

**Cloreto de cobre (CuCl_2) como extrator de Al
associado à matéria orgânica em Espodossolos
do litoral do Estado de São Paulo**

ISSN 1678-0892

Dezembro, 2010

*Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
Centro Nacional de Pesquisa de Solos
Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento*

Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento 158

**Cloreto de cobre (CuCl₂) como
extrator de Al associado à matéria
orgânica em Espodosolos do
litoral do Estado de São Paulo**

*Maurício Rizzato Coelho
Pablo Vidal-Torrado
Vanda Moreira Martins
Xosé Luis Otero Pérez
Felipe Macías Vásquez*

Rio de Janeiro, RJ
2010

Embrapa Solos

Rua Jardim Botânico, 1.024 - Jardim Botânico. Rio de Janeiro, RJ

Fone: (21) 2179-4500

Fax: (21) 2274-5291

Home page: www.cnps.embrapa.br

E-mail (sac): sac@cnps.embrapa.br

Comitê Local de Publicações

Presidente: Daniel Vidal Pérez

Secretário-Executivo: Jacqueline Silva Rezende Mattos

Membros: Ademair Barros da Silva, Cláudia Regina Delaia, Maurício Rizzato Coelho, Elaine Cristina Cardoso Fidalgo, Joyce Maria Guimarães Monteiro, Ana Paula Dias Turetta, Fabiano de Carvalho Balieiro, Quitéria Sônia Cordeiro dos Santos.

Supervisor editorial: Jacqueline Silva Rezende Mattos

Normalização bibliográfica: Ricardo Arcanjo de Lima

Revisão de texto: Jacqueline Silva Rezende Mattos

Editoração eletrônica: Júlia Rodrigues Santos de Pinho Mineiro
Jacqueline Silva Rezende Mattos

1ª edição

1ª impressão (2010): online

Todos os direitos reservados.

A reprodução não-autorizada desta publicação, no todo ou em parte, constitui violação dos direitos autorais (Lei nº 9.610).

C672c Coelho, Maurício Rizzato.

Cloreto de cobre (CuCl₂) como extrator de Al associado à matéria orgânica em Espodossolos do litoral do Estado de São Paulo / Maurício Rizzato Coelho ... [et al.]. — Dados eletrônicos. — Rio de Janeiro : Embrapa Solos, 2010.

26 p. - (Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento / Embrapa Solos, ISSN 1678-0892 ; 158).

Sistema requerido: Adobe Acrobat Reader.

Modo de acesso: < <http://www.cnps.embrapa.br/solosbr/publicacao.html> >.

Título da página da Web (acesso em 21 dez. 2010).

1. Pirofosfato de sódio. 2. pH de equilíbrio. 3. Solo de restinga. I. Vidal-Torrado, Pablo. II. Martins, Vanda Moreira. III. Pérez, Xosé Luis Otero. IV. Vásquez, Felipe Macías. V. Título. VI. Série.

CDD (21.ed.) 631.42

© Embrapa 2010

Sumário

Resumo	5
Abstract	7
Introdução	9
Material e métodos	10
Meio físico	10
Trabalhos de campo	11
Análises laboratoriais	11
Resultados e discussão	12
Os valores do pH de equilíbrio do solo e os fatores que governam a extração	13
Relação entre o Al_{Cu} e o Corg	14
Saturação por Al no húmus (Al/Corg)	15
Seletividade do pirofosfato e do $CuCl_2$	18
Conclusões	21
Agradecimentos	22
Referências	22

Cloreto de cobre (CuCl_2) como extrator de Al associado à matéria orgânica em Espodosolos do litoral do Estado de São Paulo

Maurício Rizzato Coelho¹

Pablo Vidal-Torrado²

Vanda Moreira Martins³

Xosé Luis Otero Pérez⁴

Felipe Macías Vázquez⁴

Resumo

O pirofosfato de sódio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ é o extrator mais utilizado para formas de Al associado à matéria orgânica do solo. No entanto, sua seletividade tem sido questionada, de tal forma que alguns autores recomendam outros extratores em substituição ao pirofosfato. O sal não tamponado de CuCl_2 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ é um deles. Objetivando avaliar a capacidade extratora desse reagente comparativamente ao pirofosfato e outros reagentes seletivos para solos de restinga, foram analisados os horizontes de 27 perfis de Espodosolos e 4 de Neossolos Quartzarênicos representativos do litoral do Estado de São Paulo (municípios de Bertioga, Cananéia e Ilha Comprida), muitos deles descritos e coletados em cronossequência. Além do Al extraído por CuCl_2 (Al_{Cu}) e pirofosfato (Al_{p}), os seguintes procedimentos analíticos foram executados: carbono orgânico do solo (Corg), pH da mistura solo-solução extratora de CuCl_2 (pH de equilíbrio), pH medido em água, Al extraído

¹ Pesquisador da Embrapa Solos. Rua Jardim Botânico, 1.024. CEP: 22.460-000, Jardim Botânico, Rio de Janeiro - RJ. E-mail: mauricio@cnpes.embrapa.br

² Professor do Departamento de Ciência do Solo, ESALQ-USP. Caixa Postal 09, CEP: 13.418-900, Piracicaba - SP. Bolsista do CNPq. E-mail: pablo@ciagri.usp.br

³ Professora do Curso de Geografia da Universidade Estadual do Oeste do Paraná (Unioeste) - Campus de Marechal Cândido Rondon. Rua Pernambuco, 1.777, Centro. CEP: 85.960-000 - Marechal Cândido Rondon - PR. E-mail: mmvanda@hotmail.com

⁴ Professor do Departamento de Edafología de la Universidad de Santiago de Compostela. Campus Universitario Sur. Facultad de Biología. Espanha. E-mail: xl.otero@usc.es; felipe.macias.vazquez@usc.es

por oxalato (Al_o), por $LaCl_3$ (Al_{La}) e por KCl (Al_k). Dos resultados alcançados, destacam-se: (a) o $CuCl_2$ é um forte agente tamponante, definindo o pH de equilíbrio, que variou de 2,0 a 3,7, enquanto o pH medido em água, de 3,1 a 6,7; (b) tanto o pH da solução extratora (pH 3) quanto a afinidade do íon Cu aos sítios de troca da matéria orgânica do solo parecem ser os responsáveis pela eficácia do $CuCl_2$ na extração do Al-húmus, corroborando os resultados de literatura; (c) o pirofosfato de sódio e o $CuCl_2$ removeram conteúdos diferenciados de Al nos solos estudados; (d) $CuCl_2$ foi o que melhor se correlacionou ao Corg; (e) no entanto, ambos os extratores careceram de total seletividade, extraindo formas inorgânicas de Al, sendo que o pirofosfato de sódio é o menos seletivo para Al-húmus; e (f) $CuCl_2$ indicou ser um eficaz substituto ao pirofosfato nos estudos de Espodosolos tropicais, inclusive com potencial para ser incorporado como critério diagnóstico da classe no Sistema Brasileiro de Classificação de Solos, já que tal ordem carece de atributos químicos diagnósticos, necessários ao seu adequado enquadramento taxonômico.

