



EMBRAPA

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA

Vinculada ao Ministério da Agricultura

SERVIÇO NACIONAL DE LEVANTAMENTO E CONSERVAÇÃO DE SOLOS

Boletim de Pesquisa n.º 6

**ALUMÍNIO EXTRAÍVEL EM SOLOS. DETERMINAÇÃO
ESPECTROFOTOMÉTRICA PELO ALARANJADO
DE XILENOL**

Rio de Janeiro
1982

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA

Ministro: Dr. ANGELO AMAURY STABILE

Secretário Geral: Dr. JOSÉ UBIRAJARA TIMM

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA — EMBRAPA

Presidente: Dr. ELISEU ROBERTO DE ANDRADE ALVES

Diretoria Executiva: Dr. ÁGIDE GORGATTI NETTO

Dr. JOSÉ PRAZERES RAMALHO DE CASTRO

Dr. RAYMUNDO FONSECA SOUZA

SERVIÇO NACIONAL DE LEVANTAMENTO E CONSERVAÇÃO DE SOLOS — SNLCS

Chefe: Dr. ABEILARD FERNANDO DE CASTRO

Chefe Adjunto Técnico: Dr. CLOTÁRIO OLIVIER DA SILVEIRA

Chefe Adjunto Administrativo: Dr. CESAR AUGUSTO LOURENÇO

ALUMÍNIO EXTRAÍVEL EM SOLOS. DETERMINAÇÃO
ESPECTROFOTOMÉTRICA PELO ALARANJADO
DE XILENOL

Editor: Comitê de Publicação do SNLCS/EMBRAPA

Endereço: Serviço Nacional de Levantamento e Conservação de Solos

Rua Jardim Botânico, 1024

22460 - Rio de Janeiro, RJ

Brasil



EMBRAPA

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA
Vinculada ao Ministério da Agricultura

SERVIÇO NACIONAL DE LEVANTAMENTO E CONSERVAÇÃO DE SOLOS

Boletim de Pesquisa nº 6

ALUMÍNIO EXTRAÍVEL EM SOLOS. DETERMINAÇÃO
ESPECTROFOTOMÉTRICA PELO ALARANJADO
DE XILENOL

Maria Amélia de Moraes Duriez
Pesquisadora do SNLCS

Ruth Andrade Leal Johas
Pesquisadora do SNLCS

Rio de Janeiro

1982

PEDE-SE PERMUTA
PLEASE EXCHANGE
ON DEMANDE L'ÉCHANGE

Duriez, Maria Amélia de Moraes

Alumínio extraível em solos. Determinação espectrofotométrica pelo alaranjado de xilenol, por Maria Amélia de Moraes Duriez e Ruth Andrade Leal Johas. Rio de Janeiro, EMBRAPA/SNLCS, 1982.

16 p. ilustr. (EMBRAPA.SNLCS. Boletim de Pesquisa, 6).

1. Solos-Análise química. 2. Solos-Alumínio extraível-Espectrofotometria-determinação-Alaranjado de xilenol. 3. Estatística aplicada(Solos). I. Johas, Ruth Andrade Leal. colab. II. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Serviço Nacional de Levantamento e Conservação de Solos, Rio de Janeiro, RJ. III. Título. IV. Série.

CDD 19ed. 631.41

© EMBRAPA

RELAÇÃO DAS TABELAS

	Pág.
Tabela 1 - Resultados do Al^{+++} obtidos por três processos analíticos. Valores de alguns interferentes , Fe, Ti e C.....	5
Tabela 2 - Média das leituras em absorbância de algumas amostras em diferentes intervalos de tempo.....	6
Tabela 3 - Observação da reprodutividade do método no padrão 10 μg e na amostra 2 - Desenvolvimento da cor, a frio e em banho-maria. Leituras em absorbância.....	6
Tabela 4 - Resultados do desvio padrão S e coeficiente de variação C.V.....	7
Tabela 5 - Alumínio acrescentado em μg e sua recuperação.....	7

RELAÇÃO DAS FIGURAS

Fig. 1 - Curva de calibração - alaranjado de xilenol para alumínio à temperatura ambiente.....	8
Fig. 2 - Curva de calibração - alaranjado de xilenol para alumínio, com aquecimento.....	9
Fig. 3 - Regressão linear: ajustamento de uma linha de regressão, à temperatura ambiente.....	10
Fig. 4 - Regressão linear: ajustamento de uma linha de regressão, com aquecimento.....	11

SUMÁRIO

	Pág.
INTRODUÇÃO.....	1
MATERIAL E MÉTODOS	1
RESULTADOS E DISCUSSÕES	2
AGRADECIMENTOS	13
BIBLIOGRAFIA	15

ALUMÍNIO EXTRAÍVEL EM SOLOS. DETERMINAÇÃO
ESPECTROFOTOMÉTRICA PELO ALARANJADO
DE XILENOL

RESUMO - Foi estudado um método para determinar por espectrofotometria, o alumínio trocável em solos. Utilizou-se como reagente o alaranjado de xilenol que forma complexo corado com o alumínio, em presença de solução de acetato de sódio tamponado a pH = 3,4. Foram mantidas as condições estabelecidas no método original, introduzindo-se algumas modificações com a finalidade de melhor atender às necessidades do trabalho e garantir a precisão e sensibilidade do método. Concluiu-se que, o método testado em diferentes amostras de solos, mostrou-se de simples execução, ótima reprodutibilidade e sensibilidade.

