

Extração e quantificação de alumínio trocável em Organossolos

José Ricardo da Rocha Campos⁽¹⁾, Alexandre Christófaros Silva⁽²⁾,
Enilson de Barros Silva⁽²⁾ e Pablo Vidal-Torrado⁽¹⁾

⁽¹⁾Universidade de São Paulo, Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Departamento de Ciência do Solo, Avenida Pádua Dias, nº 11, CEP 13418-900, Piracicaba, SP, Brasil. E-mail: jricardo28@usp.br, pvidal@usp.br ⁽²⁾Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, Departamento de Ciência Florestal, Rodovia MGT 367, Km 583, nº 5.000, Alto da Jacuba, CEP 3939100-00 Diamantina, MG, Brasil. E-mail: alexandre.christo@ufvjm.edu.br, ebsilva@ufvjm.edu.br

Resumo – O objetivo deste trabalho foi avaliar diferentes métodos de extração e quantificação de alumínio trocável em Organossolos. As amostras foram coletadas em três perfis de turfeira e, então, secas ao ar e passadas em peneira de malha de 2 mm. Foram feitas extrações com KCl 1 mol L⁻¹, Ca(OAc₂) 1 mol L⁻¹ e CuCl₂ 0,5 mol L⁻¹. Em seguida, os extratos obtidos por KCl e Ca(OAc₂) foram analisados por titulação com NaOH 0,025 mol L⁻¹ e por espectrômetro de absorção atômica com forno de grafite (GF-AAE). Os extratos obtidos por CuCl₂ foram analisados por GF-AAE. Na quantificação por GF-AAE, os extratores KCl e Ca(OAc₂) tiveram capacidade semelhante de extrair alumínio trocável, enquanto o CuCl₂ foi capaz de extrair também o Al reativo. Os elevados teores de alumínio trocável observados na titulação após extração com KCl podem estar relacionados aos elevados teores do íon H⁺ presente nas amostras. O método indicado para determinação do teor de alumínio trocável em Organossolos é a extração com KCl ou com Ca(OAc₂) e, para quantificação, a espectrofotometria de absorção atômica com forno de grafite.

Termos para indexação: espectrometria de absorção atômica, forno de grafite, química do solo, tufeiras.

Extraction and quantification of exchangeable aluminum in Fibric Histosol

Abstract – The objective of this work was to evaluate different methods for extraction and quantification of exchangeable aluminum in Fibric Histosol. Samples were collected in three peat bog profiles and then air dried and passed through 2 mm sieve. Extractions were made with KCl 1 mol L⁻¹, Ca(OAc₂) 1 mol L⁻¹, and CuCl₂ 0.5 mol L⁻¹. Then, the extracts obtained by KCl and Ca(OAc₂) were analyzed by titration with NaOH 0.025 mol L⁻¹ and by graphite furnace atomic absorption spectrometry (GF-AAS). The extracts obtained by CuCl₂ were analyzed by GF-AAS. Quantifying with GF-AAS resulted in similar ability of KCl and Ca(OAc₂) to extract exchangeable aluminum, whereas CuCl₂ was also able to extract the reactive Al. The high levels of exchangeable aluminum observed in titration after extraction by KCl may be related to the high levels of the H⁺ ion present in the samples. The method recommended for determination of exchangeable aluminum content in Fibric Histosol is extraction with KCl or Ca(OAc₂) and, for quantification, the graphite furnace atomic absorption spectrometry.

Index terms: atomic absorption spectrometry, graphite furnace, soil chemistry, peat bogs.

Introdução

Os Organossolos apresentam elevado teor de matéria orgânica, e a maior parte deles situa-se em ambiente saturado com água (Santos et al., 2013). No Brasil, esses solos ocupam aproximadamente 611.883 ha (Valladares et al., 2008) e, por funcionarem como reservatórios de água, são relevantes em termos ambientais (Silva et al., 2013). Além disso, por participarem efetivamente do ciclo do C, os Organossolos funcionam como arquivo cronológico da evolução das paisagens, ao guardar marcas de mudanças climáticas pretéritas (Horák et al., 2011).

O elevado conteúdo de matéria orgânica (MO) confere a esses solos características contrastantes em relação aos solos minerais, principalmente quanto ao alumínio, que comumente forma complexos estáveis com ampla variedade de grupos funcionais, como os grupos carboxílicos, fenólicos, enólicos, alcoólicos, entre outros (Silva & Mendonça, 2007; Kempter & Frenzel, 2008; Silva et al., 2012a). A forma como o Al se liga a esses compostos pode variar consideravelmente, o que resulta em maior ou menor estabilidade de ligação, que inclui ligações por pontes de hidrogênio, atração eletrostática, troca de ligantes

e quelação (Ebeling et al., 2008; Kempter & Frenzel, 2008; Silva & Mendonça, 2007).

Na solução do solo, o Al encontra-se ligado, por coordenação, a seis moléculas de água, em configuração octaédrica. À medida que se eleva o pH da solução do solo, as moléculas de água da esfera de hidratação perdem H^+ (hidrólise do Al) até o ponto de equilíbrio que ocorre em pH 5, em que a atividade das formas de Al na solução [Al^{3+} , $AlOH^{2+}$, $Al(OH)_2^+$] se equivalem. Em valores de pH menores que 4,7, comuns em ambientes de turfeiras, a forma Al^{3+} (trocável) é a predominante (Silva & Mendonça, 2007; Motta & Melo, 2009; Silva et al., 2012b).