Termos de indexação: pirofosfato de sódio; pH de equilíbrio; complexos Al-húmus; solos de Restinga.

Copper chloride (CuCl_2) as extractant of Al bound to soil organic matter in Spodosols of São Paulo State coastal plain, Brazil

Abstract

Sodium pyrophosphate 0.1 mol L^{-1} is the most widely used extractant for aluminum bound to soil organic matter (Al-humus). However, its selectivity has been questioned, so that some authors have recommended using other extractants to replace pyrophosphate. The salt buffered 0.5 M CuCl_2 is one. Aiming to evaluate the extraction capacity of this reagent compared to pyrophosphate and other selective reagents, we analyzed all horizons of 27 soil profiles of Spodosols and 4 Quartzipsamments representative of the sand coast plain of São Paulo State (Bertioga, Cananéia and Ilha Comprida counties), many of them described and collected in a soil chronosequence. Besides the Al extracted by CuCl_2 (Al_{Cu}) and pyrophosphate (Al_{p}), the following analytical procedures were performed: organic carbon (Corg), pH of the mixture soil-extracting solution of CuCl_2 , pH measured in water, Al extracted by oxalate (Al_{o}), LaCl_3 (Al_{La}) and KCl (Al_{K}). The main findings were: (a) CuCl_2 is a strong buffering agent, controlling the final pH of the soil-solution mixture, which ranged from 2.0 to 3.7, while the pH measured in water ranged from 3.1 to 6.7, (b) both the pH of extracting solution (pH 3) as the affinity of Cu to the exchange sites of soil organic matter appear to be responsible for the effectiveness of CuCl_2 on the extraction of Al-humus, corroborating the results of literature (c) sodium pyrophosphate and CuCl_2 removed differentiated Al contents in the studied soils, (d) CuCl_2 was most closely related to Corg (e) however, both reagentes were not selective,

extracting Al-inorganic forms. The sodium pyrophosphate is the least selective for Al-humus, and (f) CuCl_2 showed to be more effective than pyrophosphate in studies of tropical Spodosols, with the potential to be incorporated into the chemical diagnostic criteria of soil order in the Brazilian System of Soil Classification.

Index terms: sodium pyrophosphate, pH of the soil-extracting solution of CuCl_2 , Al-humus complexes; Restinga soils.

Introdução

Elevadas concentrações de Al dissolvido na solução do solo são frequentemente observadas nos locais onde predominam os Espodosolos e, por isso, são de grande preocupação ambiental devido aos efeitos potencialmente adversos do Al inorgânico aquoso nos organismos terrestres e aquáticos (DAHLGREN; WALKER, 1993). Nesses solos, são em número de cinco as principais fontes do elemento (DRISCOLL et al., 1985; DAHLGREN; UGOLINI, 1991): (1) Al trocável; (2) complexos Al-húmus; (3) Al substituindo o Fe nos óxidos de Fe livres; (4) polímeros de Al-hidróxi na posição entrecamada dos silicatos 2:1; e (5) aluminossilicatos pouco cristalinos, tais como alofana e imogolita. A maioria dos Espodosolos contém apreciáveis quantidades das quatro primeiras fontes de Al, enquanto a alofana e a imogolita são menos comuns (DAHLGREN; WALKER, 1993) ou mesmo ausentes naqueles não boreais (BUURMAN; JONGMANS, 2005), incluindo os Espodosolos tropicais. Nesses, geralmente formados em condições de hidromorfismo (BREEMEN; BUURMAN, 2002), complexos de Al-húmus predominam nos horizontes espódicos (TAKAHASHI et al., 1995; BREEMEN; BUURMAN, 2002; COELHO, 2008) e são, portanto, as formas dominantes de Al ativo (TAKAHASHI et al., 1995).

O Al complexado à matéria orgânica do solo é comumente determinado por técnicas de dissolução seletiva (GARCÍA-RODEJA et al., 2004). O extrator mais comum para essa forma do elemento é o pirofosfato de sódio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (KAISER; ZECH, 1996). No entanto, muitos trabalhos têm demonstrado a inespecificidade desse extrator para formas orgânicas de Al (e de Fe) (COELHO et al., 2010a), ao ponto de Kaiser e Zeck (1996) afirmarem que o extrator pirofosfato não deveria mais ser utilizado para estimar metais em complexos húmicos. Devido à extração com o pirofosfato superestimar o Al complexado à matéria orgânica do solo, outros métodos de dissolução seletiva, tais como as extrações com o CuCl_2 e o LaCl_3 , estão sendo recomendados e utilizados para fracionar as formas de Al orgânico (GARCÍA-RODEJA et al., 2004).

No presente estudo procurou-se avaliar alguns parâmetros (pH de equilíbrio, fatores que governam a extração, Al *versus* carbono orgânico, saturação por Al no húmus e seletividade) relacionados ao CuCl_2 na dissolução do Al,

sobretudo daquele ligado à matéria orgânica em Espodossolos e alguns poucos Neossolos Quartzarênicos representativos do litoral paulista, comparando-o, sobretudo, ao pirofosfato de sódio. Esses dois extratores foram selecionados devido à habilidade dos mesmos em remover Al que se encontra unido à matéria orgânica em diferentes graus de estabilidade, colaborando para o entendimento da química dos complexos Al-húmus (GARCÍA-RODEJA et al., 2004). Além disso, a indicação de Kaiser e Zeck (1996) de se utilizar o CuCl₂ em substituição ao pirofosfato de sódio suscita interesses na comparação entre ambos os extratores, avaliando-se suas eficácias e limitações na extração do Al associado à matéria orgânica em solos como os Espodossolos, cuja formação e (i)-mobilidade dos complexos Al-húmus no sistema estão dentre os principais mecanismos responsáveis pela sua gênese (COELHO, 2008).

