



**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE AGRONOMIA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRONOMIA
CIÊNCIA DO SOLO**

**CARACTERIZAÇÃO ANALÍTICA DA ACIDEZ EM
ORGANOSSOLOS**

ADIERSON GILVANI EBELING

Sob a Orientação da Professora

Lúcia Helena Cunha dos Anjos

e Co-orientação do Pesquisador

Daniel Vidal Pérez

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Ciências** no Curso de Pós-Graduação em Agronomia, Área de Concentração em Ciência do Solo.

Seropédica, RJ
Março, 2006

631.44

E15c

T

Ebeling, Adierson Gilvani

Caracterização analítica da acidez em organossolos /
Adierson Gilvani Ebeling. – 2006.

88f. : il.

Orientador: Lúcia Helena Cunha dos Anjos.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal Rural do
Rio de Janeiro, Instituto de Agronomia.

Bibliografia: f. 59-72.

1. Solos – Acidez – Teses. 2. Solos – Análise – Teses. 3.
Turfa – Teses. 4. Solos – Teor de compostos orgânicos – Teses. I.
Anjos, Lúcia Helena Cunha dos. II. Universidade Federal Rural
do Rio de Janeiro. Instituto de Agronomia. III. Título.

É permitida a cópia parcial ou total desta dissertação, desde que seja citada a fonte.

**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE AGRONOMIA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRONOMIA – CIÊNCIA DO SOLO**

ADIERSON GILVANI EBELING

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Ciências**, no Curso de Pós-Graduação em Agronomia, área de Concentração em Ciência do Solo.

DISSERTAÇÃO APROVADA EM 07/03/2006

Lúcia Helena Cunha dos Anjos. Ph.D. UFRRJ
(Orientadora)

Daniel Vidal Perez. Dr. Embrapa Solos
(Co-orientador)

Marcos Gervasio Pereira. Dr. UFRRJ

Gustavo Souza Valladares. Dr. Embrapa Monitoramento por Satélite

DEDICATÓRIA

*À minha família que mesmo distante sempre esteve
ao meu lado, e a meus amigos de todos os dias.*

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, que me acolheu em setembro de 1999, quando me matriculei no curso de Engenharia Agrônômica, e hoje, seis anos depois, me deu condições para redigir a presente dissertação, requisito obrigatório para a conclusão do curso de mestrado.

À minha família, primeiramente, pela compreensão dos seis anos de ausência.

Aos professores Lúcia Helena Cunha dos Anjos e Daniel Vidal Perez, orientadora e co-orientador, pela oportunidade de desenvolver esta dissertação. Em especial a professora Lúcia e ao professor Marcos Gervasio Pereira pela orientação desde a época do estágio no período da graduação. Profissionais fundamentais na minha formação.

Ao pesquisador da Embrapa Solos Daniel Vidal Pérez, pela co-orientação, com sugestões muito úteis para a elaboração do presente trabalho e execução das análises naquela unidade da Embrapa.

Aos professores Everaldo Zonta e Nelson Mazur pelas suas sugestões, muito úteis para a elaboração do presente trabalho.

Ao pesquisador da Embrapa Monitoramento por Satélite Gustavo Souza Valladares, pela oportunidade proporcionada com o projeto dos ORGANOSSOLOS, começado com sua tese de doutorado, nas viagens para coleta de material para a tese e em trabalhos de campo de pedologia, assim como a ajuda nas análises de interpretação dos resultados.

Ao bolsista de Iniciação Científica Gustavo Lopes do Amaral Plieski pelos intermináveis e cansativos trabalhos de laboratório. Fundamental para o desenvolvimento deste trabalho.

Aos bolsistas de Iniciação Científica Fernando Zuchello e Ademar Espindola Jr., pela execução de trabalhos de laboratório.

Aos alunos de Doutorado Geovane Barbosa do Nascimento e Luciano Toledo pelo auxílio neste trabalho com sugestões de grande relevância.

Aos colegas de laboratório e de curso Matiello, Thaís, Érika, José Mario, Ademir, Arcângelo, Nivaldo, Karlos, Julio, Milton, Flávio, Adriano, Rodrigo, Rômulo pela companhia agradável proporcionada ao longo destes anos.

Ao funcionário do Departamento de Solos da UFRRJ Anselmo Boechat, no auxílio as coletas na execução deste trabalho e de outros.

Aos funcionários e estagiários do CPGA-CS, Roberto, Maria Luciene e Marquinhos pelo auxílio nas atividades acadêmicas e pela convivência sempre amigável.

Às agências financiadoras CNPq, PIBIC e FAPERJ pelo auxílio ao projeto e bolsas concedidas.

BIOGRAFIA

Adierson Gilvani Ebeling, nascido em 8 de abril de 1976, na cidade de Concórdia Santa Catarina, é Engenheiro Agrônomo formado pela Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro em dezembro de 2003. Durante a graduação atuou junto ao centro acadêmico de agronomia CEA da UFRRJ. Exerceu atividades de Bolsista de Pré-iniciação Científica e Iniciação Científica (CNPq/PIBIC/RURAL), junto ao laboratório de Gênese e Classificação de Solos, no Departamento de Solos, durante o período de março de 2000 a dezembro de 2003. Ingressou no curso de Mestrado em Agronomia – Ciência do Solo, na UFRRJ, em março de 2004 concluindo sua defesa de dissertação em março de 2006.

GLOSSÁRIO

AAS - Espectrometria de Absorção Atômica;
Al_Cu_PL - Alumínio extraído com CuCl_2 e determinado por Plasma (ICP-OES);
Al_K_AX - Alumínio extraído com KCl e determinado pelo Alaranjado de Xilenol;
Al_K_Na - Alumínio extraído com KCl e determinado por Titulação com NaOH;
Al_K_PL - Alumínio extraído com KCl e determinado por Plasma (ICP-OES);
AL-2 - Alagoas perfil 2;
AX - Alaranjado de Xilenol;
BA-2 - Bahia perfil 2;
 CaCl_2 - Cloreto de cálcio;
C-FAF - Carbono orgânico da Fração Ácido Fúlvico;
C-FAH - Carbono orgânico da Fração Ácido Húmico;
CHN - Analisador elementar de elementos - Carbono, Hidrogênio, Nitrogênio;
C-HUM - Carbono da Fração Húmica;
CO_CHN - Carbono Orgânico Determinado Pelo CHN;
 CuCl_2 - Cloreto de Cobre;
DF-1 Distrito Federal perfil 1;
EA - Extrato Alcalino (Fração Ácido Fúlvico + Fração Ácido Húmico);
ECR - Eriocromo de Cyanine R;
FAF - Fração Ácido Fúlvico;
FAH - Fração Ácido Húmico;
H + Al - Hidrogênio e Alumínio;
 $\text{H}_{\text{NaOH}} = (\text{H} + \text{Al})$ - Al da titulação com NaOH (EMBRAPA, 1997);
 $\text{H}^+_{\text{PL}} = (\text{H} + \text{Al})$ - Al determinado pelo ICP-OES;
 H_2O_2 - Peróxido de Hidrogênio;
HMTA - Hexametiltetramina;
HUM - Fração húmica;
ICP - Espectrometria de emissão atômica;
ICP - OES - Espectrometria de emissão atômica com fonte de plasma;
KCl - Cloreto de potássio;
 La^{+3} - Lantânio; LaCl_3 - Cloreto de lantânio;
Litoral - Solos formados nas planícies litorâneas e região costeira ou de várzeas;
MG-2 - Minas Gerais perfil 2;
MO_mufla - Matéria orgânica determinada por combustão em mufla, 6h a 600°C;
MOS - Matéria Orgânica do Solo;
MS-2 - Mato Grosso do Sul perfil 2;
 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ - Pirofosfato de Sódio;
NaOH - Hidróxido de Sódio;
PCV - Violeta de Pirocatecol;
pH SMP - Solução-tampão SMP (SHOEMAKER; McLEAN & PRATT);
Planalto - Solos formados nas regiões altimontanas e de planalto;
PR-2 - Paraná perfil 2;
RJ-3 - Rio de Janeiro perfil 3;
RM - Resíduo Mínimo;
RS-4 - Rio Grande do Sul perfil 4;
SC-2 - Santa Catarina perfil 2;
SH - Substâncias Húmicas;
SP-1 - São Paulo perfil 1;

RESUMO

EBELING, Adierson Gilvani. **Caracterização analítica da acidez em Organossolos**. Seropédica: UFRRJ, 2006. 88f. (Dissertação, Mestrado em Agronomia, Ciência do Solo).

Os Organossolos têm pequena extensão territorial no Brasil, mas são de elevada utilização agrícola, principalmente agricultura de subsistência, e têm grande importância ambiental. Os teores elevados de matéria orgânica nestes solos exercem papel fundamental em todas as propriedades edáficas. No que se refere às químicas, o pH e a acidez dos Organossolos estão relacionados à presença de compostos orgânicos, ao hidrogênio e alumínio trocáveis, ao sulfeto de ferro e outros compostos de enxofre oxidáveis, mais do que a natureza da fração mineral do solo. Pela dominância de baixos valores de pH na maioria dos Organossolos, a hidrólise do alumínio é interpretada como causa principal da acidez trocável e de elevada concentração de Al livre na solução do solo. Entretanto, em função da forte interação entre a matéria orgânica e os elementos a ela adsorvidos, os métodos analíticos de rotina em fertilidade do solo podem não avaliar de forma adequada à acidez nos Organossolos. Os objetivos deste trabalho foram: a) avaliar métodos analíticos para determinar acidez em solos com alto teor de matéria orgânica; b) testar soluções extratoras para métodos de determinação do Al monomérico e total; c) comparar métodos espectrofotométricos para a quantificação do Al; e d) correlacionar atributos químicos dos Organossolos com parâmetros de acidez do solo. Foram avaliados 12 perfis, onze Organossolos e um Cambissolo com altos teores de carbono, de diferentes estados do Brasil. Para comparação do comportamento da acidez do solo em relação a atributos da matéria orgânica e ambiente de formação os perfis foram separados em: solos de várzeas e planícies litorâneas e solos de ambiente altimontano e planalto. Procedeu-se à análise do pH pelos seguintes métodos, em água, KCl, CaCl₂ e SMP; do teor de Al usando duas soluções extratoras, com cloreto de cobre 0,5 mol L⁻¹ e cloreto de potássio 1 mol L⁻¹ (Al_K); e três métodos para a quantificação do Al, quais sejam: titulação com NaOH 0,025 mol L⁻¹ (_Na), espectrometria de emissão atômica em plasma acoplado indutivamente (_PL), e espectrometria molecular com o alaranjado de xilenol (_AX) e com violeta de pirocatecol. Os resultados indicam que, para Organossolos, o pH em água, em KCl e o pH SMP podem ser usados para expressar a acidez do solo e foi observada uma alta correlação entre o pH SMP e a acidez potencial. A solução de KCl foi eficiente para a extração do Al da solução do solo e o fracamente associado à matéria orgânica, já a solução de CuCl₂ extraiu muito mais Al quando comparada com a de KCl. As quantidades de Al determinadas pelo plasma e extraídas com CuCl₂ variaram de 80,59 a 777,04 mmol_c dm⁻³, enquanto o Al extraído com KCl variou de 1,8 a 102,33 mmol_c dm⁻³. Os valores de Al quantificados pelo plasma apresentaram alta correlação com os determinados pela espectrometria molecular com o alaranjado de xilenol. A avaliação da correspondência entre os métodos Al_K_PL e Al_K_AX mostrou uma alta correlação (r = 0,99***) e a dispersão dos dados é pequena, sendo os dois métodos equivalentes. O mesmo não ocorreu entre os métodos Al_K_PL e Al_K_Na. O violeta de pirocatecol mostrou-se ineficaz na determinação do alumínio monomérico e do alumínio total. Os teores de Al quantificados por este método foram pouco consistentes com os valores encontrados para os demais métodos. O comportamento diferenciado dos solos, em função do ambiente de formação, quanto a sua acidez, o teor de Al e a relação com as frações da matéria orgânica, indica que esta separação é importante para recomendar práticas de manejo da acidez em Organossolos bem como na avaliação da fertilidade destes solos.

Palavra chave: Turfa, pH, solo orgânico, carbono orgânico, métodos de análise de solos.

ABSTRACT

EBELING, Adieron Gilvani. **Analytical characterization of acidity in Histosols**. Seropédica: UFRRJ, 2006. 88f. (Dissertation, Master Science in Agronomy, Soil Science).

The Histosols have a small geographic extension in the Brazilian territory, but they have high agricultural usage, mainly for the subsistence farming, and have a great environmental importance. The high levels of organic matter in these soils play a fundamental part in all soil properties. In which refers to chemical soil properties, the pH and acidity of organic soils is related to the presence of organic compounds, to exchangeable hydrogen and aluminum, to iron sulfites and other oxidize able sulphur compounds, more than to the nature of the mineral soil fraction. Due to the dominance of low soil pH values on most Histosols, the Al hydrolysis is inferred as the main cause of exchangeable soil acidity and a high concentration of soluble Al in the soil solution. However, as a result of the strong interaction between the organic matter and the elements sorbed, the analytical routine methods in soil fertility may not properly evaluate the soil acidity in Histosols. The objectives of this study were: a) to evaluate analytical methods to measure acidity in soils with high level of organic matter; b) to test extracting solutions for methods to measure monomeric and total Al; c) to compare spectrophotometric methods to quantify Al; and d) to correlate chemical attributes of Histosols with the soil acidity parameters. The study was developed with twelve soil profiles from different Brazilian states; eleven profiles were classified as Histosols and one as an Inceptisol with high organic carbon content. To compare the soil acidity relationship to organic matter attributes and soil formation environment, the profiles were grouped in soils from coastal and river plains, and soils from high altitude mountainous areas and flat highlands. The soil pH was measured by different procedures: with water, KCl, CaCl₂, and SMP soil:solution. The content of Al was measured using two extracting solutions, with copper chloride 0.5 mol L⁻¹ and potassium chloride 1 mol L⁻¹ (Al_K), and three methods for Al quantification; they were: titration with NaOH 0,025 mol L⁻¹ (_Na), inductively connected plasma (_PL), and molecular spectrometry with xilenol orange (_AX) and pyrocatecol violet. The results showed that, for Histosols, the pH measured in water, KCl, and SMP solutions might be equally used to evaluate soil acidity. A high correlation between soil pH measured by SMP and potential acidity was also observed. The KCl solution was efficient to extract Al from soil solution, and the Al weakly associated to organic matter. The CuCl₂ solution extracted much more Al when compared with the KCl. The amount of Al quantified by the PL and extracted by CuCl₂ varied from 80.59 to 777.04mmol_c dm⁻³ while the amount extracted by KCl varied from 1.8 to 102.33mmol_c dm⁻³. The Al quantified by the PL showed high correlation with the Al measured by the AX. The comparison of correspondence between the methods Al_K_PL and Al_K_AX showed a high correlation ($r = 0.99^{***}$), and the dispersion of the data is small, thus the methods are equivalent. The same did not happen when compared the methods Al_K_PL e Al_K_Na. The pyrocatecol violet method was not efficient quantifying the monomeric and the total Al. The levels of Al quantified by this method were weakly consistent with the values found for the other procedures. The differences between the two groups of profiles, as related to soil acidity and Al content, and their relationship to organic matter fractions, indicate that the separation of Histosols according to landscape position and soil formation environment is important to recommend practices for management of soil acidity, as well as soil fertility evaluation of these soils.

Keywords: Peat, soil pH, organic soil, organic carbon, soil analyses methods.

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	1
2.	REVISÃO DE LITERATURA	2
2.1.	Ocorrência e Algumas Características dos Organossolos.....	2
2.2.	Fontes de Acidez nos Organossolos.....	5
2.3.	O Alumínio no Solo	7
2.3.1.	Alumínio como elemento químico.....	7
2.3.2.	Matéria orgânica do solo e complexação do alumínio	8
2.3.3.	Métodos de extração do alumínio do solo	10
2.3.4.	Métodos de determinação do alumínio do solo.....	11
2.4.	A Matéria Orgânica do Solo	17
2.4.1.	Efeito da matéria orgânica sobre as cargas do solo.....	18
2.4.2.	Interações da matéria orgânica com metais	18
2.4.3.	Fracionamento de substâncias húmicas.....	19
2.4.4.	Determinação do carbono pelo método CHN.....	20
2.5.	Tiomorfismo e Fontes de Enxofre nos Solos.....	20
3.	MATERIAL E MÉTODOS	22
3.1.	Solos Estudados e Métodos Analíticos.....	22
3.2.	Análises Químicas de pH e Acidez.....	22
3.3.	Determinação de Al – Métodos Especiais	23
3.3.1.	Violeta de pirocatecol.....	23
3.3.2.	Alaranjado de xilenol.....	24
3.3.3.	Espectrometria de emissão por plasma.....	25
3.4.	Caracterização da Matéria Orgânica do Solo.....	25
3.4.1.	Fracionamento químico das substâncias húmicas.....	25
3.4.2.	Determinação do carbono orgânico.....	26
3.5.	Análise Estatística	26
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	28
4.1.	Características dos Solos	28
4.1.1.	Perfis de solos em áreas de baixada e drenagem impedida	28
4.1.2.	Solos de região altimontana e bem drenados.....	31
4.2.	Fracionamento Químico da Matéria Orgânica.....	35
4.3.	Acidez do Solo	40
4.3.1.	pH.....	40
4.3.2.	Acidez potencial.....	43
4.4.	Soma de Bases, Valor T e Saturação por Bases	45
4.5.	Extração e Quantificação de Alumínio.....	46
5.	CONCLUSÕES.....	56
6.	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	57
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	58
8.	ANEXOS	72

1. INTRODUÇÃO

Os ORGANOSSOLOS são definidos segundo EMBRAPA (2003) como um “grupamento de solos constituídos por material orgânico (com teor de C-org. maior ou igual a 80g/kg de TFSA) que apresentam horizonte hístico com espessura mínima de 40cm, quer se estendendo em seção única a partir da superfície, quer tomado, cumulativamente, dentro de 80 cm de superfície do solo; ou com no mínimo 20cm de espessura, quando sobrejacente a um contato lítico ou material fragmentar; ou com no mínimo 60cm de espessura se 75% ou mais do material orgânico consiste de tecido vegetal facilmente identificável”.

Para que haja o acúmulo de matéria orgânica é necessário que a produção desta exceda a sua destruição, o que pode ocorrer em ambientes sujeitos a condições de drenagem impedida e, conseqüente, redução de aeração inibindo a atividade biológica, ou onde a taxa de decomposição é reduzida por fatores como baixas temperaturas em ambientes altimontanos ou extremo oligotrofismo. A matéria orgânica, juntamente com os componentes inorgânicos da fase sólida (fração mineral), exerce um papel fundamental nas propriedades do solo. Ela é gerada a partir da decomposição dos resíduos de plantas e animais, sendo formada por diversos compostos de carbono em vários graus de alteração e interação com as outras fases do solo (mineral, gasosa e solução). Apesar de compor menos de 5% na maioria dos solos minerais, apresenta alta capacidade de interagir com outros componentes, alterando assim várias propriedades edáficas as quais afetam o crescimento e desenvolvimento das plantas.

O elevado teor de matéria orgânica dos Organossolos confere-lhes características físicas, químicas e biológicas próprias. Algumas delas resultam em efeitos contrastantes em relação aos observados em solos minerais. Como exemplo, os elevados teores de alumínio e baixos valores de pH, características indesejáveis em solos minerais, geralmente, têm menor impacto negativo no desenvolvimento das plantas, devido ao elevado poder tampão da matéria orgânica. Ainda, altos valores de saturação por Al ocorrem, simultaneamente, com altos níveis de Ca e, principalmente, de Mg no complexo sortivo dos solos.

A avaliação da reação do solo e a determinação dos níveis de fertilidade do solo são aspectos importantes no uso agrícola de todos os solos, mas têm um caráter especial nos Organossolos. O uso de critérios de recomendação de adubação e calagem, desenvolvidos para solos minerais, tem levado a aplicação de doses elevadas destes insumos, aumentando a atividade biológica no solo pela adição de nutrientes e acelerando o processo de mineralização da matéria orgânica, além do gasto desnecessário dos insumos agrícolas.

Metodologias e critérios diferenciados daqueles adotados para solos minerais devem ser usados, em especial para avaliar o potencial de acidez e para a recomendação de adubação e calagem nos solos com elevado teor de matéria orgânica. Pela mesma razão, os métodos analíticos de rotina em fertilidade do solo não avaliam de forma adequada à acidez em solos com elevado teor de matéria orgânica. Portanto, os valores encontrados por estes métodos podem não mostrar respostas de níveis de toxidez para as plantas, como nos solos minerais.

Os objetivos deste estudo foram:

- a) Avaliar métodos analíticos para determinar acidez em solos com alto teor de matéria orgânica.
- b) Testar soluções extratoras de Al para métodos de determinação do alumínio monomérico e total em solos com elevado teor de matéria orgânica.
- c) Comparar métodos espectrofotométricos para a quantificação do Al em solos com elevado conteúdo e teor de matéria orgânica.
- d) Correlacionar os atributos químicos dos Organossolos com parâmetros de acidez do solo.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. Ocorrência e Algumas Características dos Organossolos

Os principais locais de ocorrência dos ORGANOSSOLOS são as partes mais baixas e mal drenadas das várzeas. Raramente ocupam áreas amplas o bastante para serem registrados em mapas pedológicos de escala menor que 1:100.000 e a maioria dos levantamentos realizados no Brasil são em escalas menores que 1:250.000, o que faz com que esses solos se encontrem geralmente associados aos GLEISSOLOS. De acordo com os dados apresentados por Lopes, no Simpósio Nacional de Solos Orgânicos (Ministério da Agricultura, 1984), existem cerca de 200 milhões de ha de ORGANOSSOLOS no mundo, 32 milhões de ha nos trópicos, 22 milhões na Ásia, 3 milhões na África e 7 milhões na América. O Brasil possui aproximadamente 1 milhão de ha desses solos e, embora ocorram em pequena extensão, podem ser, em várias regiões praticamente os únicos usados na produção de alimentos (Couto, 1984; Valladares, 2003; Pereira et al., 2005).

Segundo Oliveira et al. (1992), no Estado de São Paulo há registros da ocorrência de ORGANOSSOLOS entre São Paulo e Moji das Cruzes, no vale do Paraíba em Jacareí e algumas áreas ribeirinhas ao longo do Rio Ribeira do Iguape. Na Bahia, encontram-se na zona cacaueteira, nos chapadões ocidentais do sudoeste, no alto vale do Rio Arrojado, região das gerais, na margem esquerda do rio São Francisco e no extremo sul (Couto & Resende, 1985; Embrapa, 1976). No Paraná, ocorrem em algumas áreas ribeirinhas ao longo do Rio Paraná e Iguazu. No Espírito Santo situam-se ao longo do litoral e em algumas várzeas associadas à paisagem de tabuleiros costeiros. No Rio Grande do Sul, ocorrem isoladamente em unidades simples e em associações com Planossolos Nátricos, em depressões e nas proximidades de lagoas de planícies costeiras principalmente em áreas onde houve represamento de águas pelas restingas (Brasil, 1973; Streck et. al., 2002). No Estado do Rio de Janeiro, ocorrem em Macaé, Rezende, Campos dos Goytacazes, Silva Jardim, Friburgo e no município do Rio de Janeiro, na região de Santa Cruz. Neste último ocupam uma área de 43 km², o que representa apenas 3,41% dos solos segundo levantamento semidetalhado dos solos do município realizado pela EMBRAPA (EMBRAPA, 1980). Aproximadamente 20% da região dos vales dos rios Una, Macaé e São João são constituídos de relevo plano de várzeas, compostas de Organossolos e Gleissolos, perfazendo um total de 998 km². Esta área está localizada nas proximidades de um grande centro consumidor - a região dos lagos do Estado do Rio de Janeiro.

A identificação dos depósitos orgânicos que constituem o material de origem para os Organossolos tem como base, o estágio de decomposição de matéria orgânica. Os depósitos que se encontram em estágio de pouca ou nenhuma decomposição, são denominados de turfa "peat" onde é possível a identificação do material orgânico que foi depositado, enquanto que aqueles depósitos com elevado grau de decomposição, nos quais não é possível a identificação dos restos vegetais e/ou animais que lhe deram origem são classificados como "muck" (Brady, 1989). A velocidade de decomposição do material orgânico depende da natureza do material orgânico, da sua capacidade de adsorção de água, da proporção de material mineral no solo, da profundidade de drenagem e do uso e manejo do solo. (Andriess, 1984; Conceição, 1989; Valladares, 2003).

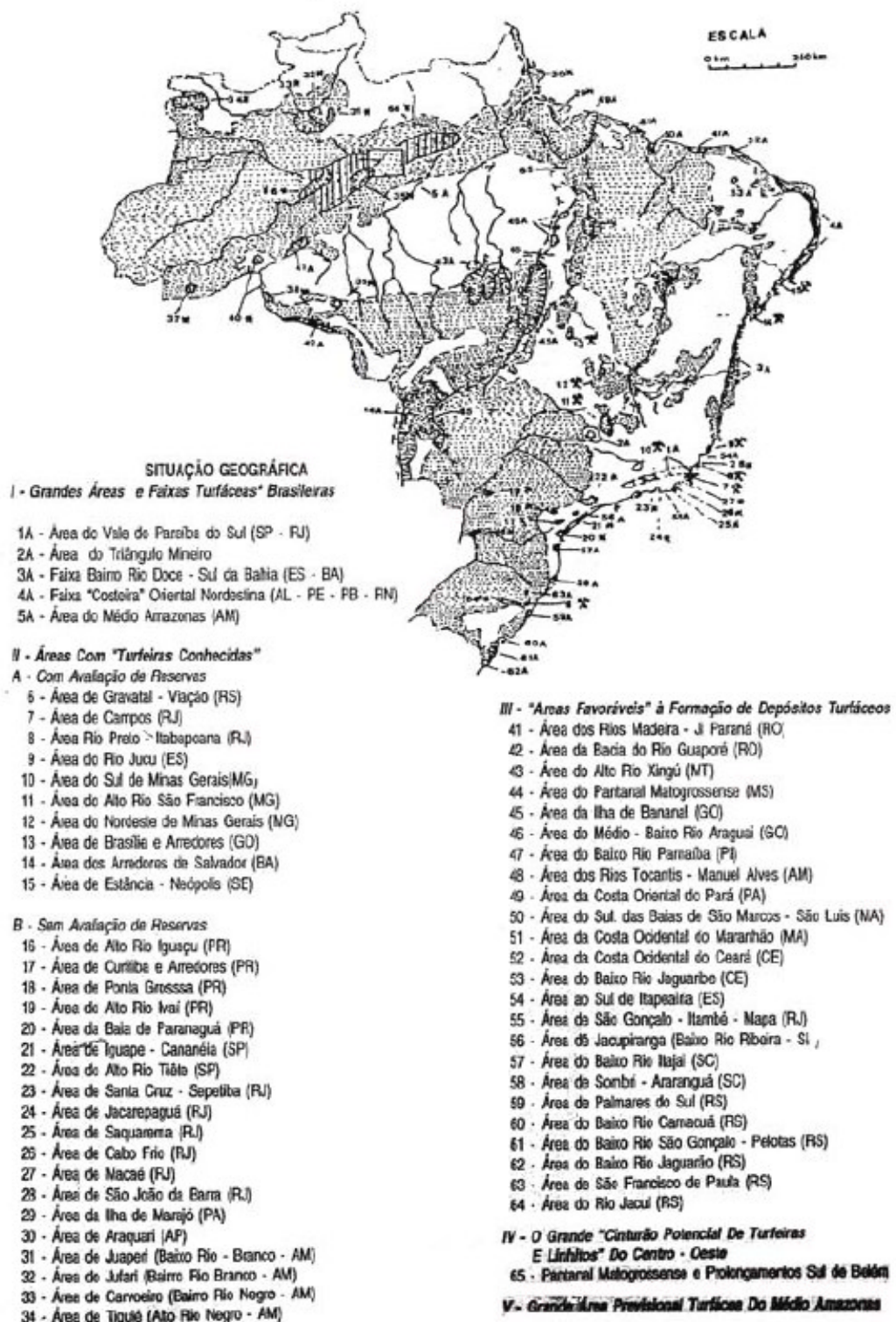


Figura 1. Distribuição de turfeiras do Brasil (Fonte Garcia, 1996).

O grau de decomposição ou o grau de humificação dos materiais de Organossolos podem ser avaliados através do seu conteúdo de fibras ou de húmus. O grau de decomposição

pode também ser avaliado no campo através do método de Von Post (Carter, 1993) e no laboratório por métodos volumétricos, de dispersão mecânica e peneiramento, de centrifugação e colorimétricos. Na determinação de campo, pelo método de Von Post, um volume de amostra de material de solo molhado é comprimido entre os dedos e o comportamento deste material é então avaliado. O material é hêmico quando até 2/3 da amostra original escapa entre os dedos e sáprico, quando menos de 1/3 permanece na mão. A liberação de um pouco só de água turva indica caráter fíbrico (EMBRAPA, 1999).

Quanto às propriedades químicas, grande parte das turfás apresenta elevada acidez, com valores de pH de 3,5 a 4,5, e ao contrário do que ocorre em solos minerais, em Organossolos o pH está muito mais relacionado ao teor de ácidos orgânicos do que ao alumínio (Andriess, 1984). A matéria orgânica é uma fonte de prótons H^+ que tendem a acidificar os solos. Tal acidificação reflete de modo mais acentuado nos valores de acidez extraível que no pH do solo. Principalmente quando há grande variação no teor de carbono orgânico, a variação na acidez ativa (pH) é menor e, às vezes, não se observa relação de dependência entre C orgânico e concentração de H^+ da solução do solo (Tibau, 1984).

A aeração abundante favorece a ação de muitos microorganismos, entre os quais aqueles que oxidam a matéria orgânica. Já a aeração deficiente prejudica a sua decomposição. Assim, todas as práticas agrícolas que concorrem para aumentar o teor de oxigênio no solo (aração, gradagem, etc.) têm o efeito de acelerar a decomposição da matéria orgânica e até mesmo de reduzir o teor de húmus (Mello et al., 1985).

Sob vegetação natural, o conteúdo de matéria orgânica do solo estabiliza-se em função das taxas de adição e de transformação; o uso agrícola altera este equilíbrio. A utilização de métodos de preparo com intenso revolvimento do solo e sistemas de produção com baixa adição de resíduos vegetais promovem a redução acentuada nos conteúdos de matéria orgânica do solo. A alteração nas taxas de adição e de perdas de matéria orgânica resulta numa variação nos seus conteúdos que após um longo tempo de manejo constante tende a um novo equilíbrio (conteúdo estável). As taxas de transformação de matéria orgânica são afetadas principalmente pelas práticas de aração e gradagem do solo, devido à influência que estas exercem sobre a temperatura, umidade e aeração do solo, ruptura de agregados, grau de fracionamento e incorporação dos resíduos culturais e cobertura do solo (Bayer & Mielniczuk, 1997; apud Pereira et al., 2005).

O estoque de carbono de um solo sob vegetação natural representa o balanço dinâmico entre a adição de material vegetal morto e a perda pela decomposição ou mineralização (Scholes et al., 1997). As taxas de adição e a qualidade do carbono da vegetação dependem muito do clima (principalmente temperatura do ar e chuvas), do tipo de vegetação (gramíneas decompõem-se mais lentamente que plantas leguminosas) e da fertilidade do solo (solos férteis resultam em plantas maiores que contêm, por sua vez, mais carbono a ser depositado no solo) (Badjes, 1999).

Os resíduos de plantas (ex. folhas, galhos, frutos) que caem sobre o solo são gradualmente alterados por meio da fragmentação física, interações entre a fauna do solo e microorganismos e formação de húmus. Os processos de decomposição e taxas de transformação (do inglês "turnover rate" = quantidade de carbono em determinado compartimento do solo dividido pela taxa de adição anual de carbono para este compartimento) são fortemente influenciados pelo clima, tipo e qualidade da matéria orgânica, associações químicas e físicoquímicas da matéria orgânica com os componentes minerais do solo e pela localização da matéria orgânica no solo (Badjes, 1999). Sabe-se que os componentes de uma planta morta são sujeitos ao ataque de macrorganismos (ex. coró, térmitas do solo, minhocas) e, em seguida ou simultaneamente, sofrem decomposição microbiana no solo. Sabe-se também que diferentes componentes das plantas se decompõem a diferentes taxas. Por exemplo, açúcares simples e proteínas são decompostos rapidamente em

questão de horas ou alguns dias. Por outro lado, ligninas e suberinas demandam muito mais tempo para serem decompostas (Swift, 2001). A taxa de mineralização da matéria orgânica em regiões temperadas (ex. Europa Central) é de aproximadamente 2% e nos trópicos úmidos (ex. Amazônia) é de 4 a 5%. Por outro lado, a produção de biomassa, ou seja, de vegetação, é maior nos trópicos úmidos.

A matéria orgânica do solo (MOS) é resultante, principalmente, da adição de resíduos de origem animal e vegetal. Esses resíduos, ao serem depositados, são inicialmente decompostos parcialmente pela mesofauna e, posteriormente, pelos microrganismos. Parte do carbono presente nos resíduos é liberado para a atmosfera na forma de CO₂ e o restante passa a fazer parte da matéria orgânica, como um componente do solo (Bayer & Mielniczuk, 1999).

No solo, tanto a qualidade quanto a quantidade da matéria orgânica que entra no sistema e a razão de decomposição do carbono orgânico do solo são determinadas pela interação entre o clima, fatores edáficos e histórico de uso da terra. Em ecossistemas naturais, o clima e as condições edáficas são os principais determinantes do balanço do carbono, pois esses fatores controlam tanto a produção de material orgânico como as taxas de decomposição. Em sistemas agrícolas, o manejo e o uso da terra agem para modificar tanto a entrada de matéria orgânica no sistema, como na razão de decomposição, pelas mudanças microclimáticas, irrigação, calagem, produção de resíduos, tipo de cultura, fertilização, preparo do solo e manejo dos resíduos (IPCC, 1996; apud Pereira et al, 2005).

Informações mais detalhadas sobre a distribuição, características, classificação e gênese dos Organossolos no Brasil são apresentadas por Valladares (2003) e Pereira et al. (2005).

2.2. Fontes de Acidez nos Organossolos

A avaliação da acidez do solo e a determinação dos níveis de fertilidade do solo são aspectos críticos no uso agrícola dos Organossolos.

É comum pressupor que a hidrólise do cátion alumínio seja responsável por grande parte da acidez trocável. Essa afirmativa é adequada para a grande maioria dos horizontes dos solos minerais, onde normalmente a quantidade de hidrogênio trocável, em situações de pH superior a 4,0 é extremamente pequena. Para material orgânico, entretanto, boa parte desta acidez deve-se provavelmente a extração, pela solução salina (KCl 1 mol L⁻¹), de moléculas orgânicas com radicais carboxílicos. Ainda, em Organossolos Tiomórficos ocorre à formação de ácido sulfúrico pela oxidação de sais de enxofre, e este é indiferenciadamente titulado como acidez extraível (Lepsch et al., 1990).

O pH de Organossolos é relacionado à presença de compostos orgânicos, ao hidrogênio e alumínio trocáveis, ao sulfeto de ferro e outros compostos de enxofre oxidáveis. Em contraste com solos minerais, a presença de ácidos orgânicos determina grandemente a acidez, e a presença de alumínio solúvel ou hidrolisável é menos importante (Lucas. 1982).

O alumínio é o metal em maior abundância (8%) na crosta terrestre (Matsumoto, 2000; Rout et al. 2001). Vários trabalhos têm relatado o Al como um dos principais agentes que contribuem para a baixa produtividade dos cereais no mundo (Matsumoto, 2000), mesmo em concentrações micromolares. Embora, em alguns casos foi observado que, em baixas concentrações, o Al pode favorecer o crescimento dos vegetais ou induzir outros efeitos desejáveis (Vasconcelos et al., 2002), sendo encontrados valores de 120, 125, e 110 % de crescimento relativo com baixos níveis de Al, em solução nutritiva completa e com alta disponibilidade de fósforo.