Para a extração do Al trocável, adsorvido por forças eletrostáticas em partículas de argila e de MO do solo, tem-se utilizado solução de KCl 1 mol L^{-1} (Zambrosi et al., 2007; Ebeling et al., 2008). O Al extraído por esta solução corresponde ao Al adsorvido pelos mecanismos de complexação de esfera externa, que possui interação menos intensa entre o Al e o radical orgânico (Vance et al., 1995). A solução de $Ca(OAc)_2$ 1 mol L^{-1} também extrai essa mesma forma de Al (Zambrosi et al., 2007).

O Al reativo, que se encontra ligado mais fortemente à MO, é extraído com a solução de $CuCl_2$ 0,5 mol L^{-1} . O íon Cu^{2+} forma complexos muito estáveis com a MO e é capaz de deslocar o Al ligado a radicais orgânicos, a baixos valores de pH da solução, em torno de 3,0. Esse pH favorece a despolimerização de grupos Al-OH e, conseqüentemente, o deslocamento do Al para a solução (Kaiser & Zech, 1996; Coelho et al., 2010). A extração do Al reativo é fundamental para se estabelecer a eficiência dos métodos de determinação do Al trocável, uma vez que a solução de $CuCl_2$ também extrai o Al ligado a grupos orgânicos funcionais (Silva & Mendonça, 2007).

Os vários métodos de determinação do Al trocável foram propostos principalmente para solos minerais. Entre eles, os métodos colorimétricos têm sido utilizados há anos em análises de rotina, pois têm baixo custo, fácil utilização e boa sensibilidade (Mattiello et al., 2006; Ebeling et al., 2008; Gallego et al., 2013). Entretanto, sua confiabilidade fica comprometida em solos com elevado conteúdo de MO, pois os teores de Al podem ser superestimados pelos elevados teores de H^+ gerados na ionização de ácidos orgânicos (Ebeling et al., 2008; Coelho et al., 2010). Assim, a quantificação dos teores de Al trocável por meio de titulação pode

resultar em erros na interpretação de processos e da dinâmica desse elemento no solo.

Para evitar a interferência do H^+ nas leituras de Al, pode-se utilizar a quantificação por espectroscopia de absorção atômica com forno de grafite (GF-AAE), em que as amostras passam por um processo de atomização e excitação de íons. Após excitação, os íons voltam ao seu estado fundamental e emitem um comprimento de onda específico que será captado pelo espectrômetro. Especificamente para o Al, os limites de detecção podem chegar a valores de 0,2 ng mL^{-1} (Skoog et al., 2002). Portanto, essa ferramenta é muito seletiva, além de rápida e capaz de determinar elementos em quantidades ínfimas (Skoog et al., 2002).

O objetivo deste trabalho foi avaliar diferentes métodos de extração e quantificação de alumínio trocável em Organossolos.

Material e Métodos

O estudo foi realizado em tufeira da área de proteção ambiental (APA) Pau-de-Fruta, situada no Município de Diamantina, MG. O embasamento rochoso é predominantemente quartzítico, pertencente à Formação Sopa Brumadinho (Abreu, 1995); o relevo é de plano a suave ondulado, com frequente afloramento de rochas no entorno. A amostragem foi realizada em julho de 2007, em três pontos, P1, P2 e P3, localizados a 18°16'19"S, 43°40'58"W. As amostras foram coletadas a cada 27 cm com auxílio de vibrotestemunhador (Martin et al., 1995), até a profundidade de 215 cm. Foi feita a caracterização dos perfis quanto ao teor de fibras esfregadas, ao material mineral, à cor (método de pirofosfato de sódio), ao estágio de decomposição da matéria orgânica (escala de von Post), aos teores de C e de N, à relação C/N e à densidade do solo (Tabela 1). Os três perfis foram descritos e classificados por Campos et al. (2012) como Organossolo Háptico sáprico típico (Santos et al., 2013).

Em cada perfil, as amostras coletadas foram secas ao ar e passadas em peneira de malha de 2 mm (TFSA). As extrações foram feitas com KCl 1 mol L^{-1} , $CuCl_2$ 0,5 mol L^{-1} e $Ca(OAc)_2$ 0,05 mol L^{-1} , em 5 g de TFSA (Zambrosi et al., 2007). Em seguida, o Al extraído com KCl e $Ca(OAc)_2$ foi quantificado por titulação com NaOH 0,025 mol L^{-1} e por GF-AAE, modelo Zeiss AAS5 (Zeiss, Oberkochen, Alemanha). Para essa última quantificação, as amostras foram submetidas a temperaturas superiores a 350°C (Motta & Melo, 2009).

Os teores de H^+ foram obtidos pela diferença entre o teor de $H^+ + Al^{3+}$, pela titulação com acetato de cálcio, e os teores de Al^{3+} foram obtidos por GF-AAE (Motta & Melo, 2009). Os extratos obtidos por $CuCl_2$ 0,5 mol L^{-1} foram analisados com GF-AAE (Figueiredo & Almeida, 1991). Para as leituras em GF-AAE, foram utilizadas soluções padrão, com concentrações

conhecidas, tendo-se gerado uma curva de calibração para se estimar os teores de Al nas amostras (Skoog et al., 2002). As análises laboratoriais foram feitas em triplicatas.

