁻¹)	2,2 ± 0,2	ND	ND
H ⁺ + Al (10 ⁻² mol L ⁻¹)	7,8 ± 0,6	4,8 ± 0,3	4,1 ± 0,3
Ca (10 ⁻² mol L ⁻¹)	1,1 ± 0,1	11,6 ± 0,6	17,5 ± 0,7
Mg (10 ⁻² mol L ⁻¹)	0,7 ± 0,1	4,5 ± 0,3	9,8 ± 0,6
K (10 ⁻² mol L ⁻¹)	0,4 ± 0,1	0,9 ± 0,1	0,3 ± 0,1
CTC (cmol _c kg ⁻¹)	10 ± 2	21 ± 4	32 ± 6
Fe, total (mg L ⁻¹)	157 ± 7	211 ± 8	41 ± 3
Cu, total (mg L ⁻¹)	18 ± 1	38 ± 2	50 ± 2
ASE (m ² g ⁻¹)	97 ± 12	184 ± 18	256 ± 22
Areia (%)	29 ± 3	29 ± 3	29 ± 3
Silte (%)	11 ± 1	12 ± 1	13 ± 1
Argila (%)	60 ± 6	59 ± 6	58 ± 6

* = latossolo vermelho distroférico

n = média de 3 determinações

ND = não detectado

Tabela 2. Composição percentual das argilas dos solos investigados

Composição (%)	latossolo	neossolo	vertissolo
Fe ₂ O ₃	16	14	6
Gibbsita	6	6	0
Caulinita	68	65	54
Argilas (2:1)	10	15	40

pH do solo

A determinação do pH foi efetuada potenciométricamente em suspensão solo-solução contendo 10 g do solo e 25 mL de solução de CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹, após agitação por 15 min e repouso por 30 min¹⁸.

Determinação da acidez trocável (H⁺ + Al³⁺) no solo

Após a determinação do pH do solo, a mesma solução foi utilizada para a determinação da acidez trocável, após a adição de 5 mL da solução tampão SMP (Shoemaker, McLean & Pratt)¹⁸, com agitação por 20 min e repouso de 60 min. A leitura do pH foi feita na suspensão, e os dados obtidos foram convertidos em acidez trocável a partir de valores tabelados.

Determinação da matéria orgânica

Transferiram-se porções de 1 g do solo para cada erlenmeyer de 250 mL. Adicionaram-se 10 mL da solução de K₂Cr₂O₇ 1mol L⁻¹ e

10 mL de H₂SO₄ concentrado em cada um dos três erlenmeyers. Após a agitação e repouso por 30 min, adicionaram-se 50 mL de H₂O deionizada, 3 mL de H₃PO₄ concentrado e 0,5 mL de solução indicadora de difenilamina a 1% (m/v). Titulou-se com solução de Fe(NH₄)₂(SO₄)₂ · 6H₂O 1mol L⁻¹ e utilizou-se o fator 1,724 para a obtenção dos percentuais da matéria orgânica do solo¹⁹.

Determinações de cálcio e magnésio

Transferiram-se 5 g do solo para um erlenmeyer de 125 mL e adicionaram-se 50 mL da solução de KCl 1mol L⁻¹, agitando-se por 15 min e deixando em repouso por 12 h. Para a determinação do Mg, transferiu-se 1 mL do sobrenadante para outro recipiente, adicionaram-se 25 mL de água deionizada e 1,5 mL de solução de La 100 µg L⁻¹. Para a determinação do Ca, transferiu-se 1 mL do sobrenadante para outro recipiente, adicionaram-se 25 mL de H₂O e 2 mL de solução de KCl 1,3 mol L⁻¹. As determinações de Mg e Ca foram feitas em espectrofotômetro de absorção atômica da Varian, modelo Spectr AA 10 Plus, em chama acetileno-óxido nítrico, e as seguintes condições: λ = 422,7 nm e fenda = 0,5 nm para o Ca; λ = 285,2 nm e fenda = 0,5 nm para o Mg.

