

"SPOT TEST" DE DIIDROXIANTRAQUINONA PARA DETERMINAÇÃO DE ALUMÍNIO TROCÁVEL¹

Clóvis Silva Fernandes²

RESUMO. — Foi desenvolvido um "spot test" cromatográfico, ou microteste químico de reação fracionada, em papel de filtro, aplicável à determinação da presença e do teor aproximado do alumínio trocável do solo.

O trabalho realizado constou da padronização metodológica do teste, diante de diferentes concentrações de alumínio iônico contido em solução normal de cloreto de sódio pura ou após sua utilização como extrator de cátions permutáveis do solo.

Os resultados alcançados mostraram que os dados numéricos, indicados pelo microteste, guardam estreita e significativa correlação matemática com os teores de Al^{3+} presente em solução de $AlCl_3$ em $NaCl$ 1 N quando as concentrações variam em 0,05 e 10,0 mE, e com acidez titulável, indicada em termos de Al^{3+} , entre 0,10 e 11,30 mE por 10 cm^3 de solo.

Paralelamente à determinação do alumínio, o microteste registra a presença de cálcio e magnésio permutáveis e indica a ocorrência eventual de níveis tóxicos de ferro e manganês bivalentes.

A simplicidade e a rapidez de execução do método permitem utilizá-lo sob condições de campo para caracterização da toxidez aluminica.

Como meio subsidiário e prospectivo, o teste poderá fornecer valiosas informações preliminares, de interesse prático e teórico, em todos os casos de limitação do crescimento das plantas, vinculados à toxidez aluminica, devendo interessar à fitopatologia, à pedologia, à ecofisiologia e à fitotecnia.

Termos para indexação: toxidez aluminica, alumínio permutável, alizarina.

INTRODUÇÃO

Em face da grande importância do alumínio nos mais variados campos de atividades agrícolas e industriais, o desenvolvimento de métodos analíticos para a sua detecção vem, de há muito, sendo processado, citando-se como um dos mais antigos o da alizarina sulfônica, de Atack. Desde então, vários compostos orgânicos capazes de produzir reações com o alumínio, entre eles o ácido aurintricarboxílico, a 8-hidroxiquinolina, a alizarina, a eriocromo-cianina, e pontacromo azul-negro, vêm sendo utilizados em métodos colorimétricos, fluorométricos e espectrofotométricos (Snell & Snell 1945, Sandell 1959).

Recentemente, Arshad *et al.* (1972) desenvolveram um aprimorado método espectrofotométrico para a análise do alumínio do solo, utilizando uma reação de complexação, fortemente colorida, deste elemento com metiltimol azul, e Dalai

(1972) apresentou outro método, empregando a hematoxilina.

A DHA (1,2, diidroxiantraquinona), ou alizarina, dada sua baixa solubilidade em água e sua característica estrutural de complexante de metais pesados, com formação de lacas ("lakes") coloridas, oferece ótimas condições de aplicação, em técnicas de análise cromatográfica de toque.

Quando soluções alcoólicas ou hidroalcoólicas de DHA são submetidas a tratamentos alcalinizantes com hidróxidos ou sais básicos de metais monovalentes, adquirem, em função do grau de basicidade no solvente, colorações que variam entre o amarelo e o azul violáceo, com gradações que passam por vários tons intermediários, alaranjados, vermelhos, purpúreos ou violáceo-escuros.

Sob condições de maior basicidade há formação de alizaratos violáceos (DHA-sódio, DHA-potássio, DHA-lítio).

Tratando-se de hidróxidos ou de sais de metais bivalentes ou de maior valência, precipitam-se as respectivas lacas, as quais se apresentam com colorações diversas como a vermelho-carmezim (DHA-alumínio, DHA-estanho), a negro-violácea (DHA-ferro), a azul (DHA-cálcio, DHA-bário) e a castanho-violácea (DHA-cromo), entre outras (Zappi 1952).

¹ Aceito para publicação em 18 de junho de 1976.

Realizado com a colaboração do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), através de bolsa concedida ao autor.

² Eng^o Agrônomo, Livre-docente de Fitopatologia da Universidade Federal Rural de Pernambuco e Pesquisador da EMBRAPA, UEPAE de ITAPIREMA, km 53 BR 101 Norte, 55.900 Goiana, PE.

