

## DETERMINAÇÃO DE ALUMÍNIO EM SOLUÇÕES PURAS CONTENDO ÁCIDOS ORGÂNICOS E EM SOLO COM ELETRODO SELETIVO DE FLUORETO\*

Mário Miyazawa e Marcos Antonio Pavan

Instituto Agronômico do Paraná - Cx.P. 1331 - 86001 - Londrina - PR

Gilberto Orivaldo Chierice

Instituto de Física e Química - São Carlos - USP

Recebido em 21/10/91; cópia revisada em 11/5/92

Aluminum was determined indirectly by a potentiometric method with fluoride ion selective electrode (FISE) in pure solutions and in soil solutions, and the results were compared with Al species calculated by GEOCHEM computer program. In pure system, organic acids decreased Al-FISE. The order of Al complexation by organic ligands was: EDTA > citric > oxalic > humic > malonic > fulvic > lactic - salicylic - tartaric > malic - succinic. Comparison of Al-FISE with the sum of  $Al^{3+}$ ,  $AlOH^{2+}$ , and  $Al(OH)_2^+$  estimated by GEOCHEM resulted the following: Al-FISE >  $\Sigma Al-OH$  for EDTA, citric, and salicylic acids; Al-FISE =  $\Sigma Al-OH$  for oxalic, tartaric, and malic acids, and Al-FISE <  $\Sigma Al-OH$  for fulvic acid. Only three organic acids in low concentrations were detected by HPLC chromatography in soil solution of acid soils from the agriculture area of the State of Paraná: succinic 3.8  $\mu M$ ; iso-butyric 68.4  $\mu M$ , and butyric 404.3  $\mu M$ . Al-complexing acids in soil solution was found to be extremely low.

**Keywords:** Aluminum, fluoride selective electrode

### INTRODUÇÃO

O alumínio (Al) pode formar complexos com vários ânions, tais como  $OH^-$ ,  $F^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $PO_4^{3-}$  e ligantes orgânicos (L), cuja reação diminui a concentração do Al livre ( $Al^{3+}$ ) na solução do solo, e conseqüentemente a sua toxidez às plantas<sup>1,2,3</sup>.

Os ácidos orgânicos liberados durante a mineralização da matéria orgânica, tais como: acético, láctico, tartárico, oxálico, etc., alteram a mobilidade e a disponibilidade do Al no solo devido às reações de complexações Al-L<sup>3</sup>. Como a maioria das determinações analíticas do Al na solução do solo não diferencia a espécie livre das complexas, esta não reflete necessariamente o Al tóxico, principalmente na presença de ânions orgânicos e inorgânicos. Devido às reações de complexação do Al na solução do solo é necessário considerar as várias espécies de Al para avaliação da sua disponibilidade às plantas.

Algumas modificações têm sido sugeridas nas técnicas colorimétricas para determinação das espécies tóxicas de Al. Blamey et al.<sup>4</sup> sugeriram a determinação do Al tóxico pelo método colorimétrico com aluminon sem acidificação e aquecimento. James et al.<sup>5</sup> determinaram a concentração de Al tóxico pelo método colorimétrico com 8-hidroxiquinolina alterando o tempo de reação para 15 segundos. Os autores observaram que o Al determinado por esta técnica correspondeu à soma das concentrações de  $Al^{3+}$  e  $AlOH^{2+}$  calculadas em um sistema simples de Al-OH.

A potenciometria com eletrodo íon seletivo de fluoreto (EISF) é uma técnica alternativa que tem despertado o interesse para determinação das espécies tóxicas de Al em águas naturais, devido à simplicidade de manuseio, seletividade ao íon  $F^-$  e sensibilidade para detecção da formação de complexos estáveis do  $F^-$  com  $Al^{3+}$ <sup>6</sup>. A técnica potenciométrica com EISF tem sido utilizada para determinação de Al em amostras de água<sup>7</sup> e em extratos de solo<sup>8,9</sup>. Os autores demonstraram que EISF pode determinar indiretamente micro quantidades de

Al (até 0,1  $\mu g/ml$ ) na presença de vários ânions orgânicos e inorgânicos. A potenciometria com EISF para determinação indireta de Al tem sido também adaptada para análise em fluxo<sup>10</sup>.

Além destas técnicas analíticas, estão disponíveis alguns programas de computador para especiação química, como GEOCHEM<sup>11</sup>.

O principal objetivo foi avaliar a concentração de Al em soluções sintéticas contendo ácidos orgânicos e solo com EISF e comparar os resultados com as espécies de Al calculadas pelo programa GEOCHEM.