EXCHANGEABLE ALUMINIUM IN SOILS. SPECTROPHOTOMETRIC
DETERMINATION WITH XYLENOL ORANGE

ABSTRACT-This paper presents a method to determine exchangeable aluminium in soils by spectrophotometry. The reagent used was xylenol orange that forms a coloured complex with aluminium and buffer solution of sodium acetate pH 3,4. Although the propositions established in the original method were maintained, some modifications were introduced with the objective of giving better work conditions and assuring the accuracy and sensitivity of the method. It was concluded that the method tried in different soil samples, showed to be of easy performance, excellent reproductivity and sensitivity.

INTRODUÇÃO

Sendo o alumínio extraível um dos principais responsáveis pela acidez do solo, são constantes as pesquisas no sentido de encontrar um método espectrofotométrico sensível e prático para sua determinação.

Vários corantes foram propostos, tais como: eriocromo cianina, Thrun W.R. (1948) e Hill, V.T. (1959); 8-hidroxiquinolina, Gentry & Sherrington (1946); Stilbazo, Jean M. (1954); alizarin S. Yoe & Hill (1928); azul de metil, Arshad et alii (1971); violeta de pirocatecol, Korenaga T. et alii (1980) e outros.

O clássico método do alumínio adotado no Soil Survey nº 1, estudado por Yoe & Hill (1927) e Chenery (1948), apresenta alguns inconvenientes devido a formação de laca, principalmente em virtude da intensidade de coloração do branco.

O método descrito por Otomo (1963), foi aplicado em alguns solos brasileiros, devido ao reduzido número de operações, a sua estabilidade e precisão, sendo facilmente utilizável, tanto para análises em série, como para amostras isoladas. O complexo colorido obtido, Al-alaranjado de xilenol, permanece estável num período de 18 a 120 h, principalmente à temperatura ambiente, obedecendo a lei de Beer-Lambert numa faixa de 5 a 25 μg . Otomo (1963) estudando a relação comprimento de onda concentração do reagente, verificou que a 536 $\text{m}\mu$, ponto isobéctico, a concentração do alaranjado de xilenol não afetava a absorbância. O pH foi mantido em 3,4 com variação de $\pm 0,1$. Quanto ao tampão, considerando que na descrição do método original, não há referência à concentração do acetato de sódio, foi adotada uma solução aproximadamente 1M, usando-se sal hidratado e ajustando-se o pH com ácido clorídrico concentrado. O desenvolvimento da cor foi observado com aquecimento e a frio, optando-se pelo que nos pareceu mais estável e com maior reprodutividade, isto é, com a reação se processando à temperatura ambiente.

MATERIAL E MÉTODOS

Reagentes: Solução padrão de $\text{AlCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - 4,471 g/100ml o que corresponde a 5 mg/ml de Al. A partir desta solução, preparou-se o padrão contendo 5 ppm.

Solução tampão de $\text{CH}_3\text{COO} \cdot \text{Na} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ - 140 g/l e aproximadamente 76ml de

HCl concentrado e afere-se o pH = 3,4 com variação de $\pm 0,1$.

Solução 0,15% de alaranjado de xilenol - dissolver em água e juntar 2 ou 3 gotas de NaOH 1 M. Estável por algumas semanas. O pH = 9,5.

Quanto aos horizontes, foram incluídos principalmente amostras de horizontes A, além de horizontes B e C e várias classes de solo fizeram parte do grupo estudado, visando abranger diferentes quantidades de alumínio.

Aparelhos: Potenciômetro Schott - Mainz, modelo CG 810. Espectrofotômetro Coleman Junior, modelo 6 D.

Método: Para extração do Al^{+++} utilizou-se solução KCl 1 N, método 2.71 descrito em EMBRAPA/SNLCS (1979).

Do extrato toma-se uma alíquota conveniente (normalmente 1 ml) diretamente pipetada para balão de 50 ml. Leva-se o volume a 10 ml com água destilada e deionizada, adiciona-se 20 ml da solução tampão de acetato de sódio e 1 ml do alaranjado de xilenol. Completa-se o volume com água e no dia seguinte procede-se a leitura da densidade ótica a 536 m μ . Preparam-se padrões partindo-se da solução contendo 5 ppm de Al^{+++} e procede-se da mesma forma descrita para as amostras.

Havendo premência de tempo, pipeta-se a alíquota para erlenmeyer de 125 ml, adiciona-se água, tampão e corante nas mesmas proporções anteriormente citadas e aquece-se em banho-maria por 3 a 5 minutos. Resfria-se logo, transfere-se a solução para balão de 50ml, completa-se o volume e após 2 h e 30 minutos procede-se a leitura da absorvância a 536 m μ . Verificou-se que a estabilidade de cor foi mantida até 72 h.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Na Tabela 1 são apresentados resultados obtidos pelo método em estudo, à temperatura ambiente e com aquecimento, por volumetria, método 2.8 (U) EMBRAPA/SNLCS (1979) e por absorção atômica. Os resultados do Al^{+++} foram expressos em $\mu\text{g}/50\text{ ml}$ e não em meq/100g para melhor destacar a sensibilidade do método.

