

J

EL ALUMINIO

Introducción.

Como el conocimiento de las diferentes formas de Aluminio (Al) que hay en los suelos es importante en los estudios de química de suelos, la nutrición de las plantas, la acidez y otros puntos de vista relacionados; se vió la necesidad de establecer métodos precisos para la determinación del Al intercambiable, potencial y en la solución del suelo.

En los suelos óptimos para el cultivo del café con pH entre 5,0 y 5,5 frecuentemente se encuentran contenidos de Aluminio intercambiable (Al^{3+}) en cantidades mayores de 1,0 me/100 g de suelo.

La acidez intercambiable se define como los m.e. ácidos/100 g de suelo que se extraen con solución de KCl 1N sin estabilizar. El contenido de aluminio (Al^{3+}) es el principal componente de esta acidez determinada en el extracto de KCl 1N sin estabilizar. En realidad el KCl hace un juego de intercambio pasando a solución H^+ y Al^{3+} y fijando K^+ a la vez; tanto la acidez creada como el potasio pasan a solución, Al^{3+} del complejo de intercambio y minerales presentes. Si la acidez en el extracto se incrementa a pH menores de 4,5 los resultados de Al^{3+} son mayores de 1,0 m.e./

100 g de suelo (15); de donde se podría predecir que el pH en KCl 1N estaría más relacionado con el contenido de Al^{3+} que el pH en agua ya que sería representativo del mismo mecanismo de intercambio proporcional al incremento de acidez. Los ácidos (débiles) de la materia orgánica, también aportan poco en la acidez intercambiable.

El pH en agua estará relacionado con el Al^{3+} que está en la solución del suelo, y que es donde verdaderamente la planta se alimenta; este pH no estará relacionado con el pH en KCl 1N por consiguiente no estará necesariamente relacionado con el Al intercambiable. En el rango de pH 4,5 a 8,0 el Al^{3+} existirá en niveles muy bajos ya que está principalmente en forma insoluble como $Al(OH)_3$.

En suelos de contenido bajo de aluminio, el pH en agua es ligeramente mayor que el pH en KCl y en suelos de contenidos altos de Al la diferencia se incrementa notoriamente. Esta diferencia de pH sería indicativo y proporcional a los posibles problemas de Al y que se detectarán como Al intercambiable. Los suelos que se fertilizan con KCl tendrán el peligro al bajar el pH hasta llegar a liberar Al^{3+} que se detectaría como Al intercambiable.

El Al extraído en acetato de amonio pH 4,8 es el llamado aluminio potencial; por lo general es mayor que el intercambiable ya que trabaja a un pH menor y ocurren también intercambios con el ión NH_4^+ . Véase tabla 1.

Desde hace varios años se han querido establecer los niveles tóxicos de este elemento para el café y aún no se han podido definir. Se recomienda complementar la información con Al en los análisis foliares, el porcentaje de saturación de aluminio en el suelo con relación

a la C.I.C. (Capacidad de Intercambio Catiónico Efectiva; suma de bases + Al). Suelos con más del 50% de saturación de Aluminio han tenido problemas nutricionales.

Desde el punto de vista nutricional es de mayor importancia el Al en la solución del suelo (2).

En el laboratorio de Química Agrícola de Cenicafé, se está determinando aluminio intercambiable en suelos que tengan pH menor de 5,6.

TABLA 1.- pH DEL SUELO EN AGUA Y EN KCl, ALUMINIO INTERCAMBIABLE Y POTENCIAL*.

	pH agua	pH KCl 1N	Al me/100 g	
			Intercambiable	Potencial
Suelo orgánico Chinchiná	4,6	4,6	0,2	4,2
Suelo orgánico Montenegro	4,8	4,5	0,4	6,0
Suelo N° 9, N° Lab. 5785, El Rosario	4,3	3,8	5,0	9,3
Suelo N° 21, N° Lab. 5797, El Rosario	4,7	3,8	15,5	18,3

* Tomado de la Tabla N° 1, del Informe de Labores 1976-1978 (15).

J-1. DETERMINACION DE ALUMINIO Y ACIDEZ INTERCAMBIABLES

Materiales y equipo.

1. Erlenmeyers de 250 ml.
2. Embudos de 8 cm de Ø.
3. Tapones de caucho N° 6 ó N° 7.
4. Frascos plásticos de 100 ml con tapa.
5. Papel de filtro (Whatman N° 42 ó equivalente).
6. Balanza Mettler P160. Precisión 0,01 g.