Material e Métodos

Meio físico

Foram coletadas amostras de 31 perfis de solos (27 Espodossolos e 4 Neossolos Quartzarênicos) descritos sob vegetação de restinga em três municípios do Estado de São Paulo: Bertioga, Cananéia e Ilha Comprida.

O clima do litoral do Estado de São Paulo é do tipo "Af", tropical úmido ou super-úmido, com chuvas distribuídas durante todo o ano, conforme classificação climática de Köppen (SETZER, 1966). Segundo dados climatológicos da estação meteorológica do DAEE em Bertioga (24° 45,6'S e 46° 04,2'W), obtidos entre 1941 e 1970, as temperatura e precipitação médias anuais são, respectivamente, 24,8 °C e 3.200 mm, sendo considerada uma das regiões mais úmidas do Brasil (MARTINS et al., 2008).

Os perfis estudados se desenvolveram nos sedimentos arenosos quaternários marinhos (SUGUIO; MARTIN, 1978; SUGUIO et al., 1999). Os solos sob vegetação de restinga englobam aqueles genericamente classificados como Espodossolos e Neossolos Quartzarênicos (OLIVEIRA et al., 1992).

Trabalhos de campo

Após seleção dos locais de amostragem, foram abertas as trincheiras, descritos e amostrados os perfis conforme Santos et al. (2005) e os solos classificados segundo Embrapa (2006). A localização e a descrição dos solos e paisagens estudadas estão detalhadas em Coelho et al. (2010b).

Análises laboratoriais

As amostras de solo foram secas ao ar, destorroadas com um martelo de borracha, quando necessário, e passadas em peneira com malha de 2 mm, obtendo a fração terra fina seca ao ar, onde foram realizadas as análises químicas. O pH foi determinado tanto em água, utilizando para tal relação solo:solução 1:2,5 após agitação e repouso de 1 hora (EMBRAPA, 1997), como na solução de equilíbrio, após extração com CuCl₂ (pH CuCl₂) e agitação, centrifugação e filtragem do sobrenadante. A determinação do carbono orgânico (Corg) com dicromato de potássio foi realizada segundo Embrapa (1997).

Os seguintes procedimentos foram realizados para extração do alumínio:

a) extração com oxalato ácido de amônio de acordo com Buurman et al. (1996): relação solo:solução de 1:50, agitando por 4 horas no escuro. A suspensão foi centrifugada por 15 minutos a 2.500 rpm após adição de quatro gotas de "superfloc". O sobrenadante foi filtrado através de papel de filtro lavado em ácido (7-11 μm de diâmetro de poro);

b) extração com pirofosfato de sódio 0,1 mol L⁻¹ (pH 10; Al_p): relação solo:solução 1:100, agitando por 16 horas (BUURMAN et al., 1996);

c) extração com CuCl₂ 0,5 mol L⁻¹ (pH 3; Al_{Cu}): 5 g de solo foram agitados durante 5 minutos com 50 mL da solução extratora. Após agitação a suspensão permaneceu em repouso durante 12 horas, seguido de nova agitação durante 30 minutos e filtragem através de papel de filtro lavado em ácido. Lavou-se o solo contido no papel de filtro com CuCl₂ até completar o volume para 100 mL (JUO; KAMPRATH, 1979);

d) extração com LaCl₃ 0,33 mol L⁻¹ (pH 4; Al_{La}): agitaram-se 10 g de solo durante 2 horas com 50 mL da solução extratora. A suspensão foi filtrada utilizando papel de filtro lavado em ácido; e o solo nele retido foi lavado com LaCl₃ até completar o volume para 100 mL (HARGROVE; THOMAS, 1981);

e) extração com KCl mol L⁻¹ (pH 5; Al_K): 5 g de solo foram agitados durante 5 minutos com 50 mL da solução extratora. Após agitação, procedeu-se imediatamente a filtração da suspensão em papel de filtro lavado em ácido (RAIJ et al., 2001).

O alumínio nos extratos foi determinado por espectroscopia de absorção atômica. Os resultados apresentados para esse elemento representam a média das análises realizadas em duplicata que diferiram entre si em menos que 10%.

Os dados foram ajustados utilizando-se técnicas de regressão linear pelo programa STATISTICA 6.0 (StatSoft, EUA). A qualidade dos ajustes foi verificada por meio de coeficientes de correlação e da significância dos coeficientes angulares.

Resultados e discussão

Juo e Kamprath (1979) foram os primeiros a propor o CuCl₂ 0,5 mol L⁻¹ como um extrator de Al não trocável reativo nos solos. A habilidade do Cu²⁺ para formar complexos relativamente fortes com a matéria orgânica do solo torna esse extrator potencialmente adequado à remoção de Al organicamente unido (SOON, 1993; JUO; KAMPRATH, 1979). No entanto, a eficiência do CuCl₂ na remoção de Al-húmus tem sido atribuída, sobretudo, ao baixo valor de pH da solução, normalmente 3,0 (HARGROVE; THOMAS, 1981; OATES; KAMPRATH, 1983; PONETTE et al., 1996). Dada à importância do pH no controle do Al extraído por meio de sais não tamponados, Ponette et al. (1996) sugeriram que tanto o pH da mistura solo-solução extratora como do solo deveriam ser mencionados nas análises de rotina quando se estuda o elemento.

Os valores do pH de equilíbrio e do solo e os fatores que governam a extração

Os valores do pH de equilíbrio (valores mínimo, máximo e a média de, respectivamente, 2,0, 3,7 e 2,7) foram sempre muito inferiores aos do pH medido em água (valores mínimo, máximo e a média de, respectivamente, 3,1, 6,5 e 4,7), evidenciando os apontamentos de Oates e Kamprath (1983): a solução de CuCl₂ é um ácido fraco (pH 3) e, portanto, é um eficiente agente tamponante, controlando e definindo o pH final da mistura solo-solução.

A Figura 1 mostra a relação entre os valores de pH (medido em água e na solução de equilíbrio) e o conteúdo de Al extraído por CuCl₂ (Al_{Cu}). Observa-se que o Al_{Cu} tende a aumentar com o aumento do pH no extrato após o equilíbrio, fato também constatado por García-Rodeja et al. (2004) para solos vulcânicos europeus, enquanto o pH medido em água (pH H₂O) comporta-se inversamente. No entanto, a grande dispersão dos dados mostrada na Figura 1 indica que nem o pH do solo e nem o de equilíbrio são os únicos fatores que explicam a diferente eficácia do CuCl₂ na extração do Al dos solos estudados. De fato, Oates e Kamprath (1983) e Ponette et al. (1996) observaram que o efeito do pH da mistura solução salina e solo é muito menor em solos minerais, como os aqui analisados, comparativamente àqueles orgânicos. Possivelmente, o poder de substituição do CuCl₂ nos solos estudados deve ser atribuído, principalmente, à forte afinidade dos íons Cu pelos sítios de troca orgânicos, fato já constatado por Hargrove e Thomas (1984).