Otomo (1963) estudou o efeito de vários cations e anions interferentes e dentre eles, o que mais se destaca, no caso de solos ,

é o ferro. Na Tabela 1 estão incluídos ainda os resultados do ferro e do titânio provenientes do ataque sulfúrico determinados pelos métodos 2.24 (U) e 2.26 (U), respectivamente, e do carbono pelo método 2.2 (U), EMBRAPA/SNLCS (1979), em quantidades variáveis.

Pritchard (1967) observou que a cor produzida por 1000 µg de ferro esmaece completamente dentro de 1 hora, enquanto que a produzida pelo alumínio, mantém a sua intensidade por mais tempo. Foi observado que se o desenvolvimento da cor se processar lentamente, à temperatura ambiente, num período de 18 a 120 h, obtêm-se ótimos resultados. O titânio, comum em nossos solos, geralmente em pequena percentagem, embora sendo um dos interferentes citados por Otomo (1963), não apresentou problemas. Quanto à matéria orgânica, variando o teor de C de 0,11% a 7,46% nas amostras comparadas, não se fez sentir sua influência.

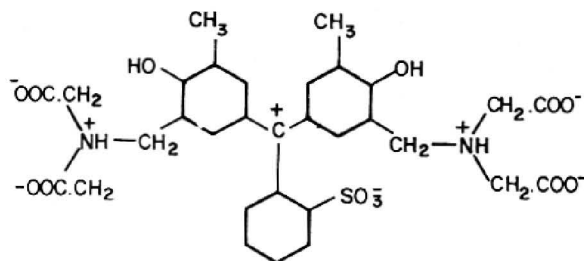
Pritchard (1967) e Otomo (1963) encontraram o máximo de absorção em 550-555 mµ, mas em 536 mµ - ponto isobéptico - a absorção não é afetada pelas quantidades do corante; o efeito de concentração do reagente x absorbância, exaustivamente estudado pelo autor, destacou o comprimento de onda = 536 mµ, também adotado neste trabalho. A influência do pH, entre 2 e 5 foi descrita por Otomo (1963), optando-se pelo pH = 3,4 com variação de ± 0,1.

Na Tabela 2 encontram-se as absorbâncias de algumas amostras, com duplicata, salientando a estabilidade do método.

No padrão correspondente a 10 µg/50 ml e numa amostra, foi desenvolvida a cor 10 vezes à temperatura ambiente e em banho-maria; os dados encontram-se na Tabela 3. Os resultados demonstram que a reprodutibilidade do método é maior a frio.

Com base nos dados da Tabela 3, calculou-se o desvio padrão e o coeficiente de variação na amostra 2 e no padrão de 10 µg, com o desenvolvimento da cor se processando a frio e em banho-maria. Os melhores resultados obtidos foram sempre à temperatura ambiente (ver Tabela 4).

Segundo Schwarzenbach & Flaschka (1969), corantes da classe trifenil metano com substituições na posição 3,3 ou 5,5 pelo grupo -CH₂N(CH₂COOH)₂ são capazes de fornecer características de agentes quelantes. O alaranjado de xilenol é um deles, cuja fórmula é:



ALARANJADO DE XILENOL
SAL TETRA SÓDICO

Provavelmente devido ao tipo de complexação, a solução colorida, quando muito intensa, não deve ser diluída; neste caso, é conveniente tomar uma alíquota menor e daí proceder normalmente.

As figuras 1 e 2 - curvas de calibração - mostram que a lei de Beer foi obedecida dentro da indicação estabelecida por Otomo (1963) 5 a 25 μg , sendo o limite final o ponto que se distanciou mais da reta, em ambos os casos. Em seguida, foi feito o ajustamento de uma linha de regressão, para os dois casos: à temperatura ambiente e com aquecimento, obtendo-se as seguintes equações:

$$\hat{Y} = 9,07 + 10,63 x e$$

$$\hat{Y} = 19,78 + 11,42 X \text{ respectivamente indicados nas figuras 3 e 4.}$$

O branco apresenta valores de absorvância muito baixos, podendo ser desprezado. O alaranjado de xilenol é bastante solúvel, não havendo problema de aderência às paredes do vidro, o que constitui um dos inconvenientes da laca.

A Tabela 5 mostra a recuperação do Al^{+++} obtida após adições conhecidas do padrão a uma amostra, em duplicata (médias) e à temperatura ambiente.

O complexo Al-alaranjado de xilenol é sensível à variações de temperatura, aconselhando-se trabalhar com padrões a cada série de determinações, em lugar de recorrer a curva de calibração.

Concluindo, pode-se dizer que, para o extrator utilizado, o método testado em várias amostras de solos mostrou-se de simples execução, ótima reprodutibilidade e grande sensibilidade.

Tabela 1 - Resultados do Al⁺⁺⁺ obtidos por três processos analíticos. Valores de alguns interferentes, Fe, Ti e C.