Determinação de potássio através da solução extratora Mehlich 1

Transferiram-se 10 g do solo para um erlenmeyer de 125 mL e adicionaram-se 50 mL da solução de Mehlich 1 (HCl 0,05 mol L⁻¹ e H₂SO₄ 0,0125 mol L⁻¹)²⁰. Agitou-se por 5 min e deixou-se em repouso por 12 h. Transferiu-se 1 mL do sobrenadante para outro recipiente e adicionaram-se 25 mL de H₂O e 2 mL da solução de CsNO₃ contendo 100 µg L⁻¹ de céσιο. A determinação do K foi feita por EAA, chama ar:acetileno, λ = 766,5 nm e fenda de 0,5 nm.

Capacidade de troca catiônica (CTC)

A CTC do solo foi calculada pela soma dos cátions trocáveis (Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺) e a acidez trocável (H⁺ + Al³⁺) segundo metodologias adotadas pela EMBRAPA²⁰ e IAPAR *apud* Sodrê¹⁸.

Área superficial específica (ASE)

A determinação da ASE foi feita pelo método indireto de adsorção do éter monoetilico do etileno glicol (EMEG). Este método baseia-se na retenção por adsorção do EMEG na superfície do sólido. Submetendo-se à evaporação, esta diminui quando não mais existe EMEG livre, restando somente o adsorvido formando uma camada monomolecular. A concentração de EMEG existente é proporcional à superfície do sólido. Nestas condições, a cada 0,2860 kg de EMEG corresponde a uma camada monomolecular de um metro quadrado de argila²⁰.

Determinação da textura e fracionamento do solo

A determinação da textura do solo e a sua classificação granulométrica foram feitas segundo a metodologia de Suguio²¹ e realizada nos laboratórios de Pedologia e Sedimentologia da Universidade Estadual de Maringá. Para os estudos de fracionamento do solo, as amostras foram pesadas em frascos de polietileno de 2 L, adicionaram-se 250 mL de H₂O e 40 mL de NaOH 1 mol L⁻¹, com agitação por 3 h, completando-se o volume com água deionizada, para a sua decantação. A fração argila com < 2 µm foi separada por sifonamento a 10 cm de profundidade dos frascos a cada 24 h, e após cada sifonamento completou-se o volume com água deionizada, com agitação do frasco para a decantação do silte e areia. O ciclo de sifonamento foi repetido por 12 vezes.

As frações das argilas sifonadas foram transferidas a outros frascos e floculadas com soluções de MgCl_2 1 mol L^{-1} . Lavou-se a argila com água deionizada para a eliminação do excesso do sal e secou-se em estufa a 60 ± 5 °C. Os residuais de areia e silte + argila foram separados em peneiras de 270 mesh.

Análise mineralógica

As alterações de massas provocadas pelo aquecimento da caulinita e gibbsita foram obtidas a partir de análise termogravimétrica (TGA), que perdem moléculas de água e outras substâncias voláteis em temperaturas distintas de aquecimento, contribuindo assim para as suas identificações. As análises das frações residuais dos três tipos de solos foram conduzidas no TGA modelo TA-50-Shimadzu, em cadinhos de platina para o acondicionamento das amostras.

Extração seqüencial

As quatro fases geoquímicas foram investigadas na seguinte ordem: óxido de ferro amorfo, óxido de ferro cristalino, orgânica e residual, com algumas modificações em relação ao método proposto por Thomas et al.¹⁷. A Figura 1 mostra o fluxograma das etapas de extrações nas frações geoquímicas dos solos investigados.