7. Agitador eléctrico de vaiven de unos 220 viajes de 3,5 cm/minuto. Capacidad 12 puestos.
8. Espectrofotómetro de absorción atómica. Perkin Elmer 403 con lámpara de Al y accesorios para el uso de óxido nitroso*
9. Transformador de 80 V de salida para alimentar la cinta de calefacción*
10. Cinta de calefacción para el manómetro regulador de N_2O .
11. Buretas de 10 ml.
12. Dispensador de 50 ml.

* Véase capítulo G.

Reactivos.	Procedimiento	Observaciones
1. Solución de cloruro de potasio 1N: disolver 74,9 g de KCl G.A. y llevar a 1 litro con agua.	Filtrar en seco la solución.	Recibir en frasco plástico de 100 ml si se va a determinar por E. A.A. o en erlenmeyer de 250 ml si es por titulación.
2. Solución de 1.000 ppm de Al preparada a partir de Titrisol.		
3. Solución patrón de aluminio de 100 m.e./100 g preparada a partir de 900 ml de solución de 1.000 ppm de Al y llevar a volumen de 1 litro con agua destilada.	A. Determinación por E.A.A.	
4. Solución de trabajo que contenga 0,5; 1,0; 2,0; 4,0; 5,0 y 10 m.e./100 g de Al. Tomando alícuotas de 1,0; 2,0; etc. ml del patrón de 100 m.e., llevar a volumen de 100 ml con KCl 1N. Para 0,5 m.e. tomar 1 ml y llevar a 200 ml. Usar solución de KCl 1N como blanco.	Tomar las siguientes precauciones, para trabajar con óxido nitroso:	
5. Solución patrón de 50 ppm de Al en KCl 1N. Llevar 25 ml de solución patrón de 1.000 ppm a 500 ml con KCl 1N.	1. Debe precalentarse el regulador con la cinta de calefacción antes de abrir la llave de salida del óxido nitroso para comenzar a trabajar.	
6. NaOH 0,05N: 2,02 g de NaOH 99% Merck. Llevar a 1 litro con agua destilada. Rectificar la normalidad para cada tanda.	2. Para prender o apagar el quemador, siempre hay que tener el selector de paso del gas oxidante en aire, nunca en N ₂ O.	
7. Fenolftaleína, solución indicadora: 0,1% en alcohol etílico G.A.	3. Trabajar con energía de planta eléctrica propia para evitar explosión por falta accidental de energía.	
8. Solución de NaF al 4%: disolver 4,0 g de NaF en 100 ml de agua destilada.	4. Cerciórese que la cabeza del quemador sea la apropiada.	
	5. Mantener la "lámina de aluminio" sobre la "ventanilla protectora".	

Procedimiento	Observaciones	Condiciones de Operación	Observaciones
Pesar 5 g de suelo seco.	En el erlenmeyer de 250 ml.	Utilizar la cabeza de quemador apropiada.	Operar el equipo según las instrucciones, tomando las precauciones necesarias para el uso de óxido nitroso (N ₂ O) y acetileno (C ₂ H ₂).
Agregar 50 ml de solución de KCl 1N. Tapar y agitar durante 5 minutos.	Con dispensador de 50 ml. Utilizando el agitador eléctrico de vaivén.		