Amostras	Alumínio - micrograma por 50 ml			g/100 g de solo				
	alaranjado	de xilenol(1)		Temperatura ambiente	com aquecimento	volume absorção atômica	Fe ₂ O ₃	TiO ₂
1	9,53	9,27	9,90	10,5	1,4	0,12	1,48	
2	13,95	13,50	13,95	15,0	6,3	0,24	0,97	
3	28,56	26,70	27,45	28,0	4,9	0,76	4,43	
4	48,38	45,10	43,20	46,0	7,5	0,64	0,95	
5	35,26	34,16	34,20	36,0	9,2	2,30	3,08	
6	11,06	9,48	11,70	10,0	-	-	0,82	
7	11,37	11,54	11,70	11,5	5,0	2,58	0,36	
8	16,42	13,92	15,75	15,5	27,6	2,58	0,36	
9	44,02	41,20	42,75	42,0	6,6	0,51	0,26	
10	69,22	55,75	59,40	60,0	7,6	0,52	0,64	
11	78,55	77,10	73,80	72,0	7,7	0,52	0,59	
12	2,41	3,93	3,60	-	4,3	0,48	0,44	
13	7,29	6,58	7,65	-	0,9	0,10	-	
14	7,50	6,72	8,10	-	0,2	0,28	1,19	
15	0,88	0,54	1,08	-	17,4	2,20	1,59	
16	6,10	5,00	6,75	-	10,2	0,72	0,42	
17	4,08	3,32	4,95	-	24,8	2,57	0,72	
18	15,26	15,79	13,95	-	25,3	3,52	0,39	
19	27,12	28,40	24,75	-	25,0	3,20	0,29	
20	82,55	85,70	76,50	-	22,9	2,76	0,19	
21	61,55	63,57	56,70	-	26,9	3,08	0,11	
22	4,02	4,98	5,40	-	12,9	0,90	0,16	
23	-	18,04	18,23	18	2,5	1,63	7,46	
24	-	11,92	12,83	13	-	-	1,29	
25	-	49,25	49,95	52	6,2	0,29	0,63	

(1)As alíquotas variaram de 0,2 ml a 10 ml.

Tabela 2 - Média das leituras em absorbância de algumas amostras, em diferentes intervalos de tempo (1)

Amostras	18 h	24 h	48 h	96 h	120 h
1	-	142	145	-	151
2	226	232	232	235	-
3	220	229	230	231	-
4	-	211	212	-	212
5	138	140	143	141	-
6	172	178	173	180	-
7	-	192	198	200	199
8	141	142	-	145	-
9	170	176	178	176	-
10	270	280	280	282	-
11	-	132	138	-	135
19	100	99	100	-	100
20	122	122	123	-	125
21	136	142	142	-	142
22	86	88	88	-	87

(1) Desenvolvimento de cor à temperatura ambiente.

Tabela 3 - Observação da reprodutibilidade do método no padrão 10 µg e na amostra 2 - Desenvolvimento da cor, a frio e em banho-maria. Leituras em absorbância.

amostra 2		Padrão correspondente a 10 µg	
Temp. amb.	com aquec.	temp. amb.	com aquec.
151	168	121	130
156	210	118	128
152	212	122	129
153	167	122	129
154	172	121	139
151	161	122	138
150	169	122	134
150	159	122	139
151	161	122	151
151	159	121	131

Tabela 4 - Resultados do desvio padrão S e coeficiente de variação C. V.

Desvio padrão e coeficiente de variação			
temp. ambiente		com aquecimento	
S padrão	= 0,10	S padrão	= 0,54
S amostra	= 0,16	S amostra	= 1,51
C.V.padrão	= 1,01%	C.V.padrão	= 5,33%
C.V.amostra	= 1,29%	C.V.amostra	= 11,55%

Tabela 5 - Alumínio acrescentado em μg e sua recuperação.

Amostra	μg de Al^{+++}	conc. obtida	conc. teórica	recuperação %
2	0	12,37	12,37	-
2	5	16,65	17,37	96
2	10	21,92	22,37	98
*2	20	26,14	26,56	98

* a alíquota tomada foi reduzida à metade, ou seja 0,5 ml.