Os dados obtidos foram submetidos à análise de variância, tendo-se utilizado, como procedimento estatístico, a classificação cruzada. Os perfis e as

Tabela 1. Atributos físicos e químicos de três perfis de Organossolos da turfeira da área de proteção ambiental Pau-de-Fruta, em Diamantina, MG⁽¹⁾.

Profundidade	Cor ⁽²⁾	von Post ⁽³⁾	Fibras esfregadas	Material mineral	Carbono	Nitrogênio	Relação C:N ⁽⁴⁾	Ds
			(dag kg^{-1})					(g cm^{-3})
P1, Organossolo Háptico Sáprico típico								
0–27	10 YR 4/4	Fíbrico	60	28,0	44,2	2,20	20,1	0,10
27–54	10 YR 4/4	Fíbrico	65	28,1	44,8	1,65	27,2	0,13
54–81	10 YR 3/4	Hêmico	42	30,0	41,8	1,39	30,1	0,16
81–108	10 YR 3/3	Hêmico	48	8,7	41,7	1,05	39,7	0,09
108–135	10 YR 3/2	Sáprico	33	20,8	40,6	0,81	50,1	0,10
135–162	10 YR 3/4	Sáprico	33	21,4	53,0	0,71	74,6	0,11
162–189	10 YR 3/1	Sáprico	20	55,0	45,9	0,72	63,8	0,16
189–216	10 YR 3/3	Sáprico	17	56,9	45,6	0,73	62,5	0,26
Média	-	-	39,7A	31,1A	44,7A	1,12B	46,5A	0,14A
P2, Organossolo Háptico Sáprico típico								
0–27	10 YR 4/5	Fíbrico	55	26,8	44,2	1,91	23,1	0,12
27–54	10 YR 4/4	Fíbrico	53	29,3	44,3	1,77	25,0	0,13
54–81	10 YR 4/4	Hêmico	46	27,3	44,2	1,14	38,8	0,12
81–108	10 YR 4/4	Hêmico	44	27,7	44,5	0,91	48,9	0,12
108–135	10 YR 4/2	Sáprico	35	33,8	43,2	0,72	60,0	0,13
135–162	10 YR 4/2	Sáprico	33	35,9	42,5	0,73	58,2	0,15
162–189	10 YR 3/1	Sáprico	22	44,9	44,5	0,87	51,1	0,15
189–216	10 YR 3/2	Sáprico	20	47,0	45,0	0,67	67,2	0,18
Média	-	-	38,5A	34,1A	44,0A	1,09AB	46,5A	0,14A
P3, Organossolo Háptico Sáprico típico								
0–27	10 YR 4/4	Fíbrico	67	31,1	43,7	1,83	23,9	0,08
27–54	10 YR 4/4	Fíbrico	58	28,3	44,4	0,87	51,0	0,11
54–81	10 YR 4/3	Hêmico	55	20,4	45,2	1,01	44,8	0,10
81–108	10 YR 4/2	Hêmico	43	35,8	44,3	0,76	58,3	0,09
108–135	10 YR 3/2	Sáprico	48	37,9	43,3	0,69	62,8	0,16
135–162	10 YR 3/1	Sáprico	37	42,0	47,5	0,79	60,1	0,17
162–189	10 YR 3/1	Sáprico	16	49,6	45,0	0,62	72,6	0,28
189–216	10 YR 3/2	Sáprico	21	47,7	43,2	0,45	96,0	0,26
Média	-	-	43,1A	36,6A	44,5A	0,88B	53,3A	0,14A
Média dos perfis								
0–27	-	Fíbrico	60,7a	28,6bc	44,0a	1,98a	22,37a	0,10b
27–54	-	Fíbrico	58,7ab	28,6bc	44,5a	1,43ab	34,4ab	0,12b
54–81	-	Hêmico	47,7bc	25,9c	43,7a	1,18b	37,9ab	0,13b
81–108	-	Hêmico	45,0bcd	24,1c	43,5a	0,90b	49,0b	0,10b
108–135	-	Sáprico	38,7cd	30,8abc	42,4a	0,74b	57,6bd	0,13ab
135–162	-	Sáprico	34,3cd	33,1abc	47,7a	0,74b	64,6cd	0,14ab
162–189	-	Sáprico	19,3e	49,8ab	45,1a	0,73b	62,5cd	0,16ab
189–216	-	Sáprico	19,3e	50,5a	44,6a	0,61b	75,2d	0,23a

⁽¹⁾Médias seguidas por letras iguais, maiúsculas para comparações entre perfis e minúsculas para comparações entre profundidades, não diferem pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade. ⁽²⁾Cor avaliada em pirofosfato de sódio. ⁽³⁾Escala de decomposição de von Post. ⁽⁴⁾Relação carbono:nitrogênio, determinados por analisador elemental Leco CHNS TruSpec (Leco Corporation, St. Joseph, MI, EUA) de acordo com Nelson & Sommers (1996). DS, densidade do solo.

profundidades foram considerados como fonte de variação. Portanto, foram analisadas as variações em duas dimensões: uma vertical, entre as camadas de solo, e outra horizontal, entre os perfis amostrados. As médias foram comparadas pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade. Também foram obtidos os coeficientes de correlação de Person (r) para as correlações entre os teores de alumínio e as profundidades avaliadas. Os níveis de significância de r foram verificados pelo teste t , para observações pareadas, a 1 e 5% de probabilidade.