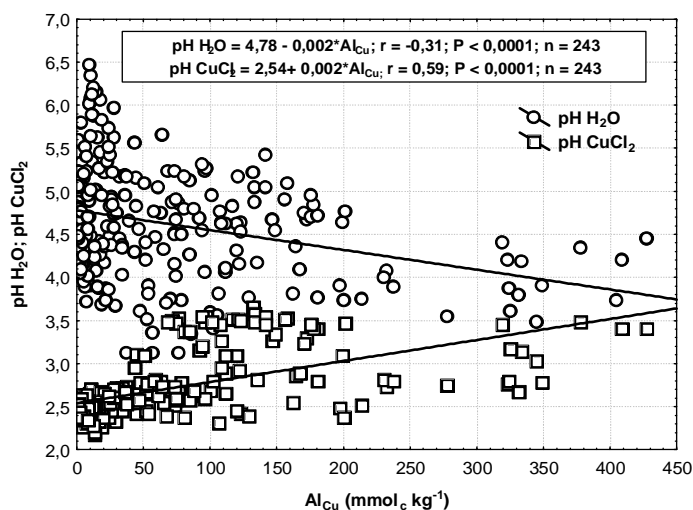


Figura 1. Relação entre os valores de pH medido em água ($\text{pH H}_2\text{O}$) e na solução de equilíbrio (pH CuCl_2) com o Al extraído por CuCl_2 (Al_{Cu}).

Relação entre o Al_{Cu} e o Corg

A primeira e forte evidência da capacidade do CuCl_2 em extrair Al associado à matéria orgânica do solo vem da relação do Al_{Cu} com Corg ($r = 0,48^{***}$), a qual é mostrada na Figura 2. Uma melhor correlação entre essas variáveis foi reportada por Urrutia et al. (1995) para solos ácidos da Galícia ($r = 0,74^{***}$) e García-Rodeja et al. (2004) para solos vulcânicos Europeus ($r = 0,85^{***}$). Apesar da correlação significativa (Figura 2), a dispersão dos dados é muito elevada, possivelmente reflexo da: **(a)** grande diversidade e natureza diferenciada da matéria orgânica (química e grau de humificação) dos horizontes e perfis aqui analisados, possivelmente de maior variabilidade em relação àquelas reportadas por Urrutia et al. (1995) e García-Rodeja et al. (2004); **(b)** variabilidade tanto dos valores de pH como do conteúdo de Al a ser incorporado na matéria orgânica dos diversos horizontes e perfis dos solos estudados, formados em diferentes períodos como resultado de processos pedogenéticos diferenciados; **(c)** diversidade mineralógica como consequência da atuação dos processos de formação diferenciados ao longo dos horizontes e perfis estudados, fato constatado por Coelho et al. (2010c) para os solos estudados; e **(d)** ação diferenciada do CuCl_2 na extração do Al dos variados tipos e/ou graus de cristalinidade dos minerais de Al ali forma-

dos. Para o extrator pirofosfato, a dispersão dos dados é ainda maior quando o relaciona ao Corg ($r = 0,31^{***}$; $n = 176$; dados não apresentados), sugerindo maior seletividade do CuCl_2 ao Al associado à matéria orgânica dos solos estudados (COELHO et al., 2010a).

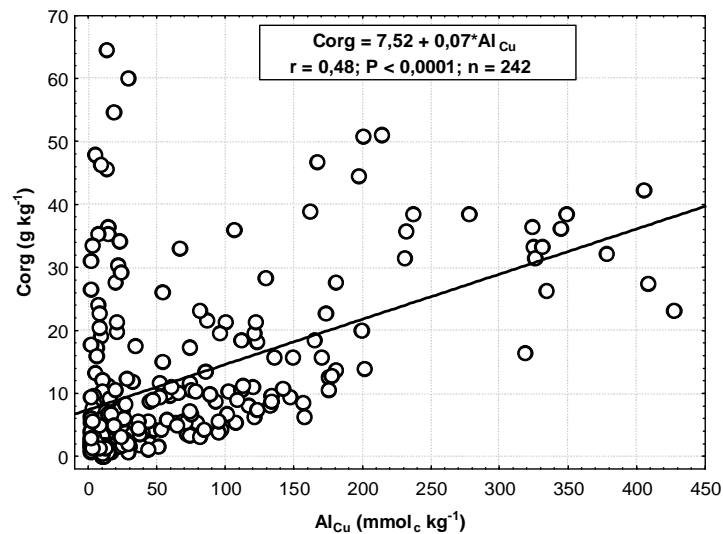


Figura 2. Relação entre Al extraído por CuCl_2 (Al_{Cu}) e carbono orgânico (Corg) para o conjunto de horizontes e perfis estudados.

Saturação por Al no húmus (Al/Corg)

Embora a relação molar Al/Corg seja fortemente dependente do grau de humificação e da química da matéria orgânica do solo, ela pode proporcionar uma medida do grau de saturação de Al no húmus (GARCÍA-RODEJA et al., 2004). Multiplicando-se a equação acima por 100, tem-se a porcentagem de saturação por Al na matéria orgânica dos solos estudados ($(\text{Al}/\text{Corg}) * 100$) (URRUTIA et al., 1995), cujos elementos, Al e Corg, são mais comumente co-determinados após extração com pirofosfato de sódio (COELHO et al., 2010a). A utilização tanto do Corg (oxidação com dicromato de potássio) como do Al_{Cu} no cálculo da saturação por Al no húmus implicará na sua subestimativa em relação ao uso do pirofosfato na extração de ambos os elementos, já que as extrações com o pirofosfato apresentam, em geral, valores superiores de Al e inferiores de carbono pirofosfato comparativamente ao Al_{Cu} e Corg obtidos de amostras idênticas.