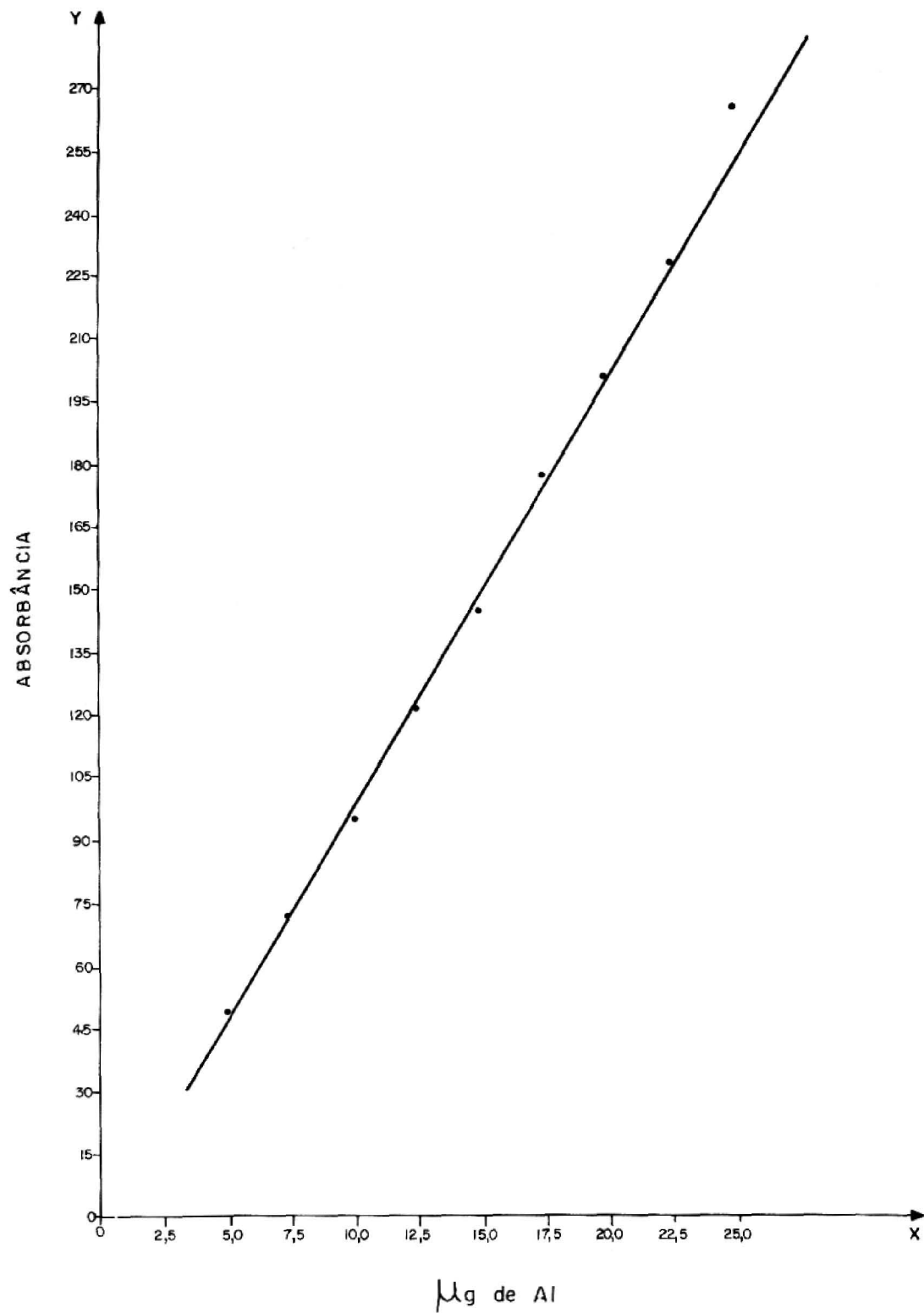


Fig. 1 CURVA DE CALIBRAÇÃO-ALARANJADO DE XILENOL PARA ALUMÍNIO
À TEMPERATURA AMBIENTE.