### MATERIAL E MÉTODOS

#### Soluções

1. *Solução padrão estoque de Al  $10^{-2}M$*  - dissolveu-se 0,2698g de lâmina de Al em HCl concentrado, evaporou-se o excesso do ácido e completou-se o volume com água destilada para 1000cm<sup>3</sup>.

2. *Solução padrão diluída de Al* - a partir da solução estoque preparou-se as seguintes soluções de Al: 0, 1, 2, 4, 6, 9, 12 e 15 x  $10^{-5}M$ .

3. *Solução tampão acetato pH 4,5* - transferiu-se 58cm<sup>3</sup> de ácido acético glacial 100% para frascos de 1000cm<sup>3</sup>, adicionou-se 74,457g de KCl e 800cm<sup>3</sup> de água destilada e ajustou-se o pH para 4,5 com KOH 5N. Esta solução contém 1M de acetato e 1M de KCl como eletrólito de suporte.

4. *Solução estoque de  $F^- 10^{-2}M$*  - transferiu-se 0,420g de NaF para frasco de 1000cm<sup>3</sup> e completou-se o volume com água destilada.

5. *Solução diluída de  $F^- 2 \times 10^{-4}M$*  - pipetou-se 20 cm<sup>3</sup> da solução estoque de  $F^-$  em frasco de 1000cm<sup>3</sup> e completou-se o volume com água destilada. Todas as soluções de  $F^-$  foram condicionadas em frascos de polietileno.

\* Parte da Tese de Doutorado do primeiro autor.

6. *Soluções estoque de ácidos orgânicos 10<sup>-2</sup>M* - preparou-se soluções dos seguintes ácidos orgânicos: cítrico, EDTA, láctico, maleico, malônico, oxálico, salicílico, succínico, tartárico, fúlvico e húmico. Ajustou-se o pH das soluções para 4,5 com KOH 0,1M antes de completar o volume.

#### Equipamentos

1. Potenciômetro - Corning, pH meter 320
2. Eletrodo ion seletivo de fluoreto (EISF) Orion 94.09
3. Eletrodo de referência Orion 90.01
4. Cromatógrafo Waters com bomba 510
5. Coluna cromatográfica-Bio-Rad HPX 87H

#### Procedimentos

1. *Curva padrão de Al* - Transferiu-se para tubos de polietileno de 15cm<sup>3</sup> as seguintes soluções: 1cm<sup>3</sup> da solução de Al, contendo 1 a 15 x 10<sup>-5</sup>M, 1cm<sup>3</sup> da solução de F<sup>-</sup> 2 x 10<sup>-4</sup>M, 1cm<sup>3</sup> da solução tampão acetato pH 4,5 e completou-se o volume para 10cm<sup>3</sup> com água destilada. O experimento foi conduzido em triplicata à temperatura de 25,0 ± 0,5°C. A relação estequiométrica Al<sup>3+</sup>/F<sup>-</sup> variou ao longo da curva de calibração, semelhante ao observado por Trojanowicz & Hulanicki<sup>7</sup>. A concentração de fluoreto utilizada no presente estudo representa a maior variação de potencial (ΔE) na faixa de 1 a 15 x 10<sup>-6</sup>M de Al<sup>3+</sup>. Estudos preliminares indicaram que na estequiometria do complexo hexacoordenado AlF<sub>n</sub>, o número de ligantes (n) dependeu das concentrações do metal do ligante e da relação metal/ligante<sup>6</sup>.

2. *Complexação do Al com ácidos orgânicos em soluções sintéticas* - transferiu-se para tubo de polietileno de 15cm<sup>3</sup> um volume de ácido orgânico para obter as seguintes concentrações: 0, 5, 10, 20, 50, 100 e 150 μM e uma quantidade da solução estoque de Al para obter uma concentração final de 15 M. A seguir, adicionou-se 1cm<sup>3</sup> da solução de F<sup>-</sup> 2 x 10<sup>-4</sup>M, 1cm<sup>3</sup> da solução tampão acetato pH 4,5 e completou-se o volume para 10 cm<sup>3</sup> com água destilada. Estimou-se o Al com EISF por interpolação gráfica do potencial obtido na curva padrão de Al (Figura 1).