Resultados e Discussão

A distribuição espacial do Al extraído por KCl 1 mol L⁻¹ variou de acordo com o método de quantificação (Tabela 2). Os três perfis não apresentaram diferenças quanto aos teores de Al quantificados por GF-AAE. No entanto, quando a quantificação foi feita por titulação, os valores foram mais elevados no perfil 1 (P1), sem que tenha, no entanto, diferido do perfil 3 (P3). Os resultados obtidos por GF-AAE mostraram que os teores de Al foram maiores nas camadas mais profundas; porém, os obtidos por titulação, não variaram significativamente com a profundidade. Como a MO das camadas mais profundas dos perfis está em estágio de decomposição mais avançado (sáprico) (Tabela 1), e o Al tem pouca mobilidade no solo (Breemen & Buurman, 2002), pode-se inferir que o aumento de seu teor em profundidade ocorreu pela proximidade com o substrato basal (Zacccone et al., 2011; Gallego et al., 2013).

As extrações de Al feitas com Ca(OAc)₂ e GF-AAE não diferiram entre os perfis. Os teores de H⁺+Al³⁺ também não variaram entre os perfis e nem entre as médias das diferentes profundidades, comportamento verificado também para H⁺. Nesse caso, considera-se que o aumento da concentração de Al seria compensado pela diminuição do pH em profundidade e pelo consequente aumento na atividade de H⁺ (Ebeling et al., 2008; Campos et al., 2010).

Os teores totais de Al extraídos por CuCl₂ foram mais elevados em P3 e nas camadas mais profundas, independentemente do método de quantificação utilizado. A variação vertical no teor de Al pode estar relacionada ao processo de paludização, responsável pela gênese da turfeira. Nesse processo, o acúmulo

em sucessão de restos vegetais que promovem o crescimento vertical do perfil orgânico do solo reduz a influência do embasamento rochoso sobre as camadas superficiais (Zacccone et al., 2011; Gallego et al., 2013). Contudo, a capacidade da MO em formar complexos estáveis com o Al não pode ser negligenciada, principalmente nas camadas mais profundas, onde ela se encontra em estágio mais avançado de decomposição (Cunha et al., 2005, 2009).

Os teores de Al³⁺ extraídos por KCl e quantificados por titulação foram mais elevados do que os quantificados por GF-AAE (Figura 1). O baixo coeficiente de correlação entre os teores de Al³⁺ quantificados por esses métodos sugere que parte do H⁺ liberado da MO do solo pela ação do extrator KCl estaria superestimando os teores de Al³⁺ determinados por titulação (Figura 2). Esses teores são obtidos de forma indireta, pela titulação da acidez do solo com NaOH 0,025 mol L⁻¹ (Claessen, 1997; García-Rodeja et al., 2004; Silva et al., 2008). Nesse caso, parte dos íons H⁺ liberados da MO estaria sendo quantificada em conjunto com os íons H⁺ gerados pela hidrólise do íon Al³⁺, o que não acontece quando a quantificação é feita por GF-AAE, pois o sinal captado pelo espectrômetro é específico de cada átomo (Skoog et al., 2002).

Quando quantificados por GF-AAE, os teores de Al³⁺ extraídos por Ca(OAc)₂ e por KCl não diferiram significativamente entre si (Figura 1) e correlacionaram-se positivamente (Figura 2). Entretanto, a participação dos íons H⁺ em solos com alto teor de matéria orgânica não deve ser negligenciada, uma vez que, dada a sua elevada concentração no extrato analisado (Tabela 2), eles podem fazer com que os resultados obtidos entre os métodos de quantificação sejam diferentes.

Ao se considerar somente o Al³⁺ como fonte de acidez do solo, e analisar a estequiometria de sua hidrólise, espera-se obter, para uma concentração de 1 cmol_c dm⁻³ de Al³⁺, uma concentração de aproximadamente 3 cmol_c dm⁻³ de H⁺ (relação 3:1) (Silva & Mendonça, 2007; Silva et al., 2008). Constatou-se que, para uma concentração média de 1,43 cmol_c dm⁻³ de Al³⁺ extraído por KCl e determinado por GF-AAE, foi produzida uma concentração média de 31,09 cmol_c dm⁻³ de H⁺, ou seja, uma relação 21:1, quando o esperado seria uma

concentração de aproximadamente 4,3 cmol_c dm⁻³ de H⁺. Como os teores de Al³⁺ nos perfis estudados não foram altos (Tabela 2), pode-se inferir que a acidez nos Organossolos foi resultante, principalmente, do H⁺ proveniente dos compostos orgânicos e da hidrólise de outros compostos (Ebeling et al., 2008).