Como as diferentes formas químicas do alumínio estão relacionadas com o pH e com a composição mineral do sistema (Sposito, 1995) a acidificação do solo tem, como consequência, o aumento da solubilidade dos compostos de alumínio, o que ocasiona o aumento da concentração de alumínio livre na solução do solo. Este fato pode ser observado

em solos onde o pH encontra-se abaixo de 5,0 (Mclean, 1976, Santos, 1991; Coscione et al., 1998; Menzies, 2003; Rengel, 2003; Manahan, 2001) sendo que raramente ocorrem em pH maior que 5,0 (Lindsay & Walthall, 1996). Aumentando o pH, complexos monoméricos hidratados são formados, os quais podem se polimerizar. Atualmente, em decorrência do aumento da poluição atmosférica, houve o incremento da ocorrência de chuvas ácidas em todo o mundo, principalmente na Europa. Isso tem alterado, em muito, o pH da maioria dos solos destas regiões, cujo sistema natural de tamponamento não está sendo capaz de equilibrar a elevada adição atmosférica (Harrison, 1997).

O alumínio também pode afetar outros mecanismos de absorção de nutrientes pelas plantas ou movimento de ions no solo. Um deles é a disponibilidade de Ca no solo e o deslocamento do Ca^{2+} nos complexos de troca por Al^{3+} na solução do solo (Lawrence et al., 1995). O Ca^{2+} deslocado é facilmente lixiviado do solo pela água de drenagem. Baixas concentrações de Ca^{2+} na solução do solo podem aumentar a fitotoxicidade do Al^{3+} . (McCormick & Steiner, 1978; Schier, 1985; Ulrich, 1989). Complexos de Al com compostos orgânicos (ambos, na forma sólida e dissociada) suprimem a fitotoxicidade do elemento reduzindo a atividade da dissolução do Al na camada superficial do solo, especialmente em altas concentrações de matéria orgânica (Wesselink et al., 1996). Benites, (1998) relata que em regiões úmidas e frias, como as florestas temperadas, as taxas de decomposição da liteira são menores que sua produção. Em consequência, observa-se o acúmulo de uma manta orgânica, e, pela sua lixiviação, são adicionados ao solo substâncias capazes de complexar e remover Fe e Al do sistema.

Em decorrência desta complexidade química, a fitotoxicidade dos diferentes tipos de Al não está totalmente esclarecida. Entre as espécies de Al mononucleares, complexos de Al com SO_4^{2-} (Kinraide & Parker, 1987), F^- (Wright, 1989) e ligantes orgânicos (Hue et al., 1986) são considerados não-tóxicos ou com baixa toxicidade. A rizotoxicidade das espécies mononucleares de hidróxidos de Al não está clara. Já o Al^{3+} é comprovadamente tóxico, assim como outros polications (Kinraide, 1991).

O Al fortemente complexado também pode ser menos competitivo pelos sítios de troca de cátions com o Ca^{2+} que o cátion Al^{3+} pela menor propriedade de cargas. Os ligantes do Al relacionados ao carbono orgânico são resistentes (a rápida) degradação sendo capazes de migrar para as camadas mais profundas do solo, onde a adsorção e co-precipitação dos complexos orgânicos de Al podem ocorrer (Ugolini & Dahlgren, 1987).

Muitos estudos têm demonstrado que o H^+ e o Al^{3+} são os dois principais componentes da acidez do solo. O Al é um dos principais componentes da maioria dos minerais e quando liberado pelos processos de intemperismo é hidrolisado, aumentando a acidez do solo pelo processo de liberação de prótons (Jackson, 1963). Coleman et al. (1959) já citavam que há pouco H^+ trocável em solos ácidos e que a acidez trocável é causada principalmente pelo Al na forma iônica. Os Organossolos apresentam menor concentração de Al solúvel em relação aos solos minerais para qualquer porcentagem de saturação por alumínio. A presença de alumínio complexado com a matéria orgânica do solo resulta em uma maior quantidade de Al adsorvido para menores quantidades de Al na solução do solo (Pavan, 1983).

Outro aspecto importante no manejo dos Organossolos refere-se ao conceito de acidez potencial e a determinação da fertilidade do solo. A acidez em Organossolos está muito mais relacionada aos teores de ácidos orgânicos do que ao conteúdo de alumínio trocável (Andriess, 1984; Lepsch et al., 1990). Embora tais solos apresentem características físicas e químicas próprias, bem diferentes dos minerais, a recomendação de calagem tem sido baseada em dados obtidos nos solos minerais, conduzindo a resultados nem sempre satisfatórios (Lepsch et al., 1990; Pereira et al., 2005).

Alguns estudos foram feitos no intuito de conhecer os inconvenientes do manejo de Organossolos, principalmente os resultantes da subsidência após a drenagem e da elevada

necessidade de calcário (Lepsch et al., 1990), tanto pela acidez como pelo alto poder tampão, da influência da calagem na disponibilidade de micronutrientes (Galvão & Souza, 1985; Galvão, 1988; Faquin, 1998) e a compreensão da dinâmica dos Organossolos quando submetidos a manejo (Miranda, 1993; Faquin et al, 1998).

Os modelos para a recomendação de calagem, atualmente em uso no Brasil, foram inicialmente desenvolvidos para o sistema convencional de manejo do solo e podem ser divididos em duas etapas principais: a decisão de aplicar ou não corretivo de acidez e a definição da dose a aplicar. O pH, o alumínio trocável e a saturação por bases são indicadores que podem ser utilizados para definir se há ou não necessidade de calagem. O índice SMP ou fórmulas envolvendo fatores e/ou componentes da acidez (alumínio trocável, matéria orgânica, saturação por bases, capacidade de troca de cátions, etc.) são utilizados para determinar a quantidade de corretivo a aplicar ao solo para atingir os objetivos pré-definidos (Anghinoni e Nicolodi, 2004; Galvão & Vahl, 1996; Pereira et al., 1998; Pereira et al., 2004).

Segundo Quaggio (1987), a calagem em tais solos deve considerar o seu alto poder tampão e não se deve procurar atingir a mesma faixa de pH de solos minerais. Os autores sugerem que, devido à possibilidade do alumínio se complexar aos radicais carboxílicos e fenólicos da matéria orgânica, devem ser realizados experimentos com diferentes doses de calcário para se saber qual é a recomendação mais adequada.

Apesar do número de estudos já desenvolvidos ainda é preciso efetuar pesquisas nos Organossolos e solos minerais com alto teor de matéria orgânica, principalmente em relação ao grau de subsidência após drenagem, recomendações de calagem e nutrientes, determinações de carbono e de acidez trocável, avaliação da natureza da matéria orgânica e intensidade de decomposição em função do uso agrícola.

2.3. O Alumínio no Solo

2.3.1. Alumínio como elemento químico

O alumínio em solução está ligado por coordenação a seis moléculas de água em uma configuração octaedral $\{Al(H_2O)_6\}^{3+}$ e é representado como Al^{3+} (Wright, 1989). Com o aumento do pH da solução, as moléculas de água da esfera de hidratação perdem H^+ , numa reação química chamada de hidrólise do íon Al, o que altera a valência do íon em solução (Bertsch & Parker, 1985). A distribuição das espécies de alumínio em função do pH, em uma solução com ausência de ligantes, exceto OH^- , demonstra que o Al^{3+} predomina no solo em valores de pH menores que 4,7 (Figura 2).

No pH 5,0 ocorre um equilíbrio na magnitude de atividade entre as espécies (Al^{3+} , $AlOH_2^+$, $Al(OH)_2^+$). Na presença de outros ânions em solução esta distribuição é modificada dependente do tipo de ânions e de sua constante de equilíbrio de ligação com o Al (Bertsch & Parker, 1985).

A solução do solo contém de 100 a 200 complexos solúveis (Sposito, 1989), sendo que muitos deles envolvem cátions metálicos e ligantes orgânicos. Essa complexação tem importância fundamental na química do solo, porque altera a atividade química dos íons em solução (Salet, 1998). Com relação à estabilidade da ligação, o complexo pode ser dividido em complexo de esfera externa e complexo de esfera interna. Se o grupo central e o ligante estão em contato direto, o complexo é chamado de complexo de esfera interna. Se uma ou mais moléculas de água estão interpostas entre o grupo central e o ligante, o complexo é chamado de esfera externa. O complexo de esfera interna envolve ligações com alto grau de covalência e exibe constantes de estabilidades com valores mais elevados que os complexos de esfera externa (Sposito, 1981).

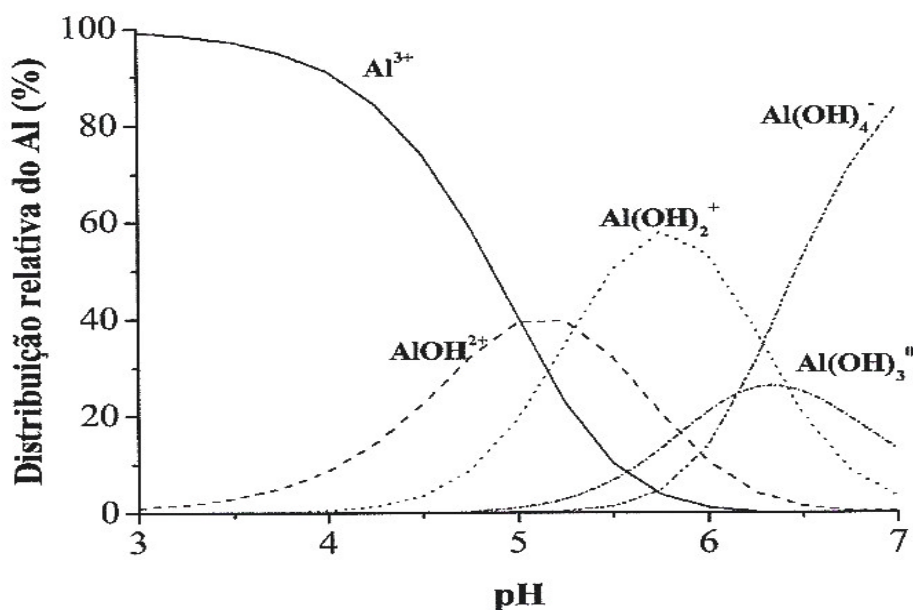


Figura 2. Distribuição relativa das espécies de alumínio na solução do solo.

Pode-se prever a formação e a estabilidade de um complexo na solução do solo pela aplicação dos princípios de ácidos e bases, fortes e fracos de Lewis (HSAB) (Sposito, 1981). Um ácido de Lewis (cátion metálico com um orbital eletrônico vazio ao iniciar a reação) é considerado forte quando tem um tamanho relativamente pequeno, alta eletronegatividade, alto estado de oxidação, baixa polaridade (medida da facilidade com que um orbital eletrônico se deforma na presença de um cátion elétrico, tal como produzido pela carga de íons vizinhos), e quando os elétrons mais externos apresentam uma relativa dificuldade de serem excitados para estados de energia mais elevados. Um ácido de Lewis fraco apresenta o inverso desta característica. Uma base forte se caracteriza por possuir uma alta eletronegatividade, baixa polaridade, difícil oxidação e não possuir orbitais de baixa energia vazios (Sposito, 1981). A regra para a formação de complexos, com base neste princípio, é que as bases fortes preferem se ligar com ácidos fortes e formam complexos de esfera externa, e as bases fracas preferem os ácidos fracos formando complexos de esfera interna, em condições comparáveis de força dos ácidos e das bases (Sposito, 1981). Considerando os grupos funcionais das substâncias orgânicas como base forte e o Al^{3+} como ácido forte, a tendência é formar complexos entre o Al^{3+} e ligantes orgânicos (Al-Orgânico) na forma de quelatos e do tipo complexo de esfera externa.

2.3.2. Matéria orgânica do solo e complexação do alumínio

A matéria orgânica do solo é uma componente chave de qualquer ecossistema terrestre, e a variação em sua distribuição, conteúdo e qualidade têm importante efeito nos processos que ocorrem dentro do sistema (Sá, 2001). A matéria orgânica do solo pode ser dividida em dois grandes grupos: as biomoléculas orgânicas (liberadas pela decomposição microbiana ou excretadas pelas raízes) e as substâncias húmicas (Sposito, 1989). As biomoléculas são ligantes orgânicos solúveis de vida curta no solo; porém são produzidas durante todo o período de atividade microbiana ouradicular. Os microrganismos do solo produzem e, ao mesmo tempo, consomem as biomoléculas, que servem de fonte de carbono e de energia aos diferentes microrganismos do solo. Por isso, o teor de biomoléculas na solução do solo depende da qualidade dos resíduos frescos adicionados ao solo (Franchini et al., 2001) e do balanço entre a síntese e a destruição pelos microrganismos (Vance et al., 1995).

Os ácidos húmicos e a humina são compostos de alto peso molecular, sendo, geralmente, insolúveis em água. Por sua vez os ácidos fúlvicos são compostos orgânicos de menor peso molecular e normalmente são solúveis (Vance et al., 1995), o que favorece a formação de complexos de alumínio na solução do solo. Os ácidos húmicos e a humina são compostos que podem adsorver o Al, principalmente em ambientes onde estas substâncias se encontram em maior quantidade (Vance et al., 1995). A adição de matéria orgânica ao solo tem causado a diminuição do teor de alumínio trocável na solução do solo (Hargrove & Thomas, 1982, Miyazawa et al., 1993), o que é atribuído à mudança no pH do solo e a complexação orgânica do alumínio (Miyazawa et al., 1993). A diminuição pode estar relacionada à adsorção específica do alumínio pelos grupamentos funcionais da matéria orgânica formando complexos de esfera interna com o Al trocável (Salet, 1998).

A habilidade das substâncias húmicas em formar complexos estáveis com o Al está ligada ao conteúdo de grupos funcionais que contém oxigênio, como o carboxílico, fenólico, enólico, alcoólico entre outros e, em menos grau (ligação mais fraca), com grupos que contém N (Vance et al., 1995). A ligação do alumínio com ligantes orgânicos pode ocorrer através de pontes de hidrogênio (Figura 3a), atração eletrostática (Figura 3b), troca de ligantes com apenas um grupo doador (Figura 3c) e quelação (mais de um grupo doador) (Figura 3d). As formas de ligação forte com o alumínio (troca de ligantes e quelação) devem ocorrer predominantemente em ambientes com altos conteúdos de substâncias húmicas.

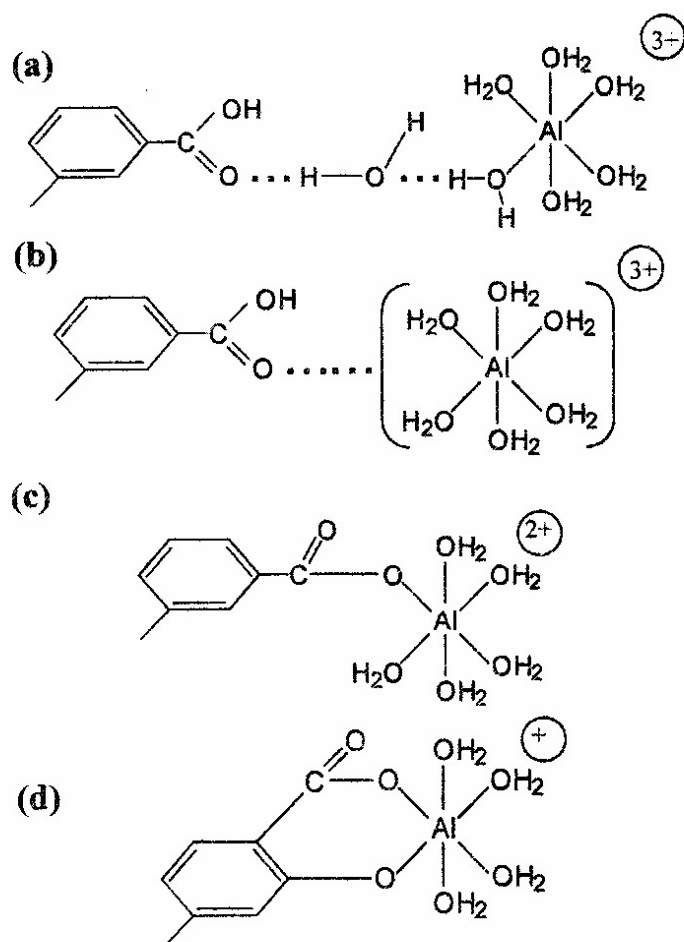


Figura 3. Formas de complexação do alumínio com a matéria orgânica do solo: (a) pontes de hidrogênio; (b) atração eletrostática; (c) troca de ligantes com apenas um grupo doador; (d) e quelação (mais de um grupo doador). (Fonte: Vance et al., 1995).

2.3.3. Métodos de extração do alumínio do solo

Uma maneira de se extrair o alumínio do solo é através do seu deslocamento com cátions em soluções não tamponadas, sendo geralmente usado o sal de KCl 1 mol L⁻¹. Como com a utilização deste sal não se sabe quais espécies de alumínio serão deslocadas, este Al é denominado de alumínio trocável (Quaggio, 1987). Esta fração corresponde ao Al adsorvido pelos mecanismos de complexação de esfera externa, em que as ligações do Al com a superfície sólida ocorrem por pontes de moléculas de água ou por atração eletrostática. No caso de Organossolos, como a matéria orgânica possui grande variação estrutural e de grupos funcionais, o que gera diferentes energias de adsorção do Al com a superfície orgânica, pode ocorrer à formação de complexos de esfera interna (Vance et al., 1995). Para a extração do alumínio ligado à matéria orgânica do solo, é empregada a solução de cloreto de cobre 0,5 mol L⁻¹, que apresenta um poder maior de extração do Al quando comparado ao KCl 1 mol L⁻¹ (Mendonça e Rowell, 1994), obtendo-se assim o alumínio dos complexos de esfera interna da matéria orgânica do solo (Cambri & Alleoni, 2003).

Para sais não tamponados, a eficiência na extração é acompanhada pela valência; desta maneira, o poder de extração do alumínio ligado à matéria orgânica é dado pela seguinte ordem: La⁺³>Ca⁺²>K⁺. O cobre é uma exceção a esta regra, resultado de sua estrutura iônica e tendência de formar complexos de esfera interna com a matéria orgânica deslocando o alumínio (Hargrove & Thomas, 1984). O CuCl₂, devido a sua afinidade pelos mesmos ligantes do alumínio e pela acidez da solução (pH 3,3), favorece a despolimerização dos polímeros Al-OH. Contudo, tem o inconveniente de ser capaz de extrair polímeros hidróxi-alumínicos dos espaços interlaminares dos filosilicatos 2:1 (Urrutia, 1995).

Toda forma de alumínio capaz de doar prótons em pH menor que 7,0 é denominada de alumínio reativo e a extração com CuCl₂ fornece uma rápida e simples estimativa do potencial de Al potencialmente reativo em solos fortemente ácidos (Shigemitsu, 1975). O alto poder complexante dos íons Cu²⁺ e a condição de acidez da solução de CuCl₂ (pH 3,3) resultam na liberação de formas potencialmente ativas de Al, originadas de complexos com a matéria orgânica, bem como os polímeros de hidróxidos de Al e o Al de baixa cristalinidade mais solúvel na solução do solo.

Os complexos orgânicos de Al têm um papel importante no controle dos níveis de Al em solução em horizontes superficiais dos solos minerais (Bloom et al., 1979) e nos horizontes O dos solos de floresta (Walker et al., 1990). Este alumínio é limitado pelos grupos carboxílicos da matéria orgânica do solo (Bloom, 1981), quando é menos reativo do que o Al nos sítios de troca das argilas e é mais reativo do que os hidróxidos de alumínio cristalinos e não cristalinos e os aluminosilicatos (Bloom et al., 1979; Cronan et al., 1986; Walker et al., 1990). Como descrito previamente, extratores tais como o KCl, usados tradicionalmente para estimar o Al trocável, são ineficazes em deslocar o Al da matéria orgânica (Bloom et al., 1979; Juo & Kamprath, 1979; Hargrove & Thomas, 1981). Dependendo do tipo de ligação do Al e da natureza da matéria orgânica, o KCl extrai tipicamente menos de 50% e tão pouco como 10% ou menos do total dos complexos orgânicos de alumínio (Bloom et al., 1979; Hargrove & Thomas, 1981, Hargrove & Thomas, 1984).

A grande reatividade dos complexos de alumínio orgânicos quando comparados ao Al mineral permite sua estimativa por técnicas "seletivas" de extração. Tradicionalmente, o pirofosfato de sódio (ou de potássio), 0,1 mol L⁻¹ Na₄P₂O₇, tem sido usado "seletivamente" para extrair metais associados a compostos orgânicos, incluindo o Al (McKeague, 1967; Bascomb, 1968; McKeague et al., 1971, Bertsch & Bloom, 1996). Este reagente, entretanto, dá forma a complexos fortes com o Al o que, acoplado com seu elevado pH (pH 10), também pode remover fases pouco ou não cristalinas do Al (Bascomb, 1968; McKeague & Schuppli, 1982; Page & DeKimpe, 1989, Bertsch & Bloom, 1996). Este Al não cristalino pode ter fases coloidais co-associadas na maior parte com a matéria orgânica, que são liberadas através da

dispersão do material orgânico durante a extração com pirofosfato (McKeague & Schuppli, 1982; Bertsch & Bloom, 1996). A quantidade de Al removido pelo pirofosfato tem geralmente boa correlação com o teor de carbono orgânico, fornecendo alguma sustentação para esta hipótese. Além disso, Jersak & McColl (1989) e Bertsch & Bloom, (1996) encontraram, em horizonte superficial de solo sob floresta, que a fração do Al extraível pelo pirofosfato representou uma fonte importante do Al lábil, que se correlacionou bem com a fração do Al lixiviado inicialmente e diluído com ácido cítrico.

Deve-se mencionar que há pouca consistência na literatura a respeito do uso do pirofosfato de Na ou K quanto ao grau de extração. Nos estudos que não empregam a filtração, se a dispersão das fases coloidais orgânicas-associadas forem parte importante do Al extraível, então o pirofosfato de sódio é melhor que o pirofosfato de potássio, e pode ser mais efetivo além de ser mais reproduzível (Loveland & Digby, 1984; Bertsch & Bloom 1996). Não obstante a natureza exata dos componentes do Al da fase contínua solubilizada pelo pirofosfato, esta fração do Al extraível pode ser significativa e foi usada extensivamente como um critério para a identificação de horizontes espódicos e na avaliação de outros processos pedogenéticos (Bascomb, 1968; Wada & Higashi, 1976; McKeague & Schuppli, 1982; Jarvis, 1986; Jersak & McColl, 1989; Bertsch & Bloom, 1996).

O cloreto de cobre extrai mais Al mesmo em solos que têm baixos teores de matéria orgânica (1% ou menos), sugerindo algum tipo de solubilização das fases minerais do Al (Oates & Kamprath, 1983b). Adicionalmente, Bloom et al. (1979) e Bertsch & Bloom (1996) demonstraram que o cloreto de lantâneo era mais eficaz do que o cloreto de potássio em deslocar o Al pouco complexado com a matéria orgânica, mas removeu somente 50 % do Al titulável. Por outro lado, Hargrove & Thomas (1984) e Bertsch & Bloom (1996) demonstraram que, para uma baixa carga de ocupação dos sítios de troca por Al em uma turfa humificada, tanto o cloreto de cobre quanto o cloreto de lantâneo extraíram quantidades similares de Al da matéria orgânica, sendo esta extração próxima de 100% da fração complexada total. Outros autores encontraram, para complexos mais estáveis de Al, que o cloreto de cobre poderia ser mais eficaz que o cloreto de lantâneo. Especula-se que isto é resultado do Al hidrolisado e mais polimerizado, como os componentes do Al da entre-camada de algumas argilas, que é solubilizado pelo cloreto de cobre mas não pelo cloreto de lantâneo. Adicionalmente, Oates & Kamprath (1983b) e Bertsch & Bloom (1996) encontraram que o Al extraído pelo LaCl_3 era o indicador mais eficaz para a determinação da necessidade de calcário para solos ácidos, com teor variável de matéria orgânica, quando comparado a um extrator como o KCl, que extraiu demasiadamente pouco Al, e CuCl_2 , que extraiu demasiadamente muito Al.

Poucos estudos têm comparado diretamente o pirofosfato com o cloreto de cobre ou o cloreto de lantânio para saber qual é mais eficaz em extrair o Al. Estudos que compararam o pirofosfato com o LaCl_3 encontraram que este somente extraiu de 6 a 74 % do Al removido pelo pirofosfato. O pirofosfato também foi utilizado para remover quantidades significativas de Al em solos com baixos teores de matéria orgânica, fornecendo a evidência adicional de que este extrator extrai quantidades significativas de fases não-cristalinas e possivelmente cristalinas de Al em solos ácidos (Jarvis, 1986; Bertsch & Bloom, 1996).

2.3.4. Métodos de determinação do alumínio do solo

Os métodos colorimétricos para a determinação do Al foram utilizados por vários anos e apesar do aumento no uso de outras técnicas como o AAS e o uso do ICP, estas técnicas continuam a serem usadas extensamente em análises de rotina. A grande vantagem dos métodos colorimétricos é o baixo custo dos reagentes e dos equipamentos, de fácil utilização e de boa sensibilidade. Uma ampla faixa de reagentes está disponíveis para a determinação do

Al, até mesmo para a determinação do Al em águas naturais o que exige baixa sensibilidade e muito sensível interferência a presença de outros íons (Tikhonov, 1973).

A maioria dos reagentes orgânicos empregados na determinação espectrofotométrica do Al é constituída por corantes ou substâncias químicas de ação semelhante. Estes reagentes são em geral espécies de grande massa molecular e que contem um ou mais grupos -OH, fenólicos ou carboxílicos, nos quais o H pode ser substituído. Muitos destes reagentes são polidentados, ou seja, podem se ligar ao íon metálico por mais de um ponto (Santos, 1991, Coscione, 2001).

A formação de complexos coloridos, entre o ligante orgânico e o íon metálico, envolve, geralmente, a coordenação do alumínio ou espécies que contém átomos de alumínio, como os seus hidroxí-compostos, a um átomo de oxigênio, vizinho a grupos ricos em elétrons tais como =O, -OH, -N=, do ligante (Onishi, 1986; Santos, 1991; Coscione, 2001). Este mecanismo de coordenação faz com que as constantes de formação dos complexos sejam pequenas. Isto reduz a sensibilidade destes métodos espectrofotométricos em relação aos com outros metais e faz com que espécies aniônicas como fosfato, sulfato e fluoreto, que competem com o reagente orgânico, possam interferir nas determinações. Como consequência, estes reagentes são pouco seletivos em relação ao alumínio e bastante sensíveis quanto à mudança de pH. Assim, especial atenção é exigida quanto ao ajuste das condições experimentais para obter-se boa reprodutibilidade e exatidão. A interferência do ferro mesmo em pequenas concentrações costuma ser crítica. Portanto nos métodos espectrofotométricos usando procedimentos convencionais, a eliminação ou mascaramento destes interferentes é imprescindível (Santos, 1991).

Embora a relação íon:ligante seja um número inteiro ou aproximadamente inteiro, a exata composição dos produtos formados geralmente não é conhecida (Onishi, 1986; Santos, 1991; Coscione, 2001). Desta forma, diversos autores preferem evitar tais métodos, especialmente em estudos envolvendo especiação, pois consideram que os conhecimentos acumulados sobre mecanismos de reação e a estequiometria envolvida são insuficientes (Bertsch & Bloom, 1996; Bloom & Erich, 1996; Santos, 1991; Coscione, 2001).

Os ligantes orgânicos competem com os agentes complexantes pelo alumínio, o qual pode resultar em uma interferência negativa nas análises espectrofotométricas com os complexos. A especiação do alumínio, baseada na taxa de reação com ligantes orgânicos colorimétricos, foi primeiramente utilizada para separar polímeros de hidroxí poliméricos de espécies de alumínio monoméricos em laboratório estudando-se a hidrólise de soluções de alumínio (Okura et. al., 1962; Turner, 1969; Sposito, 1995). Estes autores mostram que a taxa de reação da 8-hidroxiquinolina (pH 5,0) com a hidrólise de alumínio contendo hidroxí polímeros depende da quantidade de base adicionada e do tempo de reação. Eles sugerem que a quantidade de alumínio determinado pela imediata extração do complexo com clorofórmio representa o alumínio monomérico. Smith (1971) e Sposito (1995) determinaram as taxas constantes para as espécies monoméricas e poliméricas com Ferron, e a melhor maneira de separar polímeros de monômeros usando as taxas resultantes da equação.

Hoyt & Webber (1974); Turner (1976); Sposito (1995) sugerem que os complexos orgânicos de alumínio em extratos de solo também reagem lentamente com 8-hidroxiquinolina em pH 5,0. Bloom et al. (1978) sugerem que um tempo de contato de 15 segundos antes da extração pode ser usado para separar monômeros inorgânicos de ligantes orgânicos de alumínio. Em um estudo de reatividade da 8-hidroxiquinolina em pH 5,0 e 8,3 em solução contendo fluoreto, citrato, oxalato, ácidos fúlvicos e ácidos húmicos. Lalande & Hendershot (1985) e Sposito (1995) mostram que a pH 8,3, uma reação por um tempo de 15 segundos com a solução de 8-hidroxiquinolina responde por mais de 60% dos complexos.

Os ânions inorgânicos como (OH⁻, PO⁻³₄, SO⁻²₄ etc.) e orgânicos (citrato, tartarato humato, oxalato etc.) podem complexar, polimerizar ou precipitar o Al, alterando a

distribuição das espécies químicas na solução do solo. Na presença destes ânions, os métodos convencionais para a determinação do alumínio (colorimétrico, espectrofotométrico, titulométrico etc) não refletem necessariamente o alumínio tóxico, porque não separam as espécies tóxicas (Al^{+3} , $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}(\text{OH})_2^+$) das não tóxicas (AlSO_4^+ , Al-polímeros e Al-ligante orgânico) (Cameron et al., 1986)

Trabalhos de revisão e comparação de métodos espectrofotométricos disponíveis sobre o alumínio podem ser encontrados na literatura (Dougan & Wilson, 1974; Royset, 1985; Onishi, 1986). A determinação do alumínio em extratos de solo e plantas pode ser feita por colorimetria (McLean, 1965; Menzel, 2003; Rengel, 2003; Manahan, 2001), titulometria (Vettori, 1969), e espectrofotometria de absorção atômica (EAA) (Yuan & Breland, 1969). Os métodos colorimétricos são os mais utilizados para determinar o Al presente em extratos de solo devido, principalmente, a sua maior sensibilidade (McLean, 1965; Menzel, 2003, Rengel, 2003; Manahan, 2001).

O método colorimétrico usando o ferron (ácido 8 hidróxi-7 iodo-5 quinolinossulfônico), originalmente escrito por Davenport (1949), é adequado para a análise de rotina em função da maior estabilidade na intensidade da coloração do complexo Al-ferron, possibilitando assim, a determinação de um número maior de amostras. Entretanto, a aplicação deste método em extratos contendo alumínio e ferro é restrita em função das características colorimétricas do Fe-ferron, podendo causar interferência nas determinações de Al-ferron. Este fato pode limitar a utilização deste método em solos com presença de Fe e Al simultaneamente nos extratos de solo (Kubota et.al., 1986).

O método espectrofotométrico com aluminon é um bom exemplo de várias características descritas em relação aos reagentes utilizados na determinação do alumínio. Embora seja o menos sensível dos métodos destacados ($\epsilon = 2,0 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) (Dougan & Wilson, 1974; Tikhonov, 1973; Royset, 1985; Santos, 1991; Coscione, 2001) o aluminon já foi um dos métodos espectrofotométricos mais empregados na determinação do Al, mas deixou de ser utilizado devido a uma série de inconvenientes operacionais. Entre estes se pode citar a elevada sensibilidade da solução de medida em relação a temperatura e ao pH, a necessidade de aquecimento para a aceleração da reação e a não linearidade pronunciada da curva de calibração, fazendo com que a faixa analítica de trabalho fosse bastante estreita, além de alguns inconvenientes devido à formação de laca, principalmente em virtude da intensidade da coloração do branco (Dougan & Wilson, 1974; Onishi, 1986; Santos, 1991; Coscione, 2001).

Além disso, quando se utiliza o aluminon, se formam complexos sem carga. Estes complexos podem formar outros complexos de natureza coloidal que dificultam a determinação espectrofotométrica, provocando o espalhamento do feixe de luz incidente. Para evitar que isso aconteça é preciso utilizar substâncias que evitem a formação de colóides, tais como amido e gelatina (Onishi, 1986; Santos, 1991; Coscione, 2001). Embora sensível a presença de fluoreto, o método do aluminon é particularmente tolerante a presença de fosfato (Onishi, 1986; Santos, 1991; Coscione, 2001) e, como as leituras devem ser feitas em 530 nm, não é possível utilizar a 1.10 fenantrolina para complexar o ferro. Bertsch et al. (1981) e Barnhisel & Bertsch (1982), empregando o método colorimétrico do aluminon para a determinação do Al em extratos do solo, relataram limites de detecção baixos ($2 \mu\text{mol L}^{-1}$) e a interferência analítica do íon férrico, que é também complexado pelo reagente, mas este pode ser reduzido utilizando ácido ascórbico. De acordo com Hawke & Powell (1994), os íons férricos não constituem impedimento para usar o aluminon, desde que a interferência possa ser eliminada com o tratamento com ácido ascórbico, hidroxilamina ou ácido tioglicólico (mercaptoacético). O uso do ácido mercaptoacético, que também serve de complexante, pode ser um inconveniente porque reduz a absorvância do complexo com o alumínio e deve ser incluído nos padrões (Jayman & Sivasubramaniam, 1974; Santos, 1991; Coscione, 2001).

O controle de pH deve ser rigoroso, embora as determinações possam ser feitas numa faixa ótima de 4,0 a 5,5. Nesta faixa o tampão acetato/ácido acético pode ser usado com sucesso, o que representa uma vantagem devido à disponibilidade do reagente e bom tamponamento obtido nesta faixa de pH (Santos, 1991; Coscione, 2001).

O Alaranjado de Xilenol (AX) é um excelente indicador complexométrico e um reagente potenciométrico para a determinação de muitos íons metálicos, inclusive o alumínio. Foi estudado inicialmente por Otomo (1963) e aplicado em solos por Pritchard (1967). Entretanto, foi considerado de baixa sensibilidade ($\epsilon = 2,1 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) pela interferência de outros íons metálicos (Dougan & Wilson, 1974; Tikhonov, 1973; Santos, 1991; Coscione, 2001). Embora a interferência por ferro seja usualmente eliminada através de uso de solução mascarante com ácido etilenodiaminotetracético (EDTA), mas devido à formação de complexo com Al-EDTA, com cinética mais lenta, a leitura deve ser feita exatamente uma hora após sua adição. Este problema, abordado de maneira crítica por Pritchard (1967), foi mais bem estudado por (Santos, 1991; Coscione, 2001).

O método do alaranjado de xilenol foi aplicado em solos brasileiros devido ao reduzido número de operações e sua estabilidade e precisão, sendo facilmente utilizável, tanto para análise 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 à lei de Beer - Lambert numa faixa de 5 a 25 μg . As leituras podem ser feitas no máximo de absorvância do complexo com Al (555 nm). Otomo (1963) estudando a relação comprimento de onda e concentração do reagente, verificou que a 536 nm, a concentração do alaranjado de xilenol não afetava a absorvância. A faixa ótima de pH é entre 3,2 a 3,8, ajustada usualmente por um tampão acetato/ácido acético. Nesta faixa de pH o método é mais sensível, mas a formação de complexo AX com Al também ocorre a pH 5,0 e aparenta ser mais sensível (Santos, 1991; Coscione, 2001). Em pH mais baixo, a absorção do reagente é menor próximo ao máximo de absorção do complexo, mas a reação do alumínio com o AX é lenta devendo ser acelerada por aquecimento. Este procedimento é problemático porque, mesmo após o esfriamento da solução, a absorvância decai com o tempo (Santos, 1991; Coscione, 2001). Alternativamente o etanol pode ser utilizado para acelerar a reação, dispensando o aquecimento (Dodson & Jennings, 1972). Duriez & Johas (1982) estudando várias classes de solo, mencionam que, em solos com teores de matéria orgânica entre 0,11% e 7,46 %, não foi observada a interferência da matéria orgânica.