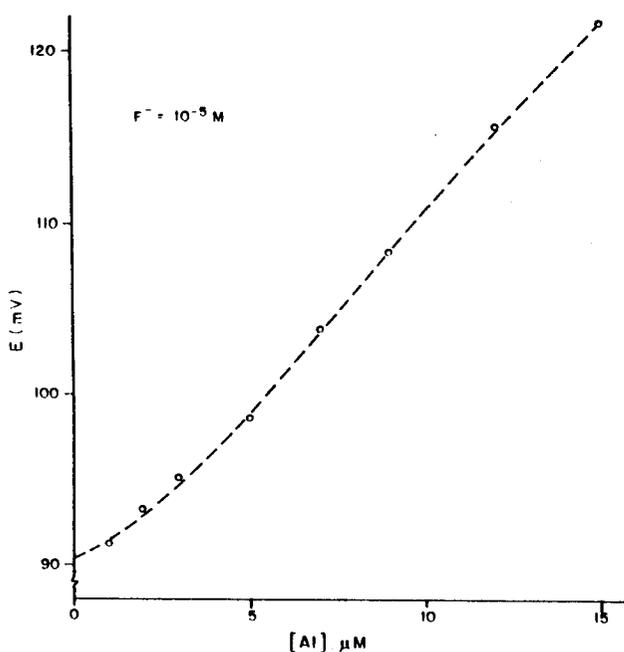


Figura 1. Curva padrão de Al utilizando-se o eletrodo seletivo de íon fluoreto (EISF).

O princípio metodológico baseia-se na formação de complexos de Al com os ácidos orgânicos dissolvidos, conforme a equação:



Adicionando-se uma quantidade conhecida de F<sup>-</sup>, em excesso, uma fração complexa com Al e o restante do F<sup>-</sup> livre é determinado com EISF:



Na presença de um ligante orgânico (L) pode ocorrer a seguinte reação:



Entretanto, para que esta reação ocorra é necessário que a estabilidade condicional do complexo AlL<sub>n</sub> seja menor que AlF<sub>n</sub>.

3. *Avaliação de Al na solução do solo* - coletou-se amostras de quinze solos das regiões agrícolas do Paraná da camada 0 - 15cm de profundidade e transferiu-se para o laboratório onde foram secas ao ar e passadas em peneira de 2mm e analisadas (Tabela I). Transferiu-se 1000g de cada amostra para frascos plástico de 2dm<sup>3</sup>, adicionou-se água destilada até o ponto de saturação, seguido por um repouso de aproximadamente doze horas e extração da solução do solo a vácuo. Em seguida, determinaram-se pH, Al, K, Ca, Mg, Fe, Mn, Zn, NO<sub>3</sub>, Cl, SO<sub>4</sub> e PO<sub>4</sub>. O Al na solução do solo foi determinado por espectrofotometria de absorção química estimada através do programa de computação GEOCHEM<sup>4</sup>. O Al total na solução do solo foi também determinado pelo método colorimétrico com eriocromo cianina-R (ECR). Os teores de Al na solução dos solos determinados por ambas as técnicas descritas acima foram comparados com os determinados por potenciometria com EISF.

O procedimento de determinação de Al com EISF consistiu da transferência de 8cm<sup>3</sup> da alíquota para tubos plásticos de 15cm<sup>3</sup>, adição de 1cm<sup>3</sup> da solução tampão acetato 1M pH 4,5 com KCl 1M e 1cm<sup>3</sup> da solução de F<sup>-</sup> 2 x 10<sup>-4</sup>M. Após uma hora, determinou-se o potencial da solução utilizando-se o EISF. Estimou-se a concentração de Al por interpolação grá-

Tabela I. Características químicas dos solos

Solo	pH	Al	Ca	Mg	K	C	P
nº	CaCl <sub>2</sub>	meq/100g			%		μg/g
1	4,0	1,28	0,87	0,20	0,01	0,45	1,1
2	3,9	1,30	0,80	0,20	0,01	1,11	1,1
3	3,9	5,03	1,17	0,37	0,13	1,21	0,8
4	3,9	2,21	0,60	0,12	0,08	3,09	3,9
5	4,2	0,61	1,00	0,78	0,16	1,50	1,5
6	5,1	0,00	0,92	0,53	0,19	0,55	3,1
7	4,6	0,20	0,40	0,29	0,16	0,19	2,3
8	4,2	0,74	1,15	1,03	0,47	2,12	2,3
9	5,1	0,00	5,62	1,73	0,81	1,40	1,9
10	4,8	0,05	5,40	1,64	0,22	0,85	0,8
11	5,6	0,00	7,80	2,30	0,37	2,40	3,5
12	4,4	0,38	3,75	1,73	0,58	1,96	1,9
13	3,9	2,27	0,67	0,45	0,06	2,04	1,9
14	3,7	4,90	0,55	0,37	0,17	3,45	2,7
15	4,2	0,54	2,32	0,99	0,19	1,11	2,3

fica do potencial obtido na curva padrão de Al (Figura 1). Os detalhes da determinação potenciométrica de Al com EISF utilizados no presente estudo, tais como: pH, relação F/Al<sup>3+</sup>, mascaramento da interferência de Fe com ortofenantrolina após redução com ácido ascórbico, etc., foram descrito por Miyazawa et al.<sup>12</sup>.