Os maiores teores de Al³⁺ foram obtidos pela extração com CuCl₂ 0,5 mol L⁻¹ e determinados com GF-AAE (Tabela 2 e Figura 1). O CuCl₂, além de extrair o Al³⁺, proporciona a liberação tanto de formas de Al potencialmente ativas, originadas da complexação do cátion com a MO, como de polímeros de Al(OH)

Tabela 2. Teores de Al (cmol_c dm⁻³) extraídos por KCl, Ca(OAc₂) e CuCl₂ e quantificados por espectrofotometria de absorção atômica (Al³⁺) com forno de grafite (GF-AAE), e por titulação (H+Al), em três perfis de Organossolos da turfeira da área de proteção ambiental Pau-de-Fruta, em Diamantina, MG⁽¹⁾.

Profundidade (cm)	KCl		Ca(OAc ₂)		Diferença (H+Al) - Al ³⁺	pH	CuCl ₂ GF-AAE (Al ³⁺ total)
	GF-AAE	Titulação	GF-AAE	Titulação			
P1, Organossolo Háptico Sáprico típico							
0-27	0,37	5,7	0,23	30,36	30,13	5,96	7,41
27-54	0,40	6,3	0,25	33,33	33,08	5,85	7,41
54-81	0,45	7,2	0,27	18,64	18,37	6,78	7,52
81-108	0,53	8,7	0,44	6,93	6,49	5,84	7,63
108-135	0,53	10,3	0,38	31,35	30,97	5,96	7,68
135-162	0,53	5,7	0,45	27,22	26,77	6,09	7,85
162-189	0,52	7,2	0,40	34,81	34,41	6,78	8,67
189-215	0,62	6,5	0,46	33,66	33,2	6,03	8,01
Média	0,49A	7,20B	0,36A	27,04A	26,68A	6,16A	7,77A
P2, Organossolo Háptico Sáprico típico							
0-27	0,39	3,5	0,24	35,31	35,07	6,06	2,58
27-54	0,42	3,8	0,24	42,49	42,25	6,05	5,27
54-81	0,41	2,7	0,27	18,48	18,21	6,79	6,58
81-108	0,45	2,7	0,24	47,52	47,28	6,50	6,53
108-135	0,46	1,8	0,30	37,45	37,15	6,00	7,74
135-162	0,46	3,8	0,42	36,63	36,21	6,07	8,95
162-189	0,47	2,5	0,32	27,22	26,9	5,94	8,89
189-215	0,50	2,4	0,34	28,38	28,04	5,95	13,28
Média	0,45A	2,90A	0,30A	34,19A	33,89A	6,17A	7,48A
P3, Organossolo Háptico Sáprico típico							
0-27	0,47	4,7	0,25	24,25	24,00	6,06	10,76
27-54	0,46	4,4	0,31	32,67	32,36	5,94	12,13
54-81	0,46	6,0	0,31	23,26	22,95	6,79	13,33
81-108	0,45	5,6	0,33	31,84	31,51	5,94	13,50
108-135	0,45	5,2	0,33	49,99	49,66	6,05	13,72
135-162	0,52	3,6	0,34	23,59	23,25	6,77	13,83
162-189	0,54	5,2	0,32	41,58	41,26	5,96	14,66
189-215	0,55	4,2	0,43	37,12	36,69	6,07	16,25
Média	0,49A	4,86AB	0,33A	33,04A	32,71A	6,19A	13,52B
Média dos perfis							
0-27	0,41a	4,63a	0,24a	29,97a	32,60a	6,03ab	6,91a
27-54	0,43a	4,83a	0,27ab	36,16a	37,67a	5,95a	8,27a
54-81	0,44a	5,30a	0,28abc	20,13a	18,29a	6,79b	9,14b
81-108	0,48ab	5,67a	0,34abc	28,76a	26,89a	6,09ab	9,22bc
108-135	0,48ab	5,77a	0,34abc	39,60a	34,06a	6,00ab	9,71bc
135-162	0,50ab	4,37a	0,40c	29,15a	31,49a	6,31ab	10,21bc
162-189	0,51ab	4,97a	0,35abc	34,54a	30,66a	6,23ab	10,74c
189-215	0,56b	4,37a	0,41c	33,05a	30,62a	6,02ab	12,51d

⁽¹⁾Médias seguidas por letras iguais, maiúsculas para comparações entre perfis e minúsculas para comparações entre profundidades, não diferem pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade.

e Al de baixa cristalinidade (Kaiser & Zech, 1996). Em decorrência da sua elevada capacidade extratora, alguns autores, como Arai (1975), consideram o Al extraído por CuCl_2 como o Al total do solo.

Em duas amostras (81–108 e 108–135 cm, P1), os teores de Al^{3+} extraídos com CuCl_2 e quantificados por GF-AAE foram inferiores aos extraídos com KCl e quantificados por titulação (Tabela 2). Esse resultado evidencia a imprecisão na quantificação do teor de Al^{3+} por titulação, com uso do KCl como extrator. Da mesma forma, a maior homogeneidade dos valores de Al obtidos com a utilização do extrator CuCl_2 mostra que este é o mais indicado para a extração do Al reativo em Organossolos, em razão do elevado poder de complexação dos íons Cu^{2+} e da acidez gerada pela solução de CuCl_2 (pH 3,3) (Arai, 1975; Kaiser & Zech, 1996; Coelho et al., 2010).