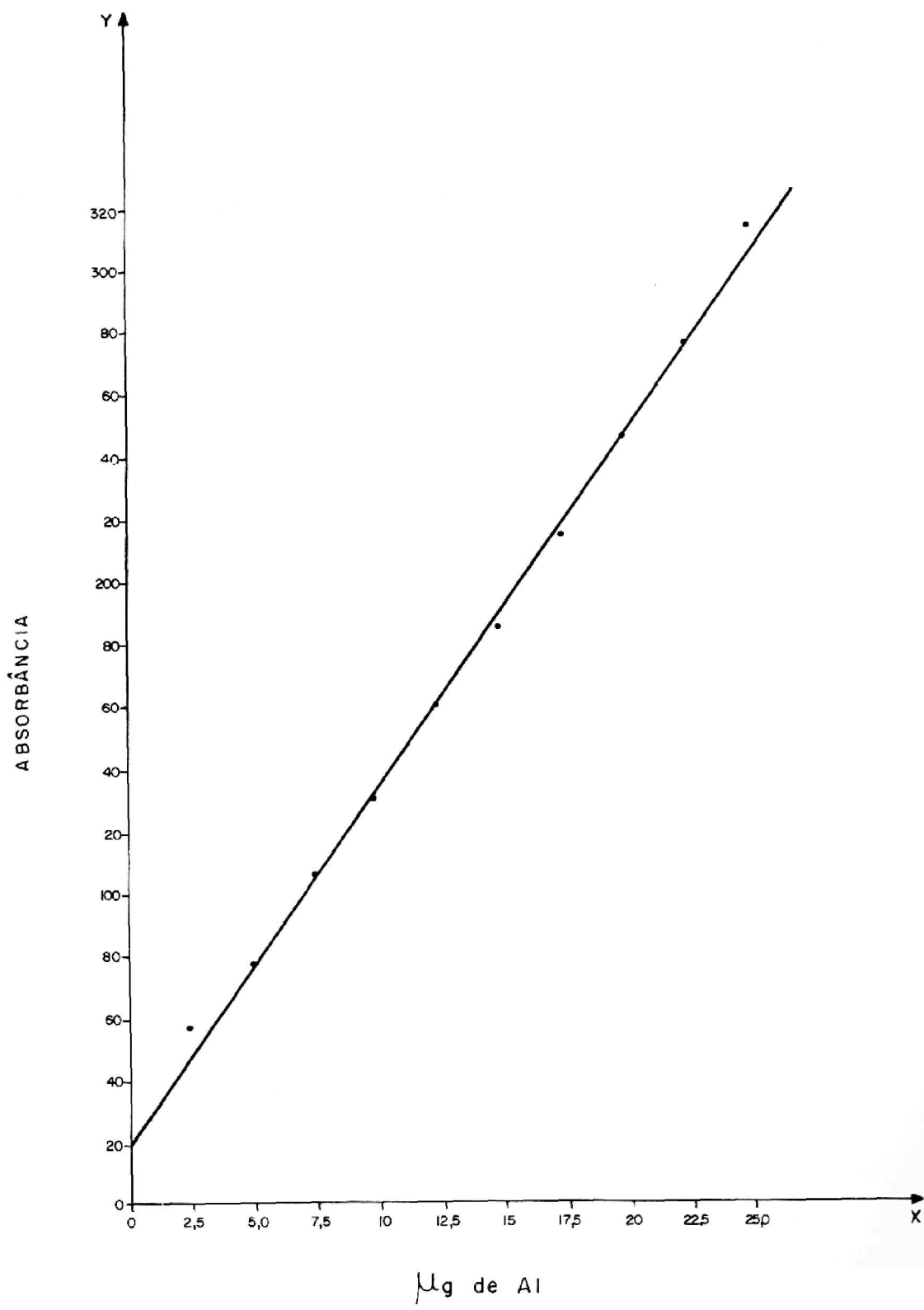


Fig. 2 CURVA DE CALIBRAÇÃO - ALARANJADO DE XILENOL PARA ALUMÍNIO, COM AQUECIMENTO

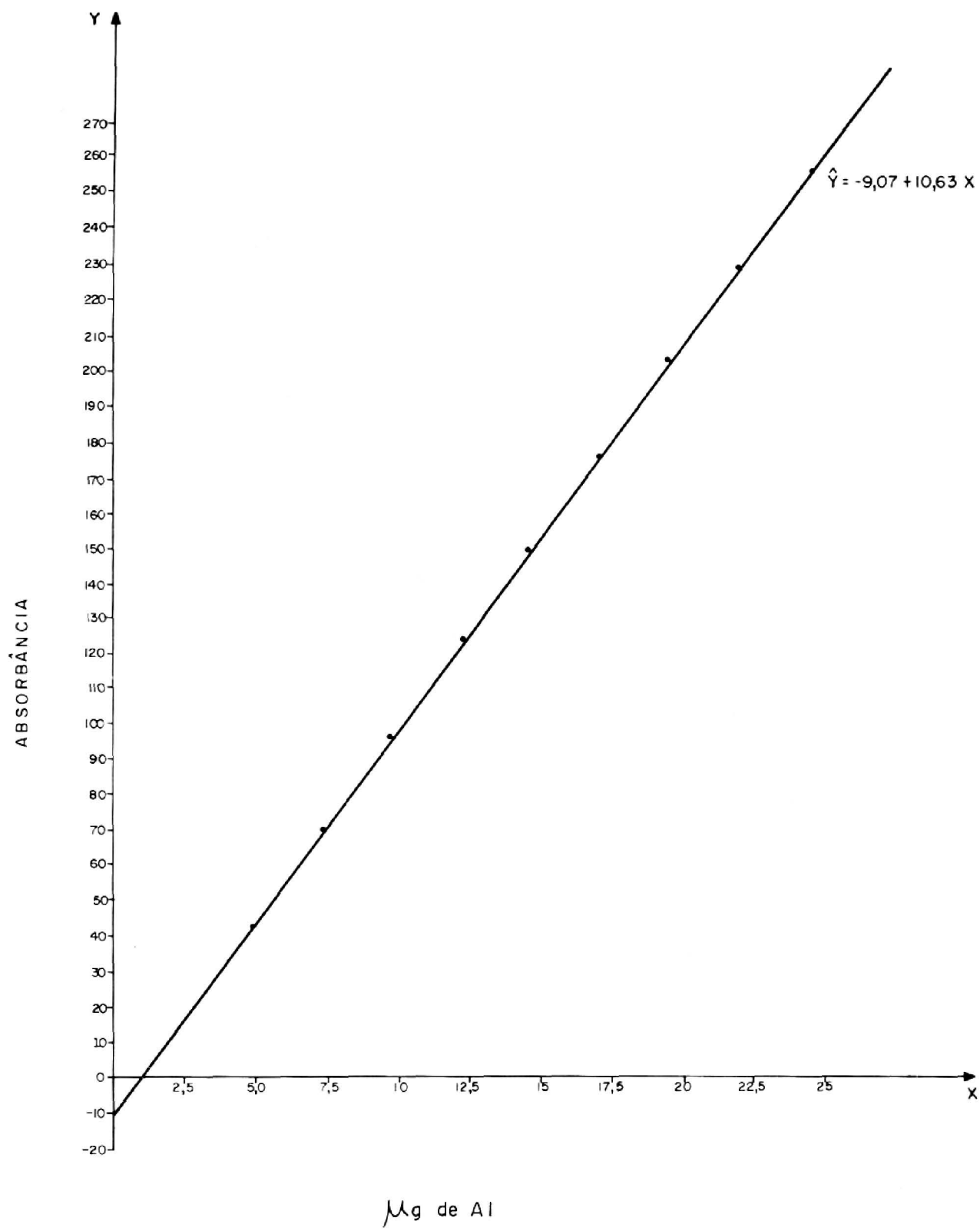


Fig. 3 REGRESSÃO LINEAR : AJUSTAMENTO DE UMA LINHA DE REGRESSÃO, À TEMPERATURA AMBIENTE.