Avaliou-se também a concentração dos principais ácidos orgânicos da solução do solo por cromatografia líquida (HPLC), utilizando-se um cromatógrafo Waters com bomba 510 com coluna Bio-Rad HPX - 87H de 30cm com as seguintes condições: volume da amostra = 20mm<sup>3</sup>; fluxo = 0,8cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>; pressão = 2000 psi e detector UV a 210nm.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na figura 2 são apresentados os resultados das determinações potenciométricas de Al com EISF (Al-EISF) em soluções sintéticas contendo ácidos orgânicos e 15 µM Al no pH 4,5. Estudos preliminares demonstraram que adições de ácidos orgânicos nas concentrações de 0 a 150 µM na solução de 2 x 10<sup>-5</sup>M de F<sup>-</sup> não alteraram o potencial (mV), indicando que a resposta do sensor não foi afetada pelo excesso do ligante<sup>6</sup>. O aumento da concentração de EDTA (ácido sintetizado) diminuiu Al-EISF, sendo que a maior redução ocorreu com a relação L/Al=2 (30 ML/15 µM Al). Os valores obtidos do Al-EISF foram comparados com as espécies de Al estimadas pelo GEOCHEM (Tabela II). O programa de computação estimou uma complexação estequiométrica entre Al e EDTA na proporção 1:1. O EDTA forma sais de complexos internos com forte interação metal-ligante, com as ligações ocorrendo entre o grupo ácido (acceptor de pares de elétrons conjugados) e o grupo básico (doador de pares de elétrons conjugados). A presença de uma espécie dominante de Al na solução com EDTA (AIL) é devido ao alto valor da constante de estabilidade termodinâmica do complexo Al (coordenante) e EDTA (hexadentado), utilizada no programa GEOCHEM (log K = 16,1). Por outro lado, o método potenciométrico com EISF detectou a presença de Al nas soluções com EDTA. A exemplo, embora o GEOCHEM tenha estimado que todo o Al adicionado estava complexado com o ligante na solução contendo 15 µM EDTA e 15 µM Al, o método com EISF detectou

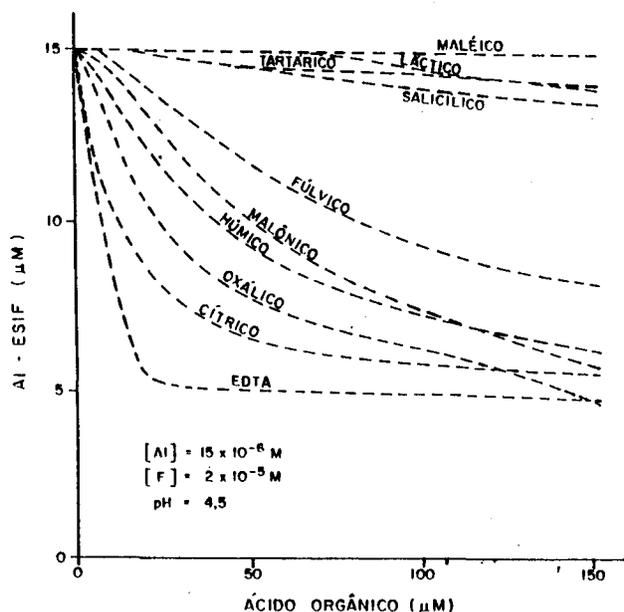


Figura 2. Determinação potenciométrica de Al com EISF em solução sintética de ácidos orgânicos e 15 µM de Al.

uma concentração de 6,2 µM Al na solução. É importante mencionar que GEOCHEM é um programa de computação que tem como base os princípios de equilíbrio químico e cinética química, e portanto os resultados devem ser interpretados com cautela para sistemas compostos por múltiplos constituintes químicos.

Entre os ácidos orgânicos naturais estudados, o ácido cítrico causou a maior redução no teor de Al-EISF (Figura 2). O citrato apresenta três pares doadores de elétrons (RCOO<sup>-</sup>), formando um complexo estável com Al (log K = 7,0). A maior taxa de redução do Al-EISF ocorreu com a relação L/Al = 3. Conforme estimativa do GEOCHEM, o citrato complexa-se com Al estequiometricamente na relação 1:1 (Tabela II). A exemplo da solução com EDTA, o EISF detectou certa proporção de Al na solução com citrato.