Nenhum dos métodos apresentou correlação significativa com os teores de C. No entanto, todos os métodos, exceto o da titulação, apresentaram correlações significativas e positivas entre os teores de Al e a relação C/N. Os coeficientes de correlação entre a relação C/N e os teores de Al extraídos com KCl, CuCl_2 e $\text{Ca}(\text{OAc}_2)$ e quantificados por GF-AAE foram de

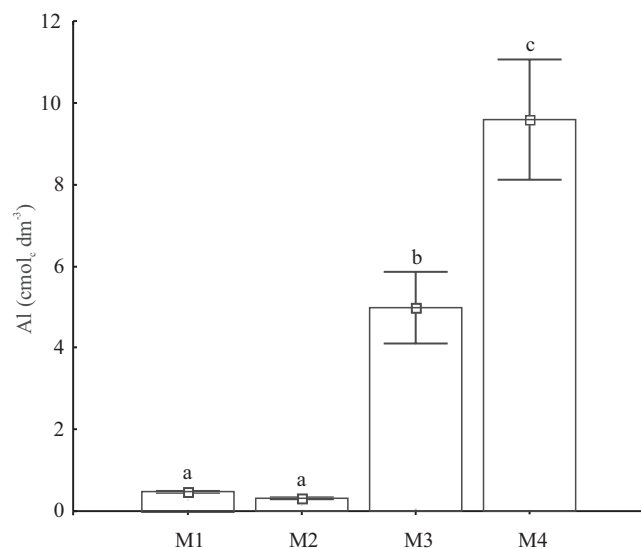


Figura 1. Teores de Al^{3+} : M1, extraído por $\text{Ca}(\text{OAc}_2)$ $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ e determinado por espectrofotômetro de absorção atômica com forno de grafite (GF-AAE); M2, extraído por KCl 1 mol L^{-1} e determinado por GF-AAE; M3, extraído por KCl 1 mol L^{-1} e determinado por titulação; e M4, extraído por CuCl_2 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e determinado por GF-AAE. Médias seguidas por letras iguais não diferem pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade.

$0,7^{**}$, $0,64^*$ e $0,71^{**}$, respectivamente. Para os teores de Al extraídos com KCl e quantificados por titulação, o coeficiente de correlação foi de $0,003$. A relação C/N, no presente trabalho, foi utilizada como indicadora de estágio mais avançado de decomposição da MO e de maior diversidade de grupos funcionais (Nelson & Sommers, 1996; Silva et al., 2008). Os valores mais elevados da relação C/N ocorrem nas camadas mais profundas, onde a matéria orgânica apresenta estágio mais avançado de decomposição (Tabela 1), e sob maior influência do substrato basal inorgânico, o que facilita a complexação de Al proveniente da dissolução de minerais das rochas do embasamento.

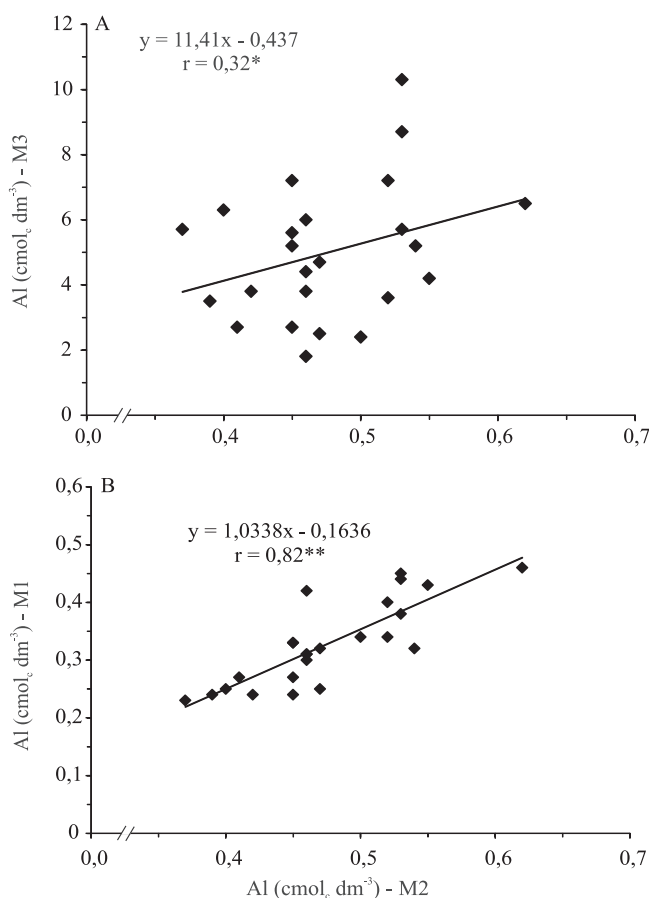


Figura 2. Correlação linear simples (r): A, entre os teores de Al extraídos com KCl e quantificados por espectrofotômetro de absorção atômica com forno de grafite (GF-AAE) (M2), e os extraídos com KCl e quantificados por titulação com NaOH (M3); e B, entre os teores de Al extraídos por KCl e quantificados por GF-AAE (M2), e os extraídos por $\text{Ca}(\text{OAc}_2)$ e quantificados por GF-AAE (M1). ** e * Significativo pelo teste t, a 1 e 5% de probabilidade, respectivamente.