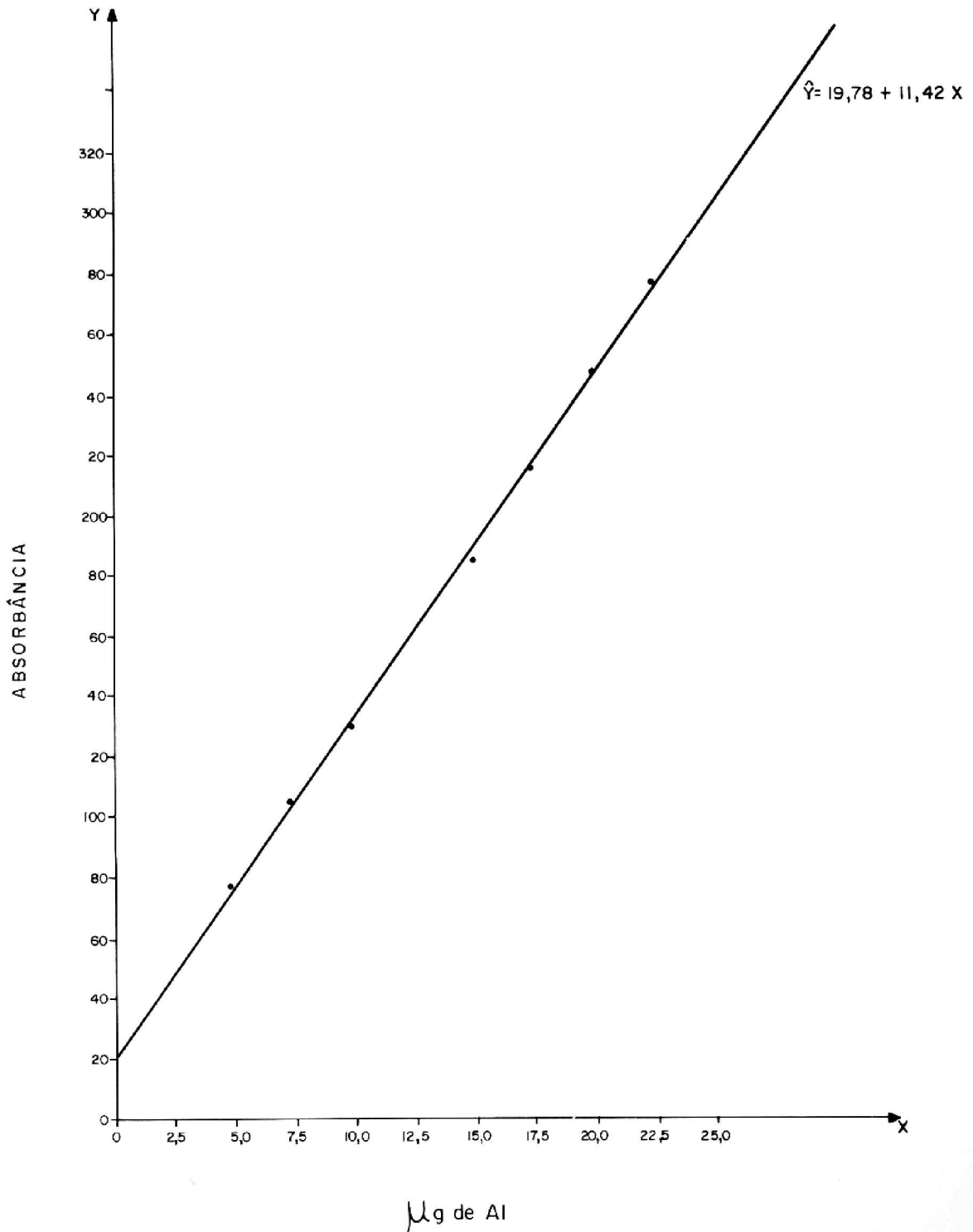


Fig. 4 REGRESSÃO LINEAR : AJUSTAMENTO DE UMA LINHA DE REGRESSÃO, COM AQUECIMENTO

AGRADECIMENTOS

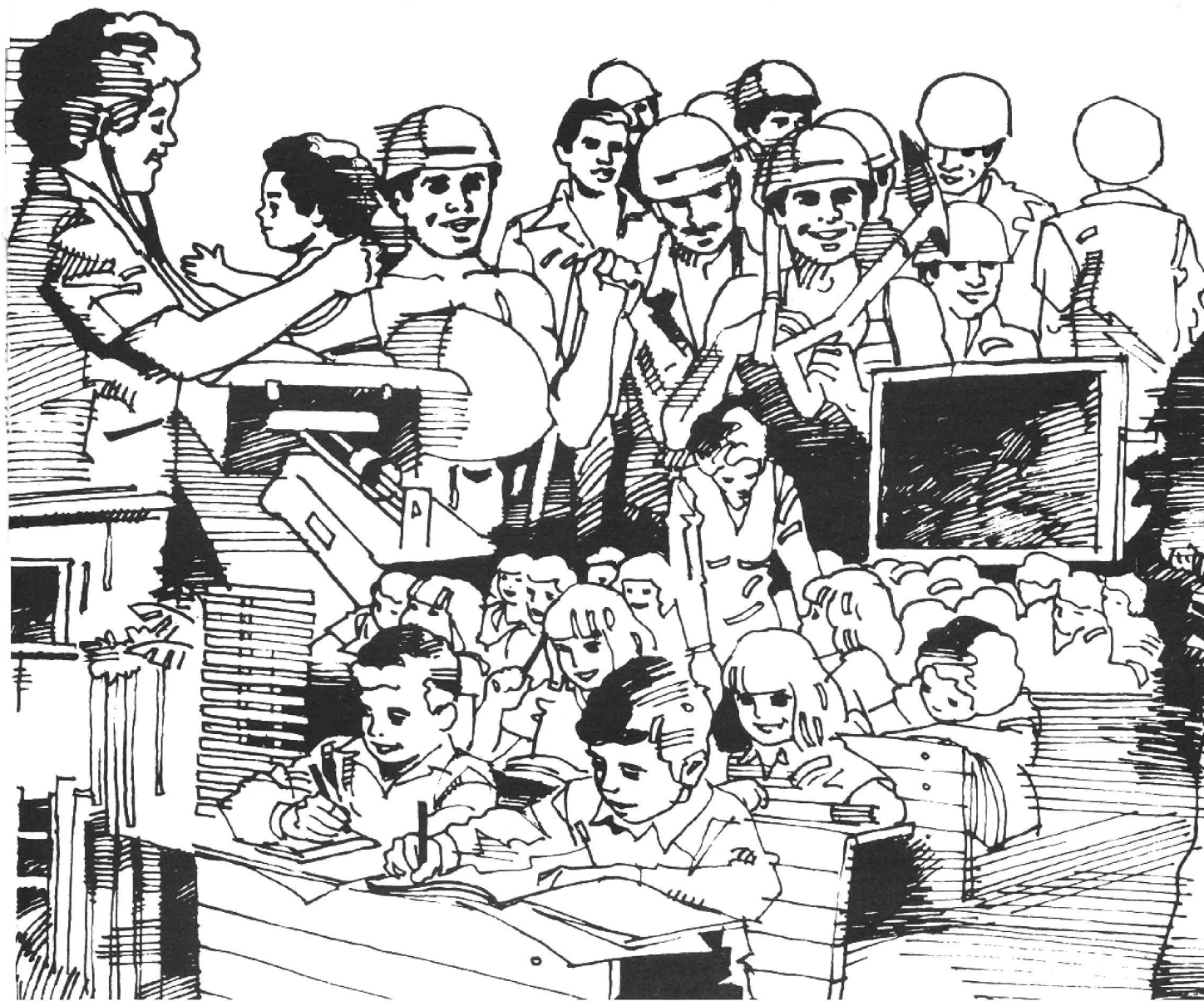
A Dra. Neli do Amaral Meneguelli pela sua colaboração na análise estatística e a Mário Luis Diamante Aglio pelos gráficos.

BIBLIOGRAFIA

- ARSHAD, M.A., HUANG, P.M. & ARNAUD, R.J St. Determination of aluminium in soil extracts by methylthymol blue. Soil Sci. 114(2): 115-121, 1971.
- CHEENERY, E.M. Thyoglicollic acid as an inhibitor for iron in the colorimetric determination of aluminium by means of aluminium. Analyst 73:501-505, 1948.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. Serviço Nacional de Levantamento e Conservação de Solos. Rio de Janeiro, RJ. Manual de métodos de análise de solo. Rio de Janeiro, 1979.
- GENTRY, C.H.R. & SHERRINGTON, L.G. The direct photometric determination of aluminium with hydroxyquinolina. Analyst 73: 432-38, 1946.
- HILL, U.T. Photometric determination of aluminium in steel. Anal. Chem. 31:429-431, 1959.
- JEAN, M. Étude sur le dosage colorimétrique de l'aluminium dans les aciers. Anal.Chim.Acta. 10:526, 1954.
- JRENAGA, T. et alii. Modified extraction procedure for the spectrophotometric determination of trace amounts of aluminium in sea water with pyrocetechol violet and removal of excess of reagent. Analyst 105:328-332, 1980.
- OTOMO, M. The spectrophotometric determination of aluminium with xylenol orange. Bull, Chem. Soc. Japan 36(7):809-13, 1963.
- PRITCHARD, D.T. Spectrophotometric determination of aluminium in soil extracts with xylenol orange. Analyst 92:103-106, 1967.