O alaranjado de xilenol é um reagente cromogênico não específico que pode reagir com vários metais, em diversos estados de oxidação, produzindo complexos coloridos. Sua baixa seletividade ocasiona sérios problemas de interferência na determinação espectrofotométrica de íons metálicos. Ainda assim, o AX tem sido usado extensivamente nestas determinações, com auxílio de agentes mascarantes e procedimentos de extração para contornar os efeitos de interferência observados (Figura 4) (Santos, 1991; Coscione, 2001).

Além disso, como acontece com o alumínio e o ferro, podem se formar complexos com estequiometrias diferentes, através de etapas que envolvem reações em equilíbrio. A formação destes complexos depende do pH do meio, que influencia fortemente a reatividade do AX e pode ser usado para favorecer a formação preferencial de um determinado complexo com um dado metal. Outro fator importante que atua sobre as reações envolvidas neste equilíbrio é a relação metal/ligante. Aparentemente os dois grupos quelantes (sulfoftaleínas) do AX podem reagir de forma independente (Santos, 1991; Coscione, 2001).

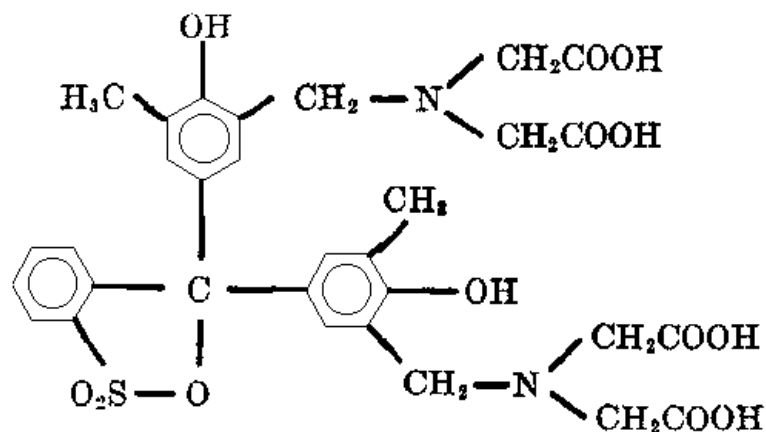


Figura 4: Alaranjado de Xilenol (Fonte: www.ufpa.br/quimicanalitica/triticomplexacao.htm)

Essas características, embora muito estudadas, ainda são um ponto de discussão e, pelo menos a princípio, podem ser apontadas como responsáveis pelo comportamento não linear observado para sistema Al-AX, mesmo em medidas realizadas em um único comprimento de onda (Otomo, 1963; Santos, 1991; Coscione, 2001). Assim, a exemplo do que acontece nas determinações do Al utilizando o procedimento clássico nos métodos espectrofotométricos, as determinações de outros metais também possuem restrições operacionais.

O pH mais favorável para a formação de complexos de AX com Fe(III) é ao redor de 1,5 (Cheng, 1959 e Craig et al. 1999a; apud Coscione (2001)). Porém, neste pH parece que não ocorre reação entre AX e íons Al^{+3} , pois não são detectadas mudanças no espectro na região do visível (Santos, 1991). Por outro lado, a determinação do alumínio poderia ser realizada com sucesso em pH 5,0 ou pH 3,4. Na faixa de pH 3,2 e 3,8 os complexos de AX com alumínio são poucos afetados por pequenas variações de pH (Otomo, 1963).

Os métodos com Eriocromo de Cyanine R (ECR) desenvolvido por (James et al, 1983) e violeta de pirocatecol (PCV) possuem sensibilidade semelhantes ($\epsilon = 6,5 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ e $\epsilon = 6,9 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, respectivamente) (Dougan & Wilson, 1974; Tikhonov, 1973; Royset, 1985; Santos, 1991; Coscione, 2001). O desenvolvimento da cor deve ser feito em pH 6,0. Nesta faixa de pH, a solução tampão mais indicada parece ser o tampão saturado com hexametiltetramina (HMTA), pois soluções contendo fosfatos e ácidos carboxílicos não devem ser usadas (Royset, 1985; Santos, 1991; Coscione, 2001). Uma concentração alta de HMTA deve ser empregada para compensar sua baixa capacidade de tamponamento da faixa alcalina ($pK_a = 5,1$) (Santos, 1991; Coscione, 2001).

O Eriocromo de Cyanine R forma um produto de cor vermelho-violeta com o alumínio e em meio protegido com acetato (pH aproximadamente de 3,8 a 6,0) o reagente puro deve ter cor vermelho tijolo. A diferença na sensibilidade entre os grupos no método se dá no excesso da escala de absorvância e é proporcional a concentração do alumínio. O método do Eriocromo de Cyanine R é considerado aproximadamente duas vezes mais sensível que o método do aluminon para indicar a quantidade de Al presente. Também não requer repouso para o desenvolvimento da cor. O controle do pH no método de ECR é crítico, pois o reagente absorve muita radiação em pHs inferiores, enquanto em pHs superiores a formação de complexos é lenta. As leituras devem ser feitas em 540 nm. Acertando o pH em 6,0 a reação começa em alguns minutos, mas a absorvância só se torna estável após 90 minutos (Dougan & Wilson, 1974; Onishi, 1986; Santos, 1991; Coscione, 2001). As leituras podem ser feitas em tempos menores, desde que com muito cuidado e num intervalo de tempo bem definido, para se obter resultados reprodutíveis. Se por um lado não é necessário aquecer a solução para

o desenvolvimento da cor, por outro o método é sensível às mudanças de temperatura. Além disso, pequenos desvios da lei de Beer-Lambert são reportados na literatura (Dougan & Wilson, 1974; Santos, 1991; Coscione, 2001). Alguns dos problemas do método do ECR são as fortes interferências por Fe(III), por Mn(II) e por F⁻, íons que ocorrem extensamente na maioria dos solos brasileiros (Reis, 1978; Zagatto et al., 1981; Pavan, 1983).

A sensibilidade do método de ECR pode ser aumentada com o uso de estabilizantes, como policetoaminas ou surfactantes, que também aumentam a sensibilidade do complexo (Hill, 1966; Santos, 1991; Coscione, 2001). Com o uso de brometo de cetiltrimetilamônio a sensibilidade é praticamente dobrada ($\epsilon = 1,15 \times 10^5 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) (Dougan & Wilson, 1974; Tikhonov, 1973; Royset, 1985; Santos, 1991; Coscione, 2001). Neste caso, as características de absorção do complexo são alteradas e as leituras devem ser feitas em 585 nm. A mudança do comprimento de onda de absorção do complexo possibilita a eliminação da interferência do ferro por redução e complexação com 1,10 fenantrolina. Esta estratégia não pode ser utilizada sem o uso de estabilizantes, pois o complexo Fe fenantrolina absorve radiação próxima ao comprimento de onda no qual são realizadas as medidas. Este ganho em sensibilidade torna o método bastante interessante para a análise do alumínio em água, onde as concentrações medidas são bastante baixas (Royset, 1985; Santos, 1991; Coscione, 2001).

O método espectrométrico mais sensível e geralmente utilizado para a determinação do alumínio é aquele baseado na extração com complexos de 8 hidroxiquinolina em fases com solventes orgânicos. O primeiro a ser utilizado foi o clorofórmio, mas, devido a sua alta toxicidade, foi substituído pelo tolueno e pelo acetato de butila, que são comparativamente menos tóxicos. A completa extração dos complexos de alumínio pode ser feita em escalas de pH variando de 4,5 a 6,5 e 8,0 a 11,5. Geralmente se usa pH de 5,0 ou 8,3, sendo possível ocorrer à interferência do manganês em soluções com pH 8,3, mas não em pH 5,0. O cobre pode ser uma possível fonte de interferência em qualquer valor, porém sua concentração é geralmente baixa no solo enquanto a do alumínio é alta. Ácidos húmicos e ácidos fúlvicos interferem mais fortemente em pH 5,0 (Bloom et al., 1978; James et al., 1983; May et al., 1979), mas muito pouco em pH 8,3 (May et al., 1979). Polímeros e precipitados de alumínio não são extraídos em pH 5,0, tampouco em pH 8,3. A taxa de complexação dos ligantes orgânicos, polimerizados e da fase sólida, é lenta. Porém, caso o complexo 8 hidroxiquinolina seja extraído imediatamente, como no método fluorimétrico, ou se, usado o método espectrofotométrico quando o teor de Fe da solução é baixo, muito do Al complexado com a matéria orgânica não é analisado. Tais métodos fornecem dados muito melhores para cálculos termodinâmicos do que os usando o aluminon, espectrômetro de chama, ou excitação elétrica (Bloom et al., 1978; Frink, 1962; James et al., 1983; May et al., 1979).

A mesma estratégia pode ser utilizada para a eliminação da interferência com ferro no método do PVC. Ao contrário do ECR, a absorção do excesso de reagente não afeta significativamente as determinações. Embora pequenas variações de pH não sejam críticas segundo este ponto de vista, o pH deve ser controlado. O método colorimétrico do violeta de pirocatecol forma compostos com muitos metais e os mais estáveis destes complexos são formados no intervalo de pH 2,0 a 6,0 (Figura 5). O violeta de pirocatecol é um agente quelante para alguns metais e no caso do alumínio forma-se um complexo que é muito solúvel em água. A grande vantagem do método do violeta de pirocatecol, cuja sensibilidade pode ser comparada com a do eriocromo cianina R, em relação ao método do ferron e ao da 8-hidroxiquinolina, é que o complexo formado possui máxima absorção na região do visível, em 580 nm, e é menos susceptível a interferência pelo fluoreto e pelo fosfato. A interferência pelo ferro pode ser eliminada com a utilização de O fenantrolina e pelo cloridrato de hidroxilamina. Este fato faz com que o método seja menos sensível a interferência pela adsorção de algumas substâncias húmicas, o que é muito comum em extratos de solo e em águas naturais.

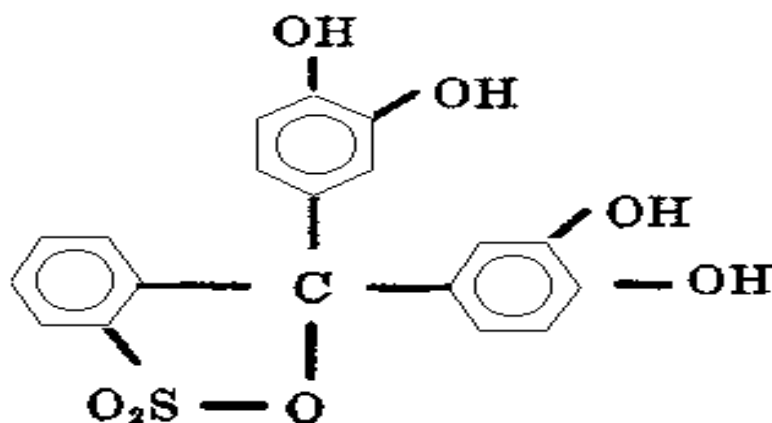


Figura 5: Violeta de Pirocatecol (Fonte: www.ufpa.br/quimicanalitica/triticomplexacao.htm)

Seip et al (1985) comparou o método do ferron de Smith (1971) com o alumínio determinado pelo método do violeta de pirocatecol de Dougan & Wilson (1974), usando 4 minutos como tempo de reação. A fração determinada por esse método foi chamada de alumínio monomérico total. A análise de amostras de águas superficiais apresentou resultados semelhantes por esses métodos. O método do ferron foi também usado para reagir com a maioria das formas de alumínio complexadas com os ácidos fúlvicos.

A espectrometria de Absorção Atômica (AAS) é limitada quanto a sensibilidade na determinação do Al, além de exigir cuidados no manuseio de gases como N_2O/C_2H_2 devido à formação de óxidos refratários e riscos de explosão (Manahan, 2001). Embora a baixa sensibilidade desta técnica impeça seu uso direto em amostras de água natural, Hsu & Pipes (1972) extraíram o complexo de Al-8-hydroxyquinoline de 1000 mL da amostra em 5 mL do benzeno. Um aumento significativo na sensibilidade foi obtido, porém o grande volume de amostra necessário dificulta o uso desta técnica na determinação do Al na solução do solo.

A sensibilidade da técnica de AAS para a determinação do Al pode ser melhorada com o uso de atomizadores em tubo de grafite, sendo o limite de erro muito baixo (Craney et al., 1986). A sensibilidade do método é dependente da natureza e da idade do tudo de grafite empregado (Slavin, 1982) e na natureza na amostra (Manning et al., 1982). Diversos pesquisadores relatam que a determinação do Al pelo AAS, com o atomizador de grafite, inclui a maioria das formas do alumínio particulado (Menzies, 2001, Manahan, 2001).

A determinação do Al e outros elementos pela técnica de espectrometria de emissão por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES) é uma técnica de grande precisão e exatidão, com capacidade de analisar simultaneamente elementos em faixas de concentrações muito diferentes. Nesta técnica, para o alumínio, pode-se conseguir uma boa detecção nas linhas 396,15 e 308,21 nm (Roura et al., 1982). Uma melhoria adicional na sensibilidade do ICP-OES para o Al pode ser conseguida usando uma linha mais sensível em 167 nm na escala ultravioleta de vácuo (Uehiro, 1984). A grande vantagem do método é a fácil utilização podendo-se analisar uma grande quantidade de amostra em pouco tempo.

2.4. A Matéria Orgânica do Solo

A matéria orgânica do solo é parte de um sistema dinâmico influenciado por vários fatores, incluindo clima, conteúdo de argila do solo, mineralogia e sistemas de manejo, dentre outros, os quais afetam os processos de transformações e evolução da matéria orgânica (Igue, 1983; Anderson & Ingram, 1989; Haider, 1992; Oades, 1995).

A interferência antrópica sobre os ecossistemas produz mudanças na dinâmica da matéria orgânica do solo (Ney & Greeland, 1964; Reicheli, 1981), causando maiores perdas de carbono do que ganhos, com implicações nos seus teores ao longo do tempo (Doran, 1997). Estas ações, realizadas em forma de práticas de uso e manejo dos solos, interferem no equilíbrio natural dos ecossistemas. Elas alteram os componentes orgânicos tanto em qualidade quanto em quantidade, resultando numa natureza química e física diferente das condições originais, com conseqüências positivas ou negativas, em função do manejo adotado (Stevenson, 1994). Além das variações de carbono no solo, em função do tempo e tipo de uso, o seu conteúdo varia também com as condições ambientais e o tipo de solo (Batjes & Dijshoorn, 1999; Koutika et al., 1997). Nos Organossolos as mudanças são ainda mais expressivas em função do uso agrícola pela natureza dos componentes orgânicos e da própria gênese dos solos (Pereira et al., 2005).

2.4.1. Efeito da matéria orgânica sobre as cargas do solo

Os ácidos húmicos e fúlvicos, assim como os ácidos orgânicos mais simples, podem dissolver ou decompor minerais tais como clorita, feldspato, gibbsita, goetita, hematita e mica (Schnitzer & Kodama, 1977; Tate & Theng, 1980; Furrer & Stumm, 1983). Os complexos metal-ácidos fúlvicos são geralmente solúveis em água, enquanto que os complexos metal-ácidos húmicos são parcialmente insolúveis e assim, relativamente imóveis. A solubilidade em água dos complexos de ácidos húmicos-metal aumenta com o aumento da relação ácido/metal, isto é, com o aumento da concentração do ácido (Schnitzer & Kodama, 1977; Tate & Theng, 1980).

A maioria das curvas de neutralização da matéria orgânica de solos ácidos indica que ela tem um caráter menos ácido do que se poderia esperar em função da quantidade de grupamentos carboxílicos. Isto é causado pela formação de complexos organo-alumínio e organo-ferro. Na titulação com bases, há hidrólise dos complexos organo-metálicos em preferência à ionização do grupamento COOH (Coleman & Thomas, 1967). Na formação do complexo organo-metálico, há uma relativa preferência pela absorção dos íons hidroxilados em detrimento das formas trivalentes (Coleman & Thomas, 1967; Bloom et al., 1979). A preferência da matéria orgânica pela forma hidróxi-alumínio explica o comportamento geralmente observado de que a quantidade de íons H^+ na solução dos solos grandemente excede aquela gerada pela hidrólise do alumínio em solução Bloom et al. (1979).

Os ligantes orgânicos estão envolvidos na estabilização de agregados do solo. Dentre estes, os agentes persistentes consistem de material humificado aromático, que associados com os óxidos de ferro e alumínio e alumínio-silicatos formam uma grande proporção dos componentes sólidos do solo. Estes componentes provavelmente incluem complexos de argila-metal polivalente-húmus (Tisdall & Oades, 1982). Por essa razão, o comportamento físico e químico de um solo pode ser drasticamente alterado pela incorporação ou pela destruição da matéria orgânica.

2.4.2. Interações da matéria orgânica com metais

As substâncias orgânicas solúveis podem complexar com as frações inorgânicas do solo, serem fortemente adsorvidas pelos óxidos de ferro de alumínio e argilominerais, além de poder formar compostos que permanecem na solução do solo (Davis, 1982), via mecanismos que possibilitam a formação de complexos catiônicos, aniônicos, por meio de ponte de hidrogênio, ligações covalentes e forças de Van der Waals (Sposito, 1989).

Interações de moléculas orgânicas, através de grupos funcionais, com os constituintes minerais do solo influenciam desde a formação de horizonte até suas propriedades (Canellas et al., 1999). O alumínio, como um dos elementos mais abundantes na crosta terrestre e no solo, ocorre em diversas formas quimicamente complexas (Soon, 1993). Na solução do solo, o Al pode ocorrer na forma de polímeros e monômeros inorgânicos e complexos orgânicos, tais

como Al-ácido fúlvico e na fase sólida pode ocorrer como íon trocável, precipitado como hidróxidos, como óxidos ou fazendo parte das estruturas entre-camadas dos minerais de argila silicatados (Bache, 1986). Uma vez complexados pela matéria orgânica, íons metálicos, como Fe e Al, podem também migrar para horizontes inferiores (Anjos et al., 1999).

Bascomb (1968) foi um dos primeiros a sugerir o uso de $K_4P_2O_7$ para extração de metais da fração orgânica. O pirofosfato complexa os cátions, que estabilizam a matéria orgânica, causando a sua dispersão. Conforme Chao (1984), o pirofosfato não dissolve sulfetos; contudo, a principal crítica ao uso deste reagente é que ele solubiliza toda ou parte dos óxidos de Fe de baixa cristalinidade (Shuman, 1982). Miller et al. (1986) reconheceram que o pirofosfato solubilizou óxidos e que o cloridrato de hidroxilamina ($NH_2OH \cdot HCl$) não o fez. Os autores sugerem adicionar o pirofosfato à frente na seqüência analítica, removendo os óxidos antes da fração orgânica (Abreu et al., 2002).

Outro reagente bastante usado na extração dos metais ligados à fração orgânica é o peróxido de hidrogênio (H_2O_2). Entretanto, esse reagente tem como desvantagem a extração de metais associados aos óxidos de Mn, a dissolução de alguns sulfetos presentes e a formação de oxalatos que atacam os óxidos de Fe. Alguns destes problemas poderão ser sanados mudando a seqüência de extração, adicionando-se o peróxido após a extração dos metais das frações de óxidos de Mn e de Fe, o que evitaria o ataque do peróxido de hidrogênio aos óxidos de Fe e Mn (Abreu et al., 2002).

É também comum utilizar quelantes para determinar os metais ligados à matéria orgânica. Conforme Shuman (1991), a adição de EDTA ao NaOH causou aumento de extração de Fe orgânico sem, contudo, extrair o Fe inorgânico. Schuman (1983) adicionou DTPA ao NaClO para quelatar os metais liberados, mas verificou que o DTPA dissolveu metais associados aos óxidos de ferro (Abreu et al., 2002).

A fração carbonatada está mais presente em solos alcalinos que apresentam carbonato de cálcio e, ou, de magnésio, os quais podem reagir com o metal. Para determinação dos metais associados a essa fração são usados ácidos que dissolvem os carbonatos (Garcia Delgado et al., 1996). Entretanto, deve-se ter o cuidado de não usar ácidos muito fortes, que poderão também atacar os silicatos. Alguns reagentes são sugeridos: NaOAc 1 mol L^{-1} mais adição ácido acético até atingir pH 5,0, que dissolvem em torno de 91 % da fração carbonatada; e HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (Abreu et al., 2002).

2.4.3. Fracionamento de substâncias húmicas

A definição de substâncias húmicas (SH) não é simples e reflete bem a complexidade do material orgânico. Podem ser definidas como uma série de polímeros amorfos de coloração amarelo-marrom a preta, de peso molecular relativamente altos e formados por reações de sínteses secundárias, bióticas e abióticas (Stevenson, 1994). Entretanto, como exposto por MacCarthy (2001), devido ao aspecto vago desta e de outras definições de SH, é comum definir também estes materiais operacionalmente em termos de procedimentos laboratoriais usados para extraí-los de solos, sedimentos e águas. O procedimento clássico de extração da matéria orgânica do solo resulta em três frações principais identificadas como: ácidos húmicos (FAH), ácidos fúlvicos (FAF) e huminas (HUM), sendo então determinado o teor de carbono em cada fração que é representada, respectivamente, como: C-FAH, C-FAF e C-HUM.

As substâncias húmicas exercem importante papel no fluxo de nutrientes para diversos sistemas ecológicos, na emissão de C para a atmosfera e nas interações com metais pesados e agrotóxicos, sendo que cada uma das frações tem um papel diferenciado nos mecanismos acima expostos (Valladares, 2003).

A fração ácido fúlvico, que inclui compostos de maior solubilidade entre as substâncias húmicas, apresenta forte afinidade para complexar com elementos metálicos que,

de acordo com as condições climáticas e ambientais, podem percolar pelo perfil do solo com a água de drenagem, ficando retidos nos horizontes inferiores ou fazer parte dos cursos d'água (Lazerte & Fundeis, 1994).

As frações orgânicas são definidas operacionalmente em relação às suas solubilidades em meio aquoso em função do pH da solução extratora (Tombácz & Meleg, 1990). Soluções alcalinas, normalmente NaOH 0,1 mol L⁻¹, extraem os ácidos húmicos e os ácidos fúlvicos do solo deixando a humina ligada à fase mineral. A acidificação do extrato alcalino, de coloração preta, resulta na coagulação da fração dos ácidos húmicos (precipitado preto ou amarronzado), enquanto a fração dos ácidos fúlvicos permanece solúvel (solução amarela amarronzada). Embora este procedimento de separação pareça bastante arbitrário, consegue-se um certo grau de segregação de materiais poliméricos com diferentes propriedades químicas (Mcbride, 1994). Nenhuma destas frações isoladas representa compostos individuais de composição específica, mas sim uma mistura de compostos heterogêneos com comportamento químico similar.

2.4.4. Determinação do carbono pelo método CHN

Dentre os diversos métodos utilizados para a determinar do teor de carbono no solo (Yeomans & Bremner, 1988; Tedesco et al., 1995; Embrapa, 1999), o analisador elementar (ex. Modelo PerKin Elmer 2400 CHNS), geralmente identificado como CHN, permite a quantificação do teor total de C em uma dada amostra. Ele se baseia no princípio de que elementos simples são convertidos em gases (CO₂, H₂O e N₂) e podem então ser quantificados. Nesse procedimento, a amostra é primeiramente oxidada em ambiente de puro oxigênio a 925°C, usando reagentes como vanadato de prata e tungstato de prata em óxido de magnésio. Os gases resultantes são homogeneizados e controlados sob padrões de pressão, temperatura e volume e depois, em função de diferentes pressões são separados em uma coluna, após o que são detectados e quantificados por sua condutividade térmica. Para controlar a qualidade dos dados adquiridos são usados padrões de referências. Tal método exige muita precisão e alto grau de representatividade da amostra, pois o equipamento trabalha com pequenas quantidades de material, em geral da ordem de 1 a 3mg. Embora, para solos de diversas regiões do Brasil, Perez et al. (2001) verificaram que o uso de 100mg de amostra foi muito mais confiável do que de 10mg.

Kerven et al. (2000) em solos da Austrália, compararam métodos de determinação de carbono, por oxidação com dicromato e por combustão em alta temperatura (1100°C), e verificaram que as duas amostras de sua coleção com mais de 40 gkg⁻¹ de carbono orgânico tiveram resultados mais elevados pela combustão com alta temperatura, do que com os métodos de oxidação com dicromato.

Uma das limitações do uso do CHN para determinar o teor de carbono orgânico no solo está na presença de outras formas de carbono nos materiais, como em solos com altos teores de carbonatos e em solos onde ocorre a presença de carvão, a exemplo das terras com forte influência de práticas agrícolas com queimada de biomassa vegetal.

2.5. Tiomorfismo e Fontes de Enxofre nos Solos

Os Organossolos ocorrem em vários ambientes, mas a classe dos Organossolos Tiomórficos se distribui, principalmente, em ambientes com influência marinha e de solos da planície litorânea, onde a formação de ácido sulfúrico pela oxidação de sais de enxofre, uma vez drenados os solos, é a principal fonte de acidez, e os ácidos formados são indiferenciadamente titulados e expressos como acidez extraível na análise de rotina de solos.

Os solos de mangue, identificados anteriormente como “solos indiscriminados de mangue” (Lepsch et al., 1983), são solos halomórficos desenvolvidos a partir de sedimentos marinhos e fluviais com presença de matéria orgânica e que ocorrem em regiões de topografia

plana na faixa costeira sob a influência constante do mar. Todas as classes de solos dessas áreas estão associadas à influência marcante da água, podendo ocorrer: Neossolos Quartzarênicos de origem marinha e Espodosolos Hidromórficos (em terraços arenosos), Gleissolos, Organossolos Tiomórficos e Neossolos Flúvicos, principalmente originados de materiais sedimentares da era Cenozóica (Embrapa, 1978; Lani, 1998; Prado-Gamero et al., 2004).

Por estarem em ambientes de baixa energia, esses solos apresentam, normalmente, predominância das frações mais finas (argila e silte), elevadas quantidades de matéria orgânica e de sais solúveis em decorrência do contato com o mar. Por causa da baixa decomposição da liteira e da saturação pela água, tais solos são de cores acinzentadas a pretas, com presença de H_2S , fracamente consolidados e podem atingir vários metros de profundidade (Cintrón & Schaeffer-Novelli, 1983; Prado-Gamero et al., 2004).

A combinação dos elevados conteúdos de matéria orgânica com a condição anaeróbia, as fontes de Fe reativo (óxidos pouco cristalizados nos sedimentos) ou solúvel (Fe^{2+}) e as fontes de SO_4^{2-} (água do mar) prontamente disponíveis, fazem dos solos de mangue um ambiente propício à redução bacteriana do sulfato a sulfeto e subsequente acúmulo na forma de pirita (sulfeto de ferro), desencadeando o processo conhecido como piritização ou sulfidização (Garassini, 1962; Odum, 1972; Doner & Lynn, 1989; Rabenhorst & Fanning, 1989; Breemen & Buurman, 1998; Demas & Rabenhorst, 1999; Boom et al., 1999; Cha et al., 1999; Kelly & Webb, 1999; Böttcher et al., 2000; Otero, 2000; Prado-Gamero et al., 2004).

Em áreas costeiras alagadas, é comum o acúmulo de materiais sulfídricos (Pirita – FeS_2). Estes, se drenados e expostos a condições aeróbias, têm a passagem de seus valores de pH normalmente próximos à neutralidade a valores inferiores a três, por causa da oxidação dos sulfetos e da formação de ácido sulfúrico (Embrapa, 1999).

O enxofre inorgânico pode ocorrer no solo com vários estados de oxidação. As principais formas são: sulfato (SO_4^{2-}) em solução; sulfato adsorvido à fração sólida; formas reduzidas como dióxido de enxofre (SO_2), sulfito (SO_3^{2-}), enxofre elementar (S^0) e sulfeto (S^{2-}). Em solos bem drenados, as formas reduzidas são facilmente oxidadas a SO_4^{2-} , sendo esta forma inorgânica predominante e é aquela pela qual o enxofre é absorvido pelo sistema radicular das plantas. Entretanto, as formas reduzidas, principalmente sulfetos e H_2S , são importantes em solos alagados como os Organossolos ou em condições de anaerobiose. Em condições de má drenagem pode ocorrer o acúmulo de sais solúveis de enxofre, já em solos alcalinos ou calcários pode haver o acúmulo de sais insolúveis de enxofre ou co-cristalizados com $CaCO_3$, os quais são pouco disponíveis às plantas (Kelly & Webb, 1999; Böttcher et al., 2000; Otero, 2000; Prado-Gamero et al., 2004).

O material de origem seria o fator mais importante apenas em relação às formas inorgânicas de enxofre. Embora, a maior parte do enxofre do solo, em geral mais de 90 %, encontra-se em formas orgânicas. Isto é comprovado pelas altas correlações verificadas entre o teor de carbono orgânico ou nitrogênio total e os teores de enxofre total ou orgânico. A estreita relação entre o carbono orgânico e o enxofre supõe uma relação C/S relativamente constante em solos de diferentes regiões climáticas, o que, entretanto, não é observado. Esta variação estaria relacionada aos fatores de formação do solo (Kelly & Webb, 1999; Böttcher et al., 2000; Otero, 2000; Prado-Gamero et al., 2004).

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. Solos Estudados e Métodos Analíticos

Na fase anterior deste estudo, no projeto “Caracterização de Organossolos, Auxílio à sua Classificação” (Valladares, 2003), do qual o projeto Metodologias Analíticas para a Caracterização de Organossolos no Estado do Rio de Janeiro (Ebeling, 2002; 2003; 2004) fez parte, foram coletados perfis de solos em vários ambientes e estados brasileiros (Anexo), com o objetivo de dar subsídios à classificação destes solos. O material de solo foi coletado, descrito quanto à morfologia e caracterizados os perfis segundo a EMBRAPA (1999), e de acordo com as normas preconizadas pela Sociedade Brasileira de Ciência do Solo (SBCS) no Manual de Descrição e Coleta de Solos (Santos et al., 2005), complementadas com base nos trabalhos de Kampf & Schneider (1989).

Para a realização deste trabalho foram utilizados 11 perfis de Organossolos e um perfil de Cambissolo com horizonte A Húmico, localizados em diferentes regiões do Brasil, totalizando um total de 36 horizontes (Tabela 1 e Anexo), sendo alguns deles compostos por materiais de natureza mineral e não orgânica. As determinações foram feitas nos laboratórios de Gênese e Classificação do Solo, de Fertilidade do Solo, da UFRRJ - IA/DS e no laboratório de Química do Solo da Embrapa Solos.

Em cada horizonte dos perfis foram coletadas amostras deformadas e indeformadas. As amostras de terra foram secadas ao ar, destorroadas e passadas por peneira com malha de 2,0 mm, para obtenção de terra fina seca ao ar (TFSA). Os materiais foram caracterizados quanto às propriedades físicas e químicas segundo o Manual de Métodos de Análises de Solos (EMBRAPA, 1997).

Neste estudo, além dos métodos analíticos tradicionalmente utilizados em análises de rotina de fertilidade de solo, foram testados métodos especiais para a caracterização das fontes de acidez do solo (pH, Al, H+Al, sulfetos e sulfatos etc.), com uso de diferentes extratores para Al (Bertsch & Bloom, 1996) e de equipamentos que permitiam melhor dosar o elemento, com uma menor interferência dos ácidos orgânicos. Foram ainda testados métodos diferenciados, com variação de extratores e conteúdo de água no solo para determinação de pH, em especial para os solos com caráter tiomórfico (Thomas, 1996).

3.2. Análises Químicas de pH e Acidez

a) pH em água, CaCl₂ e em KCl

A determinação do pH foi feita potenciométricamente na suspensão solo:solução 1:2,5 em água, KCl 1mol L⁻¹ e CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹ com tempo de contato não inferior à uma hora, de acordo com EMBRAPA (1997).

b) pH SMP

A determinação do pH pelo método do pH SMP foi feita segundo Raij & Quaggi (1983). Para isso foi preparada a seguinte solução: em um balão de 1 L, adicionaram-se 3,6 g de p-nitrofenol dissolvidos em 100 ml de água destilada e deionizada e com aquecimento, 6,0 g de cromato de potássio (K₂CrO₄) e 106,2 g de cloreto de cálcio (CaCl₂.2H₂O), elevando-se o volume para, aproximadamente, 500 ml com água destilada e deionizada. Agitou-se a mistura por 15min, e foram adicionados em seguida 4,0 g de acetado de cálcio (Ca(CH₃COO)₂H₂O)) previamente dissolvido em 300 ml de água destilada e deionizada. A solução foi agitada por mais 10 min e, após a adição de 5 ml de trietanolamina, foi novamente

agitada até completa homogeneização. Ajustou-se o pH para 7,5 e completou-se o volume com água destilada e deionizada.

Para analisar o pH SMP nas amostras de terra, foram usados 10cm³ de TFSA, em frasco plástico de 50 ml, 25 ml de solução de CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹ e 5 ml da solução-tampão SMP, agitando-se por 15 min, a 220 rpm. Após repouso por uma hora, procedeu-se à leitura do pH de equilíbrio da suspensão de solo com a solução-tampão em potenciômetro.

c) Acidez trocável e total

A determinação da acidez trocável, expressa pelos teores de alumínio e de hidrogênio, foi feita com solução extratora de KCl 1mol L⁻¹. Para medir a acidez total foi usada uma solução tamponada de acetato de cálcio 1 mol L⁻¹ em pH 7,0 na proporção de 1:15, e titulada a acidez com NaOH 0,025 mol L⁻¹.

As soluções extradoras usadas para extração do Al foram KCl 1mol L⁻¹ e o CuCl₂ 0,5mol L⁻¹, realizando-se extração em triplicata para cada amostra de solo. O pH da solução de KCl foi ajustado para 5,0, através da adição de algumas gotas de HCl 1 mol L⁻¹, para garantir que as extrações ocorressem em meio adequado e sob condições reprodutíveis, eliminando as impurezas, de efeito tamponante, que podem ser encontradas nesse reagente (Cantarella et al., 1981).

Para obter os extratos para análise da acidez do solo homogeneizaram-se 5,0 g de solo previamente peneirado em peneira de 2 mash e seco (TFSA), com agitação mecânica a 220 rpm, em contato com 50 cm³ da solução extratora por 15 minutos. A seguir, foi filtrado o extrato utilizando-se papel de filtro quantitativo. Aliquotas desses extratos foram tomadas para as determinações a seguir: i) titulação com NaOH 0,025 mol L⁻¹ e indicador azul de bromotimol; ii) espectrometria molecular com o violeta de pirocatecol (PCV) e com o alaranjado de xilenol (AX) e iii) espectrometria de emissão atômica em plasma acoplado indutivamente (ICP-OES).

3.3. Determinação de Al – Métodos Especiais

Para a determinação das formas de alumínio foram usados os métodos colorimétricos do violeta de pirocatecol e o do alaranjado de xilenol e a técnica de espectrometria de emissão por plasma (ICP-OES).

3.3.1. Violeta de pirocatecol

O método do violeta de pirocatecol (PCV) é um método espectrofotométrico que utiliza como reagente o violeta de pirocatecol, possibilitando a discriminação das formas monoméricas e totais do alumínio. Desta forma pode-se quantificar os teores de alumínio efetivamente tóxicos (Al monomérico) bem como os teores totais, incluindo Al que pode vir a ser tóxico aos vegetais (toxidez potencial).

O violeta de pirocatecol é um agente quelante para alguns metais, sendo formado um complexo com o alumínio, que é muito solúvel em água. Este complexo possui o máximo de absorção na região do visível (580 nm) e o método é menos sensível a interferências, como a complexação pelas substâncias húmicas (Quitela, 1993).