Conclusão

O método indicado para determinação do teor de alumínio trocável em Organossolos é a extração com KCl ou com Ca(OAc₂) e quantificação com espectrofotometria de absorção atômica com forno de grafite.

Referências

- ABREU, P.A.A. O supergrupo espinhaço da Serra do Espinhaço Meridional (Minas Gerais): o rifte, a bacia e o orógeno. **Geonomos**, v.3, p.1-18, 1995.
- ARAI, S. Extraction of active aluminum from acid soils in Japan with different reagents. **Geoderma**, v.14, p.63-74, 1975. DOI: 10.1016/0016-7061(75)90013-0.
- BREEMEN, N.V.; BUURMAN, P. **Soil formation**. Dordrecht: Kluwer, 2002. 376p. DOI: 10.1007/0-306-48163-4.
- CAMPOS, J.R. da R.; SILVA, A.C.; FERNANDES, J.S.C.; FERREIRA, M.M.; SILVA, D.V. Water retention in a peatland with organic matter in different decomposition stages. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.35, p.1217-1227, 2011. DOI: 10.1590/S0100-06832011000400015.
- CAMPOS, J.R. da R.; SILVA, A.C.; VASCONCELLOS, L.L.; SILVA, D.V.; ROMÃO, R.V.; SILVA, E. de B.; GRAZZIOTTI, P.H. Pedochronology and development of peat bog in the environmental protection area Pau-de-Fruta – Diamantina, Brazil. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.34, p.1965-1975, 2010. DOI: 10.1590/S0100-06832010000600021.
- CAMPOS, J.R. da R.; SILVA, A.C.; VIDAL-TORRADO, P.V. Mapping, organic matter mass and water volume of a peatland in serra do espinhaço meridional. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.36, p.723-732, 2012. DOI: 10.1590/S0100-06832012000300004.
- CLAESSEN, M.E.C. (Org.). **Manual de métodos de análise de solo**. 2.ed. rev. atual. Rio de Janeiro: Embrapa-CNPS, 1997. 212p.
- COELHO, M.R.; VIDAL-TORRADO, P.; PEREZ, X.L.O.; MARTINS, V.M.; VÁSQUEZ, F.M. Fracionamento do alumínio por técnicas de dissoluções seletivas em espodossolos da Planície Costeira do Estado de São Paulo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.34, p.1081-1092, 2010. DOI: 10.1590/S0100-06832010000400008.
- CUNHA, T.J.F.; CANELLAS, L.P.; MADARI, B.; RIBEIRO, L.P.; BENITES, V.M.; SANTOS, G.A. Soil organic matter and fertility of anthropogenic dark earths (Terra Preta de Índio) in the Brazilian Amazon basin. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.33, p.85-93, 2009. DOI: 10.1590/S0100-06832009000100009.
- CUNHA, T.J.F.; CANELLAS, L.P.; SANTOS, G. de A.; RIBEIRO, L.P. Fracionamento da matéria orgânica humificada em solos brasileiros. In: CANELLAS, L.P.; SANTOS, G. de A. (Ed.). **Humosfera**: tratado preliminar sobre a química das substâncias húmicas. Campos dos Goytacazes: Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, 2005. p.54-80.
- EBELING, A.G.; ANJOS, L.H.C. dos; VIDAL-PEREZ, D.; PEREIRA, M.G.; VALLADARES, G.S. Relação entre acidez e outros atributos químicos em solos com teores elevados de matéria orgânica. **Bragantia**, v.67, p.429-439, 2008. DOI: 10.1590/S0006-87052008000200019.
- FIGUEIREDO, O.A.R.; ALMEIDA, J.A. Quantificação das formas trocáveis e não trocáveis de alumínio em solos ácidos do estado de Santa Catarina. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.15, p.151-156, 1991.
- GALLEGO, J.L.R.; ORTIZ, J.E.; SIERRA, C.; TORRES, T.; LLAMAS, J.F. Multivariate study of trace element distribution in the geological record of Roñanzas Peat Bog (Asturias, N. Spain). Paleoenvironmental evolution and human activities over the last 8000 cal yr BP. **Science of the Total Environment**, v.454, p.16-29, 2013. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2013.02.083.
- GARCÍA-RODEJA, E.; NÓVOA, J.C.; PONTEVEDRA, X.; MARTÍNEZ-CORTIZAS, A.; BUURMAN, P. Aluminium fractionation of European volcanic soils by selective dissolution techniques. **Catena**, v.56, p.155-183, 2004. DOI: 10.1016/j.catena.2003.10.009.
- HORÁK, I.; VIDAL-TORRADO, P.; SILVA, A.C.; PESSENDA, L.C.R. Pedological and isotopic relations of a highland tropical peatland, Mountain Range of the Espinhaço Meridional (Brazil). **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.35, p.41-52, 2011. DOI: 10.1590/S0100-06832011000100004.
- KAISER, K.; ZECH, W. Defects in estimation of aluminum in humus complexes of podzolic soils by pyrophosphate extraction. **Soil Science**, v.161, p.452-458, 1996. DOI: 10.1097/00010694-199607000-00005.
- KEMPTER, H.; FRENZEL, B. Titanium in ombrotrophic Sphagnum mosses from various peat bogs of Germany and Belgium. **Science of the Total Environment**, v.392, p.324-334, 2008. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2007.11.030.
- MARTIN, L.; FLEXOR, J.M.; SUGUIO, K. Vibrotestemunhador leve: construção, utilização e possibilidades. **Revista do Instituto Geológico**, v.16, p.59-66, 1995. DOI: 10.5935/0100-929X.19950004.
- MATTIELLO, E.M.; PEREIRA, M.G.; ZONTA, E. Efeito da calagem nas propriedades químicas de um Organossolo e no conteúdo de nutrientes da fitomassa do feijoeiro (*Phaseolus vulgaris* L. cv. Carioca). **Revista Universidade Rural: Série Ciências da Vida**, v.26, p.51-56, 2006.
- MOTTA, N.A.C.V.; MELO, V.F. Química de solos ácidos. In: MELO, V. de F.; ALLEONI, L.R.F. (Ed.). **Química e mineralogia do solo**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2009. p.313-381.
- NELSON, D.W.; SOMMERS, L.E. Total carbon, organic carbon, and organic matter. In: SPARKS, D.L. **Methods of soil analysis. Part 3. Chemical methods**. Madison: Soil Science Society of America: American Society of Agronomy, 1996. p.961-1009.
- SANTOS, H.G. dos; JACOMINE, P.K.T.; ANJOS, L.H.C. dos; OLIVEIRA, V.A. de; LUMBRERAS, J.F.; COELHO, M.R.; ALMEIDA, J.A. de; CUNHA, T.J.F.; OLIVEIRA, J.B. de. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. 3.ed. rev. e ampl. Brasília: Embrapa, 2013. 353p.