O teor de Al-EISF na solução contendo oxalato foi ligeiramente superior àquele apresentado na presença de citrato (Figura 2). O oxalato apresenta dois pares doadores de elétrons (carboxílico), formando complexo estável com Al (log K = 7,26). Entretanto, a estabilidade condicional do Al-oxalato nas condições do experimento foi menor que a do Al-citrato. A análise realizada pelo GEOCHEM demonstra uma maior distribuição das espécies de Al na solução de oxalato (Tabela II). Os valores de Al-EISF foram muito próximos à somatória das espécies Al<sup>3+</sup>, AlOH<sup>2+</sup>, Al(OH)<sub>2</sub><sup>+</sup> estimadas pelo GEOCHEM, principalmente para soluções contendo menos de 60 µM de oxalato.

Com relação ao ácido malônico, a maior redução do Al-EISF ocorreu com a razão molar L/Al = 6 (Figura 2). Nestas condições, a concentração de Al adicionado foi reduzida pela metade. O malonato possui dois pares doadores de elétrons e uma constante de estabilidade termodinâmica do complexo Al/malonato menor que a do Al-oxalato (log K = 5,05).

O ácido fúlvico é um produto da degradação da matéria orgânica do solo, solúvel em meio ácido e com acidez total de 9 a 14 eq.kg<sup>-1</sup>, formada de grupos carboxílicos e fenólicos. Ao contrário dos outros ácidos, a redução do Al-EISF em função da concentração de ácido fúlvico foi gradativa, não apresentando regiões de maior inflexão, provavelmente devido à presença de vários sítios de ligações com os cátions metálicos (Figura 2). Conforme as estimativas do GEOCHEM, o ácido fúlvico não forma complexos com Al no pH 4,5 (Tabela II), provavelmente devido ao baixo valor da constante de estabilidade utilizado no programa GEOCHEM. Entretanto, Al-EISF diminuiu com o aumento da concentração do ácido fúlvico, porém inferior ao observado com ácido malônico. Provavelmente, a estabilidade condicional do Al-fulvato foi inferior ao Al-malonato nas condições experimentais.

O ácido húmico, matéria orgânica em estágio de máxima degradação, possui coloração escura, formado de substâncias polifenólicas, peso molecular podendo atingir 300.000 e acidez total de 5,0 a 8,7 eq.kg<sup>-1</sup>. A redução do Al-EISF em função da concentração de ácido húmico, assemelha-se a do ácido fúlvico, sem região de grande inflexão (Figura 2). Comparando-se os valores de Al-EISF nas soluções de ácidos húmico e malônico, observa-se dois resultados distintos: (1) para concentrações de 0 a 100 µM de ácido húmico, Al-EISF foi inferior ao do ácido malônico, indicando que a constante de estabilidade do Al-malonato foi inferior ao Al-humato e (2) para concentrações superiores a 100 µM de ácido húmico praticamente não houve diferenças nos valores Al-EISF entre os ácidos. A diminuição do teor de Al-EISF na solução com ácido húmico foi provavelmente devido à coprecipitação de Al<sup>3+</sup> com o ácido húmico, sendo observada a formação de precipitados de coloração escura nas concentrações do ácido superiores a 20 µM.

Embora a estabilidade do complexo Al-salicilato (log K = 12,9) seja maior que Al-citrato, Al-oxalato e Al-malonato, os valores de Al-EISF foram superiores (Figura 2), indicando uma menor constante de estabilidade condicional do Al-sali-

**Tabela II.** Concentração das espécies de Al ( $\mu\text{M}$ ) estimadas pelo GEOCHEM ( $\text{AlL}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ ) e Al-EISF em solução pura contendo  $15\mu\text{M}$  de Al e ácidos orgânicos no pH 4,5.