Condiciones de operación	Observaciones	Procedimiento	Observaciones
Slit: 4 λ : 309,5 n.m. Rango: U. V. Corriente de la lámpara: 25 mA.; Flujos: N ₂ O: 22,5 – 27,5 C ₂ H ₂ : 40 – 42	Proteger los ojos de la radiación U.V. usando gafas oscuras.	Recibir todo el filtrado en un erlenmeyer de 250 ml.	
50 ppm leen teóricamente 0,12 de As.	Trabajar con un mínimo de 0,1 de As. Si se dificulta encontrar una absorbancia mayor de 0,1 se tendrán que revisar flujos de gases, altura y desplazamientos del quemador, enfoque de lámpara etc.	Agregar 3 gotas de fenolftaleína y titular con solución de NaOH 0,05N hasta aparición de color rosado pálido	La normalidad del NaOH 0,05N debe ser verificada cada vez que se use. Para el efecto se utiliza una cantidad determinada de un estándar primario, biftalato de potasio (0,1 - 0,2 g) previamente seco a 103 °C durante dos horas. Anotar el consumo en ml de las titulaciones del biftalato y de las muestras.
Cuando encuentre una absorbancia apropiada, pasar a concentración y cuadrar el aparato entre cero con KCl 1N y 10 m.e. de Al/100 g de suelo; llevar nuevamente a cero con el blanco de la tanda y comenzar a leer. La lectura obtenida es el resultado real en el suelo.	Tener cuidado con la formación de carbonilla en la ranura del quemador, lo puede obstruir y causar explosión; a veces se aprecia antes un sonido de turbulencia; si sucede ésto, cambiar inmediatamente el selector de paso de gas de N ₂ O por aire, después apagar el quemador y limpiar.	Cálculos: Acidez intercambiable = consumo x 20 x N	
B. Titulación con NaOH 0,05N (método alternativo).		C. Aluminio intercambiable.	
Se determina la acidez intercambiable, cuyo mayor componente es el Aluminio intercambiable (Al ⁺ 3), ya que el H ⁺ de cambio es relativamente bajo en suelos de la zona cafetera colombiana		Cuando sea necesario conocer el contenido real del aluminio intercambiable y del H ⁺ de cambio, titule el extracto con NaOH 0,05 N utilizando fenolftaleína. Los miliequivalentes de soda usados se registran como acidez intercambiable. Agregue una gota de HCl 0,05N para volver la solución incolora. Agregue 10 ml de NaF 4% y agite. El color rosado reaparece y se titula con HCl 0,05N hasta que sea incolora permanentemente. El consumo es proporcional al aluminio intercambiable.	
		El aluminio se calcula mediante la fórmula:	
		m.e. acidez intercambiable =	
		m.e. Al intercambiable + m.e. H de cambio.	

- a. Los resultados del aluminio intercambiable se expresan en m.e./100 g de suelo. Cuando se determina por E.A.A. los resultados obtenidos dan directamente en m.e./100 g de suelo.
- b. Para calcular la normalidad exacta de la soda 0,05N se aplica la siguiente fórmula:

$$N = \frac{\text{Peso del biftalato en g (**)}}{0,2042 \times \text{ml de NaOH gastado}}$$

Para calcular m.e. de Al/100 g.

$$\text{Al m.e./100 g} = \text{ml de NaOH gastados} \times 20 \times N$$

Los consumos de NaOH en ambos casos deben corregirse restando los blancos respectivos.

La expresión de los resultados se da con una cifra decimal.

$P(0,05) \pm 0,1$ m.e./100 g de suelo.

°/o de saturación de aluminio:

$$\frac{(\text{m. e. de Al intercambiable}) \times 100}{\text{m. e. de (K + Ca + Mg + Na + Al)}}$$

J-2. DETERMINACION DE ALUMINIO POTENCIAL

Principio del método.

El aluminio (Al) potencial del suelo se extrae con solución tampón de acetato de amonio 1N, pH 4,8 (NH₄OAc 1N, pH 4,8). Este aluminio está representado por el aluminio del complejo de intercambio y otro que está absorbido pero que no es fácilmente intercambiable.

La cantidad de aluminio se determina directamente por absorción atómica en el extracto, utilizando patrones de comparación en NH₄OAc 1N, pH 4,8.

(*) Véase capítulo G.

(**) El biftalato debe secarse previamente por dos horas a 105 °C.

Materiales y equipo.

1. Erlenmeyer de 250 ml.
2. Embudos de 8 cm de Ø.
3. Tapones de caucho N° 6 ó 7.
4. Frascos plásticos de 100 ml con tapa.
5. Papel de filtro Whatman N° 42 o equivalente.
6. Balanza Mettler P 160. Precisión 0,01 g.
7. Agitador eléctrico de vaivén de 180-250 viajes de 3,5 cm/minuto.
8. Espectrofotómetro de Absorción Atómica Perkin Elmer 403, con lámpara de Al y accesorios para el uso de óxido nitroso (*).
9. Estabilizador, transformador de 80 V de salida, 3A (*).
10. Cinta de calefacción de 80 V (*).
11. Buretas de 10 ml.
12. Dispensador de 50 ml.

Reactivos.