Os experimentos, em triplicatas, foram iniciados com $1,80 \pm 0,01$ g do solo seco, utilizando-se um agitador magnético para a homogeneização da amostra e a solução do extrator inicial. A seguir, a filtração foi realizada à vácuo com membranas Millipore de 0,45 μm , lavando-se as membranas com água destilada. Na seqüência, as extrações foram realizadas da mesma forma para as demais

fases acima citadas. Após as separações, os resíduos parciais foram secos em estufa a 60 °C durante 12 h. A primeira etapa da extração (óxido de Fe amorfo) foi realizada em tubos de vidro, com agitação magnética contínua para aumentar a interação entre o reagente e a argila. Os extratos e os resíduos foram separados por filtração à vácuo com membranas Millipore de 0,45 μm . Durante as filtrações, os resíduos foram lavados com água deionizada, secos em estufa a 60 ± 5 °C, pesados e encaminhados para a etapa seguinte. Nestas etapas, as extrações dos metais das frações de óxido de Fe cristalino e da matéria orgânica, foram feitas a 80 e 85 °C, com agitação magnética contínua, em banho termostatizado, conforme o esquema da Figura 2.

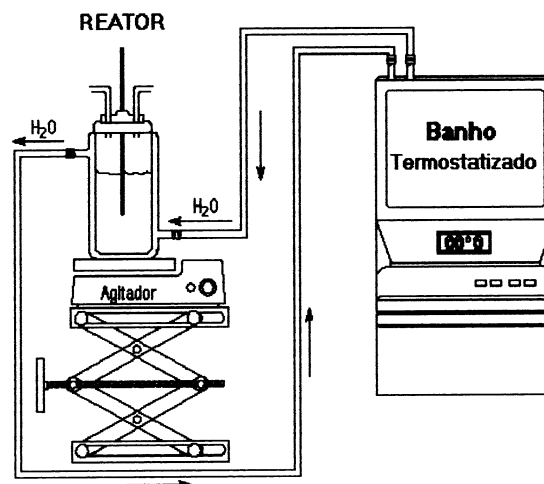


Figura 2. Sistema com o reator e banho termostatizado utilizado nas extrações seqüenciais

Nas digestões dos resíduos foram utilizadas cerca de 0,10 a 0,20 \pm 0,01 g de cada amostra em tubos de teflon, adicionando-se 4 mL de HNO_3 , 1 mL de HClO_4 e 4 mL de HF concentrados. Decorridos cerca de 1h à temperatura ambiente, as amostras foram aquecidas a 140 ± 5 °C por 1h e, a seguir, a 240 ± 10 °C, sendo evaporadas até um volume final de aproximadamente 2 mL. Após o resfriamento, adicionaram-se 3 mL de HNO_3 concentrado, 1g de ácido bórico em 50 mL de água destilada, completando-se o volume com água destilada a 100 mL em balão volumétrico. A seguir, as determinações de Cu, Fe e Al foram realizadas por espectrofotometria de absorção atômica.

Determinação de Cu, Fe e Al

As determinações analíticas do Fe e Cu foram realizadas em espectrômetro de absorção atômica da Varian, modelo SpectrAA 10 Plus, $\lambda = 372,0$ nm, e fenda = 0,2 nm para o ferro, e em $\lambda = 324,8$ nm e fenda = 0,2 nm para o Cu. Na determinação do alumínio no espectrofotômetro CGAA 7000 ABC, de duplo feixe, as condições de análise foram as seguintes: $\lambda = 396,2$ nm, fenda = 0,5 nm, em chama acetileno-óxido nítrico.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Conforme se observa nas Tabelas 1 e 2, os solos investigados apresentam características bem distintas e a mineralogia da fração argila é relativamente simples, onde poucos minerais correspondem a mais de 95% da mesma. A caulinita é o mineral que perfaz a maior parte da fração argila desses solos tropicais, seguido pelos óxidos e hidróxidos de Fe e Al e, em quantidades menores, os minerais do