Quando suportes absorventes de alta pureza, como fitas de papel de filtro analítico, quantitativo ("DAW-white ribbon"), são impregnados de DHA veiculada em soluções alcoólicas ligeiramente alcalinizadas e, em seguida, percoladas por soluções salinas, levemente ácidas ou fortemente alcalinas contendo alumínio em forma iônica, forma-se a respectiva laca metálica, evidenciada sob a configuração de uma faixa vermelho-carmezim, nitidamente separada do líquido percolante e do reagente impregnante, cuja coloração é amarelo-auríca.

De modo idêntico, forma-se a laca alumínica quando o líquido percolante é constituído por extratos salinos de solos contendo alumínio trocável (NaCl 1N/solo, v/v, 2/1), formação esta que tem sido constatada em amostras com até um mínimo de 0,10 mili-equivalentes de acidez titulável, expressa convencionalmente como $Al^{3+}/100cm^3$.

No presente trabalho são expostos os resultados parciais de uma pesquisa sobre a utilização da DHA em um "spot test" cromatográfico aplicável à detecção do alumínio trocável no solo.

A metodologia e os dados apresentados a seguir constituem mais uma parcela do programa de estudo sobre aplicações agrícolas da "análise de toque", cujos resultados iniciais constam de trabalhos anteriores (Fernandes 1967, 1972a, b).

Em toda a linha de trabalho seguida nas investigações realizadas foram adotadas técnicas operacionais de "spot tests" colorimétricos e cromatográficos da "escola de análise de toque" de Feigl (1958, 1960), visando adaptar e desenvolver métodos subsidiários, aplicáveis à prospecção preliminar de processos relacionados com a nutrição das plantas, a fertilidade do solo e alguns outros problemas correlatos.

MATERIAL E MÉTODOS

Preparação de reagentes e normas de trabalho Solução reagente de 1,2,diidroxiatraquinona

Solvente	Metanol/água, v/v, 20/1
$Na_2B_4O_7 \cdot 10 H_2O$	0,0499 M
$C_6H_4(CO)_2 C_6H_2(OH)_2$	0,0119 M

Papel reagente. Fitas de papel de filtro quantitativo, faixa branca, de permeabilidade média com 70mm de comprimento e 3mm de largura, são impregnadas em sua parte mediana com a solução reagente, utilizando-se micropipetas capilares com capacidades de 9,5, 12,5, e 14,5ml, de modo a

proporcionar "spots" e amplitudes de percolação de dimensões variáveis, segundo as especificações contidas na Fig. 1.

Soluções para padronização. Foram preparadas com NaCl 1N e $AlCl_3$ de modo a se obterem concentrações de 0,05 a 10,00mE de Al^{3+} por 100ml.

Amostras de solo. Foram utilizadas 100 amostras com a acidez trocável previamente determinada com NaOH 0,025N em extrato KCl 1N/solo, v/v, 10/1 (terra secada ao ar, malha 2mm).

Extrato de solo para teste DHA. É preparado agitando-se por 30 segundos, $1cm^3$ de solo da amostra com 2ml de solução NaCl 1N. Após 5 minutos, o extrato é transferido para uma cápsula plástica.