1. Solución de acetato de amonio 1N, pH 4,8.

a. Para bastantes análisis, tomar un kilo de acetato de amonio sólido del 98°/o y llevarlo a 12,7 litros en agua destilada. Antes de llevar a volumen se ajusta el pH a 4,8 con ácido acético.

b. Para pocos análisis, mezclar 69 ml de hidróxido de amonio (NH₄OH) D₄²⁰ 0,90 (27,3°/o) y 57 ml de ácido acético (CH₃COOH) del 99,5°/o por litro de solución a preparar. Enfriar, adicionando 850 ml de agua, ajustar el pH a 4,8 con CH₃COOH ó NH₄OH y llevar a volumen de 1 litro.

2. Solución patrón de aluminio de 1.000 ppm preparada a partir de Titrisol.
3. Solución patrón de Al de 100 m.e./100 g de suelo preparada a partir de 900 ml de solución de 1.000 ppm de Al y llevar a volumen de 1 litro con agua destilada.
4. Soluciones de trabajo que equivalgan a 0,5; 1,0; 2,0; 4,0; 5,0 y 10,0 m.e. de Al/100 g de suelo. Tomar alícuotas de 1,0; 2,0; etc., ml de la solución de Al de 100 m.e./100 g de suelo, llevar a volumen de 100 ml con solución de NH_4OAc , 1N, pH 4,8 en cada caso. Para la solución de 0,5 m.e./100 g tomar 1,0 ml y llevar a 200 ml con NH_4OAc .
5. Solución patrón de 50 ppm de Al en NH_4OAc para chequeo de lectura.

Determinación por E.A.A.

Precauciones para trabajar con N_2O .

1. Debe precalentarse el regulador con la cinta de calefacción antes de abrir la llave de salida del óxido nitroso para comenzar a trabajar.
2. Para prender o apagar el quemador, siempre hay que tener el selector de paso del gas oxidante en aire, nunca en N_2O .
3. Trabajar con energía de planta eléctrica propia para evitar explosión por falta accidental de energía.
4. Cerciórese que la cabeza del quemador sea la apropiada.
5. Mantener la "lámina de aluminio" sobre la "ventanilla protectora" (*).

Procedimiento	Observaciones
Pesar 10 g de suelo seco. Agregar 50 ml de solución de NH_4OAc 1N, pH 4,8, tapar y agitar durante 30 min.	En el erlenmeyer de 250 ml con dispensador de 50 ml.
Filtrar en seco la solución, utilizando papel Whatman N° 42.	Recibir en frasco plástico de 100 ml para determinar por E.A.A.
Se hacen 5 lavados con porciones de 10 ml cada una de NH_4OAc 1N, pH 4,8. Esta solución se lee directamente en el espectrofotómetro.	Si el contenido es mayor de 10 m.e., debe diluirse 10 veces con NH_4OAc 1N, pH 4,8.

Condiciones de operación	Observaciones
Slit: 4	
λ : 309,5 n.m.	Operar el equipo según las instrucciones, tomando las precauciones necesarias para el uso de óxido nitroso (N_2O) y acetileno (C_2H_2).
Rango: U. V.	
Corriente de la lámpara: 25 mA.	
Flujos:	
N_2O : 22,5 – 27,5	
C_2H_2 : 40 – 42	
	Proteger los ojos de la radiación de U.V. usando gafas oscuras.
50 ppm leen 0,12 de absorbancia (As), teóricamente.	Trabajar con un mínimo de 0,1 de As. Si se dificulta encontrar una absorbancia ma-

(*). Véase capítulo G.

<p>Condiciones de operación</p> <p>Cuando se encuentre una absorbancia apropiada, se debe pasar a concentración y cuadrar el aparato entre cero (con blanco de patrones) y 10 m.e./100 g; se debe llevar nuevamente a cero con el blanco de la tanda y comenzar a leer. La lectura obtenida es el resultado real en el suelo.</p>	<p>Observaciones</p> <p>mayor de 0,1, se tendrán que revisar flujos de gases, altura y desplazamientos del quemador, enfoque de la lámpara, etc.</p> <p>Debe tenerse cuidado con la formación de carbonilla en la ranura del quemador; lo puede obstruir y causar explosión; a veces se aprecia antes un sonido de turbulencia; si sucede esto, cambiar inmediatamente el selector de paso de gas de N₂O a aire, después apagar el quemador y limpiarlo.</p>
-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

Cálculos.

Los resultados de Al potencial se expresan directamente en me/100 g de suelo, con una cifra decimal.