O alumínio foi extraído do solo com solução de KCl 1 mol L⁻¹, na relação 1:10 (solo:solução), mediante agitação por 3 minutos e repouso por pernoite (~ 12h). O sobrenadante foi, então, recolhido e utilizado para a quantificação do Al total e do Al monomérico de acordo com o seguinte protocolo:

a) Determinação do alumínio total

Em 3,5 ml de amostra ou solução padrão, adicionou-se 0,1 ml de mascarante de ferro (0,1 g de 1.10 fenantrolina + 10 g de hidroxilamida diluídos em água ao volume final de 100 ml), 0,2 ml de PCV (0,0966 g de PCV diluídos em água ao volume final de 50 ml).

Homogeneizou-se a solução e foi adicionado 1,0 ml de tampão (21,03 g de hexametilenotetramina diluído em água ao volume final de 100 ml). Tornou-se a homogeneizar a solução e, após 1 hora, foi adicionado 50 μ L de HCl concentrado. Decorrido, novamente, o tempo de 1 hora foi feita a leitura da absorvância em espectrofotômetro modelo Spectrumlab 22PC a 577 nm.

b) Determinação do alumínio monomérico

Para a determinação do alumínio monomérico a marcha analítica foi igual à descrita para a determinação do alumínio total, porém, adicionou-se o ácido logo após o tampão, foi então feita a homogeneização e a solução deixada em repouso por 1 hora, após fez-se a leitura em espectrofotômetro modelo Spectrumlab 22PC a 577 nm.

3.3.2. Alaranjado de xilenol

O alaranjado de xilenol é um excelente indicador complexométrico e um reagente potenciométrico para a determinação de muitos íons metálicos, inclusive o alumínio (Otomo, 1963). Devido ao reduzido número de operações e a sua estabilidade e precisão é facilmente utilizável, tanto para análise em série como para amostras isoladas, permanecendo estável num período de 18 a 120 h, mesmo em condições de temperatura ambiente (Duriez, 1982).

Reagentes e preparo de soluções

a) Álcool etílico p.a., mínimo 99,5% v/v.

b) Solução estoque de alaranjado de xilenol (sal tetrassódico) 0,2 mmol L⁻¹, em tampão acetato de sódio/ácido acético, em pH 3,4. Dissolver 0,16 g (\pm 0,01 g) de alaranjado de xilenol em 50 ml de água deionizada e transferir quantitativamente para balão de 1 L com mais 100 ml de água deionizada. Separadamente, em um béquer de 1 L, adicionar 50 g de acetato de sódio p.a., dissolver em cerca de 300 ml de água deionizada, acrescentar lentamente 450 ml de ácido acético glacial e homogeneizar. Verificar o pH, que deve estar na faixa de $3,4 \pm 0,1$. Se não estiver ajustar para esta faixa, utilizando gotas de HCl 1 mol L⁻¹ ou adicionar porções de aproximadamente 0,1 g de acetato de sódio até atingir o intervalo desejado de pH. Em seguida, transferir quantitativamente a solução-tampão (ácido acético/acetato de sódio) para o balão volumétrico de 1 L que contém a solução de alaranjado de xilenol, adicionar 1 ml de clorofórmio (CHCl₃) como preservante e completar o volume com água. Homogeneizar cuidadosamente e armazenar sob refrigeração, em frasco de polietileno.

c) Solução etanólica de alaranjado de xilenol. Transferir, com proveta, 520 ml de etanol para um balão de 1 L, adicionando a seguir 200 ml da solução-estoque de alaranjado de xilenol em tampão ácido acético/acetato de sódio. As soluções devem ser colocadas exatamente nesta ordem para facilitar a homogeneização. Completar o volume para 1 L de água deionizada, lentamente e com agitação. Deixar em repouso por 30 minutos antes de usar.

Procedimento

a) Transferir uma alíquota de 1 ml de extrato de solo para frascos plásticos de 100 ml. Proceder igualmente com as soluções-padrão de trabalho.

b) Com o dispensador adicionar 25 ml da solução de alaranjado de xilenol. Homogeneizar. Deixar em repouso por duas horas.

c) Realizar as leituras no espectrofotômetro UV - Vis, em 555 nm, iniciando-se pelas soluções padrão.

A solução 0,5 % (m/v) de alaranjado de xilenol foi preparada a partir da dissolução de 2,5 g do sal tetrassódico em 500 ml de água. Adicionou-se 2 ml de clorofórmio e algumas gotas de uma solução de HCl 2 mol L⁻¹ até obter-se uma solução de cor alaranjada e límpida.

A adição de clorofórmio evita o aparecimento de microrganismos, já a adição de HCl é feita para ajuste do pH para um valor adequado ao desenvolvimento da reação. A solução de alaranjado de xilenol deve ser mantida sob refrigeração (Santos, 1991; Coscione, 2001).

Os espectros das soluções resultantes foram registrados 2 horas após a mistura dos reagentes.

A curva de calibração foi ajustada de acordo com a Figura 6 abaixo.

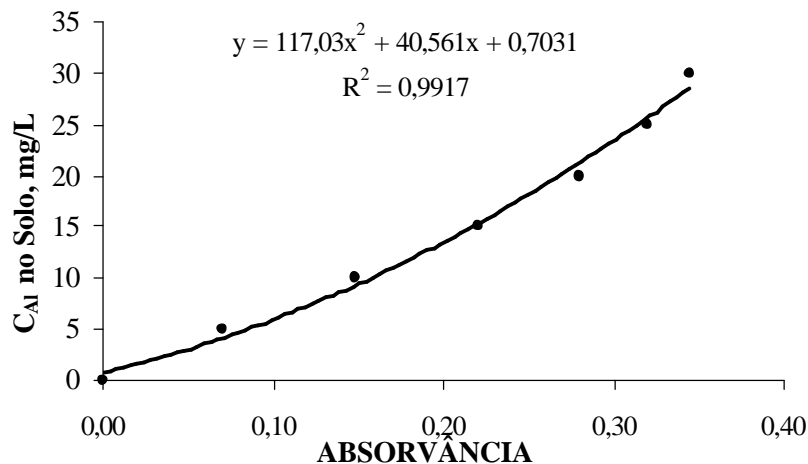


Figura 6: Ajuste da curva de calibração para a determinação do alumínio.

3.3.3. Espectrometria de emissão por plasma

O teor de Al foi também quantificado pela técnica de espectrometria de emissão por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES). Para isso, utilizou-se o equipamento Perkin-Elmer modelo OPTIMA 3000 da Embrapa-Solos, cujas condições de operação foram as seguintes: potência de radiofrequência de 1500W, vazão de argônio para o plasma de 15 L min⁻¹, vazão de argônio auxiliar de 0,5 L min⁻¹, vazão de argônio para o nebulizador de 0,7 L min⁻¹ e taxa de aspiração da amostra de 2,0 mL min⁻¹.

Todas as amostras foram analisadas em triplicata e todos os passos analíticos foram controlados através do programa de computação ICP WinLab instalado em um computador Pentium. O sistema de nebulização utilizado foi o ultra-sônico a partir de equipamento CETAC modelo U-5000AT⁺.

A concentração dos elementos foi determinada com base em curva analítica obtida por diluição adequada do padrão analítico multielementar IV da Merck (diluído em HNO₃ 1mol L⁻¹) e pelas respectivas áreas dos picos das linhas de emissão selecionadas, as quais foram: Mn – 257,605nm; Fe – 238,199nm; Al – 308,211nm.

3.4. Caracterização da Matéria Orgânica do Solo

3.4.1. Fracionamento químico das substâncias húmicas

O fracionamento das substâncias húmicas nas amostras de solos foi feito em triplicata. Foi aplicada a técnica de solubilidade diferencial (Dabin, 1976; Kononova, 1966), utilizando-se os conceitos de frações húmicas estabelecidos pela Sociedade Internacional de Substâncias Húmicas, adaptados por Benites et al. (2003).

Na extração das frações ácidos húmicos e fúlvicos foram utilizados 25 ml de solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹ e amostras de solo contendo cerca de 40 mg de carbono (nos Organossolos em estudo esses valores representam de 0,1 a 0,5 g de amostra de TFSA), com um tempo de contato de 24 h. A separação entre o extrato alcalino e o resíduo foi feita por centrifugação a 10.000 (FCR_{média}) por 20 minutos. Seguiram-se duas lavagens do resíduo com

10 ml da mesma solução, adicionando-se os extratos aos anteriormente reservados, resultando em volume aproximado de 45 ml. O resíduo foi recolhido e reservado para determinação do teor de carbono na forma de humina (C-HUM).

O extrato alcalino (EA) teve o seu valor de pH ajustado para $2,0 \pm 0,1$ com solução aquosa de H_2SO_4 20 % e decantação por 18 h. O H_2SO_4 foi utilizado em vez de HCl, a fim de se evitar a interferência do ânion cloreto no processo de determinação do carbono das frações pelos métodos titulométricos com dicromato. O precipitado, correspondente a fração ácido húmico (C_FAH), foi separado da fração solúvel por centrifugação a 3.000 ($\text{FCR}_{\text{média}}$) por 5 minutos, depois rediluído em solução NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e seu volume aferido para 50 ml. A porção solúvel no extrato acidificado, correspondente a fração ácido fúlvico (C_FAF), teve o volume aferido para 50 ml, utilizando-se água destilada.

O teor de carbono nos extratos das frações ácido fúlvico e ácido húmico foram quantificados segundo o método de Yeomans & Bremnes (1988), utilizando-se alíquotas de 1 a 5 ml de extrato, 1 ml de dicromato de potássio $0,2 \text{ mol}_c.\text{L}^{-1}$ e 5 mL de ácido sulfúrico concentrado. As concentrações de dicromato de potássio utilizadas foram calculadas de forma que 10 a 75 % do oxidante fossem consumidos na reação, mantendo a titulação dentro da faixa linear de correlação com o teor de carbono (Nelson & Sommers, 1982). Foram calculadas as relações entre os teores de carbono das frações ácido húmico e ácido fúlvico (C_FAH/C_FAF) e a relação entre as frações solúveis no extrato alcalino (EA = fração ácido fúlvico + ácido húmico) e o teor de carbono na fração humina (EA/C-HUM).

3.4.2. Determinação do carbono orgânico

O carbono orgânico do solo foi determinado pelo método CHN e pelo uso da mufla. No primeiro método de combustão a seco, o carbono total foi quantificado usando um analisador elementar Modelo PerKin Elmer 2400 CHNS, no laboratório da Embrapa Solos. Foram utilizadas amostras de solo de 5,0 mg (mais ou menos 0,1mg) e acetoneida como substância de referência.

No método da mufla, também de combustão e baseado em diferença de massa, uma determinada quantidade de solo, previamente seca em estufa ($105^\circ\text{C}/24\text{h}$), foi macerada e peneirada, como descrito por Embrapa (1997) com modificações segundo Embrapa (1999). Depois de pesada, a amostra foi colocada em uma mufla e deixada por 6 horas a 600°C ; decorrido este tempo, a amostra foi novamente pesada. O conteúdo de matéria orgânica foi determinado por diferença de massa em relação à amostra original seca em estufa.

3.5. Análise Estatística

O método estatístico usado para comparar os teores de alumínio obtidos a partir das duas soluções extratoras e quantificado pelos diferentes métodos analíticos foi o da regressão linear ($Y = b_0 + b_1X$), conforme Miller & Miller (1993). As hipóteses nulas formuladas foram de que a declividade (b_1) não diferiria de 1 e que o intercepto (b_0) não diferiria de zero. Tais hipóteses foram testadas por meio de cálculo dos limites de confiança, a 95 %, para os dois coeficientes. O programa estatístico adotado foi o Statistical Package for Social Science-SPSS (Nie et al., 1979). Foram utilizadas técnicas de estatística descritiva, com auxílio de gráficos para apresentar as propriedades químicas dos solos. As inferências sobre os resultados foram efetuadas com base em análises de regressão linear simples e correlação de Pearson.

Os dados também foram submetidos à análise multivariada, executando-se a análise dos componentes principais (ACP), utilizando-se o pacote estatístico XL Stat. A análise, agrupando a característica de cada método de determinação do alumínio, objetivou sintetizar a variação multidirecional dos dados analisados em um diagrama, ordenando-os nos eixos, de acordo com sua similaridade em termos de variáveis utilizadas (Kent & Coker, 1992; apud Alvarenga & Davide, 1999).

As amostras (extrator para alumínio) e as variáveis (métodos de determinação do alumínio) foram transformadas em coordenadas (escores), que correspondem à sua projeção nos eixos de ordenação, ou autovetores ('eigenvectors'), representado o peso de cada extrator ou variável sobre o eixo, as quais podem ser vistas como equivalentes ou grau de correlação destas com o eixo em questão (Souza, 1996 apud Alvarenga e Davide, 1999). O autovalor ('eigenvalue'), que é a soma ao quadrado dos escores de cada eixo, representa o maior grau de correlação possível de todas as variáveis com o eixo e dá uma indicação direta da contribuição relativa de cada eixo para a explicação da variância total dos dados (Ter Braak, 1986, 1987, apud Alvarenga & Davide, 1999).

Para a execução da análise de ACP, foram produzidas matrizes das características químicas do solo nos horizontes em estudo de acordo com o extrator e com o método de determinação do alumínio. A partir da matriz foram produzidos diagramas de ordenação dos parâmetros do solo. Nos diagramas, a distribuição dos extratores é determinada pelos pontos, que indicam sua correlação com os eixos, enquanto que o método de determinação do alumínio é representado pelas setas, indicando a direção do gradiente máximo das mesmas, sendo o comprimento da seta proporcional a correlação da característica com os eixos e à sua importância na aplicação da variância projetada em cada eixo (Alvarenga & Davide, 1999).

Um ponto qualquer plotado no diagrama (representa o extrator para alumínio) pode ser relacionado com cada seta (método de determinação do alumínio), por meio de uma perpendicular partindo da linha da seta até o referido ponto. A ordem na qual os pontos se projetam na seta, da sua extremidade até sua origem, dá uma indicação da relação entre eles. Os extratores com sua projeção perpendicular próxima ou além da ponta da seta são positivamente correlacionados e influenciados pelas características em questão. Aqueles na extremidade oposta são influenciados em menor grau. O ângulo de inclinação de cada seta com relação a cada eixo indica quão estreitamente correlacionada está a característica com este eixo.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Características dos Solos

A localização dos 11 perfis de Organossolos e 1 Cambissolo, e algumas características sobre situação, ambiente e propriedades dos solos são apresentadas nas Tabelas 1 e 2. As informações resumidas neste item são provenientes do banco de dados de Organossolos e solos com altos teores de matéria orgânica, que serviu de base para o trabalho de Valladares (2003) - Caracterização de Organossolos, Auxílio a sua Classificação.

Os 12 perfis estudados se distribuem da seguinte forma de acordo com as regiões e estados do Brasil: na região nordeste foram selecionados 2 perfis, um da Bahia e o outro em Alagoas; na região centro-oeste foram utilizados 2 perfis, um do Distrito Federal e outro em Mato Grosso do Sul; na região sudeste são 5 perfis, 3 no Rio de Janeiro, 1 em São Paulo e 1 de Minas Gerais; na região sul foram coletados 3 perfis, 1 no Rio Grande do Sul, 1 em Santa Catarina e 1 no Paraná.

A seguir são discutidos aspectos relativos à classificação e principais características dos perfis avaliados neste estudo. A descrição dos perfis é apresentada em anexo.

4.1.1. Perfis de solos em áreas de baixada e drenagem impedida

Nestes solos o principal processo de formação é a paludização, ocorrendo outros processos secundários como a sulfidização e sulfurização e, na maioria dos perfis, a gleização.

a) Solos tiomórficos da planície litorânea - Perfis AL-2; BA-2, SC-2; RS-4

Os perfis AL-2, BA-2, SC-2 E RS-4 (Tabelas 1 e 2) foram agrupados por Valladares (2003) devido às suas semelhanças no ambiente de formação e classificação. Segundo o autor citado, todos estes perfis foram coletados em planícies no litoral brasileiro. O mais distante da região costeira (RS-4) localiza-se entre 8 e 10km da Lagoa dos Patos no RS, os demais estão próximos do mar. A influência marinha favoreceu o tiomorfismo, levando a valores de pH em água menores que 2, com domínio de pH em torno de 3,5, dentro de 100cm de profundidade.

Quanto às frações húmicas os horizontes hísticos apresentam predomínio do C-HUM, em relação às demais frações. As relações C-FAH/C-FAF variam de valores médios a altos, de 2,41 a >12, indicando alta proporção do C-FAH e baixa do C-FAF nos perfis, e aumentam em profundidade. Talvez a relação C-FAH/C-FAF mais baixa nos horizontes superficiais seja devido a maior oxidação dessas camadas, favorecendo a formação de substâncias do grupo dos ácidos fúlvicos. No perfil AL-2 essa relação diminui nos dois horizontes mais profundos (Hdoj2 e Hoj). A relação EA/C-HUM tende a ser baixa nesses solos, com valores inferiores a 1 (um) na maioria dos horizontes. Exceção ocorre no Hdoj2 do BA-2 com valor de 1,17.

Todos os perfis foram classificados como ORGANOSSOLOS TIOMÓRFICOS, com variações no terceiro e quarto níveis categóricos. O perfil BA-2 é formado por material predominantemente hêmico e com horizonte Cg (mineral) dentro de 100cm da superfície, sendo classificado, nos níveis de grande grupo e sub-grupo, como Hêmico térrico. O AL-2 possui características semelhantes, porém o horizonte Cg ocorre somente a 150cm de profundidade, sendo classificado como Hêmico típico. O perfil SC-2 é Hêmico e o RS-4 é Sáprico e todos são mais espessos que os perfis BA-2 e AL-2.

A área onde ocorrem os perfis SC-2 e RS-4 foi percorrida e por meio de tradagem foi avaliada a profundidade do substrato ou horizonte mineral. No perfil SC-2, em local próximo à trincheira, foi encontrado substrato arenoso a cerca de 3m de profundidade. Já no perfil RS-4 o substrato mineral não foi identificado dentro dessa profundidade. Essa grande espessura de material orgânico, superior a 200cm poderia ser utilizada para diferenciar esses

Organossolos no 4º nível categórico. De acordo com as classes atuais no SiBCS (Embrapa, 1999), o perfil SC-2 é classificado como ORGANOSSOLO TIOMÓRFICO Hêmico e o RS-4 é classificado como ORGANOSSOLO TIOMÓRFICO Sáprico típico.

b) Solo não tiomórfico da planície litorânea – Perfil RJ-3

O perfil RJ-3 foi coletado em Cachoeira de Macacu, RJ, em uma área extensa de várzea, que hoje possui influência apenas fluvial. A área passou a ser usada para fins agrícolas cerca de uma década atrás, após macro drenagem para fins de saneamento e expansão urbana.

O perfil RJ-3 apresenta cores escuras (Tabelas 1 e 2) características de Organossolos. No campo, o material apresentava características de material fíbrico, com muitos fragmentos de tecido vegetal de tifáceas pouco decompostos, porém a pequena resistência desses tecidos à ação mecânica, na determinação das fibras esfregadas em laboratório, fez com que o perfil fosse classificado como hêmico. O que também foi indicado pelos baixos valores do índice de pirofosfato, de 1 a 3. É um solo com altos teores de C (288,5 a 339,8 g kg⁻¹) e baixa densidade do solo (0,15 a 0,17Mg m⁻³) nos horizontes de natureza orgânica. O horizonte Cg é de estrutura maciça, tem baixa condutividade hidráulica e quando seco fica extremamente duro.

O perfil apresenta teor de C-FAF acima da média (24,0 a 51,0g kg⁻¹) e domínio de C-HUM. A relação C-FAH/C-FAF encontra-se entre 2 e 4, inferior a observada em outros solos. A relação EA/C-HUM varia entre 1,14 e 1,56 nos três horizontes superficiais, mais decompostos e é inferior a 1 (0,65) no Ho, de natureza fíbrica. O perfil apresenta baixa relação C/N (14 a 18), CTC próxima da média (43,8 a 59,4cmol_c kg⁻¹), o pH em água (4,8 a 5,3), a soma de bases (23,2 a 27,8cmol_c kg⁻¹) e o valor V% (44 a 58%) são relativamente altos, inclusive os horizontes Hdo1 e Hdo2 são caracterizados como eutróficos. O RJ-3 é o perfil de maior fertilidade, dentre os estudados. Entretanto, é um solo relativamente raso, com 90cm de espessura de material orgânico e com alto potencial de subsidência.

As características de alto teor de matéria orgânica (>65%) e baixa densidade indicam que o RJ-3 seria mais bem classificado como um Organossolo Háplico. Entretanto, de acordo com as classes e critérios no SiBCS, ele é identificado no nível de subordem como Mésico, pois os dois horizontes superficiais, que recebem maior influência do manejo com uso de máquinas agrícolas, apresentam densidade do solo de 0,16 e 0,17Mg m⁻³, ligeiramente superior ao limite de 0,15Mg m⁻³, adotado no SiBCS.

c) Solos hidromórficos de regiões interioranas do Brasil

- Perfil RJ-4

O perfil RJ-4 foi coletado em área de fundo de vale com relevo plano, inserida em relevo regional forte ondulado no domínio de Mar de Morros, no estado do RJ, município de Nova Friburgo. A altitude aproximada é de 800m e o relevo é forte ondulado a montanhoso.

A maioria dos horizontes (Tabelas 1 e 2) possui baixos teores de C, o que distingue os horizontes H de Cg. O material orgânico é predominantemente sáprico, entretanto Hdp1 apresenta um teor maior de fibras esfregadas. Quanto às frações húmicas os quatro primeiros horizontes superficiais do perfil (Hdp1, Hdp2, Cg1 e Cg2), apresentam predomínio de C-FAH. As relações C-FAH/C-FAF são baixas, em torno de 2 ou menos, indicando baixa proporção de C-FAH sobre o C-FAF. A relação EA/C-HUM tende a ser alta, variando de 2,2 a 9,9, com a presença de um pico, característico de horizonte espódico no horizonte Cg1, coincidindo com o aumento do teor de material mineral. Dentre os perfis estudados este é o único que apresentou valores da relação EA/C-HUM superiores aos da C-FAH/C-FAF.

Quanto à fertilidade natural o principal fator limitante é a baixa soma de bases (7,6 no horizonte Hdp1, mas inferior a 3cmol_c kg⁻¹ nos demais) e o caráter distrófico. Os valores de pH em água são elevados (5,5 a 5,9), com ausência de Al tóxico. Apresenta baixa CTC (22,9 a 27,9 cmol_c kg⁻¹) para Organossolos. A relação C/N está em torno da média (18 a 32). É um

solo com baixíssimo potencial de subsidência devido aos baixos teores de C (inferiores a 100g kg^{-1}), alta DS ($0,80$ a $0,97\text{Mg kg}^{-1}$) e altos valores de RM ($0,43$ a $0,57\text{m m}^{-1}$).

No SiBCS o RJ-4 é classificado como ORGANOSSOLO MÉSICO Sáprico térrico, por apresentar horizonte mineral dentro de 100cm de profundidade.

- Perfil MG-2

O perfil MG-2, assim como o RJ-4 (Tabelas 1 e 2), foi coletado em terraços aluviais inseridos no domínio do Mar de Morros. O MG-2 localiza-se na fazenda experimental da Embrapa Gado de Leite, em Coronel Pacheco, MG, a uma altitude de 432m .

O perfil MG-2 apresenta teores de C de $114,8$ a $206,4\text{g kg}^{-1}$. O material orgânico é predominantemente hêmico. Quanto às frações húmicas os horizontes hísticos apresentam predomínio de C-HUM, a exceção do horizonte 2Hdo onde predomina C-FAH. Esse horizonte ocorre abaixo de um horizonte mineral Cg. A relação C-FAH/C-FAF varia entre $3,2$ e $5,8$ nos horizontes do perfil. A relação EA/C-HUM tende a ser baixa, variando de $0,7$ a $1,5$.

Quanto à fertilidade natural, o principal fator limitante é a baixa soma de bases ($2,1$ a $5,8\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$) e o caráter distrófico. Os valores de pH em água são pouco acima da média ($4,5$ a $5,1$), com presença de Al tóxico. Apresentam baixos valores de CTC ($15,3$ a $51,3 \text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$) para Organossolos. A relação C/N varia de média a baixa (15 a 22).

São solos com moderado a alto potencial de subsidência devido à DS ($0,18$ a $0,41\text{Mg m}^{-3}$) e aos valores de RM ($0,05$ a $0,22\text{m m}^{-1}$). No SiBCS o perfil o MG-2 é classificado como ORGANOSSOLO MÉSICO Hêmico térrico.

- Perfis DF-1, MS-2, SP-1, PR-2

Os perfis DF-1, MS-2, SP-1 e PR-2 (Tabelas 1 e 2) foram agrupados pelas suas propriedades em comum, apesar dos diferentes Estados onde ocorrem. O DF-1 foi coletado em Guará, DF, em uma vereda de Cerrado, a uma altitude superior a 700m . O MS-2 no vale do Rio Paraná, na localidade de Porto Morumbi, MS, a uma altitude de 280m . O SP-1 foi coletado no vale do Rio Paraíba do Sul, em Taubaté, SP, a uma altitude superior a 400m , em domínio de Mata Atlântica, mas com cobertura atual de gramíneas. O perfil PR-2 foi coletado em Tijuca do Sul, PR, a uma altitude de 850m , em ambiente de Floresta Mista de Araucária.

Os perfis DF-1, MS-2, SP-1 e PR2 têm teores entre 100 e 300g kg^{-1} de C na maioria dos horizontes e são predominantemente sápricos. A densidade do solo varia de média a alta, entre $0,39$ e $0,80\text{Mg m}^{-3}$, com exceção do Hdo1 do RS-3 que possui material orgânico hêmico e densidade de $0,10\text{Mg m}^{-3}$. O potencial de subsidência varia de moderado a baixo.

Nota-se nesses solos o predomínio do C-FAH sobre o C-HUM e o C-FAF. O que resulta em elevados valores da relação EA/C-HUM, na maioria das amostras, acima de 2 , podendo chegar a $6,1$, como no horizonte Hdp2 do SP-1. Os horizontes com menores valores dessa relação, numericamente, estão entre 1 e 2 , em nenhum caso ela é inferior a 1 . O teor mais elevado de material mineral ($>51\%$) nesses solos, pode favorecer o predomínio do C-FAH, haja vista a afinidade entre os constituintes orgânicos e a fração mineral, principalmente argila. A relação C-FAH/C-FAF, em geral superior a 4 , também é elevada.

Quanto à fertilidade a maioria dos solos apresenta soma de bases inferior à média (inferior a $8,0\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$) e baixos a médios valores de pH ($4,0$ a $5,2$), caracterizando solos de baixa fertilidade entre os Organossolos. A exceção se dá ao perfil DF-1 que apresenta soma de bases no Hdp e no Hd2 superior a média ($18,9$ a $21,0\text{cmol}_c \text{dm}^{-3}$) sendo o primeiro eutrófico. A relação C/N é variável, com valores que variam de 15 a 40 .

Todos os perfis foram classificados no SiBCS como ORGANOSSOLOS MÉSICOS Sápricos. No quarto nível, os perfis MS-2 e SP-1 são térricos e DF-1 e PR-2 são típicos.

4.1.2. Solos de região altimontana e bem drenados

- Perfil RJ-1

Este perfil foi coletado no Parque Nacional de Itatiaia. A altitude é de 1700m e está em uma encosta com 10% de declive. Sua posição na paisagem é em situação ligeiramente deprimida, no terço inferior da vertente, em interflúvio com forma de sela ou patamar. O solo é bem drenado. Foi observada uma linha de pedras, entre os horizontes Bi e 2Bi, bem como calhaus e cascalhos nos horizontes A1 e A2, identificando uma descontinuidade litológica. A posição na paisagem e a declividade favorecem a formação de um perfil de solo profundo.

O perfil RJ1 possui em todos os horizontes altos teores de C (Tabelas 1 e 2), pelo método do CHN, para horizontes minerais, porém insuficientes para serem classificados como materiais orgânicos e, portanto, como tendo horizonte hístico. Destacando-se que nos métodos Y&B e da mufla, os horizontes superficiais têm mais de 8% de C. Por esta razão, apesar de sua classificação no SiBCS como Cambissolo, o RJ1 foi incluído neste estudo.

O horizonte A1 apresenta grande volume de folhas, galhos, frutos etc., os quais têm diâmetros grosseiros (maior que 2,0mm). A densidade do solo em A1 é baixa ($0,54\text{Mg m}^{-3}$), com teor de fibras esfregadas de 20%. Porém há um predomínio de material mineral com textura média. Se avaliada a fração orgânica do horizonte A1 está seria classificada, com base na TFSA, como de material hêmico, porém em toda a massa do horizonte é grande o volume de partes de vegetais. Este horizonte, pelo elevado teor de fibras esfregadas, possui predomínio de matéria orgânica pouco decomposta com alto teor de C-HUM, tendo relação EA/C-HUM superior a 1, indicando o predomínio na TFSA de compostos orgânicos alcalino-solúveis. A relação C-FAH/C-FAF é baixa. O horizonte A2 também apresenta tecidos vegetais como o A1, mas em menores quantidades, e possui Ds superior, de $0,96\text{Mg m}^{-3}$.

Embora os horizontes A1 e A2 apresentem cores brunadas e acinzentadas, os horizontes Bi e 2Bi têm cor preta (N2/). O que pode estar relacionado à característica sáprica do material orgânico nos horizontes B, na grande maioria humificada, com predomínio do C-FAH e do C-HUM, com humina real, ou seja, substâncias que conferem a coloração preta.

As propriedades físicas e químicas dos horizontes Bi e 2Bi são similares, com exceção dos teores de C-FAH e C-HUM, que no Bi possuem valores três vezes superiores aos de C-FAH e no 2Bi seus teores são praticamente iguais. O que se reflete no aumento das relações C-FAH/C-FAF e EA/C-HUM no 2Bi. A relação C/N do perfil é próxima da média (15 a 22). Os valores de pH são acima da média (5,0 a 5,1) e o Al^{3+} é baixo ($0,1$ a $0,5\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$) para solos com altos teores de matéria orgânica e de regiões altimontanas. Os teores de Ca^{2+} são quase nulos e predomina no complexo sortivo o Mg^{2+} . Porém o valor S é baixo ($0,7$ a $2,2\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$), sendo um solo com forte distrofismo.

Quanto à classificação, com base nos teores de C, determinado pelo CHN, o solo é um CAMBISSOLO HÚMICO Distrófico típico.

Tabela 1. Localização, classificação e altitude dos perfis de solos.

Estado¹ / Perfil	Ambiente²	Município	Posição (S, W)		Classificação (SiBCS³)	Vegetação / drenagem	Altitude (m)
AL-2	1	Coruripe	10° 7'S	36° 12' W	Organossolo Tiomórfico Hêmico típico	Floresta perenifólia de várzea / Mal drenado	5
BA-2	1	Ituberá	13° 42'S	38° 59' W	Organossolo Tiomórfico Hêmico terrico	Herbácea arbustiva de caráter hidrófilo / Mal a imperfeitamente drenado	5
RJ-3	1	São José da Boa Morte	22° 34'S	42° 42' W	Organossolo Háplico Hêmico terrico	Várzea úmida c/ lavoura de subsistência / Muito mal drenado	40
RS-4	1	Viamão	30° 10'S	50° 49' W	Organossolo Tiomórfico Sáprico típico	Campo de várzea hidrófilo / Mal drenado	20
SC-2	1	Governador Celso Portela	27° 21'S	48° 37' W	Organossolo Tiomórfico Hêmico típico	Floresta hidrófila / Muito mal drenado	10
DF-1	2	Guará II	15° 48'S	48° 1' W	Organossolo Mésico Sáprico típico	Floresta hidrófila / Mal drenado	800
MG-2	2	Coronel Pacheco	21° 35'S	43° 17' W	Organossolo Mésico Hêmico terrico	Campo de várzea / Muito mal drenado	432
MS-2	2	Porto Morumbi	23° 49'S	54° 5' N	Organossolo Tiomórfico Sáprico terrico	Campo de várzea / Muito mal drenado	280
PR-2	2	Tijucas do Sul	25° 53'S	49° 8' W	Organossolo Mésico Sáprico típico	Floresta de araucária / Muito mal drenado	850
RJ-1	2	Parque Nacional Itatiaia	22° 22'S	44° 48' W	Cambissolo Húmico Distrófico típico	Floresta altimontana / Bem drenado	1700
RJ-4	2	Nova Friburgo	22° 18'S	42° 31' W	Organossolo Mésico Sáprico terrico	Campo de várzea / Mal drenado	800
SP-1	2	Taubaté	23° 4'S	45° 33' W	Organossolo Mésico Sáprico terrico	Campo de várzea / Mal drenado	500

¹ Estados Brasileiros: AL, Alagoas; BA, Bahia; DF, Distrito Federal, Brasília; MG, Minas Gerais; MS, Mato Grosso do Sul; PR, Paraná; RJ, Rio de Janeiro; RS, Rio Grande do Sul; SC, Santa Catarina; SP, São Paulo; ² Ambientes: 1 – Baixada litorânea; 2 – Planícies interioranas e ambientes de Altitude; ³ SiBCS, Embrapa (1999)

Tabela 2. Atributos químicos e físicos dos horizontes orgânicos dos perfis estudados.

Localização	Horizonte	Profundidade cm	Cor Munsell	Fibras	Ds	C.org.	Valor	Valor	Valor	Sat.	Sat.
				esfregadas %	Mg dm ⁻³	CHN g C kg ⁻¹	S	T	V%	Na	Al
							cmolc dm ⁻³			%	
Alagoas – AL2	Hdojp	0 - 23	10YR 5/4	24	0,38	305,8	2,54	42,5	6	0,82	19
	Hdoj1	23 - 32	10YR 6/3	38	0,11	508,1	2,32	51,6	4	0,48	35
	Hdoj2	32 - 65	10YR 7/3	68	0,08	454,7	2,37	33,2	7	0,64	71
	Hoj	65 - 150	10YR 6/3	48	-	120,7	2,57	117,7	2	0,04	70
Bahia – BA2	Hdoj1	0 - 15	10YR 6/3	8	0,26	525,3	9,46	88,3	10	0,16	25
	Hdoj2	15 - 32	10YR 7/3	28	0,14	528,5	4,34	72,1	6	0,12	46
	Hdoj3	32 - 81	10YR 7/3	28	0,20	369,9	8,25	96,8	8	0,19	50
Rio de Janeiro - RJ3	Hdp	0 - 25	10YR 6/4	12	0,16	339,8	23,20	48,7	47	1,09	3
	Hdo 1	25 - 45	10YR 6/4	16	0,17	314,9	27,77	47,7	58	0,94	1
	Hdo2	45 - 63	10YR 6/5	28	0,15	332,3	24,17	43,8	55	2,08	0
	Hdo	63 - 90	10YR 6/6	80	0,15	288,5	25,87	59,3	43	0,12	0
Rio Grande do Sul – RS4	Hdpj	0 - 16	10YR 5/4	6	0,10	425,7	8,03	97,1	8	0,15	13
	Hdj	16 - 80	10YR 5/4	8	0,46	482,2	18,19	88,4	20	1,50	9
	Hdoj	80 – 120+	10YR 7/2	8	0,53	490,0	20,03	66,8	29	1,36	3
Santa Catarina – SC2	Hdoj1	0 - 20	10YR 6/4	18	0,19	460,0	6,90	56,5	12	0,29	24
	Hdoj2	20 - 100	10YR 6/4	30	0,09	428,1	7,89	52,1	15	0,30	21
Distrito Federal – DF1	Hdp	0 – 26	10YR 5/2	2	0,80	101,70	21,05	33,2	63	6,09	0
	Hd1	26 – 48	10YR 4/2	2	0,57	132,40	5,92	34,9	17	1,61	4
	Hd2	48 – 80+	10YR 4/2	0	0,39	196,60	18,90	57,1	33	0,61	0
Minas Gerais – MG2	Hd1	0 – 20	10YR 6/3	20	0,41	114,80	2,08	15,2	13	5,36	38
	Hd2	20 - 60	10YR 8/2	20	0,24	206,40	5,05	28,8	17	2,84	5
Mato Grosso do Sul – MS2	Hd	0 - 40	10YR 5/3	16	0,29	121,10	3,51	27,9	12	0,21	31
	2Hd	150 – 180+	10YR 6/2	8	0,86	189,30	6,21	40,7	15	0,14	26
Paraná – PR2	Hdp1	0 - 20	10YR 3/2	4	0,66	144,1	9,37	44,1	21	0,12	6
	Hdp2	20 - 55	10YR 5/2	0	0,47	192,8	5,61	68,8	8	0,21	44
	Hdp3	55 – 120+	10YR 4/2	1,2	0,42	270,0	3,49	57,9	6	0,32	45

Localização	Horizonte	Profundidade cm	Cor Munsell	Fibras esfregadas %	Ds Mg dm ⁻³	C.org. CHN g C kg ⁻¹	Valor S	Valor T cmolc dm ⁻³	Valor V%	Sat. Na	Sat. Al %
Rio de Janeiro - RJ1	A1	0 - 25	10YR 5/2	20	0,54	63,5	2,16	26,2	8	0,15	13
	A2	25 - 45	10YR 5/2	16	0,96	38,0	0,75	20,3	3	1,50	9
	Bi	45 - 86	10YR 5/2	0	0,86	49,9	0,74	28,9	2	1,36	3
	2Bi7	86 - 170+	10YR 5/2	0	0,85	55,3	0,66	25,4	2	1,35	3
Rio de Janeiro - RJ4	Hdp1	0 - 9	10YR 4/3	20	0,80	91,7	7,58	27,8	27	1,89	0
	Hdp2	9 - 43	10YR 4/2	8	0,86	99,5	2,56	22,8	11	0,09	40
	Hdp3	43 - 67	10YR 5/2	2	0,97	69,8	1,14	17,9	6	0,05	17
	Hd	97 - 115+	10YR 4/3	2	0,82	44,8	2,28	34,2	6	0,07	4
São Paulo – SP1	Hdp1	0 - 12	10YR 4/2	4	0,58	207,40	3,15	61,4	5	0,99	11
	Hdp2	12 - 45	10YR 4/2	4	0,61	144,40	1,51	43,2	3	0,10	16

Cor segundo a carta de Munsell; Ds – densidade do solo; C.org CHN – carbono orgânico determinado pelo analisador elementar PerKin Elmer 2400 CHNS; Sat Na – saturação por sódio; Sat. Al – saturação por alumínio.