Espécies de Al	Concentração ácido orgânico ( $10^{-6}\text{M}$ )*					
	7,5	15,0	30,0	45,0	60,0	90,0
EDTA						
AIL	7,50	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0
$\text{Al}^{3+}$	4,38	-	-	-	-	-
$\text{AlOH}^{2+}$	3,10	-	-	-	-	-
Al-EISF	8,50	6,2	4,9	4,2	4,8	4,8
CITRATO						
AIL	7,50	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0
$\text{Al}^{3+}$	4,38	-	-	-	-	-
$\text{AlOH}^{2+}$	3,10	-	-	-	-	-
Al-EISF	11,00	9,2	7,7	6,9	6,5	5,9
OXALATO						
AIL	2,40	4,27	6,92	8,51	9,77	11,22
$\text{Al}^{3+}$	7,97	6,89	4,78	3,89	3,16	2,34
$\text{AlOH}^{2+}$	1,90	1,02	1,23	1,00	0,81	0,00
$\text{Al}(\text{OH})_2^+$	2,63	2,24	1,70	1,38	1,12	0,83
Al-EISF	13,00	11,40	9,30	8,20	7,40	6,50
FULVATO						
AIL	-	-	-	-	-	-
$\text{Al}^{3+}$	9,54	9,54	9,54	9,51	9,54	9,4
$\text{AlOH}^{2+}$	2,29	2,29	2,29	2,29	2,29	2,29
$\text{Al}(\text{OH})_2^+$	3,16	3,16	3,16	3,16	3,16	3,16
Al-EISF	14,50	13,90	12,80	11,90	11,00	9,70
SALICILATO						
AIL	2,40	4,27	6,92	8,51	9,77	11,22
$\text{Al}^{3+}$	7,41	6,31	4,78	3,89	3,10	2,34
$\text{AlOH}^{2+}$	1,90	1,62	1,23	1,00	0,81	0,60
$\text{Al}(\text{OH})_2^+$	2,63	2,24	1,70	1,38	1,12	0,83
Al-EISF	15,00	15,00	14,80	14,50	14,30	13,80
TARTARATO						
AIL	-	-	-	-	-	-
$\text{Al}^{3+}$	9,54	9,54	9,54	9,54	9,54	9,54
$\text{AlOH}^{2+}$	2,29	2,29	2,29	2,29	2,29	2,29
$\text{Al}(\text{OH})_2^+$	3,16	3,16	3,16	3,16	3,16	3,16
Al-EISF	15,00	15,00	15,00	15,00	15,00	15,00
MALONATO						
AIL	-	-	-	-	-	-
$\text{Al}^{3+}$	9,54	9,54	9,54	9,54	9,54	9,54
$\text{AlOH}^{2+}$	2,24	2,29	2,29	2,29	2,29	2,29
$\text{Al}(\text{OH})_2^+$	3,16	3,16	3,16	3,16	3,16	3,16
Al-EISF	15,00	15,00	15,00	15,00	15,00	15,00

\* Succinato, humato e lactato não constam no programa GEOCHEM (II)

cilato em relação aos outros complexos. Hue et al.<sup>2</sup> realizaram um estudo para diminuição da toxidez de Al nas raízes do algodoeiro com ácidos orgânicos, e também observaram um menor efeito do ácido salicílico comparado com os ácidos cítrico, oxálico e málico. O salicilato apresenta dois pares doadores de elétrons (fenólico e carboxílico) formando complexos com Al em forma de anel com 6 átomos.

Pela estimativa do GEOCHEM (Tabela II) a somatória das espécies  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{AlOH}^{2+}$  e  $\text{Al}(\text{OH})_2^+$  na solução com salicilato foi similar à do oxalato. Entretanto, a redução do Al-EISF em função da concentração do salicilato foi mínima no pH 4,5.

Embora a constante de estabilidade do complexo Al-tartarato ( $\log k = 6,32$ ) seja superior à do Al-malonato ( $\log K = 5,05$ ), a fração do Al complexado com tartarato foi inferior ao malonato (Figura 2). Por exemplo, na solução com  $100\mu\text{M}$  de ácidos tartárico e malônico as concentrações de Al-EISF foram  $14,4$  e  $7,3\mu\text{M}$ , respectivamente. De acordo com GEOCHEM, o Al não forma complexo com tartarato nas condições experimentais (Tabela II), provavelmente devido ao baixo valor da constante de estabilidade utilizado no programa GEOCHEM. Os valores do Al-EISF foram similares à somatória das espécies  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{AlOH}^{2+}$  e  $\text{Al}(\text{OH})_2^+$  estimadas pelo GEOCHEM.

O lactato apresenta dois pares doadores de elétrons e forma um anel de seis átomos com Al. Os valores de Al-EISF na solução com lactato foram semelhantes ao salicilato (Figura 2).