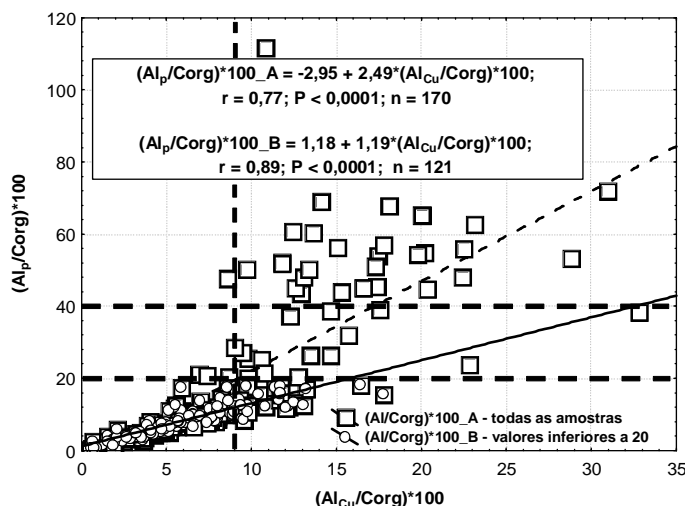


Figura 3. Relação entre a saturação por Al no húmus medida por pirofosfato ($(\text{Al}_p/\text{Corg}) \cdot 100$) e aquela medida com CuCl_2 ($(\text{Al}_{\text{Cu}}/\text{Corg}) \cdot 100$). $(\text{Al}/\text{Corg}) \cdot 100_{\text{A}}$ refere-se a todo o conjunto de dados; $(\text{Al}/\text{Corg}) \cdot 100_{\text{B}}$ refere-se apenas as amostras com valores de $(\text{Al}_p/\text{Corg}) \cdot 100$ inferiores a 20. Linhas tracejadas delimitam a provável máxima capacidade de saturação da matéria orgânica por Al, calculada tanto por pirofosfato (valor de 20) como CuCl_2 (valor de 9), bem como o valor de 40, acima do qual há um aumento considerável da dispersão dos dados.

O grau de saturação por Al no húmus, utilizando-se da relação entre o Al extraído pelo CuCl_2 e o carbono orgânico ($(\text{Al}_{\text{Cu}}/\text{Corg}) \cdot 100$) variou entre 0,04 a 32,73, com média de 6,70. A Figura 3 mostra a relação entre os graus de saturação do elemento calculados por pirofosfato e CuCl_2 . Nota-se, pelo exame da mesma, que para valores acima de 20 quando se utiliza pirofosfato no cálculo da relação Al/Corg, há um considerável aumento da dispersão dos dados, haja vista o melhor ajuste da curva quando se excluem tais dados ($r = 0,89^{***}$; $n = 121$) em relação ao conjunto total de amostras ($r = 0,77^{***}$; $n = 170$). A dispersão é, ainda, magnificada a valores de Al_p/Corg superiores a 40. Esses resultados, juntamente com aquele proveniente da Figura 4, convergem para as seguintes interpretações: **(a)** o valor de 20, quando se utiliza pirofosfato no cálculo da relação Al/Corg, pode indicar a máxima capacidade de saturação metálica no húmus para a maioria das amostras, tal como definido por Urrutia et al. (1995) em solos ácidos da Galícia, Espanha; **(b)** há uma decréscimo da habilidade do CuCl_2 em dissolver Al comparativamente ao pirofosfato à medida que há um aumento da saturação do elemento no húmus (Figura 4).

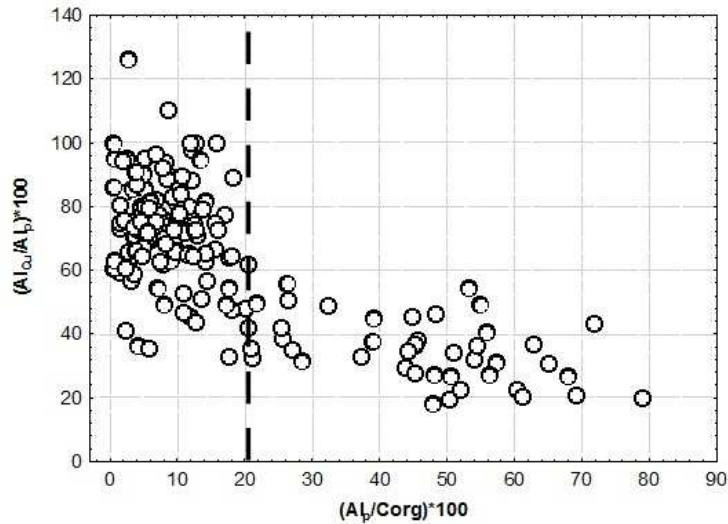


Figura 4. Relação entre o grau de saturação por Al no húmus medido com pirofosfato ($(\text{Al}_p/\text{Corg}) \cdot 100$) e a porcentagem de Al extraído por CuCl_2 em relação ao pirofosfato ($(\text{Al}_{\text{Cu}}/\text{Al}_p) \cdot 100$). À medida que se aumenta o grau de saturação por Al no húmus reduz a eficácia do CuCl_2 em relação ao pirofosfato. A linha tracejada delimita o valor de 20 para Al_p/Corg , acima do qual há uma redução significativa da capacidade do CuCl_2 de extrair Al em relação ao pirofosfato.

A maior eficácia do pirofosfato em relação ao CuCl_2 , inclusive em dissolver materiais inorgânicos de Al, que estão presentes em muitos horizontes espódicos estudados (COELHO et al., 2010c), devem contribuir tanto para a existência como para a maior dispersão dos dados a valores de saturação por Al no húmus superiores a 20, tal como mostrado na Figura 3. Essa figura também possibilita uma correspondência desse mesmo valor àquele calculado pela relação $\text{Al}_{\text{Cu}}/\text{Corg}$. Do exame da Figura 3 se obtém o valor nove (ou próximo) para a suposta máxima saturação por Al no húmus para a maioria das amostras quando se utiliza o CuCl_2 como extrator. Acima desse valor há uma forte tendência para uma maior dispersão dos dados (Figura 3), como comentado anteriormente, além de englobar a grande maioria das amostras cuja saturação por Al no húmus ultrapassa 20 unidades quando se utiliza pirofosfato no cálculo ($(\text{Al}_p/\text{Corg}) \cdot 100$).

Seletividade do pirofosfato e do CuCl_2

A falta de seletividade dos extratores pirofosfato e CuCl_2 para formas Al-húmus refere-se às suas habilidades em extrair outras formas de Al que não somente aquela unida à matéria orgânica. Ambos extratores carecem de total seletividade, como já argumentado anteriormente e veremos a seguir.