4.2. Fracionamento Químico da Matéria Orgânica

No fracionamento da matéria orgânica a fração humina (C_HUM) apresenta a média mais elevada ($109,9 \text{ g kg}^{-1}$) e é predominante na maioria das amostras, porém com alto coeficiente de variação (83%) e alta amplitude, com valores mínimo e máximo de $3,5$ e $267,2 \text{ g kg}^{-1}$, respectivamente (Tabela 4). A FAF apresentou os menores valores médios ($18,9 \text{ g kg}^{-1}$) e também a menor variabilidade, com coeficiente de variação de 51% com valor mínimo superior ao mínimo encontrado no C_HUM ($6,4 \text{ g kg}^{-1}$) e o máximo de $51,0 \text{ g kg}^{-1}$. A fração ácido húmico (FAH) apresentou valor médio de $100,6 \text{ g kg}^{-1}$, com coeficiente de variação de 58%. O valor mínimo também foi superior ao mínimo da HUM ($12,8 \text{ g kg}^{-1}$) e o máximo de $193,8 \text{ g kg}^{-1}$.

A determinação de carbono total pelo método do CHN utilizado tende a superestimar os valores de humina verdadeira, pois quantifica as formas de C não solúveis em meio alcalino, o que inclui fibras e outras formas de material orgânico. Já a fração ácido fúlvico pode incluir ácidos fúlvicos verdadeiros e outros compostos orgânicos de baixo peso molecular co-extraídos na marcha analítica (Benites, 1998).

Analisando a Tabela 3 podemos perceber que comparando o teor de carbono orgânico associado às frações orgânicas: ácido fúlvico (C_FAF), ácido húmico (C_FAH) e humina (C_HUM), a maior participação é do C_HUM, indicando a predominância dos processos de humificação mesmo nestes solos. Estes resultados podem ainda ser explicados pela presença de humina hereditária, formada anteriormente e preservada em ambientes desfavoráveis à atividade microbiana, como o das turfas e de solos alagados (Duchafour, 1977). O método de fracionamento químico da matéria orgânica tende a superestimar os teores de humina verdadeira, ao quantificar formas de C não solúveis em meio alcalino, incluindo fibras e outras formas como a matéria orgânica leve. Já a fração C_FAF, assim denominada como em Benites (1998) e Valladares et al. (2003), apresenta ácidos fúlvicos verdadeiros e também outros compostos orgânicos de baixo peso molecular co-extraídos na marcha analítica.

Quanto ao C_FAH, o menor teor, $12,80 \text{ g kg}^{-1}$, foi observado no horizonte A2 do perfil RJ-1 e o maior teor, $193,3 \text{ g kg}^{-1}$, no horizonte Hdo2 do perfil AL-2. Neste último, o teor de C_FAH é explicado pela má drenagem do perfil, sem interferência antrópica ou drenagem artificial para o uso agrícola, como ocorre para o perfil RJ-1. Para o C_FAF os teores variaram de $6,4$ a $51,0 \text{ g kg}^{-1}$, nos horizontes A2 do perfil RJ-1 e Hdo2 do perfil RJ-3, respectivamente. O Perfil RJ-1, bem drenado e em um ambiente altimontano, apresenta características contrastantes, embora os horizontes A1 e A2 apresentem cores comuns a horizontes minerais, os horizontes Bi e 2Bi apresentam cor preta N 2/, rara em horizontes minerais. Entretanto, como os teores de C são insuficientes para classificá-los como hísticos, é de se supor que essa cor seja reflexo da interação entre o material orgânico e o mineral. Outro fator é a característica sáprica do material orgânico na maioria humificado, com domínio do C_FAH e do C_HUM, indicando presenças de humina real, que apresenta coloração preta.

Os horizontes Bi e 2Bi apresentam propriedades morfológicas muito semelhantes, sendo separados no campo pela presença de uma linha de pedras, caracterizando descontinuidade litológica. Da mesma maneira, as propriedades físicas e químicas são similares, com exceção curiosa das frações C_FAH e C_HUM, que no Bi possuem valores três vezes superiores a C_FAH e no 2Bi seus teores são praticamente iguais. Tais diferenças refletem-se no aumento das relações C_FAH/C_FAF e EA/C_HUM no 2Bi, que pode ser fruto da descontinuidade litológica, que favoreceu mais a formação de C_FAH neste horizonte (2Bi). Percebe-se também ligeiro aumento do teor do C_FAF neste horizonte, o que pode caracterizar o processo de podzolização, porém em intensidade insuficiente para classificar o horizonte como espódico.

Tabela 3. Teores de carbono nas frações ácido fúlvico (C_FAF), ácido húmico (C_FAH), humina (C_HUM) e no somatório destas frações, em relação ao solo integral e em relação ao teor de carbono total (C_CHN), e relações entre C_FAH/C_FAF e o extrato alcalino (EA=C_FAF+C_FAH) e a C_HUM.

Perfil	Horizonte	g C kg ⁻¹ solo					% C_CHN					
		C_FAF	C_FAH	C_HUM	SOMA	C_CHN	C_FAF	C_FAH	C_HUM	SOMA	FAH:FAF	EA/HUM
AL-2	Hdojp	23,90	130,97	156,28	311,2	305,8	8	43	51	102	5,48	0,99
	Hdoj1	24,26	193,84	225,64	443,7	508,1	5	38	44	87	7,99	0,97
	Hdoj2	21,24	139,73	232,66	393,6	454,7	5	31	51	87	6,58	0,69
	Hoj	9,16	22,04	79,20	110,4	120,7	8	18	66	91	2,41	0,39
BA-2	Hdoj1	23,19	185,67	252,83	461,7	525,3	4	35	48	88	8,01	0,83
	Hdoj2	23,80	188,78	267,23	479,8	528,5	5	36	51	91	7,93	0,8
	Hdoj3	16,67	189,46	175,77	381,9	369,9	5	51	48	103	11,37	1,17
RJ-3	Hdp	35,52	115,29	131,77	282,6	339,8	10	34	39	83	3,25	1,14
	Hdo 1	42,55	121,24	139,23	303,0	314,9	14	38	44	96	2,85	1,18
	Hdo2	51,04	104,85	99,71	255,6	332,3	15	32	30	77	2,05	1,56
	Hdo	23,99	95,24	184,38	303,6	288,5	8	33	64	105	3,97	0,65
RS-4	Hdpj	19,44	160,69	199,44	379,6	425,7	5	38	47	89	8,27	0,90
	Hdj	16,55	153,72	240,14	410,4	482,2	3	32	50	85	9,29	0,71
	Hdoj	12,05	138,45	256,32	406,8	490,0	2	28	52	83	11,49	0,53
SC-2	Hdoj1	30,88	143,10	235,59	409,6	460,0	7	31	51	89	4,63	0,74
	Hdoj2	24,53	188,40	260,30	473,2	528,1	5	36	49	90	7,68	0,82
DF-1	Hdp	16,3	67,3	43,5	127,1	132,4	12	51	33	96	3,21	1,92
	Hd1	17,8	119	35,1	172,3	196,6	9	61	18	88	4,14	3,91
	Hd2	19,1	47,0	88	154,0	179,8	11	26	49	86	6,69	0,75
MG-2	Hd	14,01	45,08	61,14	120,2	114,8	12	39	53	105	3,22	0,97
	2Hd	11,88	68,50	105,70	186,1	206,4	6	33	51	90	5,77	0,76
MS-2	Hd1	20,24	52,31	41,41	114,0	121,1	17	43	34	94	2,58	1,75
	Hd2	7,27	99,37	79,61	186,3	189,3	4	53	42	98	13,66	1,34
PR-2	Hdp1	13,14	89,46	36,55	139,2	144,1	9	62	25	97	6,81	2,81
	Hdp2	9,95	143,44	30,66	184,1	192,8	5	74	16	95	14,41	5,00
	Hdp3	21,04	153,72	39,57	214,3	270,0	8	57	15	79	7,31	4,42

Continuação Tabela 3

RJ-1	A1	9,92	21,41	27,54	58,9	63,5	16	34	43	93	2,16	1,14
	A2	6,43	12,80	53,64	72,9	38,0	17	34	141	192	1,99	0,36
	Bi	9,27	17,78	54,34	81,4	49,9	19	36	109	163	1,92	0,50
	2Bi	10,50	28,21	30,95	69,7	55,3	19	51	56	126	2,69	1,25
RJ-4	Hdp1	15,63	30,55	20,93	67,1	91,7	17	33	23	73	1,95	2,21
	Hdp2	17,18	34,17	8,88	60,2	99,5	17	34	9	61	1,99	5,79
	Hdp3	12,72	22,37	3,53	38,6	69,8	18	32	5	55	1,76	9,94
	Hd	11,05	22,12	5,97	39,1	44,8	25	49	13	87	2,00	5,56
SP-1	Hdp1	23,68	112,79	53,72	190,2	207,4	11	54	26	92	4,76	2,54
	Hdp2	13,22	95,12	17,69	126,0	144,4	9	66	12	87	7,19	6,12

C_FAF = Carbono na fração ácido fúlvico; C_FAH = Carbono na fração ácido húmico; C_HUM = Carbono na fração humina; SOMA = C_FAF + C_FAH + C_HUM; C_CHN = combustão a seco em analisador elementar PerKin Elmer 2400 CHNS; FAH/FAF = Relação entre a fração ácido húmico e a fração ácido fúlvico; EA/HUM = Relação entre o extrato alcalino (C_FAF + C_FAH) e o C_HUM.

De um total de 36 amostras dos perfis coletados 3 apresentaram maiores valores de C_FAF do que de C_HUM, representados por horizontes com teores de carbono orgânico relativamente baixos, limítrofes para serem classificados como hísticos e com baixos teores de fibras esfregadas, correspondentes aos horizontes Hdp2, Hdp3 e Hd de solo hidromórfico da região de Nova Friburgo, RJ, o perfil RJ-4. Em 15 amostras encontraram-se teores de C_FAH superior aos encontrados na fração C_HUM, sendo a maioria desses horizontes com baixos teores de fibras esfregadas. O somatório das frações húmicas representou em média 93,9% do carbono orgânico total, utilizando como referência o carbono determinado pelo C_CHN, sendo as duas variáveis altamente correlacionadas (Figura 7). Quando a comparação é feita separando os solos pelo ambientes de formação (Figura 8), os solos em ambiente de planalto e regiões altimontanas apresentam um maior coeficiente ($R^2 = 0,90$) quando comparado aos solos em ambientes de várzeas e planícies litorâneas ($R^2 = 0,88$).

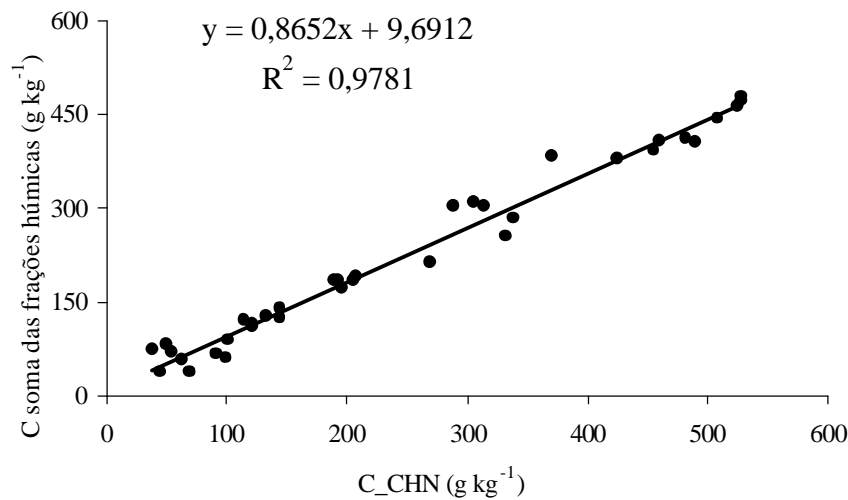


Figura 7. Relação entre a soma das frações húmicas e o teor de carbono medido pelo C-CHN, coeficientes significativos a 0,001.

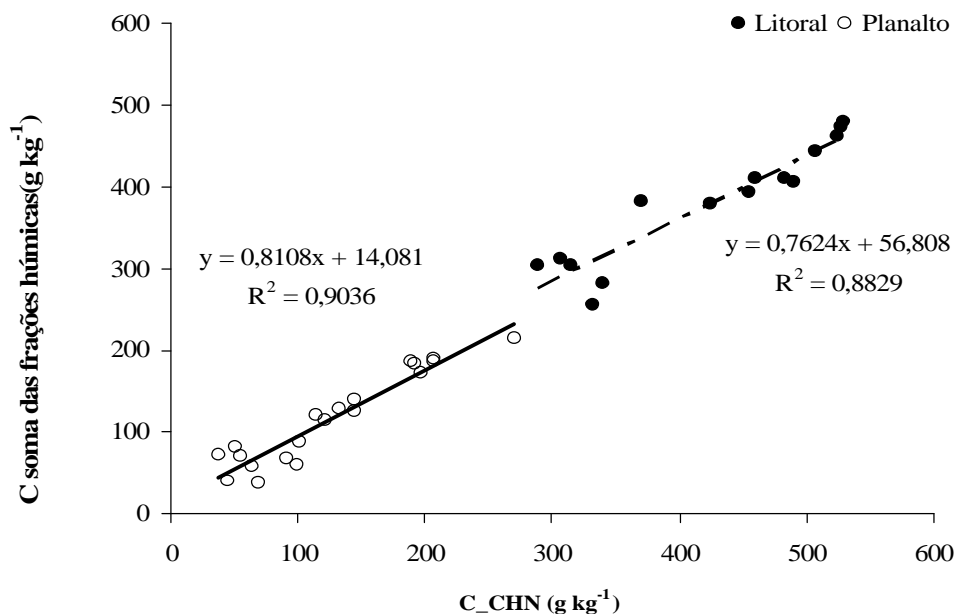


Figura 8: Relação entre a soma das frações húmicas e o teor de carbono medido pelo C-CHN, em função do ambiente de formação.

A relação C_FAH/C_FAF indica a qualidade do material humificado, podendo fornecer informações sobre a dinâmica deste material no solo. Os valores da relação C_FAH/C_FAF variaram de 1,7 a 14,4g kg⁻¹, indicando predomínio do C_FAH em todas as amostras, destacando-se que quanto mais alta essa relação maior será o grau de polimerização da matéria orgânica do solo (INCORA, 1974). A relação EA/C_HUM, onde EA é a soma do carbono nas frações C_FAF e C_FAH, também teve grande variação, com valores entre 0,36 e 9,94 (Tabela 3). Porém, 79% das amostras apresentaram valores inferiores a 2. Segundo Benites et al. (2000), essa relação fornece informações sobre a gênese do solo, identificando zonas de movimentação ou acúmulo de carbono.

Na Tabela 4 são apresentadas as médias e amplitude de variação do teor de matéria orgânica e do teor de carbono nas frações da matéria orgânica e respectivas relações. Quando separamos os horizontes pelo ambiente de formação encontramos características um pouco diferentes, a fração humina (C_HUM) dos ambientes de várzeas e das planícies litorâneas apresenta um teor médio de (204g kg⁻¹), muito alto quando comparado com os solos de regiões altimontanas e de planalto (39g kg⁻¹), sendo os coeficientes de variação (26%) e (63%), respectivamente. A amplitude foi muito alta nos ambientes de várzeas e das planícies litorâneas (Tabela 4), apresentando valores mínimo e máximo de 100 e 267g kg⁻¹, respectivamente. Sendo que no ambiente de regiões altimontanas e de planalto a amplitude apresentou valores mínimo e máximo de 4 e 106g kg⁻¹. Esses resultados mostram a importância da separação dos Organossolos em função do ambiente de formação para definir recomendações e práticas de manejo, bem como resiliência desses solos em função de processos de subsidência e mineralização da matéria orgânica.

Tabela 4. Valores (g C kg⁻¹) médios e máximos e mínimos do teor de matéria orgânica e de C nas substâncias húmicas, em todos os perfis e em função do ambiente de formação.

	MO_mufla	CO_CHN	C-FAF	C-FAH	C-HUM	FAH/FAF	EA/HUM
Nos dois ambientes de estudo							
Max	963,20	528,50	51,04	193,84	267,23	14,42	9,94
Min	93,41	38,00	6,43	12,80	3,53	1,76	0,36
Média	485,83	253,92	18,93	100,66	109,89	5,63	2,08
DP	289,60	167,17	9,68	58,56	91,21	3,49	2,14
CV	59,61	65,83	51,11	58,18	83,00	62,07	103,09
Ambiente de várzeas e planícies litorâneas							
Max	963,20	528,50	51,04	193,84	267,23	11,49	1,56
Min	530,92	288,50	12,05	95,24	99,71	2,05	0,53
Média	786,97	423,59	25,97	149,96	203,82	6,72	0,91
DP	129,93	89,34	10,28	33,35	53,22	2,94	0,26
CV	16,51	21,09	39,56	22,24	26,11	43,78	29,04
Ambiente altimontano e de planalto							
Max	485,39	270,00	23,68	153,72	105,70	14,42	9,94
Min	93,41	38,00	6,43	12,80	3,53	1,76	0,36
Média	259,97	126,68	13,65	63,69	39,45	4,81	2,95
DP	111,14	66,01	4,61	44,27	24,71	3,72	2,51
CV	42,75	52,11	33,77	69,51	62,64	77,28	84,90

MO_mufla = matéria orgânica determinada pela mufla; CO_CHN = teor de C determinado pelo CHN; C_FAF = Carbono na fração ácido fúlvico; C_FAH = Carbono na fração ácido húmico; C_HUM = Carbono na fração humina; FAH/FAF = Relação entre o C da fração ácido húmico e da fração ácido fúlvico; EA/HUM = Relação entre o extrato alcalino (C_FAF + C_FAH) e o C_HUM.

4.3. Acidez do Solo

4.3.1. pH

Os valores de pH para os horizontes hísticos dos perfis estudados foram determinados em água, KCl, CaCl₂ e pH SMP. Em média os valores de pH em água foram os maiores e os em KCl os menores. Esses resultados são devidos ao efeito da solução de KCl, que, em contato com a amostra de terra, induz a troca de cátions com mais eficiência devido à alta afinidade dos íons de K⁺ com os colóides do solo de carga negativa e a sua maior concentração, liberando íons H⁺ e Al³⁺ para a solução, os quais promovem o aumento da acidez ativa e a diminuição do pH. Os valores de pH em CaCl₂ e em pH SMP tenderam a ser intermediário na maioria das amostras analisadas.

A Tabela 5 apresenta os coeficientes de correlação dos valores de pH determinados por diferentes métodos. Pode-se observar que as correlações obtidas foram altamente significativas a 0,01%. O coeficiente de correlação mais elevado (0,86) foi verificado entre o pH em água e o pH em KCl 1 mol L⁻¹.

Tabela 5. Coeficientes de correlação entre as diferentes formas de determinação do pH.

	pH em água	pH em KCl	pH em CaCl ₂
pH em água	-	-	-
pH em KCl	0,86***	-	-
pH em CaCl ₂	0,74***	0,57***	-
pH SMP	0,76***	0,82***	0,66***

*- significativo a 5% de probabilidade. **- significativo a 1% de probabilidade. ***- significativo a 0,01% de probabilidade. Ns – não significativo.

Lepsch et al. (1990), trabalhando com Organossolos do vale do Ribeira Iguape em São Paulo, encontraram correlações altamente significativas com o pH em água e o pH em KCl 1mol L⁻¹, sugerindo que o uso de soluções salinas seria eficaz para a determinação do pH em Organossolos.

O diagrama de dispersão e os valores de pH determinados pelos distintos métodos são apresentados na Figura 9. Os valores de pH em água variaram de 1,7 a 5,9 (Anexo). Dos 36 horizontes testados, 19% das amostras apresentaram pH superior a 5,0, 35% apresentaram pH entre 4,0 e 4,9, e 46% com pH inferior a 3,9, mostrando que estes solos são extremamente ácidos e os valores mais baixos indicam a presença de horizontes sulfúricos.

Os valores de pH em KCl 1mol L⁻¹ tiveram correlação altamente significativa (Tabela 5) (Figura 9) com o pH em água e o pH SMP, tendo seus valores variando de 1,6 a 5,1, onde 2% das amostras apresentaram pH superior a 5; 55% das amostras com pH entre 4,0 e 4,9 e 43% das amostras têm pH inferior a 3,9. Para materiais orgânicos boa parte dessa acidez deve-se provavelmente à extração, pela solução salina (KCl 1mol L⁻¹), de moléculas orgânicas de radicais carboxílicos. Ainda, no caso dos Organossolos com tiomorfismo, a acidez decorrente da formação do horizonte sulfúrico é indiferenciadamente titulada, segundo os métodos rotineiramente usados, como o descrito por Camargo et al. (1986).

Os valores de pH em CaCl₂ 0,01mol L⁻¹ tiveram correlação altamente significativa (Tabela 5) (Figura 9) com pH em água, pH em KCl 1 mol L⁻¹ e pH SMP, tendo seus valores variando de 2,8 a 5,3; onde 12% das amostras apresentaram pH maior que 5,0; 17% das amostras têm pH entre 4,0 e 4,9, e 71% das amostras apresentaram pH inferior a 3,9. Para Organossolos, os índices de pH em CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹ são cerca de 0,5 unidades mais baixos em relação ao pH em água, enquanto que em solos minerais essa diferença é cerca de 0,6 unidades (Raij et al., 2001). O pH em cloreto de cálcio é considerado uma determinação mais precisa do que o pH em água, que é representado pela atividade do íon na solução do solo e

bastante afetado por pequenas quantidades de sais presentes no solo (Schofield e Taylor, 1955; Davey e Conyers, 1988).

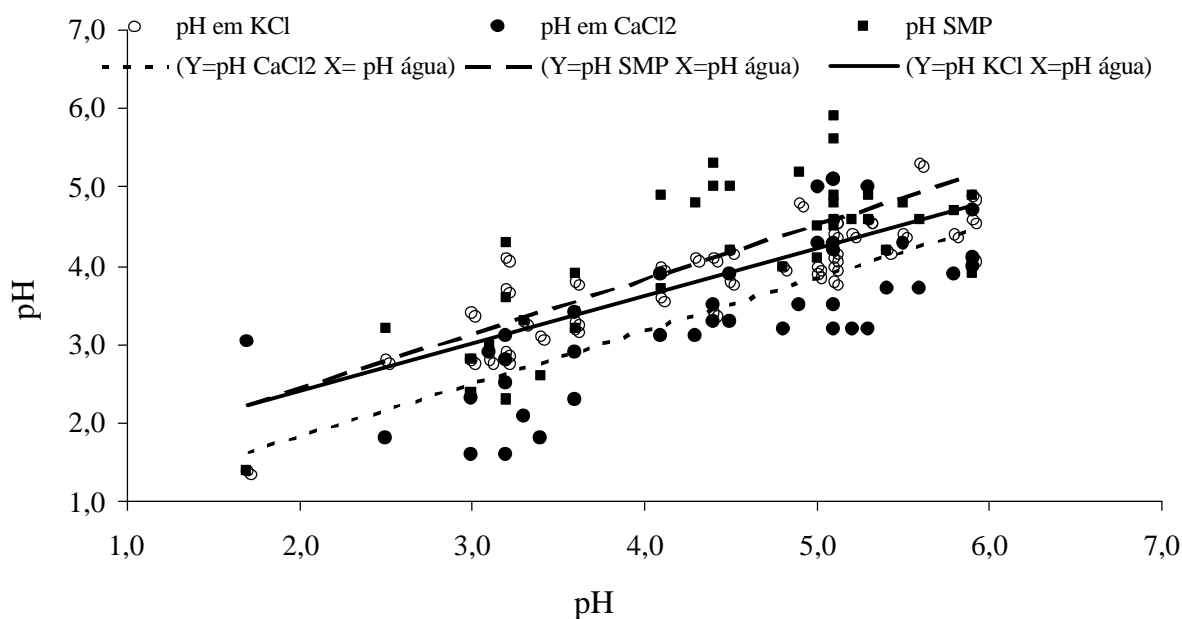


Figura 9: Diagramas de dispersão dos valores de pH em água, KCl e CaCl₂ das amostras estudadas, coeficientes r significativos a 0,01 %.

Os valores de pH SMP tiveram correlação altamente significativa (Tabela 5, Figura 9) com pH em água, pH em KCl 1mol L⁻¹ e pH em CaCl₂ 0,01mol L⁻¹ tendo os valores variados de 2,3 a 5,9, onde 14% das amostras testadas apresentaram pH maior que 5,0; 50% das amostras têm pH entre 4,0 e 4,9, e 36% das amostras pH inferior a 3,9. A maioria das amostras apresentou pH SMP menor quando comparado com o pH em água.

Segundo Galvão & Vahl (1996), em solos com elevada acidez, como é o caso do Organossolos, é possível que o poder tampão seja alto o bastante para superar o poder tampão da solução SMP quando em contato com a amostra. Eventualmente, toda a acidez do solo poderia ser neutralizada, até o “esgotamento”. De acordo com Schnitzen & Grupta (1965), citados por Dolman & Buol (1965) e por Galvão & Vahl (1995), os valores de pH em solos minerais variam consideravelmente com a relação sólido-líquido, tipo de reagente e tempo de reação. Mas, para eles, em Organossolos, esses fatores não têm grande importância. Por outro lado, Dolman & Buol (1965) consideram que o pH em Organossolos depende de fatores tais como Al hidrolisável, drenagem e ácidos orgânicos livres e, inclusive, do método de determinação. Como também salientam Liong & Siong (1979), o pH e o poder tampão da solução são fundamentais na determinação da acidez potencial dos Organossolos.

Na Tabela 6 são apresentados os coeficientes de correlação do pH em água, pH em KCl, pH em CaCl₂ e pH SMP com as propriedades Valor T, Valor S, V%, alumínio, acidez trocável e hidrogênio trocável.

Todos os métodos de determinação do pH testados apresentaram correlação negativa e altamente significativa com o valor T. A acidez potencial e a acidez trocável mostraram correlações altamente significativas com todos os métodos, principalmente o pH em água e o pH em KCl, independente do método para quantificar o alumínio (titulação - H⁺Na ou pelo plasma - H⁺PL). Já a correlação com o Valor S não foi significativa para todos os métodos, o que confirma o já mencionado que, em Organossolos, o valor de pH não pode ser usado para indicar a reserva de nutrientes no complexo sortivo, como em solos minerais, onde solos

ácidos são interpretados como de baixa fertilidade química, e, em geral, possuem também baixo valor S. O Valor V% apresentou correlação significativa a 5% de probabilidade com o pH em água e o pH em KCl, mas os coeficientes de correlação são baixos.

Tabela 6. Coeficientes de correlação dos valores de pH e algumas propriedades químicas dos solos.

	pH em água	pH em KCL	pH em CaCl ₂	pH SMP
Valor T	-0,75***	-0,74***	-0,74***	-0,77***
Valor S	0,10ns	0,14ns	-0,17ns	0,01ns
Valor V%	0,33*	0,32*	0,08ns	0,23ns
Acidez potencial (H⁺ + Al³⁺)	-0,80***	-0,80***	-0,70***	-0,79***
H⁺_Na	-0,78***	-0,79***	-0,69***	-0,79***
H⁺_PL	-0,79***	-0,81***	-0,71***	-0,80***

*- significativo a 5% de probabilidade. **- significativo a 1% de probabilidade. ***- significativo a 0,01% de probabilidade. Ns – não significativo; Valor T = $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + \text{K}^+ + \text{Na}^+ (\text{H} + \text{Al})/100$; Valor S = $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + \text{K}^+ + \text{Na}^+$; Valor V% = $S/T \times 100$; H⁺_Na = H + Al – o Al determinado na titulação; H⁺_PL = H + Al – o Al determinado pelo ICP-OES.

A Tabela 7 apresenta os coeficientes de correlação dos valores de pH determinados pelos diferentes métodos e os teores de carbono determinados pelo CHN e da matéria orgânica determinada pela mufla e o Al³⁺ trocável e H⁺ extraível. A correlação foi negativa e significativa entre MO_mufla e CO_CHN e o pH para todos os métodos, com melhores coeficientes de correlação para os valores de pH em CaCl₂. A exceção do Al titulado com NaOH (Al_K_Na), que melhor se correlacionou com o pH em água, as correlações entre Al e pH foram negativas e altamente significativas a 1%. Os resultados obtidos indicam que com o aumento dos teores de matéria orgânica ocorre redução dos valores de pH, e a maior acidez é consequência dos maiores teores de ácidos orgânicos do solo.

Tabela 7. Coeficientes de correlação entre valores de pH pelos diferentes métodos, teor de matéria orgânica, teores de C total, Al³⁺ trocável e H⁺ extraível.

	MO_mufla	CO_CHN	Al_K_Na	Al_K_PL	Al_K_AX	H+_Na	H+_PL
pH água	-0,64***	-0,67***	-0,79***	-0,60***	-0,57***	-0,78***	-0,79***
pH KCl	-0,41**	-0,44***	-0,71***	-0,48**	-0,43**	-0,79***	-0,81***
pH CaCl₂	-0,85***	-0,85***	-0,68***	-0,41**	-0,39**	-0,69***	-0,71***
pH SMP	-0,53***	-0,58***	-0,57***	-0,47**	-0,44**	-0,79***	-0,80***
Al_K_Na	0,50***	0,50***	-	-	-	0,72***	0,76***
Al_K_PL	0,16ns	0,21 ^{ns}	0,55***	-	-	0,69***	0,62***
Al_K_AX	0,14ns	0,19 ^{ns}	0,58***	0,97***	-	0,68***	0,62***
Al_Cu_PL	-0,39*	-0,37*	0,01 ^{ns}	0,60***	0,66***	0,24 ^{ns}	0,16 ^{ns}
H+_Na	0,42**	0,46**	-	-	-	-	-
H+_PL	0,46**	0,49**	-	-	-	-	-
H + Al	0,44**	0,47**	0,76***	0,70***	0,69***	-	-

*- significativo a 5% de probabilidade. **- significativo a 1% de probabilidade. ***- significativo a 0,01% de probabilidade. Ns – não significativo. CO_CHN (g kg⁻¹)= Carbono Orgânico pelo analisador elementar PerKin Elmer 2400 CHNS; MO_mufla (g kg⁻¹)= Combustão quantitativa por 6 horas a 600°C; Al_K_Na cm = Alumínio extraído com KCl e titulado por NaOH EMBRAPA, (1997); Al_K_PL Alumínio extraído com KCl e determinado pelo ICP-OES. Al_K_AX = Alumínio extraído com KCl e determinado por espectrometria com Alaranjado de Xilenol; Al_Cu_PL = Alumínio extraído com KCl e determinado por ICP-AES; H⁺_Na = (H + Al) - Al da titulação com NaOH (EMBRAPA, 1997); H⁺_PL = (H + Al) - Al da determinado pelo ICP-OES.

4.3.2. Acidez potencial

O valor da acidez potencial ($H + Al$) foi muito alto em todos os solos, variando de 12,21 a 115,17 $cmol_c kg^{-1}$, muito além dos valores mencionados por Dolman & Buol (1965). Segundo esses autores, o teor de H^+ nos Organossolos varia de 0 a 2,5 $cmol_c kg^{-1}$, em solos bem drenados, e de 2 a 12 $cmol_c kg^{-1}$ nos solos com má drenagem. A maior parte da acidez trocável extraída com KCl em solos minerais é devida à hidrólise do Al^{+3} . Mas, nos Organossolos, é provável que grande parte desta acidez seja devida ao teor de H^+ , o que significa que a relação $Al/H + Al$ nestes solos pode ser ainda menor do que a observada por Galvão & Vahl (1995).

Dentre os métodos avaliados para a determinação do Al^{+3} , o do plasma e o alaranjado de xilenol mostraram valores mais consistentes para a quantificação do alumínio. Embora os teores de Al nos solos estudados não tenham sido muito altos, o que corrobora a hipótese de que a acidez nos Organossolos é devida principalmente ao H^+ proveniente de ácidos orgânicos e da hidrólise de outros compostos, como os de enxofre.

O teor de matéria orgânica apresentou correlação positiva e significativa a 0,05% com os teores de hidrogênio extraível e com a acidez potencial (Figura 10), ou seja, quanto maior o teor de matéria orgânica nos Organossolos maior tenderá a ser a sua acidez.

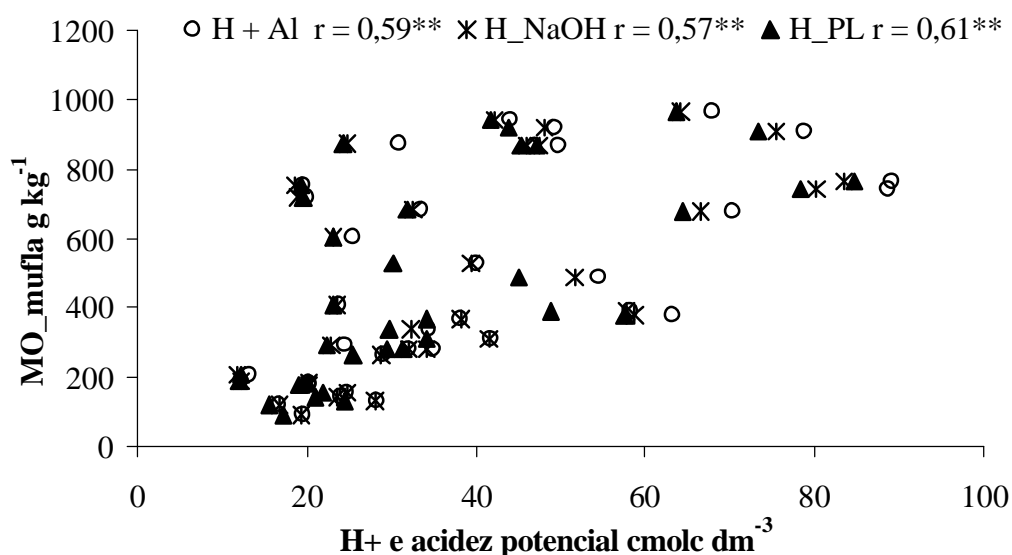


Figura 10: Diagrama de dispersão dos teores de matéria orgânica com o H extraível e a acidez potencial. Coeficientes r significativos a 0,05%.