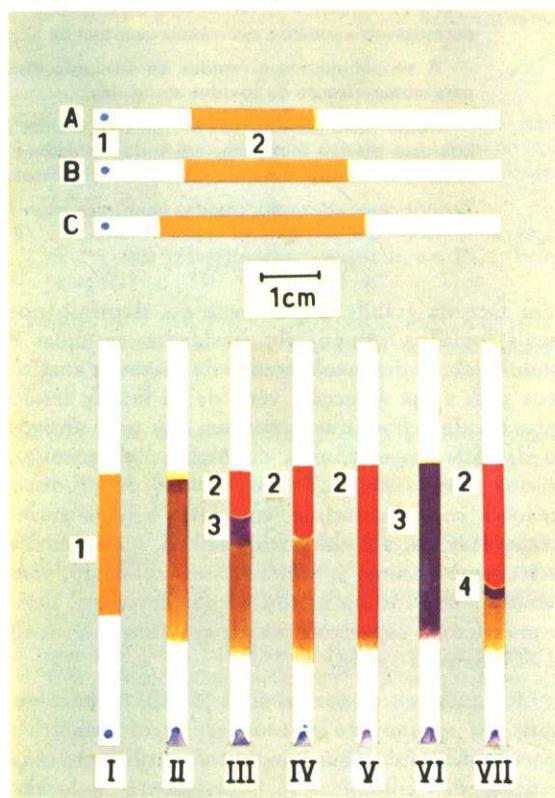


FIG. 1. Representação esquemática das fitas reativas, antes e após a percolação de extratos de solo. Tipos A, B e C com amplitudes de percolação de 39, 43 e 45 mm; 1) "spot" indicador de corrida; 2) área impregnada pelo reagente. Tipo D, de I a VII, com amplitude de percolação de 51 mm: 1) reagente; 2) faixa vermelha de DHA - Alumínio em solos com teores diversos de alumínio; 3) faixa violácea-azulada do complexo de cálcio e de magnésio; 4) faixa interferente de manganês.

Determinação do Al^{3+} pelo teste DHA. É obtido por percolação descendente no papel reagente com o extrato contido na cápsula plástica (Fig. 2), sendo o final da percolação indicado pela difusão de um "spot" de pigmento hidrossolúvel, fortemente colorido, situado em um dos extremos do papel (Fig. 1 e 2). Após a percolação, mede-se com uma escala milimetrada a extensão da faixa vermelha da laca DHA-Al.

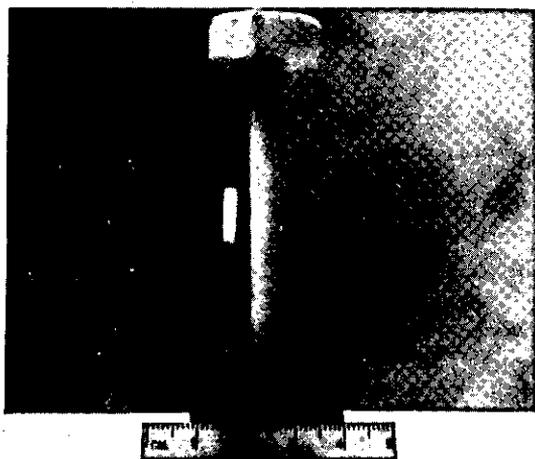


FIG. 2. Percolação da fita reativa de 1,2,diidroxiantraquinona.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os dados obtidos indicam que o comprimento da faixa DHA-alumínio cresce com o incremento do Al^{3+} nas soluções-padrão e com o incremento da acidez trocável nas amostras de solo.

Verificou-se, durante o processamento do teste, que, na ausência ou na presença de Al^{3+} , o aumento da concentração em OH^- , resultante da solubilização do tetraborato em excesso junto ao reagente, desloca o equilíbrio iônico para uma zona alcalina, e a faixa percolada toma coloração pardoviolácea (SSO-10-6º, Villalobos & Villalobos 1947). Esta coloração, de caráter evanescente, tem sua intensidade quase totalmente reduzida no espaço de 4 a 6 horas.

Quando a "solução-problema" é constituída por extratos de solo contendo simultaneamente alumínio, cálcio e/ou magnésio, verifica-se a formação das faixas dos complexos DHA-cálcio e DHA-magnésio, ambas violáceas (UV-6-7º), não evanescentes, logo em seguida à faixa vermelha na laca DHA-alumínio (SSO-13-11º), faixas estas

cuja extensão e intensidade de coloração são funções dos teores de Ca^{2+} e Mg^{2+} .

Na presença de ferro e/ou manganês bivalentes, em pequenas concentrações, a laca DHA-alumínio toma coloração róseo-fosca; em face de concentrações mais elevadas, a percolação é inviável, devido à vedação dos poros do suporte ou papel reagente. Tal interferência, perceptível através da formação de uma estreita faixa castanho-escura ou negra (laca DHA-ferro e DHA-manganês), pode ser utilizada como meio de diagnóstico de determinadas condições de solo impróprias à agricultura.

Os solos normais, de bom ou alto nível de fertilidade, proporcionam cromatogramas violáceo-escuros, algumas vezes com leves traços de uma estreita faixa vermelha da laca DHA-alumínio.