- SILVA, A.C.; SILVA, V.E.; SILVA, B.P.C.; CAMARGO, P.B. de; PEREIRA, R.C.; BARRAL, U.M.; BOTELHO, A.M.M.; TORRADO, P.V. Composição lignocelulósica e isotópica da vegetação e da matéria orgânica do solo de uma turfeira tropical. II – Substâncias húmicas e processos de humificação. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.37, p.134-144, 2012a. DOI: 10.1590/S0100-06832013000100014.
- SILVA, E. de B.; SILVA, A.C.; GRAZZIOTTI, P.H.; FARNEZI, M.M. de M.; FERREIRA, C.A.; COSTA, H.A.O.; HORAK, I. Comparação de métodos para estimar a acidez potencial mediante determinação do pH SMP em Organossolos da Serra do Espinhaço Meridional. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.32, p.2007-2013, 2008. DOI: 10.1590/S0100-06832008000500022.
- SILVA, I.R.; MENDONÇA, E.S. Matéria orgânica do solo. In: NOVAIS, R.F.; ALVAREZ V., V.H.; BARROS, N.F. de; FONTES, R.L.F.; CANTARUTTI, R.B.; NEVES, J.C.L. (Ed.). **Fertilidade do solo**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2007. p.275-357.
- SILVA, M.L. da; SILVA, A.C.; SILVA, B.P.C.; BARRAL, U.M.; SOARES, P.G.S.; VIDAL-TORRADO, P. Surface mapping, organic matter and water stocks in peatlands of the Serra do Espinhaço Meridional – Brazil. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.37, p.1149-1157, 2013. DOI: 10.1590/S0100-06832013000500004.
- SILVA, V.E.; SILVA, A.C.; PEREIRA, R.C.; CAMARGOS, P.B. de; SILVA, B.P.C.; BARRAL, U.M.; MENDONÇA FILHO, C.V. Composição lignocelulósica e isotópica da vegetação e da matéria orgânica do solo de uma turfeira tropical. I – composição florística, fitomassa e acúmulo de carbono. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.37, p.121-133, 2012b. DOI: 10.1590/S0100-06832013000100013.
- SKOOG, D.A.; HOLLER, F.J.; NIEMAN, T.A. **Princípios de análise instrumental**. 5.ed. Porto Alegre: Bookman, 2002. 836p.
- VALLADARES, G.S.; GOMES, E.G.; MELLO, J.C.C.B.S. de; PEREIRA, M.G.; ANJOS, L.H.C. dos; EBELING, A.G.; BENITES, V. de M. Análise dos componentes principais e métodos multicritério ordinais no estudo de organossolos e solos afins. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.32, p.285-296, 2008. DOI: 10.1590/S0100-06832008000100027.
- VANCE, G.F.; STEVENSON, F.K.; SIKORA, F.J. Environmental chemistry of aluminum organic complexes. In: SPOSITO, G. (Ed.). **The environmental chemistry of aluminum**. Boca Raton: Lewis, 1995. p.169-220.
- ZACCONE, C.; SANEI, H.; OUTRIDGE, P.M.; MIANO, T.M. Studying the humification degree and evolution of peat down a Holocene bog profile (Inuvik, NW Canada): a petrological and chemical perspective. **Organic Geochemistry**, v.42, p.399-408, 2011. DOI: 10.1016/j.orggeochem.2011.02.004.
- ZAMBROSI, F.C.B.; ALLEONI, L.R.F.; CAIRES, E.F. Teores de alumínio trocável e não trocável após calagem e gessagem em Latossolo sob plantio direto. **Bragantia**, v.66, p.487-495, 2007. DOI: 10.1590/S0006-87052007000300016.

Recebido em 1 de novembro de 2013 e aprovado em 10 de fevereiro de 2014