A acidez potencial variou de 12,21 a 115,17 $cmol_c dm^{-3}$, aproximadamente 17 amostras apresentaram teores entre 12 e 30 $cmol_c dm^{-3}$, sendo o valor médio de 39,03 $cmol_c dm^{-3}$. Como o princípio do método do pH SMP é a determinação do pH da solução SMP, tamponada a pH 7,5, em consequência da liberação dos íons ácidos do solo ($H^+ + Al^{+3}$) para a solução, pode se inferir que a diminuição do pH é proporcional à quantidade de $H + Al$ liberada do solo, ou seja, é proporcional a sua acidez potencial. Para testar tal relação nos Organossolos, procedeu-se à análise de correlação entre ambos os parâmetros.

A Figura 11 mostra uma correlação altamente significativa entre o pH SMP e a acidez potencial. Isto significa que a acidez potencial dos Organossolos (medida através dos teores de $H + Al$ extraíveis do solo em pH 7,0), pode ser determinada facilmente pelo pH SMP, que é muito mais simples e operacional do que o método adotado pela Embrapa (1997), conforme já verificado e preconizado por Raij & Quaggio (1983). Como pode ser verificada na Figura 11 a relação entre estes parâmetros pode ser explicada por uma equação logarítmica, onde a

correlação curvilínea simples obtida foi negativa ($r = 0,94^{***}$) e a curva de regressão estimada adequou-se ao modelo logarítmico $y = -691,66 \ln(x) + 1346,9$ ($R^2 = 0,89^{***}$).

Ajustes exponenciais também foram verificados por Quaggio et al. (1985) para os solos de São Paulo, Sousa et al. (1989) para os solos de Cerrado e Pavan et al. (1996) nos solos do Paraná.

A diferença entre a equação utilizada neste trabalho e as relacionadas anteriormente, provavelmente devem-se aos elevados teores de matéria orgânica verificados nestes solos. Segundo Escosteguy & Bissani (1999) as diferenças observadas entre as equações determinadas nas diversas regiões são decorrentes das variações na granulometria (tipo de mineral e teor de argila), no teor e tipo de matéria orgânica, pH entre outros.

Silva et al. (2002), em estudo sobre o uso do pH SMP para estimar a acidez potencial em solos da região norte do Estado de Minas Gerais, verificou que a aplicação a esses solos de equações propostas para outras regiões e estados do Brasil proporcionou uma superestimativa das quantidades de H^+Al , revelando a tendência de menor valor de acidez potencial dos solos do norte de Minas em relação a outras regiões e estados.

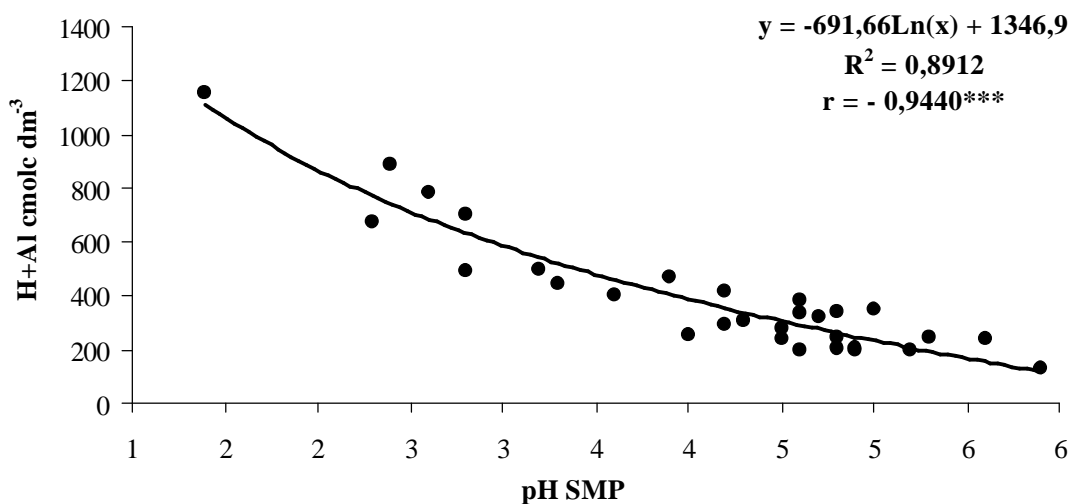


Figura 11: Relação entre a acidez potencial e o pH SMP de 36 horizontes de Organossolos e Cambissolo com altos teores de C.

Um ponto importante na determinação do H^+ para Organossolos diz respeito ao tamponamento da solução extratora. Segundo Jackson (1963), quanto mais forte o receptor de prótons, ou em outras palavras, quanto mais fraco o ácido, maior a quantidade de H^+ extraído do solo. O tamponamento da solução, porém não é suficiente por si só. A tendência à variação do pH deve ser suficientemente grande para manter o pH próximo ao ponto em que se deseja o equilíbrio. Sob este aspecto, o acetato de cálcio é falho, pois o tamponamento que apresenta é fraco, próximo à neutralidade. Em Organossolos, devido à elevada acidez o equilíbrio é estabelecido a um pH bem abaixo do pH da solução original (Raij et al., 2001).

Para entender melhor a relação entre a acidez do solo e o ambiente de formação dos Organossolos, os perfis foram divididos em dois grupos. O primeiro com Organossolos em ambientes de várzeas e planícies litorâneas; no segundo os Organossolos e o Cambissolo formados em ambientes de planalto e regiões altimontanas. O hidrogênio e o teor de matéria orgânica apresentaram distribuição variável entre os solos em função do ambiente. Porém, foi possível perceber um ligeiro incremento nos teores de H^+ (proveniente da subtração do valor de alumínio determinado na titulação com o valor de H^+Al extraído com a solução de acetato tamponada a pH 7,0) dos solos das várzeas e das planícies litorâneas (Litoral) em

comparação aos de planalto ou ambiente de altitude (Figura 12), proporcional à variação no teor de matéria orgânica encontrado nos dois ambientes (Tabela 4). Este resultado enfatiza a importância de diferenciar o ambiente de formação dos Organossolos para avaliação de sua acidez e recomendação de práticas agrícolas como a calagem.

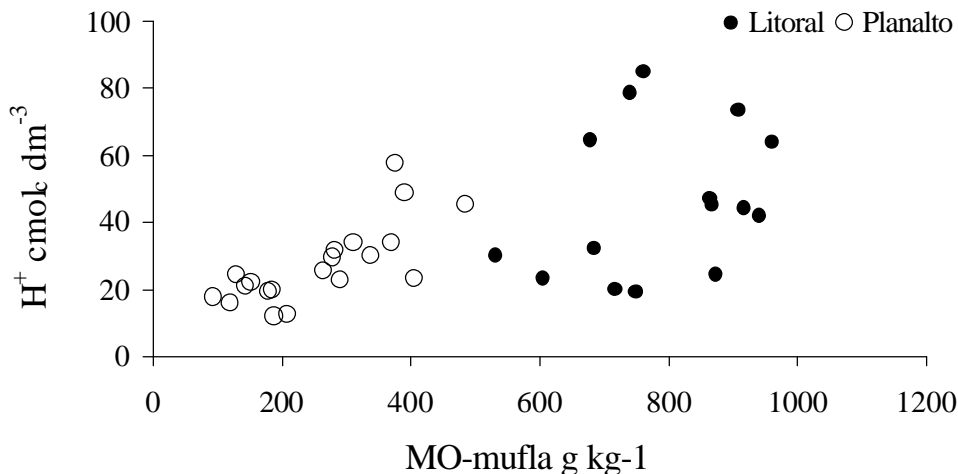


Figura 12. Variação do comportamento do H⁺ em Organossolos e Cambissolo em ambientes de planícies litorâneas e região costeira (Litoral) e de planalto ou de altitude (Planalto).

4.4. Soma de Bases, Valor T e Saturação por Bases

O Valor S variou de 0,66 (muito baixo) a 42,9 (alto) sendo a média de 9,91cmol_c dm⁻³. De um total de 36 amostras de horizontes com mais de 5% de carbono orgânico, 31% das amostras apresentam valor S menor ou igual a 3,0cmol_c dm⁻³, mostrando que muitos Organossolos são de baixa fertilidade natural e, se cultivados, podem necessitar de adubações, sejam elas minerais ou orgânicas. Porém, a maioria apresenta altos valores de soma de bases trocáveis. Destaca-se, entretanto, que podem ainda haver limitações quanto à fertilidade dos solos, já que em alguns solos os níveis de Na⁺ e Mg²⁺ são elevados, indicando salinidade.

Na Figura 13 os perfis estudados são separados em função do ambiente de formação para a comparação da relação entre o teor de matéria orgânica determinado pela mufla e a soma de bases.

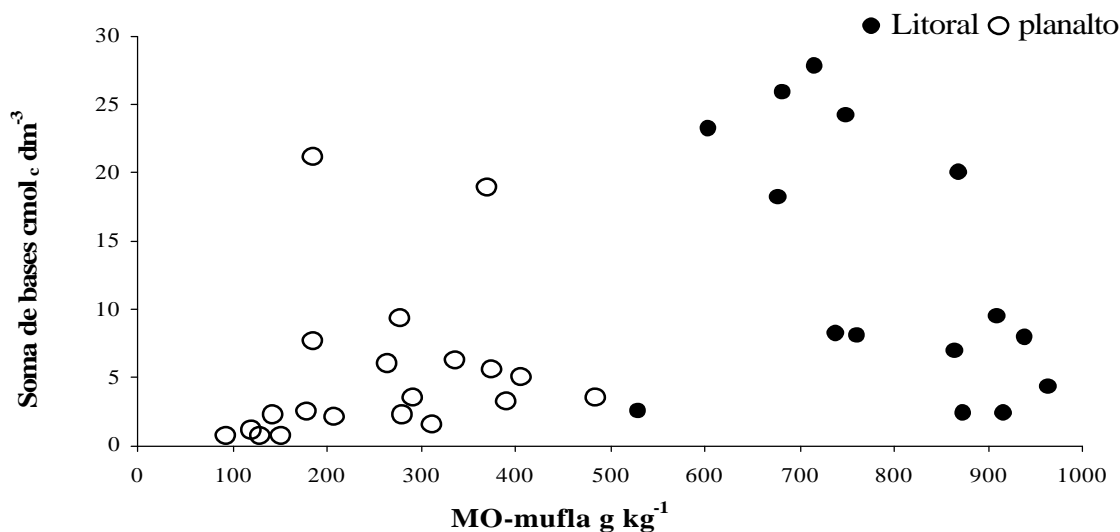


Figura 13. Relação entre soma de bases e o teor de matéria orgânica determinado pela mufla.

Nota-se na Figura 13 uma diferenciação entre os solos nos ambientes de várzeas e de planícies litorâneas e os formados em ambiente de planalto. Os perfis identificados como litoral tem maior variação da soma de bases, além do teor mais elevado de matéria orgânica, quando comparados aos formados em ambiente de planalto. Ainda, os primeiros apresentam perfis com maiores valores de saturação por bases (como exemplos: o RJ-3 Hdp, Hdo1, Hdo2, Hdo3 sob campo de várzea em pousio de culturas anuais e o RJ-4 Hdp1 e Hdp2 em pasto de gramíneas com samambaia) o que pode estar relacionado ao aporte de bases pelos sedimentos de origem marinha e da adição de posições mais altas da paisagem, assim como da adubação no RJ-4. Nos solos em ambiente de planalto, em geral a soma de bases é baixa, a exceção do perfil DF-1 que apresenta soma de bases no Hdp e no Hd2 superior a média (18,9 a 21,0 cmol_c dm⁻³) sendo o primeiro solo considerado eutrófico.

Diferente do observado nos solos minerais, não houve correlação entre o Valor S e os atributos Valor T e Valor H (Tabela 8). Já o teor de carbono orgânico total (CO_CHN) e o teor de matéria orgânica determinado pela mufla (MO_mufla) apresentaram correlação significativa com o pH em água (negativa) e com o Valor T e o Valor H (positiva).

Tabela 8: Coeficientes de correlação entre as propriedades do complexo sortivo e o teor de matéria orgânica.

	pH em água	Valor T	Valor H
Valor V%	0,33*	-0,06ns	-0,37*
Valor S	0,10ns	0,23ns	-0,10ns
CO_CHN	-0,67***	0,57***	0,33*
MO_mufla	-0,64***	0,55***	0,42**

*- significativo a 5% de probabilidade. **- significativo a 1% de probabilidade. ***- significativo a 0,01% de probabilidade. Ns – não significativo; CO_CHN (g kg⁻¹)= Carbono Orgânico pelo analisador elementar PerKin Elmer 2400 CHNS; MO_mufla (g kg⁻¹)= Combustão quantitativa por 6 horas a 600°C; Valor S = Soma de Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺ Na⁺ em cmol_c dm⁻³. H⁺ = em cmol_c dm⁻³; Valor T = Ca + Mg + K + Na+ (H + Al)/100; Valor V% = S/T x 100.

A elevada CTC nos Organossolos deve-se, principalmente, a presença dos colóides orgânicos, que possuem grande superfície específica (Brady, 1986) sendo observados valores de T que variaram de 15,28 a 117,74 cmol_c dm⁻³. Resultados semelhantes foram encontrados por Lani (1998) em Organossolos Tiomórficos e Gleissolos Tiomórficos, e por Conceição (1989) trabalhando com solos não Tiomórficos. Souza Júnior et al. (2001) trabalhando com solos Tiomórficos das várzeas do Rio Coruripe, encontrou valores de H⁺ de 3,3 a 39,9 cmol_c dm⁻³ e valor T de 22,9 a 110,2 cmol_c dm⁻³.

A saturação por bases (Valor V) variou de 2,19 a 63%, com 70% dos valores iguais ou inferiores a 20% e 94% dos valores iguais ou inferiores a 50%. Esses resultados expressam o predomínio do H⁺ no complexo sortivo do solo, corroborando a afirmação de que a alta CTC dos Organossolos não se traduz diretamente em alta fertilidade natural.

4.5. Extração e Quantificação de Alumínio

As variáveis envolvidas na determinação do alumínio em Organossolos são o tipo de extrator usado e a sua quantificação, sendo que o método da titulação (Embrapa, 1997) desenvolvido para solos minerais pode não ser adequado para medir Al em solos com elevado teor de matéria orgânica. Ela interfere na determinação do Al pela contribuição do hidrogênio proveniente dos ácidos orgânicos. Outro ponto importante é a hidrólise de elementos como o ferro e o manganês e, em solos tiomórficos, a oxidação do enxofre.

A Figura 14(a) e (b) mostram a quantidade de alumínio extraído pelo CuCl_2 e KCl nos diferentes ambientes de formação. Tanto nos solos de regiões litorâneas e de várzeas (Figura 14a) como nos de ambiente altimontano e planalto (Figura 14b) a concentração de Al extraída pela solução de cloreto de cobre foi maior que para a solução de KCl , independente do método de quantificação do Al. Os teores de Al extraídos com cloreto de cobre e determinados pelo plasma variaram de 80,59 a 777,04 $\text{mmol}_e \text{dm}^{-3}$, muito acima dos valores de Al extraídos com KCl e determinado pelo plasma, que variaram de 1,8 a 102,33 $\text{mmol}_e \text{dm}^{-3}$ (Anexo - Tabela 2). Este comportamento é devido à capacidade de cloreto de cobre de extrair o alumínio fortemente complexado com a matéria orgânica do solo (Oates & Kamprath, 1983b).

Quanto à comparação entre os teores de Al extraídos pelo KCl e determinados pelos distintos métodos, houve uma grande variação. Entretanto, nos solos de ambiente altimontano e planalto, geralmente, os teores de Al quantificados por titulação com NaOH (Embrapa, 1997) apresentaram-se menores que para os demais métodos. O que sugere que a natureza do material orgânico deve ser considerada na interpretação da acidez do solo e toxidez para as plantas devida ao Al.

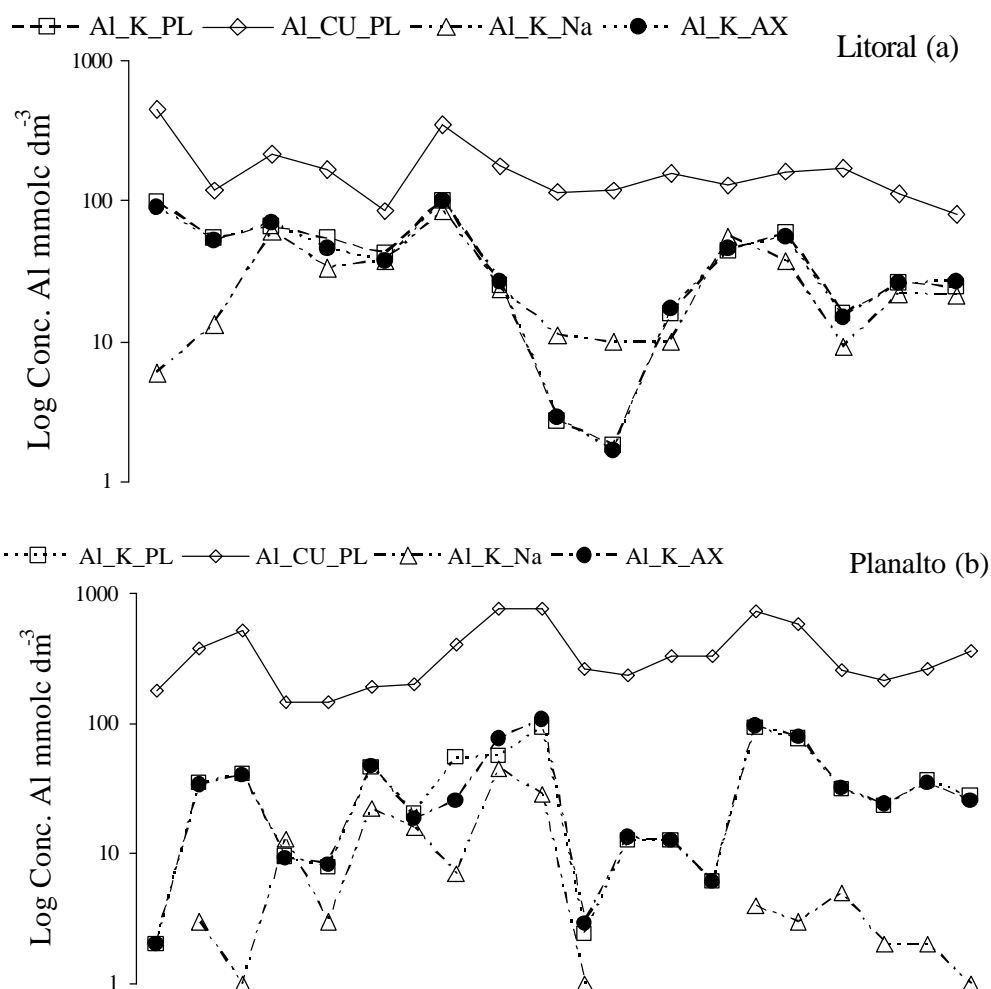


Figura 14: Teores de alumínio determinados pelos diferentes métodos em solos de ambientes de várzeas litorâneas (a) e ambientes altimontanos ou de planalto (b).

Al_K_PL = Alumínio extraído com KCl e determinado pelo ICP-OES; Al_Cu_PL = Alumínio extraído com KCl e determinado por ICP-OES; Al_K_Na = Alumínio extraído com KCl e titulado por NaOH (EMBRAPA, 1997); Al_K_AX = Alumínio extraído com KCl e determinado por espectrometria com Alaranjado de Xilenol

Na Figura 15 foi comparada a concentração de alumínio extraído com CuCl_2 nos ambientes de várzeas e litorâneos vs. altimontanos e de planaltos em relação ao teor de carbono na fração ácido húmico. É possível perceber uma clara distinção entre os ambientes de formação de solos. Entre as causas deste comportamento, uma poderia ser o aumento relativo de Al no ambiente de planalto, pelo intemperismo dos materiais de origem em condições de boa drenagem e remoção das bases (Figura 13, pág 48), predominando o Al na solução do solo e no complexo de troca, pela lixiviação dos demais cátions do complexo sortivo. Já em ambientes de planície, a má drenagem favorece a formação de minerais secundários de argila com maior atividade e a permanência da sílica no sistema, além da maior adição de bases como Ca^{2+} e Mg^{2+} e, nas áreas costeiras, do Na^+ . Assim, apesar dos altos teores de matéria orgânica, contribuindo com hidrogênio, no complexo sortivo (Figura 12, pág 47) tem-se o predomínio de bases e não de Al trocável (Figura 13, pág 48). Ainda, no ambiente de planície não se observa uma correlação entre o teor de Al e o C-FAH, o que sugere uma influência diferenciada da natureza da matéria orgânica nestes ambientes.

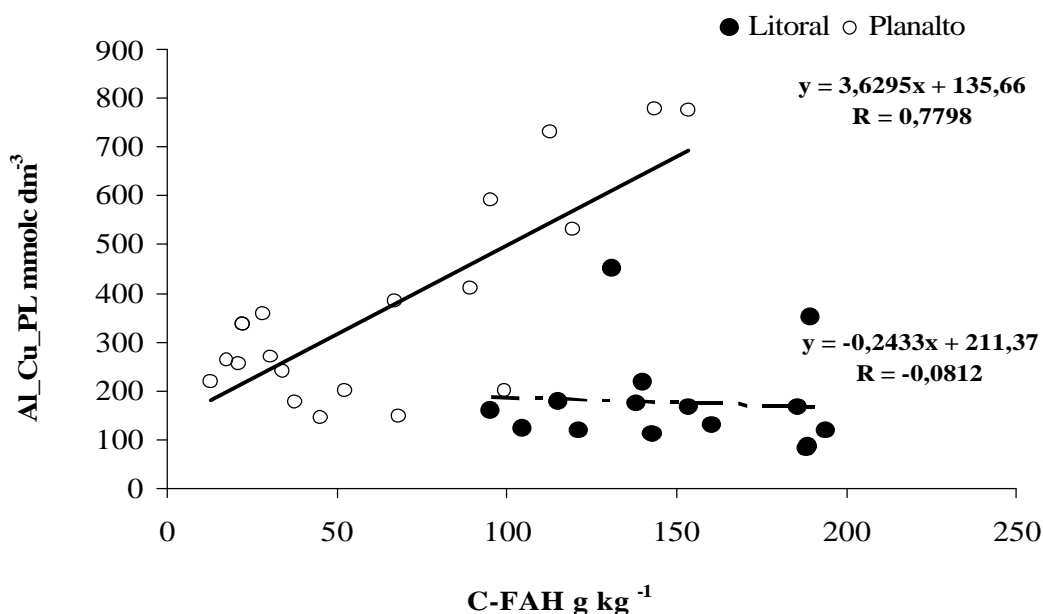


Figura 15. Relação entre o alumínio extraído pelo cloreto de cobre (Al_Cu_PL) e determinado pelo plasma com o carbono na fração ácido húmico (C-FAH).

O alumínio nos ambientes altimontanos e de planalto parece estar muito mais relacionado às frações orgânicas quando comparado com os ambientes de várzeas como observado pela relação entre o Al extraído pelo cloreto de cobre e determinado pelo plasma e a relação EA:HUM (Figura 16). Segundo Benites et al. (2000), essa relação fornece informações sobre a gênese do solo, identificando zonas de movimentação ou acúmulo de carbono. Estes autores observaram picos da relação EA/HUM em horizontes espódicos. Em Latossolos esses valores decrescem continuamente em profundidade. Nos perfis estudados não há predominância de acréscimo ou decréscimo dessa relação com a profundidade, indicando que vários podem ser os fatores que influenciaram na proporção de compostos alcalino-solúveis ou insolúveis, incluindo vegetação original, uso do solo, ambiente de formação e clima, o que estaria contribuindo com uma maior complexação do alumínio com as frações orgânicas nestes solos.

Para as demais frações da matéria orgânica, não foram observadas correlações com o teor de Al, nos dois ambientes de formação, como pode ser observado nas Figuras 1 a 4 no

Anexo II. Possivelmente, será necessário incluir maior número de perfis e horizontes para avaliar a relação entre o Al e as demais frações da matéria orgânica.

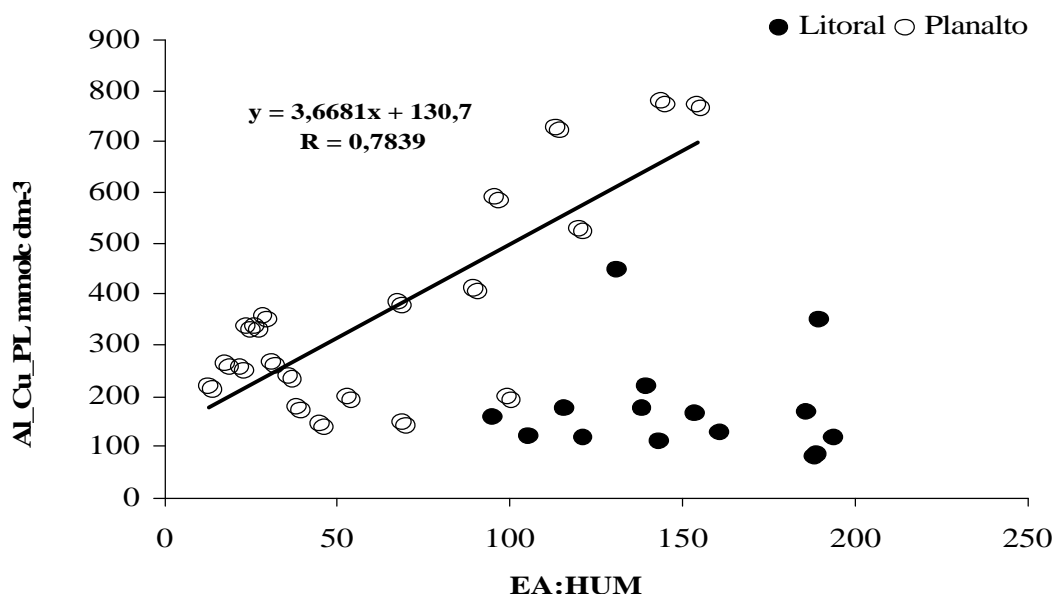


Figura 16: Correlação entre o alumínio extraído pelo cloreto de cobre (Al_Cu_PL) e determinado pelo plasma com a relação extrato alcalino/húmico (EA/C-HUM).

Pela análise de regressão entre os métodos de determinação do alumínio (Tabela 9) observa-se que os valores de Al quantificados pela espectrometria de emissão atômica em plasma acoplado indutivamente (ICP-OES) apresentaram alta correlação com os determinados pela espectrometria molecular com o alaranjado de xilenol (AX). A correspondência entre os métodos Al_K_PL e Al_K_AX apresentou uma alta correlação ($r = 0,99^{***}$), mostrando que a dispersão dos dados é pequena, sendo os dois métodos equivalentes. O mesmo não ocorreu entre os métodos Al_K_PL e Al_K_Na. A correspondência foi muito baixa, veja que o R^2 (coeficiente de determinação) foi de 0,30 e a dispersão dos dados é muito grande, sendo estes dois métodos não correspondentes.

A correspondência entre os métodos Al_K_PL e Al_Cu_PL também foi muito baixa. O R^2 (coeficiente de determinação) foi de 0,36 e a dispersão dos dados também foi grande, portanto os métodos de extração com cloreto de cobre e cloreto de potássio não são correspondentes.

Tabela 9. Coeficientes da análise de regressão para os dois métodos de determinação do alumínio testados.

X	Y	R2	Coeficiente Linear			Coeficiente Angular			P(%)
			Min.	Médio	Máx.	Min.	Médio	Máx.	
Al_K_PL	Al_K_AX	0,95	-4,5	-0,47	3,57	0,92	1,00	1,08	***
Al_K_PL	Al_K_Na	0,30	-6,79	3,15	13,09	0,18	0,38	0,58	ns
Al_K_PL	Al_Cu_PL	0,36	54,74	141,3	227,86	2,02	3,75	5,48	ns

Al_K_PL = Alumínio extraído com KCl e determinado pelo ICP-OES; Al_Cu_PL = Alumínio extraído com KCl e determinado por ICP-OES; Al_K_Na = Alumínio extraído com KCl e titulado por NaOH (EMBRAPA, 1997); Al_K_AX = Alumínio extraído com KCl e determinado por espectrometria com Alaranjado de Xilenol

A distribuição dos dados na Figura 17 corrobora o apresentado na Tabela 9. A correspondência entre os métodos de determinação do alumínio extraído com cloreto de potássio e determinado pelo plasma (Al_K_PL) e o alumínio extraído com cloreto de potássio e determinado pelo Alaranjado de Xilenol (Al_K_AX) foi alta e a dispersão dos dados no gráfico é pequena, o que permite equiparar os dados obtidos de um método pra outro.

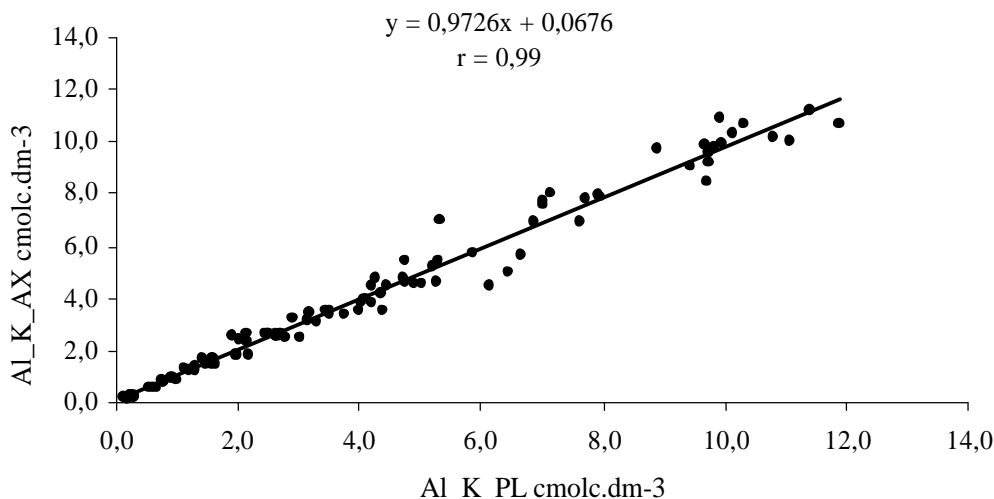


Figura 17. Correspondência entre os métodos do Al extraído com KCl e determinado pelo plasma (Al_K_PL) e do Al extraído com KCl e determinado pelo método do alaranjado de xilenol (Al_K_AX).

A Figura 18 e a Tabela 10 mostram a ordenação das características entre os extratores e os métodos de determinação utilizados produzidos pela análise de componentes principais (ACP) notando-se a formação de três grupos de dados. O comprimento das linhas é proporcional á sua importância e os ângulos entre elas refletem as intercorrelações entre as variáveis (Alvarenga & Davide, 1999). O ângulo entre determinada linha e cada eixo de ordenação representa um grau de correlação com o eixo (Souza, 1996).

Tabela 10. Dados da análise de componente principal.

	F1	F2	F3	F4
Autovalores	2,786	0,982	0,213	0,019
Variância (%)	69,654	24,552	5,325	0,469
Cumulativo (%)	69,654	94,206	99,534	100,00

A relação entre o teor de Al extraído com cloreto de potássio e cloreto de cobre e quantificado pelos métodos: plasma (Al_K_PL e Al_Cu_PL); alaranjado de xilenol (Al_K_AX) e titulação com NaOH (Al_K_Na); pode ser observada na Figura 18, onde estão representadas as projecções das variáveis no primeiro plano factorial, o qual preserva a estrutura topológica das variáveis. Evidenciam-se nitidamente as elevadas correlações positivas entre o Al_K_PL e Al_K_AX sendo esta relação explicada por 70% dos valores o que não foi observado para o Al_K_Na e para o Al_Cu_PL, que se encontram fracamente associados as outras variáveis sendo este comportamento explicado por 25% dos dados.

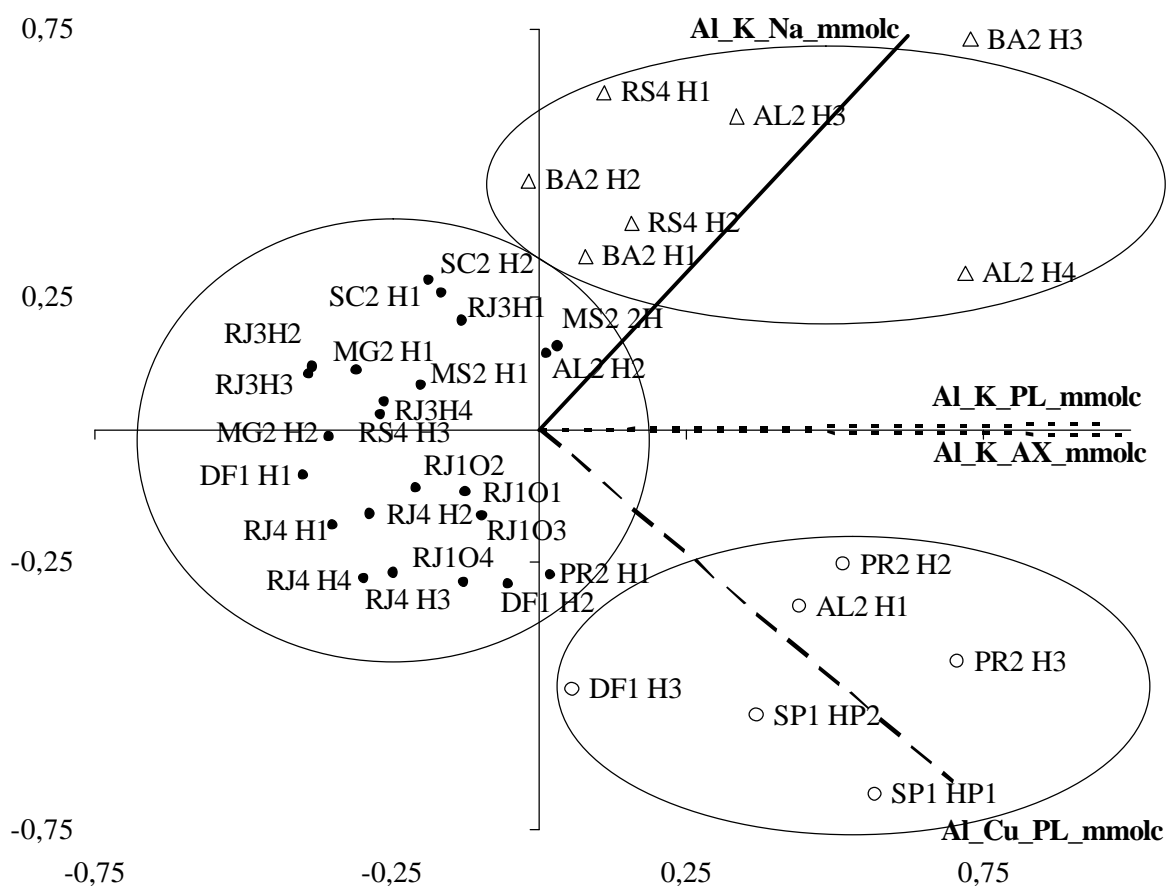


Figura 18. Ilustração dos 3 grupos de dados formados em função da relação entre os valores de Al_K_AX e do Al_K_PL, onde o eixo x explica 70% dos dados observados e o eixo y explica apenas 25% da relação.

Fazendo-se a dispersão dos dados de alumínio com o carbono da fração ácido fulvico foi possível perceber a formação de basicamente dois grupos de dados (Figura 19 e Anexo II - Tabelas 3, 4). No primeiro grupo têm-se os dados onde os valores de Al extraídos com KCl e determinados pelo plasma (Al_K_PL) apresentam-se muito maiores em comparação aos do Al determinado por titulação (Al_K_Na). No segundo grupo, o Al_K_PL apresenta valores menores ou iguais aos medidos pelo método Al_K_Na.