As relações matemáticas inerentes ao processo cromatográfico do microteste para as condições de trabalho apresentadas, tanto em soluções-padrão como em extratos de solo, mostraram-se similares à anteriormente formulada por Food (Hopf 1946), de acordo com a expressão $R = f(\log C + A)$, onde R corresponde ao raio ou comprimento da faixa reativa (laca), C à concentração do elemento metálico na solução, e A a uma constante dependente das características do suporte (papel de filtro). Entretanto, foi possível verificar que, dentro de limites estatisticamente significativos, as relações registradas podem ser ajustadas a curvas de regressão hiperbólicas, como no caso da complexação do magnésio no "spot test" cromatográfico do eriocromo T (Fernandes 1972a).

Os coeficientes das equações lineares, representativas do processo reativo envolvido no microteste, foram obtidos pelos métodos dos quadrados mínimos.

Nas Fig. 3, 4, 5 e 6 estão representados os resultados dos ensaios conduzidos, acompanhados das respectivas equações lineares e curvilíneas das regressões.

Em todos os casos estudados, as divergências observadas estariam afetas a variações nas características do suporte, e ainda, no caso de extratos de solo, a condições outras ligadas a aspectos da acidez trocável não vinculados ao Al^{3+} .

Os papéis reativos podem ser conservados por mais de 60 dias, ao abrigo da luz, envolvidos em laminados plásticos, em temperatura de 10°C.

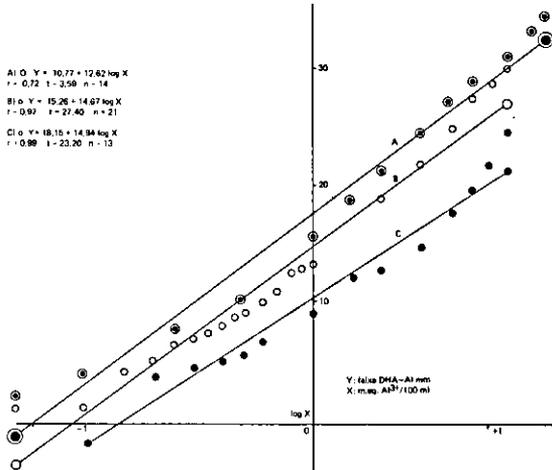


FIG. 3. Regressões lineares dos dados referentes às determinações com as fitas reativas dos tipos A, B e C, com NaCl e AlCl₃.

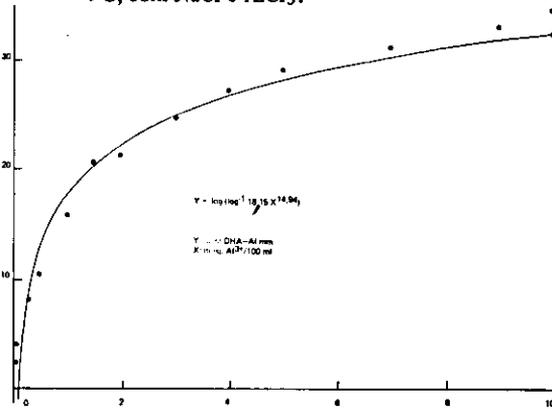


FIG. 4. Regressão curvilínea dos dados referentes às determinações com a fita do tipo C, com NaCl e AlCl₃.

CONCLUSÕES

Os resultados alcançados permitem concluir que:

1. O comprimento da faixa de laca DHA-alumínio, no "spot test" cromatográfico apresentado, comporta-se como uma função logarítmica, empírica, da concentração do Al³⁺ contido na "solução-problema", quando esta é constituída de água destilada, NaCl 1N e AlCl₃.
2. O comprimento da faixa de laca DHA-alumínio, quando a percolação foi conduzida com extratos das amostras de solo estudadas, se comportou como uma função logarítmica, empírica, da acidez trocável, expressa como miliequivalente de Al³⁺ por 100cm de solo.
3. O microteste cromatográfico de 1,2,diidro-

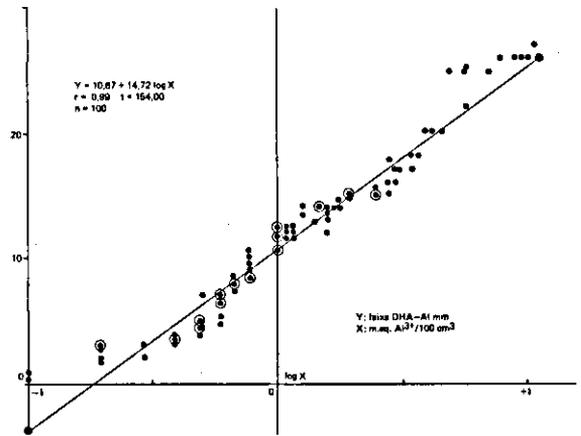


FIG. 5. Regressão linear dos dados obtidos com fitas reativas de 51 mm de percolação com extratos de 100 amostras de solo.