- SCHWARZENBACH, G. & FLASCHKA, H. Complexometric titration. 2ed. London, Metuhen, 1969. 490p.
- THRUN, W.E. Spectrophotometric determination of aluminum with eriochromecyanine. Anal. Chim. Acta. 20:1117, 1948.
- YOE, J.H. & HILL, W.L. An investigation of the reaction of aluminium with the ammonium salt of aurintricarboxylic acid under different experimental conditions and its application to the colorimetric determination of aluminium in water. J. Am. Chem. Soc. 49:2395-2407, 1927.

YOE, J.H. & HILL, W.L. An investigation of the reaction of sodium alizarin monosulfonate with aluminium under different experimental conditions with reference to its use in colorimetry. J. Am. Chem. Soc. 50:748, 1928.

NÃO PODEMOS FICAR DE BRAÇOS CRUZADOS.



“O progresso social, o desenvolvimento do potencial humano, é o objetivo primeiro e último da atividade do Governo....

Em países como o nosso, que ainda não atingiu o nível de produção de riquezas alcançado pelas nações plenamente industrializadas, é ainda mais difícil resolver o grande problema da justiça social. Tudo tenho feito, no entanto, para me desincumbir desse encargo, que me traz um estado de preocupação permanente....

Resolvi, por isso, lançar, de imediato, novo programa de ação na área social, programa que, por seu enorme relevo, por suas implicações transcendentais, está destinado a caracterizar a segunda metade de meu governo....

Haverá, portanto, contribuição de todos, ou de quase todos. O produto será distribuído, porém, em benefício das camadas sociais que, por sua baixa renda, necessitam de assistência.”

Presidente João Figueiredo

FINSOCIAL. CONTRIBUIÇÃO DOS QUE PRODUZEM PARA O BENEFÍCIO DE TODOS.