A diferença no grupo onde o Al_K_PL é maior que o Al_K_Na, indica que na titulação se está obtendo menos hidrogênio do que seria esperado pela hidrólise do Al^{+3} , ou seja, o Al deve estar complexado a matéria orgânica ou em uma forma polimérica, como ocorre nos solos minerais com as argilas interestratificadas, ou ainda poderia haver interferência no método de quantificação de Al por outros elementos.

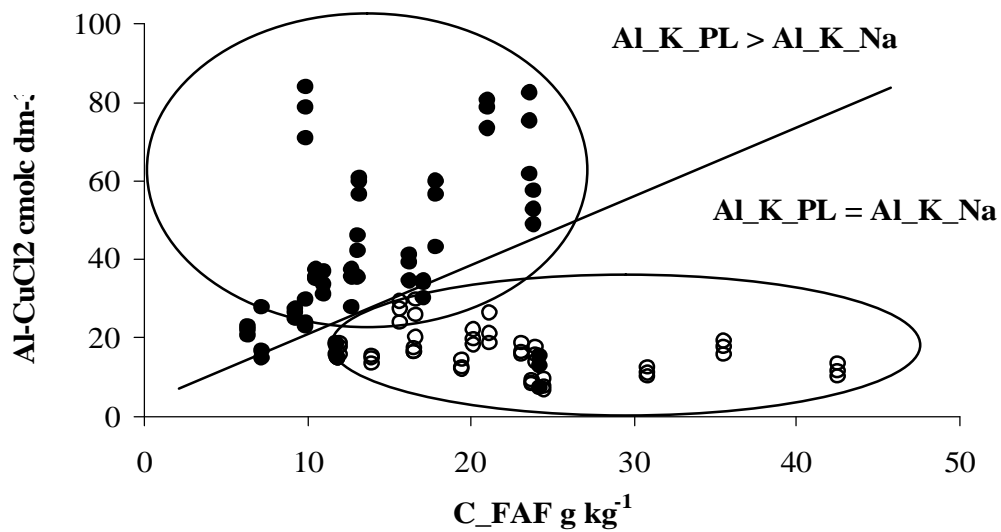


Figura 19: Ilustração dos 2 grupos de dados formados em função da relação entre os valores de Al_Cu_PL e o C_FAF .

Para testar estas premissas foram avaliados os parâmetros teor de carbono na fração ácido fúlvico (C_FAF) e na fração ácido húmico (C_FAH) e sua relação com a distribuição dos teores de Al em função do extrator e do método de quantificação. Porém os teores de carbono na porcentagem em CHN nas frações ácido fúlvico e ácido húmico são muito próximos entre cada horizonte, na maioria dos solos estudados (Tabela 3, pag 37-38) o que não justificaria esta hipótese. A Figura 20 mostra a relação entre o Al_K_PL e a relação C_FAH/C_FAF nos dois ambientes de formação dos Organossolos, indicando que o alumínio pode estar ligado tanto ao C_FAF como ao C_FAH , dependendo do ambiente de formação e do tipo de manejo a qual o solo possa estar sendo submetido.

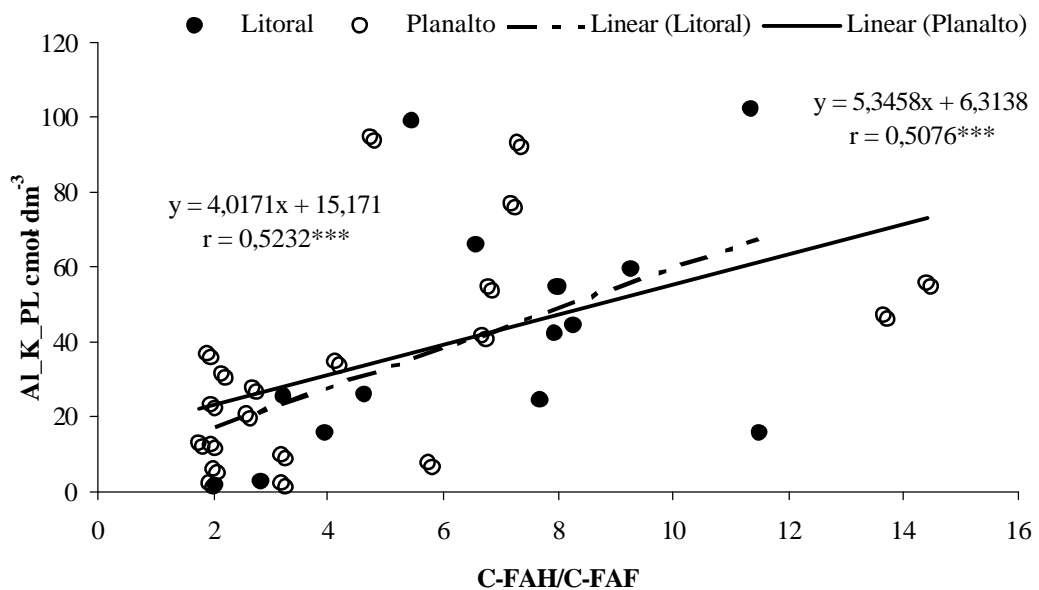


Figura 20. Relação entre o Al extraído com KCl e determinado pelo plasma com a relação C_FAH/C_FAF .

Quanto a uma interferência na análise pelos elementos ferro e manganês, seus teores são em geral baixos nos solos examinados (Tabela 5 no Anexo II). Além disso, o pH mais favorável para a formação de complexos de AX com Fe(III) é ao redor de 1,5 (Cheng, 1959; Craig et al., 1999; apud Santos, 1991; e Coscione, 2001), que não foram observados nos horizontes avaliados. Já os altos valores de Al encontrados na extração com cloreto de cobre sugerem que parte desse Al está realmente complexado a matéria orgânica.

No segundo grupo (Figura 19), onde o Al_K_PL é menor ou igual ao Al_K_Na, possivelmente isto ocorre porque há mais H⁺ titulado que não é devido à hidrólise do Al, e isto pode ser evidenciado, num primeiro momento, pelo fato de neste grupo haver uma maior quantidade de C_FAF. Os grupamentos funcionais que conferem a característica de fraca acidez, como os provenientes dos ácidos carboxílicos, se concentram na fração ácidos fúlvicos. Uma segunda hipótese pode ser devido à presença de outros elementos hidrolisáveis, principalmente, ferro e manganês. A primeira hipótese é mais forte, haja vista que os teores de ferro e manganês nestes solos (Anexo II, Tabela 5) não apresentam grande diferenciação, principalmente, se considerarmos o coeficiente de variação que foi muito alto 145,1 4 105,3, respectivamente. Ainda, há uma correlação positiva entre o Al extraído pelo cloreto de cobre e determinado pelo plasma e o teor de carbono na fração ácido húmico (Figura 15, pag.49) e, nos solos em ambiente de planalto, com a relação extrato alcalino/humina (Figura 16, pag.50). Portanto, pode-se especular que o Al esteja ligado fortemente a humina, principalmente, e ao ácido húmico, não sendo extraído pelo cloreto de cobre.

O teste T de médias para Al⁺³ determinado pela titulação corrobora com os dois grupos, no primeiro onde o Al_K_PL é muito maior que o Al_K_Na (-2,46), é significativamente menor quando comparado com o segundo grupo, onde o Al_K_PL é menor ou igual ao Al_K_Na (4,11).

Os valores de Al extraídos com KCl e quantificados pelo plasma e nos horizontes formados em ambientes de várzeas e planícies litorâneas apresentaram correlação negativa com o C-FAF (Figura 21), mostrando que, com o aumento da concentração de C-FAF tem-se a diminuição da concentração de Al na solução e, conseqüentemente, a diminuição da toxidez para as plantas.

Nos solos hidromórficos as vias de neossíntese microbiana e de insolubilização são desencadeadas com o abaixamento do lençol freático, resultando na aeração das camadas superficiais. A ação dos microorganismos nos processos de decomposição e humificação é reativada, com o surgimento de condições aeróbicas nas áreas de várzeas e de temperaturas mais elevadas em ambientes altimontanos. A alternância de umedecimento e secagem, resultante de processos naturais ou pelo uso antrópico, tende a promover uma maior evolução do húmus pela via de insolubilização. A drenagem favorece a polimerização e policondensação de precursores fenólicos solúveis e de ácidos fúlvicos e ácidos húmicos, gradativamente mais estáveis (Duchaufour, 1977; Conceição et al., 1999; Dabin, 1980; Volkoff & Cerri, 1988).

Quimicamente as três frações diferem entre si em peso molecular, características analíticas e conteúdo de grupos funcionais. Os ácidos fúlvicos têm menor peso molecular, porém maior conteúdo de grupos funcionais contendo oxigênio (CO₂H, OH, C=O) por unidade de peso do que as outras duas frações húmicas (Schnitzer, 1982). O que estaria favorecendo a maior complexação do Al pelos ácidos fúlvicos.

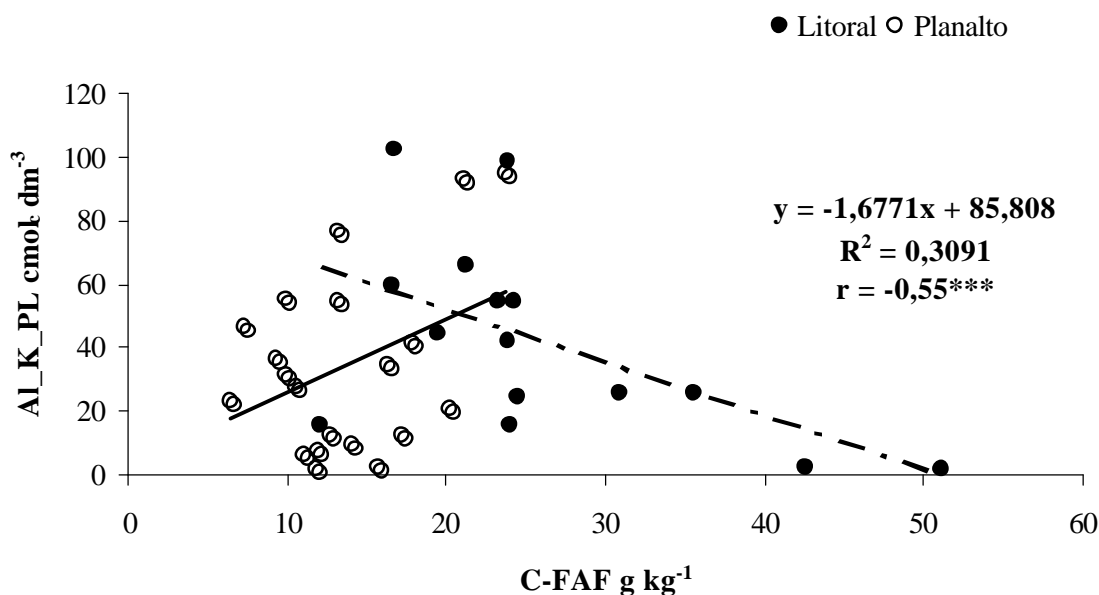


Figura 21. Relação entre o C da fração ácido fúlvico (C_FAF) e o Al extraído com KCl e determinado pelo plasma (Al_K_PL), nos ambientes de planícies litorâneas e várzeas e nos ambientes de elevada altitude.

O cloreto de cobre tem condições de extrair o alumínio fortemente complexado aos colóides orgânicos e minerais do solo sendo referido como alumínio total; o cloreto de potássio extrai o alumínio que está fracamente complexado aos colóides orgânicos e minerais do solo sendo chamado de alumínio solúvel; já os ligantes orgânicos solúveis na solução do solo tem propriedades de complexar o alumínio da solução mantendo-o solúvel. Nos solos com elevado teor de matéria orgânica como os Organossolos, haverá muito mais ácidos orgânicos em solução, conseqüentemente mais alumínio estará disponível na solução do solo associado a estes ácidos orgânicos. O método da titulação adotado pela Embrapa tem dificuldades de quantificar o Al associado à matéria orgânica do solo, quantificando apenas o Al livre da solução do solo (Al^{+3}). Na Figura 22 podemos perceber que há uma alta correlação entre o Al em solução associado a frações orgânicas (Al_Frações orgânicas) (obtido pela subtração do alumínio total, extraído pelo $CuCl_2$ determinado pelo plasma, pelo Al^{+3} , extraído pelo KCl e determinado pelo plasma) e a soma das frações húmicas. Tanto no ambiente altimontano e de planalto como nos Organossolos de várzeas e planícies litorâneas as correlações foram significativas, entretanto têm sinal inverso em função do ambiente.

Pode-se inferir destes resultados que a metodologia adotada pela Embrapa para quantificação do alumínio é eficiente apenas para quantificar o Al^{+3} livre na solução do solo. Em Organossolos o Al encontra-se complexado a matéria orgânica e em alguns casos em uma forma polimérica, como ocorre nos solos minerais com as argilas interestratificadas. Em ambientes de regiões altimontanas e de planalto a maior concentração de alumínio no solo, devido à lixiviação das bases, também está associada com o aumento das frações orgânicas, ou seja muito do alumínio em solução nestes solos está complexado com a matéria orgânica do solo. Ao contrário, nos ambientes de várzeas e das planícies litorâneas existe uma redução do alumínio em solução com o aumento da concentração de ácidos orgânicos, possivelmente devido à presença comum neste ambiente de substâncias com menor grau de polimerização, como ácidos húmicos e fúlvicos.

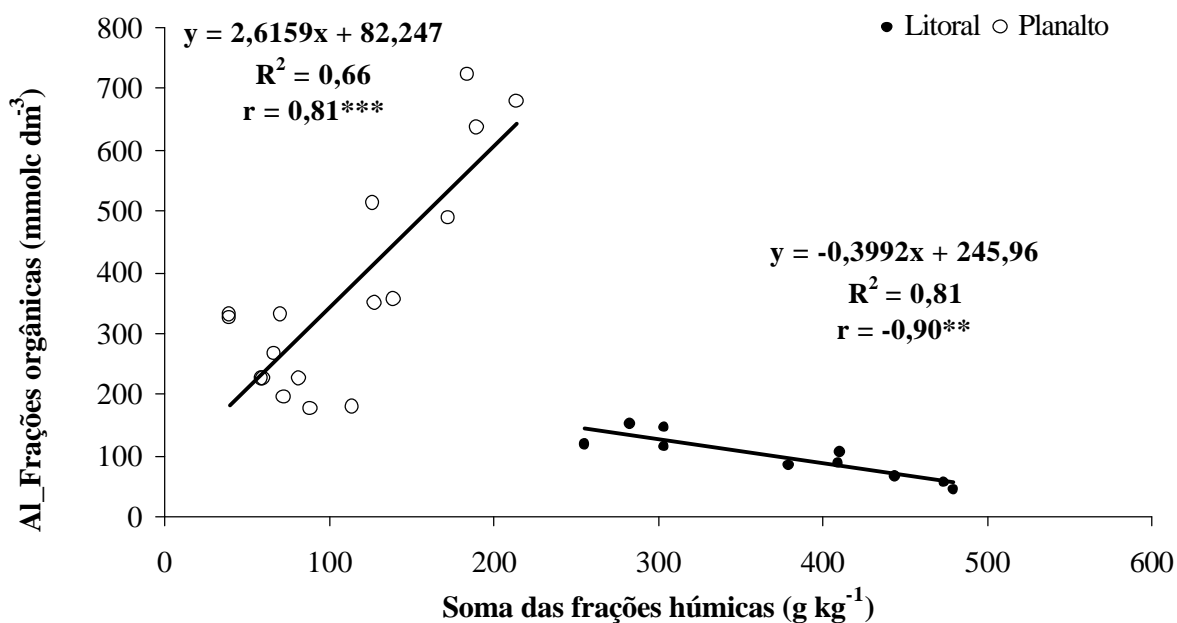


Figura 22: Relação entre a subtração do Al total (extraído pelo CuCl₂ determinado pelo plasma) do Al⁺³ (extraído pelo KCl e determinado pelo plasma) com a soma das frações orgânicas (C_FAH, C_FAF, C_HUM).

Violeta de pirocatecol

O violeta de pirocatecol (PCV) mostrou-se ineficaz na determinação do alumínio monomérico e do alumínio total, apresentando uma baixa variabilidade dos dados. Os teores de Al quantificados por este método (Anexo II – Tabela 2) foram pouco consistentes com os valores encontrados para os demais métodos, titulação com NaOH, pelo alaranjado de xilenol e pelo plasma. O que pode ter contribuído com este baixo desempenho do método foi o elevado teor de ácidos orgânicos dos horizontes dos perfis estudados, interferindo na formação do complexo que é responsável pelo desenvolvimento da cor. Ou ainda que o agente tamponante hexametilenotetramina não tenha sido eficiente na inibição da ação destes ácidos, na quantidade adicionada.

Outro ponto importante é que a elevada concentração de alumínio em alguns dos solos poderia ser responsável pela baixa eficiência do método do violeta de pirocatecol, já que ele foi desenvolvido para uma faixa de concentração de Al mais baixa e as várias diluições necessárias estariam levando a erros na determinação. Portanto, maiores estudos são necessários para adequar o método do violeta de pirocatecol para quantificar alumínio monomérico em Organossolos.

5. CONCLUSÕES

Em geral, os resultados obtidos indicam que os métodos analíticos testados foram influenciados pelo teor de matéria orgânica, as frações húmicas e o ambiente de formação dos Organossolos.

a) No que se refere aos métodos de determinação do pH, em Organossolos, tanto o pH em água, o em KCl como o pH SMP podem ser usados para expressar a acidez do solo.

b) Foi observada uma correlação altamente significativa entre o pH SMP e a acidez potencial (medida através dos teores de H + Al extraíveis do solo em pH 7,0). O que indica que a acidez potencial dos Organossolos pode ser inferida facilmente pelo pH SMP.

c) Não foi observada correlação entre o Valor S e os atributos Valor T e Valor H. Já o teor de carbono total (CO_CHN) e o teor de matéria orgânica determinado pela mufla (MO_mufla) apresentaram correlação significativa com o pH em água (negativa) e com o Valor T e o Valor H (positiva).

d) A solução de KCl foi eficiente para extrair o Al da solução do solo e o fracamente associado à matéria orgânica.

e) Tanto nos solos de regiões litorâneas e de várzeas como nos de ambiente altimontano e planalto a concentração de Al extraída pela solução de cloreto de cobre foi maior que para a solução de KCl, independente do método de quantificação do Al.

f) Os valores de Al quantificados pelo plasma (PL) apresentaram alta correlação com os determinados pela espectrometria molecular com o alaranjado de xilenol (AX). A correspondência entre os métodos Al_K_PL e Al_K_AX apresentou uma alta correlação e a dispersão dos dados é pequena, sendo os dois métodos equivalentes. O mesmo não ocorreu entre os métodos Al_K_PL e Al_K_Na. A correspondência foi muito baixa, o r (coeficiente de correlação) foi de 54% e a dispersão dos dados é muito grande, portanto estes dois métodos não são correspondentes. O mesmo ocorreu entre os métodos de extração de Al com cloreto de cobre e cloreto de potássio.

g) O violeta de pirocatecol (PCV) mostrou-se ineficaz na determinação do alumínio monomérico e do alumínio total. Os teores de Al quantificados por este método foram pouco consistentes com os valores encontrados para os demais métodos, titulação com NaOH, pelo alaranjado de xilenol e pelo plasma.

A diferenciação entre os Organossolos formados em ambiente de várzeas e planícies litorâneas e os de ambiente altimontano e de planalto, nos atributos de solo e das frações da matéria orgânica e seu comportamento em relação à acidez e ao teor de Al, indica que esta separação é importante para recomendar práticas de manejo da acidez em Organossolos bem como na avaliação da fertilidade destes solos.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A interferência dos ácidos orgânicos e de elementos como ferro, manganês e enxofre, na determinação do alumínio em solos com elevado teor de matéria orgânica, deve ser estudada levando em consideração o ambiente de formação e o grau de decomposição da matéria orgânica.

Um estudo envolvendo materiais sápricos, hêmicos e fíbricos, com um grande número de horizontes nos três estágios de decomposição da matéria orgânica, deve ser feito para verificar a relação entre o alumínio nos solos em cada ambiente com as frações da matéria orgânica. Esta proposta é também relevante para diferenciação de classes de Organossolos.

A determinação do Al pelo método da Embrapa parece quantificar apenas o Al^{+3} livre na solução do solo e poderia ser utilizada para a recomendação de calagem em Organossolos. Porém deve ser acompanhada a resposta das plantas, uma vez que o aumento da mineralização da matéria orgânica irá liberar Al associado às substâncias orgânicas.

Para Organossolos os métodos de recomendação da calagem podem superestimar as doses de calcário necessárias, quando o nível de acidez e o teor de Al são os critérios utilizados. Estudos devem ser feitos para calibrar a recomendação de calagem nesses solos em função da resposta de lavouras. Já a recomendação baseada na necessidade de cálcio e magnésio, possivelmente será adequada para atender as necessidades da lavoura e deve ser preferida em relação à recomendação baseada no teor de Al e na acidez do solo, determinados pelo método da Embrapa.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABREU, C.A.; ABREU, M.F.; BERTON, R.S. Análise química de solos para metais pesados, Tópicos em Ciência do Solo. V.II, SBCS. Viçosa, p.645-692. 2002.
- ALVARENGA, M. I. N.; DAVIDE, A. C. Características físicas e químicas de um Latossolo Vermelho-Escuro e a sustentabilidade de agroecossistemas. Revista Brasileira de Ciência do Solo, v. 23, p. 933-942, 1999.
- ANDERSON, J.M.; INGRAM, J.S.I. Tropical soil biology and fertility: a handbook of methods. Wallingford, CABS Internacional, 171p. 1989.
- ANDRIESSE, J. Uso de solos orgânicos em condições tropicais e subtropicais aliado às possibilidades brasileiras. In: SIMPÓSIO NACIONAL DE SOLOS ORGÂNICOS, Curitiba, 1984. Anais. Curitiba: MA / Provárzeas Nacional, Embrater, Seag - Paraná e Acarpa / Emater - Paraná, p.11-34. 1984.
- ANGHINONI, I.; NICOLODI, M. Estratégias de calagem no sistema plantio direto. FERTBIO 2004 (Reunião de Fertilidade do Solo e Biologia do Solo) Lages – SC. 2004.
- ANJOS, L.H.C.; PEREIRA, G.M.; RAMOS, D.P. Matéria orgânica e pedogênese. In: SANTOS, G. de A.; CAMARGO, F.A. de O. Fundamentos da matéria orgânica do solo: ecossistemas tropicais e subtropicais. Porto Alegre, Genesis, p.91-115. 1999.
- BACHE, B.W. Aluminium mobilization in soils and waters. J. Geol. Soc. 143: 699-706. 1986.
- BARNHISEL, R. & BERTSCH, P.M., Aluminum, in methods of soil analysis, Part 2, chemical and microbiological properties, 2nd ed., Page, A.L., Miller, R.H., & Kenney, D.R., Eds., American Society of Agronomy, Madison, WI, chap. 16. 1982.
- BASCOMB, E. W. Distribution of pyrophosphate extractable iron and organic carbon. J. Soil Sci. 19:251-268. 1968.
- BATJES, N.; Management options for reducing CO₂ concentrations in the atmosphere by increasing carbon sequestration in the soil, International Soil Reference and Information Centre: Wageningen. 1999.
- BATJES, N.H.; DIJKSHOORN, J.A. Carbon and nitrogen stocks in the soils of the amazon region. Geoderma. 89: p.273 – 286. 1999.
- BAYER, C.; MIELNICZUK, J. Características químicas do solo afetadas por métodos de preparo e sistemas de cultura. R. Bras. Ci. Solo, 21:105-112, 1997.
- BAYER, C.; MIELNICZUK, J. Dinâmica e função da matéria orgânica. In: SANTOS, G.A.; CAMARGO, F.A.O. (Eds.) Fundamentos da matéria orgânica do solo: ecossistemas tropicais e subtropicais. Porto Alegre: Genesis, p.9-26. 1999.
- BENITES, V.M.; MADARI, B.; MACHADO, P.L.O.A. Extração e fracionamento quantitativo de substâncias húmicas do solo: um procedimento simplificado de baixo custo. Rio de Janeiro: Embrapa Solos 13 p. (Comunicado Técnico, 14). 2003.
- BENITES, V.M. Caracterização química e espectroscópica da matéria orgânica e suas relações com a gênese de solos da Serra do Brigadeiro, Zona da Mata mineira. 1998. 125f. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas)-Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 1998.

- BERTSCH, P.M. & BLOOM, P.R. Aluminum. In: SPARKS, D.L. et al. (Ed.) Methods of soil analysis. SSSA, Madison. p. 517-550. (Book Series: 5) 1996.
- BERTSCH, P.M., ALLEY, M.M. & ELMORE, T.L., Automated aluminum analysis with the aluminon method. Soil Sci. Soc. Am. J., 45, 666, 1981.
- BERTSCH, P.M.; PARKER, D.R. Aqueous polynuclear aluminum species. In SPOSITO G. (ed) The environmental chemistry of aluminum. Boca Raton: Lewis, p. 117-168. 1995.
- BLOOM, P.R.; MCBRIDE, M.B.; WEAVER, R.M., Aluminum organic matter in acid soils: Buffering and solution aluminum activity. Soil Sci. Soc. Am. J. 43:488-493. 1979.
- BLOOM, P.R.; WEAVER, R.M.; AND MCBRIDE, M.B. The spectrophotometric and fluorometric determination of aluminum with 8-hydroxyquinoline and butyl acetate extraction. Soil Sci. Soc. Am. J., 42, 713, 1978.
- BLOOM, P.R.; ERICH, M.S. The quantification of aqueous aluminum. In: SPOSITO, G. (ed.) The environmental chemistry of aluminum (2nd ed.), Lewis Publishers, Boca Raton, Florida. p. 138. 1996.
- BLOOM, P.R. Metal-organic matter interactions in soil. In: DOWDY, R.H. (ed) Chemistry in the soil environment. ASA Madison, WI. p. 129-150. 1981.
- BOOM, M.; BRASSER, H.J.; HANSFORD, G.S. & HEIJNEN, J.J. Comparison of the oxidation kinetics of different pyrites in the presence of thiobacillus ferrooxidans or leptospirillum ferrooxidans. Hydrometallurgy, 53:57-72, 1999.
- BÖTTCHER, M.; HESPENHEIDE, B. & LLOBET-BROSSA, E. The biogeochemistry, stable isotope geochemistry, and microbial community structure of a temperate intertidal mudflat: an integrated study. Cont. Shelf Res., 20:1749-1769, 2000
- BRADY, N.C. Solos Orgânicos (Histosols). Sua natureza, propriedades e utilização. In: Natureza e propriedade dos solos. Rio de Janeiro: Livraria Freitas Bastos, 554p. 1989.
- BRASIL. Ministério da Agricultura. Departamento nacional de pesquisa agropecuária. divisão pedologia. Levantamento de reconhecimento de solos do Rio Grande do Sul. Recife. Recife, (DNPEA. Boletim Técnico, 30), 431p. 1973.
- BRAUNER, J.L. Extração e determinação do alumínio "trocável" do solo; variação no seu teor influenciado pela aplicação de carbonato de cálcio. Piracicaba: USP/ESALQ, (Dissertação - Mestrado), 34p. 1966.
- BREEMEN, N.V. & BUURMAN, P. Soil formation. Dordrecht, Kluwer, 376p. 1998.
- CAMARGO, O.A.; MONIZ A.C.; JORGE, J.A.; VALADARES, J.M.A.S. Métodos de análise química, mineralógica e física do instituto agronômico de campinas. Instituto Agronômico de Campinas. (Boletim Técnico, 106) 94p. 1986.
- CAMBRI, M.A.; ALLEONI, L.R.F. Complexação do alumínio pela matéria orgânica em solos sob sistema plantio direto. In: Congresso Brasileiro de Ciência do Solo, 29. Ribeirão Preto, Solos: Alicerce dos Sistemas de Produção. CD-Rom. 2003.
- CAMERON, R.S.; RITCHIE, G.S.P.; ROBSON, A.D. Relative toxicities of inorganic aluminum complexes to barley. Soil Sci. Soc. Am. J., 50:1231-1236, 1986.
- CANELLAS, L.P.; SANTOS, G. de A.; SOBRINHO, N.M.B. do B. Reações da matéria orgânica do solo. In: SANTOS, G. de A.; CAMARGO, F.A. de O. Fundamentos da matéria orgânica do solo: ecossistemas tropicais e subtropicais. Porto Alegre, Genesis, p.69-89. 1999.

- CANTARELL, A.H.; DECHEN, A.R; Van RAIJ, B. Influência da origem do cloreto de potássio utilizado em extrações de amostras de solos nos resultados de alumínio trocável. *Bragantia*, Campinas, 10:189-192, 1981.
- CARTER, R. M. Soil sampling and methods of analysis. Canadian Society of Soil Science. LEWIS PUBLISHERS, p. 423-471, 1993.
- CHA, J.M.; CHA, B.W.S. & LEE, J.H. Removal of organo-sulfur odor compounds by *Thiobacillus novellus* SRM, sulfur-oxidizing microorganisms. *Process Biochem.*, 34:659-665, 1999.
- CHAO, T.T. Use of partial dissolution techniques in geochemical exploration. *J. Geochem. Explor.*, 20:101-135, 1984.
- CHENERY, E. M. Thyocolic acid as an inhibitor for iron in the colorimetric determination of aluminum by means of aluminum. *Analyst* 73:501-505, 1948.
- CINTRÓN, G. AND SCHAEFFER-NOVELLI, Y. Introducción a la ecología del manglar. Montevideo. UNESCO (ROSTLAC), 109 p. 1983.
- COLEMAN, N. T. AND THOMAS, G. W.: The basic chemistry of soil acidity. *Soil Acidity and Liming*, Am. Soc. Agron. 12: 1-41. 1967.
- COLEMAN, N. T.; WEED, S. B.; McCracken, R. J. Cation-exchange capacity and exchangeable cations in piedmont soils of North Carolina. *Proc. Soil Sci. Soc. Am.*, 23:146-149, 1959
- CONCEIÇÃO, M. Natureza do húmus e caracterização de solos com elevado teor de matéria orgânica da região de Itaguaí - Santa Cruz, RJ. Tese de Mestrado. UFRRJ, 1989.
- CONCEIÇÃO, M.; ARAÚJO, W.S; CUNHA, T.J.F.; MARTIN NETO, L.; SAAB, S.C. Estudo comparativo de métodos de determinação do teor de matéria orgânica em solos orgânicos do Estado do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro: *Pesqui. Andam.* – Embrapa Solos, n.3, p.5. 1999^a.
- COSCIONE, A. R., O uso de calibração multivariada para a determinação espectrofotométrica simultânea de alumínio e ferro: aplicação na análise de plantas e solo. Tese de Doutorado, Unicamp, 2001
- COSCIONE, A. R.; ANDRADE, J.C. de; RAIJ, B. van. Revisiting titrations procedures for the determination of exchangeable acidity and exchangeable aluminum in soils. *Communications in Soils Science and Plant Analysis*, New York, v.29, p.973 -982, 1998.
- COUTO, E.G. & RESENDE, M. Caracterização da matéria orgânica de alguns solos orgânicos e gleizados do sudoeste da Bahia. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*. 9:185-191, 1985.
- COUTO, E.G. Caracterização, gênese e uso dos solos utilizados pelos agricultores do Alto Rio Arrojado, Bahia. Viçosa, Universidade Federal de Viçosa, Tese de Mestrado. 119p. 1984.
- CRANEY, C. L.; SWARTOUT, K.; SMITH, F. W.; WEST, C. D. Improvement of trace aluminum determination by electrothermal atomic absorption spectrophotometry using phosphoric acid. *Anal Chem* 58:656-658, 1986. In: MANAHAN, STANLEY E. "Frontmatter" *Fundamentals of Environmental Chemistry* Boca Raton: CRC Press LLC, 2001.
- CRONAN, C.S., W.J.WALKER, and P.R. BLOOM. Predicting aluminum in natural waters. *Nature* (London) 324:140-143. 1986.

- CUNNIFF, P. ed. Official methods of analysis of AOAC international. AOAC International 3rd Revision, 16th Edition Gaitersburg. USA, 1997.
- DABIN, B. Les matières organiques dans les sols tropicaux normalement drainés. Cah. ORSTOM, Pedol., 18(3-4):197-215. 1981.
- DAVENPORT, T.W.H. Determination of aluminum in presence of iron; spectrophotometric methods using ferron. Anal. Chem., 21:710-711. 1949.
- DAVEY, B.J.; CONYERS, M.K. Determining the pH of acid soils. Soil Science, Baltimore, 146(3):141-150. 1988.
- DAVIS, J.A. Adsorption of natural dissolved organic matter at the oxide/water interface. Geochim. Cosmochim. Acta, Oxford, 46, 1982. p.2381-2393.
- DEMAS, G.P. & RABENHORST, M.C. Subaqueous soils: pedogenesis in a submersed environment. Soil Sci. Soc. Am. J., 63:1250-1257. 1999
- DODSON, A. & JENNINGS, V. J. Semi-automatic determination of aluminum with xilenol orange, Talanta 19: 801-803, 1972.
- DOLMAN, J.D.; BUOL, S.W. A study of organic soils (Histosols): In the tidewater region of North Carolina. North Carolina Agricultural Experimental Station. Tech. Bul.. n. 181. dez/1967. 47p. 1967.
- DONER, H.E. & LYNN, W.C. Carbonate, halide, sulfate, and sulfide minerals. In: DIXON, J.B. & WEED, S.B., eds. Minerals in soils environments 2.ed. Madison, Soil Science Society of America, p.279-330. 1989.
- DORAN, J.W. Soil quality and sustainability. In: Congresso brasileiro de ciência do solo, 26.; 1997, Rio de Janeiro. CD-ROM. Rio de Janeiro: SBCS, 1997.
- DOUGAN, W.K & WILSON, A.L. The Absorptiometric determination of aluminum in water; a comparison of some chromogenic reagents and the development of a improved method. Analyst, London, 99-413-30, 1974.
- DUCHAUFOR, P.H. Pédogenèse et classification. In: Pédologie, sous la direction de P.H. Duchaufour et B. Souchier, Masson, Paris, 477 p. 1977.
- DURIEZ, M.A.M., JONHAS, R.A.L. Alumínio extraível em solos. Determinação espectrométrica pelo alaranjado de xilenol. Rio de Janeiro, EMBRAPA/SNLCS, 1982.
- EBELING, A. G.; VALLADARES, G. S.; ANJOS, L.H.C.; PEREIRA, M.G. Atributos de solo como indicadores para o manejo sustentável de Organossolos. In: XIV Reunião Brasileira de Manejo e Conservação do Solo e da Água, Cuiabá, MT. Resumo dos trabalhos em anais e completo em CD-ROM. Viçosa, MG: SBCS, v. 1, p. 140-140. 2002.
- EBELING, A. G.; VALLADARES, G. S.; ANJOS, L.H.C.; PEREIRA, M.G. Propriedades Físicas de Organossolos do Estado do Rio de Janeiro. In: XXIX Congresso Brasileiro de Ciência do Solo. Ribeiro Preto. CD-Solo: Alicerce dos Sistemas de Produção. v. 1. 2003.
- EBELING, A.G. ESPINDULA JUNIOR, A.; VALLADARES, G.S., ANJOS, L.H.C.; PEREIRA, M.G. Propriedades químicas como indicadores ambientais em Organossolos do estado do Rio de Janeiro. Revista Universidade Rural, Série Ciências da Vida, Seropédica, RJ, v.24, n.1, 2004.
- EBELING, A.G. Metodologias analíticas para a caracterização de Organossolos no Estado do Rio de Janeiro. Relatório de projeto de pesquisa CNPq/PIBIC - UFRRJ, (não publicado). 2003.