As Figuras 5 e 6 mostram a relação entre as formas inorgânicas de Al não cristalino ($\text{Al}_o\text{-Al}_p$; GARCÍA-RODEJA et al., 2004) e o teor do elemento extraído por pirofosfato e CuCl_2 para um conjunto de amostras que reconhecidamente apresentam formas inorgânicas de Al (COELHO et al., 2010c). Tais amostras mostram os maiores graus de saturação por Al no húmus ($(\text{Al}_{\text{Cu}}/\text{Corg}) * 100 > 18$) e baixos conteúdos de Corg (Figura 7). O bom ajuste das curvas nas referidas figuras sugerem a falta de seletividade de ambos os extratores, com maior eficácia do pirofosfato para tais formas, tal como evidenciado pelos maiores valores de r das relações envolvendo pirofosfato (Figuras 5 e 6). No entanto, para essas mesmas amostras há uma forte correlação entre o Corg e o Al obtido tanto por CuCl_2 ($r = 0,98^{***}$; Figura 7), como por pirofosfato ($r = 0,96^{***}$; dados não mostrados), sugerindo que: **(a)** essa é a principal forma do elemento extraído por ambos os reagentes, mesmo quando formas inorgânicas não cristalinas estão presentes; **(b)** há uma maior e significativa similaridade quanto ao tipo de matéria orgânica para as amostras com relação $(\text{Al}_{\text{Cu}}/\text{Corg}) * 100$ superior a 18 em relação às demais, tal como pode ser evidenciado pela dispersão dos dados da Figura 7, a qual é muito inferior para as primeiras ($(\text{Al}_{\text{Cu}}/\text{Corg}) * 100 > 18$). De fato, essas compreendem apenas horizontes Bs, Bhs e C, todos bem drenados, enquanto aquelas amostras com saturação por Al no húmus inferior a 18 ($(\text{Al}_{\text{Cu}}/\text{Corg}) * 100$) englobam uma grande diversidade de tipos de horizontes (A, Bh, Bs, Bhm, Bsm, C, Cg e horizontes intermediários), de composição orgânica e mineral muito variados devido à diversidade dos processos de formação e das condições químicas atuais para estabilização e manutenção de tais compostos (COELHO et al., 2010c); **(c)** a maioria dessas amostras tem capacidade de saturação por Al no húmus ($(\text{Al}_{\text{Cu}}/\text{Corg}) * 100$) com valores mínimo, máximo e a média de 18,06%, 32,73% e 23,65%, respectivamente, superior àquela máxima encontrada por Higashi (1983), indicando que o CuCl_2 extrai outras formas que não somente Al associado à matéria orgânica

do solo. Esse autor mostrou, por meio da co-extração do alumínio e do carbono de formas sintéticas de substâncias húmicas, que sua máxima capacidade complexante ((Al/Carbono orgânico) varia de 0,12 a 0,22.

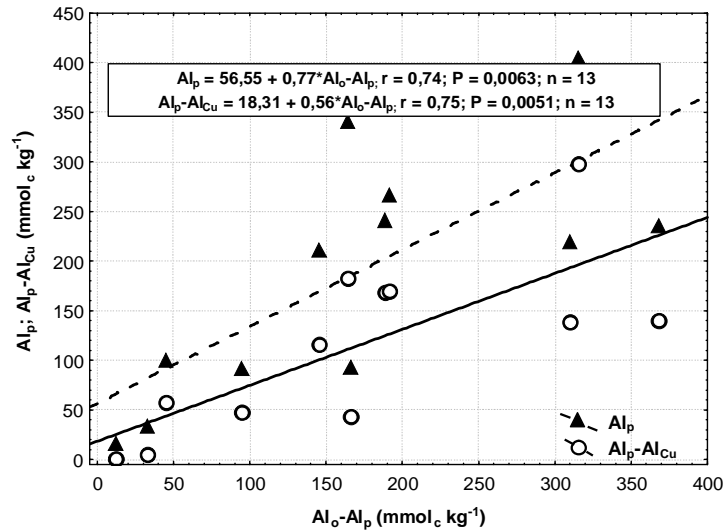


Figura 5. Relação entre Al inorgânico não cristalino ($\text{Al}_0 - \text{Al}_p$) e as variáveis Al extraído por pirofosfato (Al_p) e a fração extraída especificamente por pirofosfato, mas não por CuCl_2 ($\text{Al}_p - \text{Al}_{Cu}$) (GARCÍA-RODEJA et al., 2004). Consideraram-se apenas valores positivos para as diferenças $\text{Al}_0 - \text{Al}_p$. Valores referentes às amostras com relação ($\text{Al}_{Cu}/\text{Corg}$) * 100 iguais ou superiores a 18.

A Figura 5 também revela que com o aumento da quantidade de alumínio extraído de formas inorgânicas ($\text{Al}_0 - \text{Al}_p$) há uma tendência a maior eficácia do pirofosfato em relação ao CuCl_2 , uma vez que os valores de Al_p e $\text{Al}_p - \text{Al}_{Cu}$ tendem a tornarem-se cada vez mais distantes entre si; tendência não observada na Figura 6. Esta mostra que os valores de Al extraído por CuCl_2 se mantêm muito próximos aos teores do elemento especificamente extraídos por esse reagente, mas não por LaCl_3 ($\text{Al}_{Cu} - \text{Al}_{La}$), independente da quantidade de Al inorgânico. As tendências observadas acima corroboram a capacidade diferenciada dos extratores em dissolver formas inorgânicas de Al, já que pirofosfato comprovadamente mostrou maior habilidade em relação ao CuCl_2 , sendo que o LaCl_3 não tem efeito sobre tais formas de Al (Figura 8), fato já relatado por Urrutia et al. (1995).