Os ácidos succínico e maléico não causaram reduções na concentração de Al-EISF, mesmo na concentração de  $150\text{M}$  (Figura 2). Este fato é esperado devido ao baixo valor da constante de estabilidade do Al-succinato ( $\log k = 3,20$ ). Ambos os ácidos apresentam dois pares de elétrons com as seguintes estruturas moleculares:  $\text{HOOC-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$  (ácido succínico) e  $\text{HOOC-CH=CH-COOH}$  (ácido maléico). Estas condições químicas determinam a fraca ligação do Al com estes dois ácidos. O GEOCHEM também estimou que o ácido maléico não forma complexos com Al nas condições experimentais. As formas dominantes de Al na solução de ácido málico foram  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{AlOH}^{2+}$  e  $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ .

Os resultados com as soluções sintéticas demonstraram que os ácidos cítrico, oxálico e malônico que possuem estrutura molecular de anéis com 5 ou 6 átomos, formaram complexos de alta estabilidade com Al. Por outro lado, os ácidos succínico e maléico que formam anéis com 7 átomos apresentaram baixa estabilidade dos complexos com Al. A ordem decrescente referente à complexação dos ácidos orgânicos com  $\text{Al}^{3+}$  foi a seguinte: EDTA > cítrico > oxálico > húmico > malônico > fúlvico > láctico = salicílico = tartárico > maléico = succínico. De acordo com estes resultados experimentais, os ácidos orgânicos podem ser classificados em grupos conforme a complexação com Al utilizando-se o EISF: fortes (EDTA, cítrico e oxálico), moderados (malônico, húmico e fúlvico), fracos (láctico, salicílico e tartárico) e nulos (maleico e succínico). Esta classificação difere em alguns ácidos da sugerida por Hue et al.<sup>2</sup>, quanto à diminuição da toxidez de Al às raízes do algodoeiro pela complexação orgânica: fortes (cítrico, oxálico e tartárico), moderados (malônico, maléico e salicílico) e fracos (succínico, láctico, fórmico, acético e ftálico).

Os teores de Al determinados potenciometricamente com EISF nas soluções de solos ácidos do Paraná foram comparados com as espécies de Al estimadas pelo GEOCHEM e com a concentração total solúvel de Al (Al-total) avaliada pelo método colorimétrico com eriocromo cianina-R (ECR) (Tabela III). Como seria esperado, a concentração de Al determinada com ECR foi superior à com EISF, porque a técnica colorimétrica avalia todas as espécies de Al presentes na solução, inclusive complexos estáveis. Al-EISF foi superior à somatória de  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{AlOH}^{2+}$  e  $\text{Al}(\text{OH})_2^+$  estimadas pelo GEOCHEM, provavelmente porque o método potenciométrico, além dessas espécies de Al, avalia também outras que possuam ligações mais fracas que AlFn. Al-EISF apresentou melhor concordância com a somatória das espécies  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{AlOH}^{2+}$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ ,  $\text{AlSO}_4^+$ . Provavelmente, o EISF não distinguiu  $\text{AlSO}_4^+$  das demais espécies de Al.

As diferenças observadas entre os métodos analíticos com o GEOCHEM foram provavelmente devidas à omissão na determinação de algumas substâncias orgânicas ou inorgânicas

**Tabela III.** Concentração de grupos de espécies de alumínio na solução do solo

Solo	Al-ESIF	Al-OH*	Al-OH-SO <sub>4</sub> **	Al-ECR***
		10 <sup>-6</sup> M		
1	10,9	9,00	12,80	17,9
2	28,5	18,13	31,62	34,0
3	4,9	14,78	17,07	19,6
4	43,5	24,53	41,13	46,2
5	14,9	18,21	19,72	25,0
6	6,3	0,89	0,89	20,0
7	13,4	9,22	15,68	21,3
8	5,2	12,19	13,02	17,8
9	0,0	7,08	7,50	14,6
10	1,0	5,37	5,70	13,7
11	0,6	1,32	1,32	18,1
12	4,0	9,03	9,69	14,4
13	10,5	3,74	17,87	22,2
14	37,0	4,98	51,75	55,5
15	3,1	10,46	11,02	14,1

\* Al<sup>3+</sup> + AlOH<sup>2+</sup> + Al(OH)<sub>2</sub><sup>+</sup> estimadas pelo GEOCHEM

\*\* Al<sup>3+</sup> + AlOH<sup>2+</sup> + Al(OH)<sub>2</sub><sup>+</sup> + AlSO<sub>4</sub><sup>+</sup> estimadas pelo GEOCHEM

\*\*\* Al-total solúvel determinado com eriocromo cianina-R (ECR)

que formam complexos com Al. O programa GEOCHEM estima as espécies químicas com precisão quando há o fornecimento de dados de análise de todos os íons presentes na solução. A omissão ou o erro analítico de algumas substâncias, fazem com que o programa forneça resultados irreais.