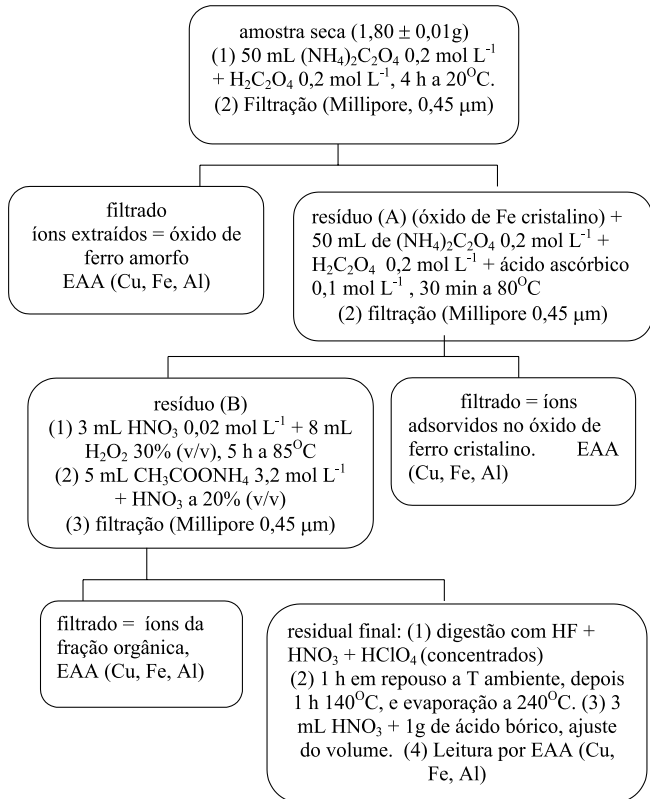


Figura 1. Fluxograma das etapas das extrações seqüenciais das frações geoquímicas. As determinações de Cu, Fe e Al foram feitas por espectrofotometria de absorção atômica (EAA)

tipo 2:1 (vermiculita). Os solos apresentam características argilosas, com baixos teores de areia e silte, e matéria orgânica variando de 2,0 a 3,6%. Por exemplo, para o latossolo vermelho distroférico, a composição é de 29% de areia, 11% de silte e 60% de argila. Por outro lado, a fração argila deste solo é constituída de 16% de Fe_2O_3 (amorfo e cristalino), 6% de gibbsita, 68% de caulinita e 10% de vermiculita, perfazendo o total de 100%.

Os resultados obtidos em relação à caulinita são comparáveis aos relatados para amostras de solos da região do “Triângulo Mineiro” em Minas Gerais, Brasil²², mas diferem consideravelmente em relação à gibbsita e vermiculita. Os valores encontrados para a ASE nos solos pelo método do EMEG, para o latossolo vermelho distroférico, neossolo e vertissolo (97 ± 12 , 184 ± 18 e $256 \pm 22 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) são significativamente mais elevados que os encontrados nos solos acima citados, e determinados pelo método da adsorção do nitrogênio (BET- N_2) com valores de 45 a $110 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Além das diferenças nas características dos solos, os resultados para as áreas superficiais específicas pelo método do EMEG geralmente fornecem valores mais elevados que o método do BET- N_2 para as mesmas amostras de solos²³.

Os latossolos investigados possuem características físicas de alta porosidade, baixa densidade global e estrutura granular muito estável. Sua mineralogia é dominada por óxidos de Fe, caulinita e gibbsita. Provavelmente, a associação dos óxidos de Fe com a caulinita e, algumas vezes, com a gibbsita, formam agregados muito estáveis que se comportam como partículas de areia²². O neossolo e vertissolo desenvolvidos em regiões de relevos acidentados na presença de lençóis freáticos, são descritos como solos mais jovens por serem menos intemperizados e apresentaram quantidades crescentes de minerais de argila 2:1. O vertissolo possui a maior concentração de minerais 2:1, e menores concentrações dos óxidos de ferro e caulinita.