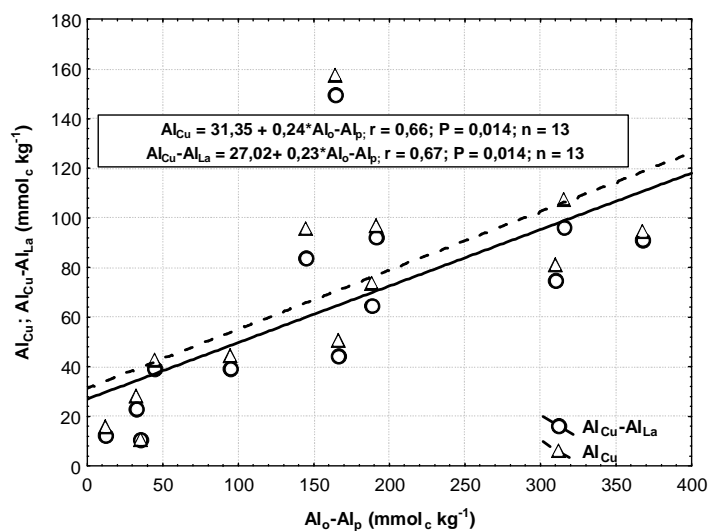


Figura 6. Relação entre Al inorgânico não cristalino ($\text{Al}_o\text{-Al}_p$) e as variáveis Al extraído por CuCl_2 (Al_{Cu}) e a fração extraída especificamente por CuCl_2 , mas não por LaCl_3 ($\text{Al}_{\text{Cu}}\text{-Al}_{\text{La}}$) (GARCÍA-RODEJA et al., 2004). Consideraram-se apenas valores positivos para as diferenças $\text{Al}_o\text{-Al}_p$. Valores referentes às amostras com relação $(\text{Al}_{\text{Cu}}/\text{Corg}) \cdot 100$ iguais ou superiores a 18.

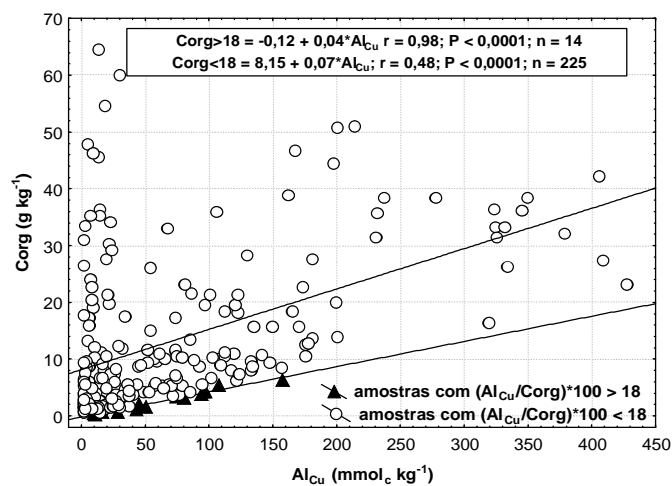


Figura 7. Relação entre o Corg e o Al_{Cu} . Corg > 18 refere-se ao teor de carbono orgânico das amostras que apresentam relação $(\text{Al}_{\text{Cu}}/\text{Corg}) \cdot 100$ igual ou superior a 18; Corg < 18 às amostras com relação inferior a 18.

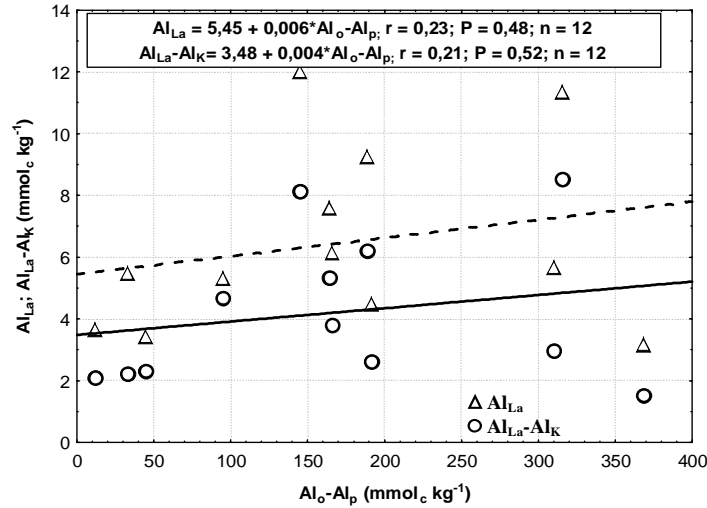


Figura 8. Relação entre as formas inorgânicas de Al não cristalino ($Al_o - Al_p$) e os valores de Al extraído com $LaCl_3$ (Al_{La}) e aquele especificamente extraído por esse extrator, mas não por KCl ($Al_{La} - Al_K$) (GARCÍA-RODEJA et al., 2004). Valores referentes às amostras com relação $(Al_{Cu}/Corg) \cdot 100$ iguais ou superiores a 18. Consideraram-se apenas valores positivos para as diferenças $Al_o - Al_p$.

Conclusões

- 1 - O pH de equilíbrio da mistura solo – solução de CuCl_2 variou entre 2,0 e 3,7, enquanto o pH extraído em água das mesmas amostras foram sempre superiores, variando entre 3,1 e 6,7, evidenciando a eficiente ação tamponante do extrator;
- 2 - o baixo pH do reagente CuCl_2 (pH 3), sua ação tamponante e a grande afinidade do Cu aos sítios de troca da matéria orgânica do solo foram os responsáveis pela sua capacidade em extrair o Al-húmus, fato já evidenciado por outros autores;
- 3 - os extratores pirofosfato de sódio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e CuCl_2 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ removem conteúdos diferenciados de Al nos solos estudados, sendo o CuCl_2 que melhor se correlacionou ao carbono orgânico;

4 - ambos os reagentes careceram de total seletividade. O pirofosfato, no entanto, foi o que mostrou maior habilidade em extrair formas inorgânicas de Al para os solos estudados e, portanto, é menos seletivo para formas de Al-húmus comparativamente ao CuCl₂;

5 - o valor de 20, referindo-se à porcentagem de saturação de Al na matéria orgânica ($(Al_p/Corg) * 100$), parece indicar sua máxima capacidade de saturação metálica para a maioria das amostras estudadas. Esse valor corresponde a 9 (ou próximo) quando se utiliza o Al extraído com CuCl₂ para o cálculo da saturação do elemento na matéria orgânica do solo;

6 - o extrator CuCl₂ pode ser utilizado eficazmente em substituição ao pirofosfato de sódio para estudos em Espodossolos tropicais.

Agradecimentos

À CAPES pelo financiamento do doutorado-sanduíche do primeiro autor através do convênio CAPES/MECD-DGU; à FAPESP, através do projeto "Solos sob vegetação de restinga no Estado de São Paulo: relações solo-paisagem, pedogênese e alterações com o uso agrícola", pelo apoio financeiro; à Maria Santiso Taboada, técnica do laboratório da USC (Universidade de Santiago de Compostela – Espanha), pelo auxílio nas análises laboratoriais.

Referências

BREEMEN, N. van; BUURMAN, P. **Soil Formation**. 2 ed. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2002. 404 p.