P(0,05): $\pm 0,1$ m.e./100 g de suelo.

J-3. DETERMINACION DE ALUMINIO EN LA SOLUCION DEL SUELO.

Materiales y equipo.

1. Balanza Mettler K7. Precisión 0,1 g.
2. Frascos cilíndricos de vidrio de 100 ml (Peldar).
3. Varillas agitadoras.
4. Equipo de filtración Wit con vacío (descrito en el método para determinación de bases en suelos).

5. Frascos plásticos de 50 ml.
6. Espectrofotómetro de absorción atómica Perkin Elmer 403 con lámpara de Al y accesorios para el uso de óxido nítrico (*).
7. Estabilizador, transformador de 80 V de salida 3A (*).
8. Cinta de calefacción de 80 V (*).
9. Dispensador de 50 ml.

Reactivos.

1. Solución de 1.000 ppm de Al preparada a partir de Titrisol.
2. Solución patrón de 50 ppm en agua. Preparada a partir de 25 ml de la solución de 1.000 ppm y completando a 500 ml con agua destilada.
3. Soluciones de trabajo que contengan 1,0; 2,0; 5,0; 10,0; 20,0; 40,0 p.p.m. Tomar alícuotas de 2, 4, 10, 20, 40, 80 ml del patrón de 50 p.p.m. y llevar a volumen de 100 ml con agua destilada. Usar agua como blanco.

Procedimiento

Observaciones

Pesar 25 g de la muestra fresca de suelo. Agregar 50 ml de agua destilada en un frasco de 100 ml.

Debe conocerse la humedad del suelo. Siempre que se hagan análisis en la solución del suelo, debe utilizarse la muestra fresca.

Mezclar bien con ayuda de la varilla agitadora. Dejar en reposo durante la noche.

(*) Véase capítulo G.

Procedimiento	Observaciones	Condiciones de operación	Observaciones
Filtrar y recibir el filtrado en frasco plástico de 50 ml.	Utilizando el equipo de filtración usado en bases. En caso de presentarse turbiedad debe centrifugarse.	Corriente de la lámpara: 25 mA. Flujos: N ₂ O: 22,5 – 27,5 C ₂ H ₂ : 40 – 42	Proteger los ojos de la radiación de U.V. usando gafas oscuras.
Determinación de Aluminio por E.A.A.		50 ppm leen teóricamente 0,12 de As.	Trabajar con un mínimo de 0,1 de As. Si se dificulta encontrar una absorbancia mayor de 0,1, se tendrán que revisar flujos de gases, altura y desplazamiento del quemador, enfoque de la lámpara, etc.
Precauciones (*).			
1. Debe precalentarse el regulador con la cinta de calefacción antes de abrir la llave de salida del óxido nitroso para comenzar a trabajar.			
2. Para prender o apagar el quemador, siempre hay que tener el selector de paso del gas oxidante en aire, nunca en N ₂ O.		Cuando encuentre una absorbancia apropiada, pasar a concentración y cuadrar el aparato entre cero (con blanco de patrones) y 10 m.e./100 g; llevar nuevamente a cero con el blanco de la tanda y comenzar a leer. La lectura obtenida es el resultado real en el suelo.	Tener cuidado con la formación de carbón en la ranura del quemador; lo puede obstruir y causar explosión; a veces se aprecia antes un sonido de turbulencia, si sucede esto, cambiar inmediatamente el selector de paso de gas de N ₂ O a aire, después apagar el quemador y limpiarlo.
3. Trabajar con energía de planta eléctrica propia para evitar explosión por falta accidental de energía.			
4. Cerciórese que la cabeza del quemador sea la apropiada.			
5. Mantener la "lámina de aluminio" sobre la "ventanilla protectora" (*).			
Condiciones de operación	Observaciones		
Utilizar cabeza de quemador apropiada (*).	Operar el equipo según las instrucciones, tomando las precauciones necesarias para el uso de óxido nitroso (N ₂ O) y acetileno (C ₂ H ₂).	Cálculos.	
		En la solución de suelo fresco (1 : 1) = lect. ppm x 2.	
		Al en solución del suelo =	
		$\frac{\text{Lect. ppm} \times 2 \times 100}{\% \text{ suelo fresco}}$	
		relacionado a 100 g de suelo seco	

(*) Véase capítulo G.