As curvas de TGA (curvas superiores) e TGA diferencial (curvas inferiores) dos resíduos dos três solos investigados, após as extrações com oxalato de amônio e ácido ascórbico, são mostradas na Figura 3. Os picos máximos das desidroxilações da gibbsita e caulinita ocorrem em 250 e 450 °C, respectivamente. Observa-se, portanto, a presença dos dois minerais nas referidas temperaturas para o latossolo vermelho distroférico e neossolo e a ausência da gibbsita no vertissolo. Observa-se também na curva de TGA diferencial uma maior variação para o vertissolo em temperatura até 100 °C em decorrência da evaporação da água. As quantificações dos minerais nas fases residuais finais foram desenvolvidas através de cálculos estequiométricos a partir das reações de desidratações dos mesmos. Os valores em percentagens encontrados para a gibbsita e caulinita nos três tipos de solos foram respectivamente, latossolo vermelho distroférico: gibbsita (3) e caulinita (45), neossolo: gibbsita (2,3) e caulinita (55) e vertissolo: gibbsita (10) e caulinita (37). Observou-se, portanto, uma elevada razão caulinita/gibbsita para o neossolo e o latossolo e uma baixa razão para o vertissolo.

A solução ácida de oxalato de amônio $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ a 20 °C extrai o óxido de Fe amorfo, o qual não possui estrutura cristalina definida, e os demais cátions trocáveis ou fitodisponíveis. A solução ácida de oxalato de amônio, conjuntamente com o ácido ascórbico, reduz e dissolve os óxidos de Fe cristalinos, tais como a goetita e hematita, com a liberação dos cátions adsorvidos em suas superfícies. A Figura 4 mostra os percentuais de Fe, Al e Cu em relação à soma das concentrações, nas frações de óxidos de ferro amorfo, cristalino, matéria orgânica e residual dos solos investigados. Mostra ainda que a maior concentração de Fe no latossolo vermelho distroférico e neossolo encontram-se na fração de óxido de Fe cristalino. Por outro lado, as maiores concentrações de Fe no vertissolo encontram-se na fração residual, sendo que este solo possui um alto percentual de minerais do tipo 2:1. Observou-se também, na Figura 4, que os

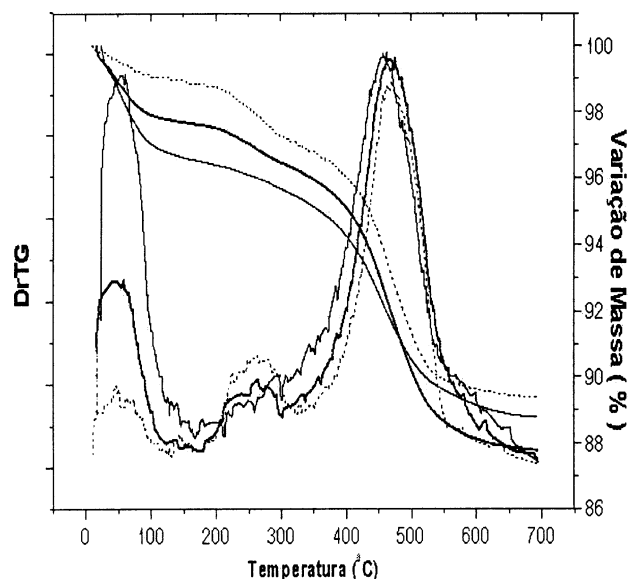


Figura 3. Análise termogravimétrica-TGA (curvas superiores) e análise térmica diferencial (curvas inferiores) da amostra da fração residual após o tratamento com a solução ácida de oxalato de amônio e ácido ascórbico. Lato (.....) = latossolo vermelho distroférico
Neo (.....) = neossolo
Vert (—) = vertissolo
Nas curvas superiores, a terceira curva corresponde ao vertissolo e, nas curvas inferiores, a curva mais intensa entre 0 e 100°C corresponde também ao vertissolo