BUURMAN, P.; LAGEN, B.; VELTHORST, E. J. **Manual of soil and water analysis**. Leiden: Backhuys Publishers Leiden, 1996. 314 p.

BUURMAN, P.; JONGMANS, A. G. Podzolisation and soil organic matter dynamics. **Geoderma**, v. 125, p. 71-83, 2005.

COELHO, M. R. **Caracterização e gênese de Espodossolos da planície costeira do Estado de São Paulo**. 2008 270 f. Tese (Doutorado) - Universidade de São Paulo, São Paulo.

COELHO, M. R. **Caracterização e gênese de Espodossolos da planície costeira do Estado de São Paulo**. 2008 270 f. Tese (Doutorado) - Universidade de São Paulo, São Paulo.

COELHO, M. R.; VIDAL-TORRADO, P.; OTERO-PERÉZ, X. L.; MARTINS, V. M.; VÁZQUEZ, F. M. 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, **Rev. Bras. Ci. Solo**, v. 34, p.1561-1572, 2010a.

COELHO, M. R.; MARTINS, V. M.; VIDAL-TORRADO, P.; OTERO-PÉREZ, X. L.; VÁZQUEZ, F. M. Relação solo-relevo-substrato geológico nas restingas da planície costeira do estado de São Paulo. **Rev. Bras. Ci. Solo**, v. 34, p. 833-846, 2010b.

COELHO, M. R.; VIDAL-TORRADO, P.; OTERO-PERÉZ, X. L.; MARTINS, V. M.; VÁZQUEZ, F. M. Fracionamento do Al por técnicas de dissoluções seletivas em Espodossolos da planície costeira do estado de São Paulo. **Rev. Bras. Ci. Solo**, v. 34, p. 1081-1092, 2010c.

DAHLGREN, R.A.; WALKER, W. J. Aluminum release rates from selected Spodosol Bs horizons: Effect of pH and solid-phase aluminum pools. **Geoch. Cosm. Acta**, v. 57, p. 57-66, 1993.

DAHLGREN, R.A.; UGOLINI, F.C. Distribution and characterization of short-range-order minerals in Spodosols from the Washington Cascades. **Geoderma**, v. 48, p. 391-413, 1991.

DRISCOLL; C. J.; BREEMEN, N. van; MULDER, J. Aluminum chemistry in a forested Spodosol. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, v. 49, p. 437-444, 1985.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. Centro Nacional de Pesquisa em Solos. **Sistema Brasileiro de Classificação de Solos**. 2. ed. Brasília: EMBRAPA-Produção de informação; Rio de Janeiro: EMBRAPA-CNPS, 2006. 306 p.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA Centro Nacional de Pesquisa em Solos. **Manual de métodos de análise de solo**. 2. ed. Rio de Janeiro: EMBRAPA-CNPS, 1997. 212 p.

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.

HARGROVE, W. L.; THOMAS, G. W. Extraction of aluminum-organic matter complexes. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, v. 45, p.151-153, 1981.

HARGROVE, W.L.; THOMAS, G.W. Extraction of aluminum-organic matter in relation to titratable acidity. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, v. 48, p. 1458-1460, 1984.

HIGASHI, T. Characterization of Al/Fe-humus complexes in dustrandeps through comparison with synthetic forms. **Geoderma**, v. 31, p.277-288, 1983.

JUO, A.S.; KAMPRATH, E. J. Cooper chloride as an extractant for estimating the potentially reactive aluminium pool in acid soils. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, v. 43, p. 35-38, 1979.

KAISER, K.; ZECH, W. Defects in estimation of aluminum in humus complexes of podzolic soils by pyrophosphate extraction. **Soil Sci.**, v. 161, p. 452-458, 1996.

MARTINS, S.E.; ROSSI, L.; SAMPAIO, P.S.P.; MAGENTA, M. A.G. Caracterização florística de comunidades vegetais de restinga em Bertiooga, SP, Brasil. **Acta Bot. Bras.**, v. 22, p. 249-274, 2008.

OATES, K. M.; KAMPRATH, E. J. Soil acidity and liming: II. Evaluation of using aluminum extracted by various chloride salts for determining lime requirements. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, v. 47, p. 690-692, 1983.

OLIVEIRA, J. B.; JACOMINE, P. K. T.; CAMARGO, M. N. **Classes gerais de solos do Brasil**: guia auxiliar para seu reconhecimento. 2. ed. Jaboticabal: FUNEP, 1992. 201 p.

PONETTE, Q.; ANDRE, D.; DUFEY, J. E. Chemical significance of aluminium extracted from three horizons of an acid forest soil, using chloride salt solutions. **Eur. J. Soil Sci.**, v. 47, p. 89-95, 1996.

RAIJ, B. van; ANDRADE, J. C. de; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J. A. Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais. Campinas: Instituto Agrônomo, 2001. 285 p.

SANTOS, R. D.; LEMOS, R.C.; SANTOS, H. G.; KER, J. C.; ANJOS, L. H. C. **Manual de descrição e coleta de solo no campo**. 5. ed. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2005. 100 p.

SETZER, J. **Atlas climático e ecológico do Estado de São Paulo**. São Paulo: Centrais Elétricas de São Paulo, 1966. 61 p.

SOON, Y. K. Fractionation of extractable aluminum in acid soils: a review and a proposed procedure. **Comm. Soil Sci. Plant An.**, v. 24, p.1683-1708, 1993.

SUGUIO, K.; MARTIN, L. Quaternary marine formations of the State of São Paulo and southern Rio de Janeiro. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON COASTAL EVOLUTION IN THE QUATERNARY. 1978, São Paulo. **Anais...** São Paulo: IGCB/IG-USP; SBG, 1978. 55 p. (Special publication, 1).

SUGUIO, K.; TATUMI, S.H.; KOWATA, E.A. The Comprida Island inactive dune ridges and their possible significance for the island evolution during the Holocene, State of São Paulo, Brazil. **Anais da Academia Brasileira de Ciência**, São Paulo, v. 71, p. 623-630, 1999.

TAKAHASHI, T.; FUKUOKA, T.; DAHLGREN, R. A. Aluminum solubility and release from soil horizons dominated by aluminum-humus complexes. **Soil Sci. Plant Nut.**, v. 41, p. 119-131, 1995.

URRUTIA, M.; MACÍAS, F.; GARCÍA-RODEJA, E. Evaluación del CuCl₂ y del LaCl₃ como extractantes de aluminio en suelos ácidos de Galicia. **Nova Acta Cient. Comp. (Biología)**, v. 5, p. 173-182, 1995.