Os ácidos orgânicos dissolvidos na solução do solo determinados por cromatografia líquida (HPLC) foram c-aconítico, succínico, iso-butírico e butírico (Tabela IV). Estes ácidos foram determinados em baixas concentrações apenas nas soluções de quatro solos, nos demais não foram detectadas as presenças de compostos orgânicos dissolvidos. Hue et al.<sup>2</sup> e Pohlaman & McColl<sup>13</sup> estudando a composição orgânica da solução de solos de Alabama e Califórnia, detectaram um maior número de ácidos e com concentrações superiores aos determinados no presente estudo em alguns solos do Paraná. Esta diferença na composição orgânica das soluções dos solos pode ser devida ao manejo do solo e características físicas, químicas, biológicas e mineralógicas do solo e climáticas de cada região. No caso do Paraná, altas temperaturas associadas à alta umidade, manejo intensivo do solo (aração, gradeação, escarificação, etc.) e baixa capacidade de troca de cátions (CTC), podem favorecer a mineralização da matéria orgânica e lixiviação dos compostos orgânicos hidrossolúveis, e consequentemente a solução do solo é extremamente diluída no que diz respeito à composição orgânica. Estes resultados sugerem que a contribuição dos ácidos orgânicos na complexação de Al nos solos ácidos do Paraná parece ser extremamente baixa.

## CONCLUSÕES

Os ácidos orgânicos alteram a distribuição das espécies de

**Tabela IV.** Concentração dos ácidos orgânicos determinados por HPLC na solução do solo

Solo	Ácido orgânico	Concentração
n <sup>o</sup>		10 <sup>-6</sup> M
2	C-aconítico	0,1
5	Succínico	3,8
7	Iso-butírico	68,4
8	Butírico	404,3

Al, sendo que a ordem decrescente de complexação foi a seguinte: EDTA > cítrico > oxálico > húmico > malônico > fúlvico > láctico = salicílico = tartárico > maléico = succínico.

Comparando-se os valores do Al-EISF e a soma das espécies Al<sup>3+</sup>, AlOH<sup>2+</sup>, Al(OH)<sub>2</sub><sup>+</sup> estimadas pelo GEOCHEM, observou-se que Al-EISF foi maior para os ácidos EDTA, cítrico e salicílico, idêntico para os ácidos oxálico, tartárico e maléico e menor para o ácido fúlvico.

As soluções dos solos ácidos do Paraná são extremamente diluídas com relação à composição orgânica, apresentando pouca contribuição na complexação do Al.

## REFERÊNCIAS

- Chaves, J.C.D.; Pavan, M.A. e Miyazawa, M., *Pesq. agropec. bras.*, (1991) **26**, 447
- Hue, N.Y., Craddock, G.R. e Adams, F., *Soil Sci. Soc. Am. J.*, (1986) **50**, 28
- Lind, C.J. & Hem, J.D. Effects of organic solutes on chemical reactions of aluminum. In: Chemistry of Aluminum in Natural Water, Washington, United States Government Printing Office, 1975, p. G1-G83.
- Blamey, F.P.C.; Edwards, D.G. e Asher, C.J., *Soil Sci.*, (1982) **136**, 197
- James, B.R.; Crustopher, J.C. e Riha, S.J., *Soil Sci. Soc. Am. J.* (1983) **47**, 893
- Miyazawa, M. Determinação potenciométrica indireta de alumínio tóxico em solução do solo com eletrodo seletivo de fluoreto. São Carlos, Universidade de São Paulo, Instituto de Física e Química de São Carlos, 1990. 262p. Tese Doutorado.
- Trojanowicz, M. & Hulanick, A., *Mikrochim. Acta.* (1981) **II**, 17.
- Moore, C.S. & Ritchie, G.S.P., *J. Soil Sci.*, (1988) **39**, 1.
- Ritchie, G.S.P.; Nelson, M.P. & Whitten, M.G., *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, (1988) **19**, 857.
- Miyazawa, M.; Chierice, G.O. & Pavan, M.A., *Química Nova*, (1992) **15**, 193.
- Sposito, G. & Mattigod, S.V. GEOCHEM. A computer program for the calculation of chemical equilibrium in soil solution and other natural water systems. Riverside, Kearney Foundation of Soil Science, University of California, 1980, 110p.
- Miyazawa, M.; Chierice, G.O. & Pavan, M.A., *Rev. bras. Ci. Solo*, (1992) **16**, 133
- Pohlaman, A.A. & McColl, J.G. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, (1988) **52**, 265