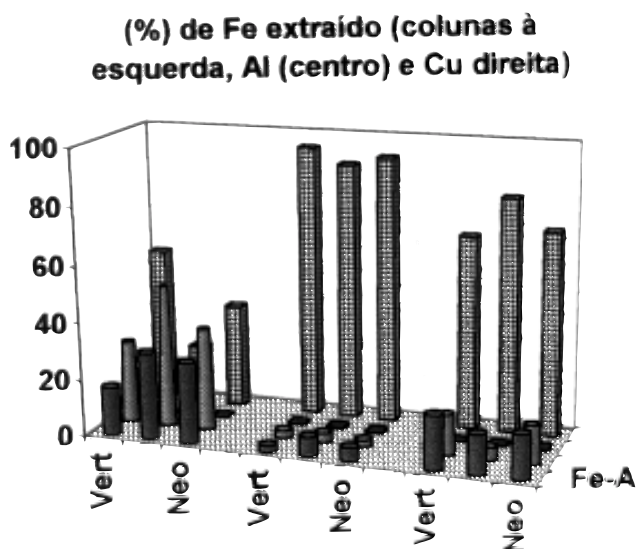


Figura 4. Percentagens de Fe (colunas à esquerda), Al (centro) e Cu (direita) em relação à soma das concentrações, nas quatro frações geoquímicas nos três tipos de solos. Óxido de ferro amorfo = Fe-A; óxido de ferro cristalino = Fe-C; matéria orgânica = MO; Res. = residual. Na figura, observa-se apenas a legenda para o Fe-A no primeiro plano, porém, a sequência é a seguinte: Fe-A, Fe-C, MO e residual respectivamente. Vert = vertissolo, Lato = latossolo vermelho distroférico, que se localiza entre as colunas do Vert e Neo, onde Neo = neossolo

extratores utilizados não foram eficientes para a extração do Al. As diferenças observadas nas razões caulinita/gibbsita foram confirmadas pela menor extração do Al no vertissolo em relação ao neossolo e o latossolo, nos óxidos de Fe amorfo e cristalino. Cerca de 90% do Al aparecem na fração residual do latossolo e o neossolo, e mais de 95% no vertissolo. O Al além de ser fitotóxico, induz a deficiência do cálcio em plantas e animais, provoca problemas renais em seres humanos, sendo ainda um dos prováveis responsáveis pelo mal de Alzheimer, cujas pessoas portadoras apresentam elevados níveis deste elemento no cérebro²⁴. No entanto, por não se encontrar disponível para a absorção pelas plantas, a sua toxicidade é reduzida. A inexistência de estudos sobre extrações sequenciais e especiação química do Al em solos tropicais, torna praticamente impossível uma comparação com os resultados obtidos.

A Tabela 3 mostra as concentrações de Cu nas frações geoquímicas, e as maiores concentrações deste elemento foram encontradas nos óxidos de Fe amorfo, cristalino e residual. Vários autores tem demonstrado, no entanto, a preferência do cobre em se ligar a fração orgânica^{11,15,25,26}. Outros, no entanto, tem encontrado concentrações muito elevadas na fração residual, e valores muito baixos para as outras frações e, em alguns casos, abaixo do limite de detecção para as fases trocáveis, carbonatos e matéria orgânica²⁷.

Tabela 3. Concentração do cobre em $\mu\text{g g}^{-1}$, com $n = 3$ determinações e os respectivos desvios-padrão, nas 4 frações geoquímicas: óxido de ferro amorfo, óxido de ferro cristalino, matéria orgânica e residual

Solos	OxFe-amorfo	OxFe-cristalino	MO	Residual
Latossolo	35 ± 2	26 ± 2	4,0 ± 0,2	344 ± 16
Neossolo	58 ± 3	158 ± 8	7,0 ± 0,8	384 ± 16
Vertissolo	68 ± 3	87 ± 5	0,5 ± 0,1	152 ± 8

CONCLUSÕES

Na extração sequencial, observou-se que o maior percentual do Al permaneceu na fração residual, especialmente no vertissolo (>95%). A elevada razão caulinita/gibbsita no latossolo e neossolo em relação à baixa razão no vertissolo, foi confirmada pela menor extração do Al do vertissolo nas etapas preliminares. Estes fatos mostram a pouca fitodisponibilidade do Al, ou também, a pouca eficiência e especificidade dos extratores utilizados. Por outro lado, a

extração sequencial foi eficiente nas extrações do Fe e Cu, e os resultados foram compatíveis com os encontrados em outras investigações.