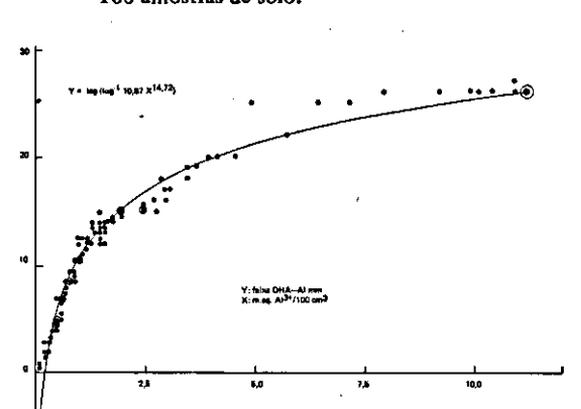


FIG. 6. Regressão curvilínea, idem.

xiantraquinona é recomendável para a determinação expedita do alumínio trocável no solo.

4. A facilidade de execução do método proposto e a sua versatilidade, principalmente no que se refere à visualização cromática da toxidez aluminica e da disponibilidade de "cálcio + magnésio", deverão suscitar interesse por parte da pedologia, da fitopatologia, da fitotecnia, da ecofisiologia e de outras especialidades.

REFERÊNCIAS

ARSHAD, P.; HUANG, M & St. ARNAUD, R.J. 1972. Determination of aluminum in soil extracts by methylthymol blue. Soil Sci. 114:115-121.

DALAL, R.C. 1972. Colorimetric determination of aluminum in soil extracts using haematoxylin. Plant and Soil. 36:223-231.

- FEIGL, F. 1958. Spot tests in inorganic analysis. Elsevier, New York. 600 p.
- FEIGL, F. 1960. Spot tests in organic analysis. Elsevier, New York. 675 p.
- FERNANDES, C.S. 1967. Análise de tecidos vegetais por meio de "spot tests". Pesq. agropec. bras. 2:237-244.
- FERNANDES, C.S. 1972a. Aplicações agrícolas da análise de toque. I. "Spot test" cromatográfico de eriocromot para determinação de cátions trocáveis do solo. Pesq. agropec. bras., Sér. Agron. 7:33-41.
- FERNANDES, C.S. 1972b. Estudos sobre a atividade da urease em meio ácido, como base técnica para a micro-
detecção de uréia em presença de amônia. Anais XXIII Congr. Nac. Botânica, Garanhuns, p. 281-287.
- HOPF, P.P. 1946. Chromatographic spot tests, J. Chem. Soc. 785-786.
- SANDELL, F.B. 1959. Colorimetric determination of traces of metals. Interscience, New York. 766 p.
- SNELL, F.D. & SNELL, C.T. 1945. Colorimetric methods of analysis. Vol I. Van Nostrand, New York. 766 p.
- VILLALOBOS-DOMINGUEZ, C. & VILLALOBOS, J. 1947. Colour Atlas. El Atenco, Buenos Ayres. 132 p.
- ZAPPI, E. 1952. Tratado de química orgânica. Série cíclica. Vol. 4. El Atenco, Buenos Ayres. 666 p.

ABSTRACT. — CHROMATOGRAPHIC SPOT TEST FOR ALUMINUM DETERMINATION IN SOILS, USING 1,2,DIHYDROXYANTRAQUINONE AS REAGENT.

A new chromatographic spot test for detection and approximative evaluation of aluminum toxicity in soil is described.

The test was processed by means of percolation of a NaCl 1 N soil extract, through a "confined" spot test paper impregnated with a 1,2,dihydroxyantraquinone derivative.

In the presence of Al^{3+} displaced from the soil, in the extract, a red lake band of 1,2,dihydroxyantraquinone-aluminum complex took place.

The red band length is directly related to the Al^{3+} concentration. Both analysis of Al^{3+} versus band length and its mathematical expression are also presented. The test can be useful for rapid prospection in the research of pedology, phytopathology, ecophysiology and plant science.

Index terms: aluminum toxicity, aluminum complex, alizarine, aluminum lake, exchangeable aluminum.