REFERÊNCIAS

- Dixon, J. B.; Weed, B.; *Minerals in Soil Environments*, 2nd ed., Madison University Press: Madison, 1989, p. 279.
- Sposito, G.; *The Chemistry of Soils*, Oxford University Press: New York, 1989, p. 290.
- Trivedi, P.; Axe, L.; *J. Colloid Interface Sci.* **1999**, *218*, 554.
- Muniz, L. L. F.; Jordão, C. P.; Brune, W.; Pereira, J.P.; Reis, E.L.; *Quim. Nova* **1996**, *19*, 464.
- Kabata-Pendias, A.; Pendias, H.; *Trace Elements in Soils and Plants*, Boca Raton: CRC Press, 1992, p. 365.
- MacBride, M. B.; Sauve, S.; Hendershot, W.; *Eur. J. Soil Sci.* **1997**, *48*, 379.
- MacBride, M.B.; *Environmental Chemistry of Soils*, Oxford University Press: New York, 1994, p. 416.
- Couturas, S.; Bourgeois, S.; Bermond, A.; *Environ. Technol.* **2000**, *21*, 77.
- Miller, W. P.; Martens, D. C.; Zelazny, L. W.; *Soil Sci. Soc. Am. J.* **1986**, *50*, 598.
- Wilcke, W.; Kretschmar, S.; Bundt, M.; Saborio, G.; Zech, W.; *Soil Sci.* **1998**, *163*, 463.
- Abdelsaheb, I.; Schwab, P.; Banks, M. K.; Hetrick, B.A.; *Water, Air, Soil Pollut.* **1994**, *1-2*, 73.
- Campos, E.; Barahona, E.; Lahica, M.; Mingorance, M. D.; *Anal. Chim. Acta* **1998**, *369*, 235.
- Matos, A. T.; Fontes, M. P. F.; Jordão, C. P.; Costa, L. M.; *Rev. Bras. Ciência Solo* **1990**, *20*, 379.
- Gomes, P. C.; Fontes, M. P. F.; Costa, L. M.; Mendonça, E.; *Rev. Bras. Ciência Solo* **1997**, *21*, 543.
- Tessier, A.; Campbell, P. G. C.; Bissom, M.; *Anal. Chem.* **1979**, *51*, 844.
- Ma, Y. B.; Uren, N. C.; *Geoderma* **1998**, *84*, 157.
- Thomas, R. P.; Ure, A. M.; Davidson, C. M.; Littlejohn, D.; Rauret, G.; Rubio, R.; López-Sánchez, J. F.; *Anal. Chim. Acta* **1994**, *286*, 423.
- Sodré, F. F.; Lenzi, E.; Costa, A. C. S.; *Quim. Nova* **2001**, *24*, 324.
- Gallez, A.; Juo, A. S. R.; Herbillon, A. J.; *Soil Sci. Soc. Am. J.* **1976**, *40*, 601.
- Claessen, M. C. E.; Barreto, W. O.; Paula, J. L.; Duarte, M. N.; *Manual de Métodos de Análise de Solo*, EMBRAPA-CNS: Rio de Janeiro, 1997, p. 212.
- Suguio, K.; *Introdução à Sedimentologia*, Edgard Blucher: São Paulo, 1973, p. 317.
- Fontes, M. P. F.; *Clays Clay Miner.* **1992**, *40*, 175.
- Fontes, M. P. F.; Weed, S.B.; *Geoderma* **1996**, *72*, 37.
- Fifield, F. W.; Haines, P. J.; *Environmental Analytical Chemistry*, 2nd ed., Blackwell Science: London, 2000, p. 490.
- Leyeyer, L.; Probst, J.; *Int. J. Environ. Anal. Chem.* **1999**, *73*, 109.
- Urasa, I. T.; Macha, S. F.; *Int. J. Environ. Anal. Chem.* **1996**, *64*, 81.
- Morera, M. T.; Echeverría, J. C.; Mazkiarán, C.; Garrido, J. J.; *Environ. Pollut.* **2001**, *113*, 135.