- EMBRAPA. CENTRO NACIONAL DE PESQUISA DE SOLOS. Manual de métodos de análise de solo. Rio de Janeiro, RJ. 212p. 1997.
- EMBRAPA. CENTRO NACIONAL DE PESQUISA DE SOLOS. Sistema brasileiro de classificação de solos. Rio de Janeiro, 169p. 1999.
- EMBRAPA. SERVIÇO NACIONAL DE LEVANTAMENTO E CONSERVAÇÃO DE SOLOS. Levantamento semidetalhado do município do Rio de Janeiro, RJ. Rio de Janeiro: EMBRAPA / SNLCS (Boletim técnico, 66). 389 p. 1980.
- EMBRAPA-EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA – Serviço Nacional de Levantamento e Conservação de Solos. Levantamento Exploratório – Reconhecimento de Solos da Margem Esquerda do rio São Francisco, BAHIA, Recife, 404p. 1976.
- EMBRAPA-EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA -. Levantamento de reconhecimento dos solos do estado do Espírito Santo. Rio de Janeiro, Centro Nacional de Pesquisa de Solos, (Boletim Técnico, 45) 379p. 1978.
- ESCOSTEGUY, P. A. V. & BISSANI, C. A. Estimativa de H +Al pelo pH SMP em solos do Rio Grande do Sul e de Santa Catarina. Revista Brasileira de Ciência do Solo, 23: 175-179, 1999.
- FAQUIN, V.; ANDRADE, C.A.B; FURTINI NETO, A.E.; ANDRADE, A.T & CURI, N. Resposta do feijoeiro à aplicação de calcário em solos de várzea do sul de Minas Gerais. R. Bras. Ci. Solo, Viçosa, v.22, p.651-660, 1998.
- FRANCHINI, J.C.; GONZALES-VILA, F.J.; CABRERA, F.; MIYAZAWA, M.; PAVAN, M.A. Rapid transformation of plant water-soluble organic compounds in relation to cation mobilization in an acid oxisols. Plant and Soil. v.231, p.55-63, 2001.
- FRINK, C.R.; PEECH, M. Determination of aluminum in soil extracts. Soil Science, v.93, p.317-324, 1962.
- FURRER G. & STUMM, W. The role of surface coordination in the dissolution of d-Al₂O₃ in dilute acids. Chimia 37, 338-341. 1983.
- GALRÃO, E.Z. Resposta do trigo à aplicação de cobre em um solo orgânico de várzea. Revista Brasileira de Ciência do Solo, Campinas, v. 12, p.275 – 279, 1988.
- GALRÃO, E.Z; SOUSA, D.M.G. Resposta do trigo à aplicação de cobre em um solo orgânico. Revista Brasileira de Ciência do Solo, Campinas, v. 09, p.149 – 153, 1985.
- GALVÃO F.AD.; VAHL L.C. Calibração do método SMP para solos orgânicos, Revista Brasileira de Agrocência, 2(2):121-131, Mai-Ago., 1996.
- GARASSINI, L.A. El suelo y su microflora. R. Fac. Agron. Universidad Central de Venezuela, 4:1-225, 1962
- GARCIA DELGADO, R.A.; GARCIA HERRUZO, F.; RODRIGUES MATROTO, J.M.; GONEZ LAHOZ, C. & CASTELLONN, C. Lead mobilization from a clayey soil in relation to carbonate content. J. Environ. Sci. Health Part A - Environ. Sci. Eng. Toxic Hazardous Subst. Control, 31:2087-2097, 1996.
- GARCIA, M.J. Potencialidade e aplicação de turfas. Revista UnG, Guarulhos, v.1, n.1, p-16-30. 1996.
- HAIDER, K. Problems related to the humification processes in soil of temperate climates. In: STOTZKY, G.; BOLLAG, J.M. (Eds.). Soil Biochemistry, 7: p.55-94. 1992.

- HARGROVE, W.L., & THOMAS, G.W. Effect of organic matter on exchangeable aluminum and plant growth in acid soils. In: Dowdy, R.H. (ed). Chemistry in the soil environment. ASA Spec. Publ. 40. ASA and SSSA, Madison, Wi. 1981
- HARGROVE, W.L., & THOMAS, G.W. Extraction of aluminum from aluminum-organic matter complexes. Soil Sci. Soc. Am. J., 45:151-153. 1982
- HARGROVE, W.L., & THOMAS, G.W. Extraction of aluminum from aluminum-organic matter in relation to titratable acidity. Soil Sci. Soc. Am. J., 48:1458-1460. 1984.
- HARRISON, R.M. Understanding our environment: an introduction to environmental chemistry and pollution. Cambridge: RSC, 326p. 1997.
- HAWKE, D.J.; POWELL, H.K.J. Flow-injection analysis applied to the kinetic determination of reactive (toxic) aluminum: comparison of chromophores. Analytica Chimica Acta, v.299, p.257-268, 1994.
- HILL, U.T. New direct spectrophotometric determination of aluminum in steel, spelter and iron ores. Anal Chem., 38: 654-656, 1966.
- HOYT, P.B. & WEBBER, M.D. Rapid measurement of plant-available aluminum and manganese in acid Canadian soils. Can. J. Soil Sci. 54:53-61 1974.
- HSU, Y; PIPES, O. Modification of technique for determination of aluminum in water by atomic absorption spectrophotometry. Environ Sci Technol 6:645-648, 1972. In: MANAHAN, STANLEY E. "Frontmatter" Fundamentals of Environmental Chemistry Boca Raton: CRC Press LLC, 2001.
- HUE, N.V.; CRADDOCK, G.R.; ADAMS, F. Effect of organic acids on aluminum toxicity in subsoils. Soil Science of America Journal, Madison, 50:28-34, 1986.
- IGUE, K. Dinâmica da matéria orgânica e seus efeitos nas propriedades do solo. Palestra Seminário Adubação Verde, RJ, CNPq, 1983.
- INCORA – Instituto colombiano de la reforma agraria. Mapificación caracterización y clasificación de los suelos orgánicos del Valle de Sibundoy. INCORA. Bogotá. 148p. 1974.
- IPCC. Revised 1996 IPCC Guidelines for national greenhouse gas inventories: Reference Manual. 1996. Disponível em: <<http://www.ipcc-nggip.iges.or.jp/public/gl/invs1.htm>>. Acesso em 4 set. 2002.
- JACKSON, M.L. Aluminum bonding in soils; an unifying principle in soil science. Proc. Soil Sci. Soc., Am. 27:1-10, 1963.
- JAMES, B.R.; CLARK, C.J.; RIHA, S.J. An 8-hydroxyquinoline method for labile and total aluminum in soil extracts. Soil Sci Soc Am J 47:893-897, 1983. In: MENZIES, N. W. Toxic Elements in Acid Soils: Chemistry and Measurement. The University of Queensland, St. Lucia, Austrália. In: Handbook of Soil Acidity. Edited by ZDENKO RENGEL University of Western Australia Perth, Western Australia Australia Marcel Dekker, Inc. New York Basel, 2003
- JARVIS, S.C. Forms of aluminum in some acid permanent grassland soil. J. Soil Sci. 37:211-222. 1986
- JAYMAN, T.C.Z. & SIVASUBRAMANIAM, S. The use of ascorbic acid to eliminate interference from iron in the aluminum methods for determining aluminum in plant and soil extracts. Analyst, 99:296-301. 1974.

- JERSAK, J.M. & MCCOLL, J.G. Aluminum release from solid-phase components of forest soils with citric acid. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 53:550-555, 1989.
- JONES, L.H.; THURMAN, D.A. The determination of Al in soil, ash and plant materials using Eriochrome cyanine R. *Plant Soil* 9:131-142, 1958. In: MENZIES, N. W. Toxic Elements in Acid Soils: Chemistry and Measurement. The University of Queensland, St. Lucia, Austrália. In Handbook of Soil Acidity. edited by ZDENKO RENGEL University of Western Australia Perth, Western Australia Australia MARCEL DEKKER, INC. NEW YORK BASEL, 2003
- JUO, A.S.R. & E.J. KAMPRATH. Copper chloride as an extractant for estimating the potentially reactive aluminum pool in acid soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 43:35-38. 1979.
- KÄMPF, N. & SCHNEIDER, P. Caracterização de solos orgânicos do Rio Grande do Sul: Propriedades morfológicas e físicas como subsídios à classificação. *R. Bras. Ci. Solo*, 13: 227-236, 1989.
- KELLY, J.C. & WEBB, J.A. The genesis of glaucony in the Oligo-Miocene Torquay group, southeastern Australia: petrographic and geochemical evidence. *Sedim. Geol.*, 125:99-114, 1999.
- KERVEN, G.L.; MENZIES, N.W.; GEYER, M.D. Soil carbon determination by high temperature combustion – a comparison with dichromate oxidation procedures and the influence of charcoal and carbonate carbon on the measured value. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, v.31, p.1935-1939, 2000.
- KINRAIDE, T.B. Identity of the rhizotoxic aluminum species. *Plant and Soil*, Netherlands, v.134, p.167-178, 1991.
- KINRAIDE, T.B. & PARKER, D.R. Non-phytotoxicity of the aluminum sulfate ion, $AlSO_4^+$. *Physiologia Plantarum*. Copenhagen, 71:207-212, 1987.
- KONONOVA, M.M. Soil organic matter. Pergamon Press Ltd, Oxford, 544 p. 1966.
- KOUTIKA, L.S.; BARTOLI, F.; ANDREUX, F.; CERRI, C.C.; BURTIN, G.; CHONÉ, Th.; PHILIPPY, R. Organic matter dynamics and aggregation in soils under rain forest and pastures of increasing age in the eastern Amazon Basin. *Geoderma*. 76: p.87 – 112. 1997.
- KUBOTA, L.T.; MIYAZAWA, M.; ISHIKAWA, D.N.; PAVAN, M.A., Método modificado de determinação do alumínio por ferron. *Pesq. Agropec. Bras.*, Brasília, 21(12):1297-1302, 1986
- LALANDE, H. & HENDERSHOT, W. H. Aluminum speciation in some synthetic systems: Comparison of the fast-oxine, pH 5.0 extraction and dialysis methods. *Can. J. Fish Aquat. Sci.* 43:231-234. 1985
- LANI, J.L. Deltas dos rios Doce e Itapemirim; solos, com ênfase nos Típicos, água e impacto ambiental do uso. Viçosa, Universidade Federal de Viçosa, (Tese de Doutorado) 169p. 1998.
- LAWRENCE, G.B., DAVID, M.B., SHORTLE, W.C., A new mechanism for calcium loss in forest-floor soils. *Nature*, 378:162– 164. 1995.
- LAZERTE, B.; FUNDEIS, J. Acidic leaching of a Podzol Bf horizon from the precambrian shield. *Can. J. Soil Sci.* 74: p.321-333, 1994.
- LEPSCH, I.F.; QUAGGIO, J.A.; SAKAI, E.; CAMARGO, O.A.; VALADARES, J.M.A. da S. Caracterização, classificação e manejo agrícola de solos orgânicos do vale do Rio Ribeira de Iguape, SP. Campinas: Instituto Agrônomo, (Boletim técnico, 131). 58p. 1990.

- LINDSAY, W.L.; WALTHALL, P.M. The solubility of aluminum in soils. In: G SPOSITO, ed. *The Environmental Chemistry of Aluminum*. Boca Raton, FL: CRC Press, p 333–361. 1996.
- LING, T. Y. & SIONG. K. H. A review of lowland organic soils of Sarawak: research Branch Departament of agriculture Sarawak. (technical Paper. 4). 49p. Out/1979.
- LOPES, A.S. Química dos solos orgânicos. In: Simpósio Nacional de Solos Orgânicos. Curitiba. Anais, 26 a 30 de novembro de 1984.
- LOVELAND, P.J. & DIGBY, P. The extraction of Fe and Al by phrophosphate solutions: a comparison of some techniques. *J. Soil Sci.* 35:243-250. 1984.
- LUCAS, R.E. Organic Soils (Histosols). Formation, distribution, physical and chemical properties and management for crop production. Michigan State University, Research Report No. 435 (Farm Science). 1982.
- MACCARTHY, P. The principles of humic substances. *Soil Science*, v.166, n.11, p738- 751. 2001.
- MACHADO, P.L.O.A., Considerações gerais sobre a toxicidade do alumínio nas plantas. Doc. N^o 2, ISSN 1414.8153, Embrapa/CNPS, MAARA, 1997
- MANAHAN, S.E. "Frontmatter" *Fundamentals of environmental chemistry*. Boca Raton: CRC Press LLC, 2001.
- MANNING, D.C.; WALTER, S.; CARNRICK G.R. Investigation of aluminum interferences using the stabilized temperature platform furnace. *Spectrochim Acta* 37B:331–341, 1982. In: MANAHAN, STANLEY E. "Frontmatter" *Fundamentals of Environmental Chemistry* Boca Raton: CRC Press LLC, 2001.
- MATSUMOTO, H. Cell biology of aluminium toxicity and tolerance in higher plants. *Int. Rev. Cytol.* 200: 1-46. 2000.
- MAY, H.M.; HELMKE, P.A.; JACKSON, M.L. Determination of mononuclear dissolved aluminum in near-neutral waters. *Chem Geol* 24:259–269, 1979. In: MENZIES, N.W. *Toxic Elements in Acid Soils: Chemistry and Measurement*. The University of Queensland, St. Lucia, Austrália. In *Handbook of Soil Acidity*. edited by ZDENKO RENGEL University of Western Australia Perth, Western Australia Australia marcel dekker, inc. New york basel, 2003.
- MCBRIDE, M.B. *Environmental chemistry of soils*. New York: Oxford University, 406 p. 1994.
- MCCORMICK, L.H., STEINER, K.C. Variation in aluminum tolerance among six genera of trees. *For. Sci.* 24, 565–568. 1978.
- MCKEAGUE, J.A. & SCHUPPLI, P.A., Changes in concentration of iron and aluminum in pyrophosphate extracts of soil and comparison of sediment resulting from ultracentrifugation in relation of spodic horizon criteria. *Soil Sci.* 134:265-270, 1982.
- MCKEAGUE, J.A., An evaluation of 0,1 M pyrophosphate and pyrophosphate dithionite in comparison with oxalate as extractants of the accumulations products in podzols and some other soils. *Can. J. Soil Sci.* 47:95-99. 1967
- MCKEAGUE, J.A., BRYDON, J.E., MILES, M.N. Differentiation of forms of extractable iron and aluminum and soils. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 35:33-38, 1971.

- MCLEAN, E.O. Aluminum. In: BLACK, C.A. ed. Methods of soil analysis. Madison, Am. Soc. Agron., (Agronomy, 9) p.1978-98. 1965.
- MCLEAN, E.O. Chemistry of soil aluminum. Communication Soil Science Plant Analysis, v.7, n.7, p.619-636, 1976.
- MELLO, F.A.F.; SOBRINHO, M. de; BRASIL, O.C. do; ARZOLLA, S.; SILVEIRA, R.I.; COBRA NETTO, A.; KIEHL, J. de C. Fertilidade do solo. 3a ed. São Paulo: Nobel, 400p. 1985.
- MENDONÇA, E.S.; ROWELL, D.L. Dinâmica do alumínio e de diferentes frações orgânicas de um Latossolo argiloso sobre Cerrado e soja. Revista Brasileira de Ciência do solo, v.18, p.295-303, 1994.
- MENDONÇA, M.M. de. Diagnóstico de propriedades edáficas em áreas agrícolas e de floresta com elevado teor de matéria orgânica no município do Rio de Janeiro. Dissertação (Mestrado em Agronomia)-Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 195p. 1999.
- MENZIES, N.W. Toxic elements in acid soils: Chemistry and measurement. The University of Queensland, St. Lucia, Austrália. In Handbook of Soil Acidity. edited by ZDENKO RENGEL University of Western Australia Perth, Western Australia Australia marcel dekker, inc. New york basel. 2003
- MILLER, J.C. & MILLER, J.N. Statistics for analytical chemistry. 3.ed. Chichester, Ellis Horwood, p.120-124. 1993.
- MILLER, W.P.; MARTENS, D.C. & ZELAZNI, L.W. Effect of sequence in extraction of trace metal from soils. Soil Sci. Soc. Am. J., 50:598-601, 1986.
- MINISTÉRIO DA AGRICULTURA. PROVARZEAS, EMBRATER, SEAG-PR & ACARPA/EMATER - PR. Simpósio Nacional de Solos Orgânicos. Anais. Curitiba, Paraná, ACARPA, 113p. 1984.
- MIRANDA, L.N. Resposta da sucessão soja-trigo a doses e modo de aplicação de calcário em solo glei pouco húmico. R. Bras. Ci. Solo, 17:75-82, 1993.
- MIYAZAWA, M.; PAVAN, M.A.; CALEGARI, A. efeito do material vegetal na acidez do solo. Revista Brasileira de Ciência do Solo, v.17, p.411-416, 1993.
- NELSON, D. W.; SOMMERS, L. E. Total carbon, organic carbon and organic matter. American Society of Agronomy, Madison. v. 9, p. 539-577. 1982.
- NEY, P.H.; GREELAND, D.J. Changes in the soil after clearing tropical forest. Plant Soil, 21: 101-107. 1964.
- NIE, N.H.; HULL, C.H.; JENKINS, J.G.; STEINBRENNER, K. & BENT, D.H. Statistical package for the social sciences. 2.ed. Chicago, McGraw-Hill, 675p. 1979.
- OADES, J.M. An overview of processes affecting the cycling of organic carbon in soils. In: ZEPP, R.G.; SONNTAG, C. (Eds.). Role of non living organic matter in the earth's carbon cycle. Wiley. p55-94. 1995.
- 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. 47:690-692. 1983b
- ODUM, E.P. Ecología. 3.ed. México, Nueva Editorial Interamericana, 639p. 1972.

- OKURA, T., GOTO, O., YOTSUYANAGI, T. Forms of aluminum determination by an 8-quinolinolate extraction method. *Anal. Res. Chem.* 34:581-582, 1962.
- OLIVEIRA, J.B. DE; JACOMINE, P.K.T. & CAMARGO, M.N. Classes gerais de solos do Brasil: guia auxiliar para seu reconhecimento. Jaboticabal, FUNEP. 201p. 1992.
- ONISHI, M. Fotometric determination of trace metals. Part Ila, New York, John Wiley & Sons, 4th ed, 1986.
- OTERO, X.L Biogeoquímica de metais pesados em ambientes sedimentários marinhos. Santiago de Compostela, Universidad de Santiago de Compostela, (Tese de Doutorado) 308p. 2000.
- OTOMO, M. The spectrophotometric determination of aluminum with xylenol orange. *Bulletin of Chemical Society of Japan*, Tokyo, v.36, p. 809 – 813m, 1963.
- PAGE, F., & DEKIMPE, C.R., Dissolution des composés ferrugineux et aluminieux des horizons B pozoliques de sol du Québec par le dithionite-citrate-bicarbonate, l'oxalate, le pyrophosphate et le tetraborate. *Can. J. Soil Sci.* 69:451-459, 1989.
- PAVAN, M.A.; OLIVEIRA, E.L. & MIYAZAWA, M. Determinação indireta da acidez extraível do solo (H+Al) por potenciometria com solução-tampão SMP. *Arquivos de Biologia e Tecnologia*, 39:307-312, 1996.
- PAVAN, M.A. Alumínio em solos ácidos do Paraná: relação entre o alumínio não-trocável, trocável e solúvel, com o pH, CTC, porcentagem de saturação de Al e matéria orgânica. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v.7, p.39-46, 1983.
- PEREIRA, M.G.; ANJOS, L.H.C.; VALLADARES, G.S. Organossolos: Ocorrência, gênese, classificação, alterações pelo uso agrícola e manejo. *Tópicos em Ciência do solo*, 4:233-276, 2005.
- PEREIRA, M.G.; EBELING, A.G.; VALLADARES, G.S.; ANJOS, L.H.C.; ESPINDULA JUNIOR, A. Estimativa da acidez potencial pelo método do pH SMP em Organossolos e solos afins. Lages – Santa Catarina. Publicação em CD. In. FERTBIO, 2004,
- PEREIRA, M.G.; VALLADARES, G.S.; SOUZA, J.M.P.F.; PÉREZ, D.V. & ANJOS, L. H.C. Estimativa da acidez potencial pelo método do pH SMP em solos do estado do Rio de Janeiro. *R. Bras. Ci. Solo*, 22:159-162, 1998.
- PÉREZ, D.V.; ALCANTARA, S.; ARRUDA, R.J.; MENEGHELLI, N.A. Comparing two methods for soil carbon and nitrogen determination using selected brazilian soils. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, v.32, p.295-309, 2001.
- PRADA-GAMERO R.M.; VIDAL-TORRADO P.; FERREIRA T.O. Mineralogia e físico-química dos solos de mangue do rio Iri no canal de Bertioiga (Santos, SP). *R. Bras. Ci. Solo*, 28:233-243, 2004.
- PRITCHARD, D.T. Spectrofotometric determination of aluminum in soil extracts with xylenol orange. *Analyst* 92:103-106, 1967.
- QUAGGIO, J.A., ISHIMURA, I.; SAES, L.A.; YANAI, K. Resposta da abobrinha-italiana a doses de calcários com diferentes teores de magnésio em solo orgânico do Vale do Ribeira (SP). *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Campinas – SP. 11(2):67-173. 1987.
- QUAGGIO, J.A.; RAIJ, B. van & MALAVOLTA, E. Alternative use of the SMP-buffer solution to determine lime requirement of soils. *Communication of Soil Science and Plant Analysis*, 16:245-260, 1985.

- QUITELA, M.J., GALLEGO, M.; VALCÁRCEL, M., Flow injection spectrophotometric method for the speciation of aluminum in river and tap waters. *Analyst*, p. 1199-1203. 1993
- RABENHORST, M.C. & FANNING, D.S. Pyrite and trace metals in glauconitic parent materials of Maryland. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 53:1791-1797, 1989.
- RAIJ, B. Van., ANDRADE, J.C. de, CANTARELA, H., QUAGGIO, J.A., Análise química para a avaliação da fertilidade de solos tropicais. Campinas. Instituto Agrônomo, 285p. 2001.
- RAIJ, B. Van; QUAGGIO, J.A. ; CANTARELA, H.; FERREIRA, M.E. LOPES, A.S.; BATAGLIA, O. C. Análise Química de Solos para Fins de Fertilidade. Campinas: Fundação Gargill, 170 p. 1987.
- RAIJ, B.; QUAGGIO, J.A. Métodos de análise de solo para fins de fertilidade. Campinas: Instituto Agrônomo de Campinas, (IAC. Circular, 63). 16 p. 1983.
- REICHEL, M. Dynamic properties of forestry ecosystems. Cambridge, International Biological Program. Cambridge University Press, 683p. 1981.
- REIS, B.F. Determinação colorimétrica de alumínio em águas naturais, plantas e solos por injeção em fluxo contínuo. Piracicaba: USP/ESALQ, (Dissertação - Mestrado) 64p. 1978.
- ROURA, M.; BAUCCELLS, M.; LACORT, G.; RAURET, G. Determination of aluminum in river water by the inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopic (ICP-AES) technique. In: ALBAIGES, J. (ed.) *Analytical Techniques in Environmental Chemistry* (Series on Environmental Science, Vol 7). Elmsford, NY: Pergamon Press, 1982, pp 377-396. In: MANAHAN, STANLEY E. "Frontmatter" *Fundamentals of Environmental Chemistry* Boca Raton: CRC Press LLC, 2001.
- ROUT G.R., SAMANTARAY S., DAS, P. Aluminium toxicity in plants: a review. *Agronomie*, 21: 3-21. 2001.
- ROYSET, O. Comparison of four chromogenic reagents for the flow-injection determination of aluminum in water. *Anal. Chim. Acta.* 178: 223-230. 1985.
- SÁ, J.C.M. Dinâmica da matéria orgânica do solo em sistema de manejo convencional e plantio direto. PIRACICABA. Tese (Doutorado). Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz" Universidade de São Paulo. 141p. 2001.
- SALET, R.L. Toxidez de alumínio no sistema de plantio direto. Porto Alegre. Tese (Doutorado) – Faculdade de Agronomia – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 109p. 1998.
- SANTOS, H.G.; COELHO, M.R.; ANJOS, L.H.C.; JACOMINE, P.K.T.; OLIVEIRA, V.A.; LUMBRERAS, J.F.; OLIVEIRA, J.B.; CARVALHO, A.P.; FASOLO, P.J. Propostas de revisão e atualização do sistema brasileiro de classificação de solos. Rio de Janeiro: Embrapa Solos - (Embrapa Solos. Documentos n. 53), 56p. 2003.
- SANTOS, M.L.M. Estudo do mecanismo de tolerância ao alumínio e sua variabilidade genotípica em arroz (*Oryza sativa* L.). Dissertação de mestrado, UFRRJ, Itaguaí/Seropédica, p. 144, 1991.
- 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. 5a ed. (revisada e ampliada) Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 92p. 3a edição. 2005.
- SCHIER, G.A., Response of red spruce and balsam fir to aluminum toxicity in nutrient solutions. *Can. J. For. Res.* 15, 29- 33. 1985.

- SCHNITZER, M. & KODAMA, H. Reactions of minerals with soil humic substances. In: DIXON, J.B. & WEED, S.B. (eds.), *Minerals in Soil Environments*. Soil Sci. Soc. Amer., Madison, Wis., 741-770. 1997.
- SCHNITZER, M. Organic matter characterization. In: PAGE, A.L. (Ed.). *Methods of soil analysis*. 2.ed. Madison: ASA/SSSA. (Agronomy Monograph, 9). v.2, p.581-594. 1982.
- SCHOFIELD, R.K.; TAYLOR, A.W. The measurement of soil pH. *Soil Science Society of America Proceedings*, Madison, v.25, n.2, p.164-167, 1955.
- SCHOLES, M.C.; POWLSON, D. & TIAN, G. Input control of organic matter dynamics. *Geoderma*, 79:25-47, 1997.
- SEIP, H.M.; MULLER, L.; NAAS, A. Aluminum speciation: comparison of two spectrophotometric analytical methods and observed concentration in some acidic aquatic systems in southern Norway, *Water Air Soil Pollut.*, 23, 81, 1984.
- SHIGEMITSU, A. Extraction of active aluminum from acid soils in Japan with different reagents. *Geoderma*, v.14. p.63-74, 1975.
- SHUMAN, L.M. Separation of soil iron and manganese-oxide fractions for microelement analysis. *Soil Sci. Soc. Am.J.*, 46:1099-1102, 1982.
- SILVA, E.B.; DIAS, M.S.C.; GONZAGA, E.I.C. & SANTOS, N.M. Estimativa da acidez potencial pelo pH SMP em solos da região norte do estado de Minas Gerais. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 26:561-565, 2002.
- SLAVIN, W. Environmental trace analyses with the stabilized temperature platform furnace and Zeeman background correction. In: J ALBAIGES, ed. *Analytical Techniques in Environmental Chemistry* (Series on Environmental Science, Vol 7). Elmsford, NY: Pergamon Press, 1982, pp 397-430. In: MANAHAN, STANLEY E. "Frontmatter" *Fundamentals of Environmental Chemistry* Boca Raton: CRC Press LLC, 2001.
- SMITH, R. W. Reaction among equilibrium and non-equilibrium aqueous species of aluminum hydroxy complexes. *Adv. Chem. Ser.* 106:250-279. 1971
- SOON, Y.K. Fractionation of extractable aluminium in acid soils: a review and a proposed procedure. *Soil Sc. Pl. Anal.* 24: p.1683-1708. 1993.
- SOUSA, D. M.G.; MIRANDA, L. N.; LOBATO, E. & CASTRO, L. H. R. Métodos para estimar as necessidades de calagem em solos do cerrado. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 13: 193-198. 1989.
- SOUZA JÚNIOR, V.S.; RIBEIRO, M.R.; OLIVEIRA, L.B. Propriedades químicas e manejo de solos tiomórficos da várzea do rio Coruripe, estado de Alagoas. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*. V.25, 811 – 822. 2001
- SOUZA, E.R. Alterações físico-químicas no deflúvio de três sub-bacias hidrográficas decorrentes da atividade agrícola. Lavras, UFL. (Dissertação de Mestrado), 91p. 1996.
- SPOSITO, G. Soil organic matter. In: *THE CHEMISTRY OF SOILS*. New York, Oxford University Press, p.42-61. 1989.
- SPOSITO, G. *The Chemistry of Soils*. New York, Oxford University Press. 277p. 1989.
- SPOSITO, G. *The environmental chemistry of aluminum*. 2nd edition. Lewis Publishers, p.222-225. 1995.
- SPOSITO, G. *The thermodynamics of soil solution*. New York, Oxford University Press. 223p. 1981.

- STEVENSON, F.J. Humus Chemistry. Genesis, Composition, Reactions. New York: Wiley, 443p. 1994.
- STRECK, E.V.; KÄMPF, N.; DALMOLIN, R.S.D.; KLAMT, E.; NASCIMENTO, P.C. & SCHNEIDER, P. Solos do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, EMATER/UFRGS. (mapas). 107. 2002.
- SWIFT, R.S. Sequestration of carbon by soil. *Soil Sci.*, 166:858-871, 2001.
- TATE, K.R. AND THENG, B.K.G. Organic matter and its interaction with inorganic soil constituents. In THENG B.K.G. (Ed.): *Soils with Variable Charge*, New Zealand Soc. Soil Sci., Soils Bureau, Lower Hutt, pp. 225-249. 1980.
- THOMAS, G.W. Soil pH and Soil Acidity. In: SPARKS, D.L. et al. (Ed.) *Methods of Soil Analysis*. SSSA, Madison. (BOOK SERIES: 5), p 475-490. 1996.
- TIBAU, A.O. *Matéria orgânica e fertilidade do solo*. São Paulo: Nobel, 3^a edição. 220p. 1984.
- TIKHONOV, V. N.; Analytical chemistry of aluminum. New York: John Wiley & Sons, 1973. In: MENZIES, N. W. *Toxic Elements in Acid Soils: Chemistry and Measurement*. The University of Queensland, St. Lucia, Austrália. In *Handbook of Soil Acidity*. edited by ZDENKO RENGEL University of Western Australia Perth, Western Australia Australia MARCEL DEKKER, INC. NEW YORK BASEL, 2003
- TISDALL, J.M., AND J.M. OADES. 1982. Organic matter and water-stable aggregates in soils. *J. Soil Sci.* 33:141–163.
- TOMBÁČZ, E.; MELEG, E. A theoretical explanation of the aggregation of humic substances as a function of pH and electrolyte concentration. *Organic Geochemistry*, Kidlington, v. 15, p. 375-381, 1990.
- TURNER, R. C. Three forms of aluminum in aqueous system determined by 8-quinolinolate extraction methods. *Can. J. Chem.* 47:2521. 1969.
- UEHIRO, T.; MORITA, M.; FUWA, K. Vacuum ultraviolet emission line for determination of aluminum by inductively coupled plasma emission spectrometry. *Anal Chem* 56:2020–2024, 1984. In: MANAHAN, STANLEY E. "Frontmatter" *Fundamentals of Environmental Chemistry* Boca Raton: CRC Press LLC, 2001.
- UGOLINI, F., DAHLGREN, R. The mechanism of podzolization as revealed by soil solution studies. In: RIGHI, D., CHAUVEL, A. (Eds.), *Podzols and podzolization*. INRA, Assoc. Fr. Etude Sol, (Plaisir et Paris). p. 195– 203. 1987.
- ULRICH, B. Effects of acidic precipitation on forest ecosystems in Europe. In: ADRIANO, D.C., JOHNSON, A.H. (Eds.), *Acidic Precipitation. Biological and Ecological Effects*, vol. 2. Springer-Verlag, New York, pp. 189– 272. 1989.
- URRUTIA, M.; MACÍAS, F.; GARCÍA-RODEJA, E. Evaluación del CuCl₂ y del LaCl₃ como extractantes de aluminio en suelos ácidos de Galicia. *Nova Acta Científica Compostelana (Biología)*, v.5. p.173-182, 1995.
- VALLADARES, G.S. *Caracterização de Organossolos, auxílio à sua classificação*. Seropédica. UFRRJ. (Tese - Doutorado). 129 p. 2003.
- VANCE, G.F.; STEVENSON, F.J.; SIKORA, F.J. Environmental chemistry of aluminum-organic complexes. In: SPOSITO G. (ed) *Environmental chemistry of aluminum*. Boca Raton. Lewis, p169-220. 1995.

- VASCONCELOS, S.S.; JACOB-NETO, J.; ROSSILO, R.O.P. Differential root responses to aluminium stress among Brazilian rice genotypes. *Journal Plant Nutrition*. 25(3):655-669. 2002.
- VETTORI, L. Métodos de análise de solo. Rio de Janeiro, MA – Equipe Pedol. Fertil. Solo, (Boletim técnico, 7). 24p. 1969.
- VOLKOFF, B. & CERRI, C.C. L'humus des sols du Brésil. Natur et relations avec l'environnement. Chiers Orstom, Paris. (Sér. Pédologie). 24(2):83-95, 1988.
- WADA, K. & HIGASHI, T. The categories of aluminum and iron iron-humus complexes in andosols determined by selective dissolution. *J. Soil Sci.* 27:357-368. 1976.
- WALKER, W.J.; C.S. CRONAN, and P.R. BLOOMM. Aluminum solubility in organic soil horizons from northern and southern watersheds. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 54:369-374. 1990.
- WESSELINK, L.G., VAN BREEMEN, N., MULDER, J., JANSSEN, P.H. A simple model of soil organic matter complexation to predict the solubility of aluminum in acid forest soils. *Eur. J. Soil Sci.* 47, 373–384. 1996.
- WRIGHT, R.J. Soil aluminum toxicity and plant growth. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, New York, 20:1479-1497, 1989.
- YEOMANS, J.C.; BREMNER, J.M. A rapid and precise method for routine determination of organic carbon in soil. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, New York, 19(13): 1467-1476, 1988.
- YOE, J. H. & HILL, W. L. An investigation of the reaction of aluminum with the ammonium salt of aurintricarboxylic acid under different experimental condition and its application to the colorimetric determination of aluminum in water. *J. Am. Chem. Soc.* 49:2395-2407, 1927.
- YUAN, T.L. & BRELAND, H.L. Evaluation of atomic absorption methods for aluminum, iron, and silicon in clay and soil extracts. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 33:868-72, 1969.
- ZAGATTO, E.A.G.; JACINTHO, A.O.; REIS, B.F.; KRUG, F.J.; BERGAMIN FILHO, H.; PESSEDA, L.C.R.; MORTATTI, J.; GINÉ, M.F. Manual de análises de plantas e águas empregando sistemas de injeção em fluxo. Piracicaba: CENA, Seção de Radioquímica e Química Analítica, p.19-21. 1981.
- ZECH, W.; GUGGENBERGER, G. & SCHULTEN, H. R. Budgets and chemistry of dissolved organic carbon in forest soils: effect of anthropogenic soil acidification. *Science Total Environmental*, Amsterdam, 152:49-62, 1994.

8. ANEXOS

ANEXO I – Descrição Morfológica dos Perfis de Solos

Perfil RJ1

DATA DA COLETA - 13/08/2001

CLASSIFICAÇÃO – **CAMBISSOLO HÚMICO Distrófico típico.**

LOCALIZAÇÃO – Parque Nacional de Itatiaia – 2 km após a entrada em direção ao Pico das Agulhas Negras, em corte de estrada do lado direito.

SITUAÇÃO E DECLIVE – 1/3 inferior de encosta com 10% de declive em interflúvio altimontano.

ALTITUDE – 1700m.

LITOLOGIA E MATERIAL ORIGINÁRIO – Depósitos orgânicos sobre embasamento de rochas sieníticas.

PEDREGOSIDADE – Ligeiramente pedregosa

ROCHOSIDADE – Ausente

RELEVO LOCAL - Ondulado

RELEVO REGIONAL – Montanhoso

EROSÃO – Não aparente.

DRENAGEM – Bem drenado

VEGETAÇÃO PRIMÁRIA – Floresta Altimontana.

USO ATUAL – Floresta secundária altimontana.

DESCRITO E COLETADO – Gustavo S. Valladares, Marcos G. Pereira e Anselmo Boechat.

DESCRIÇÃO MORFOLÓGICA

A1 - 0-25 cm; bruno-escuro (7,5YR 3/2, úmida), cinzento-rosado (7,5YR 7/2, seca); francoargilo-arenosa com cascalho, grãos simples e moderada muito pequena granular; solta, solta, não plástica e não pegajosa; transição plana e clara.

A2 - 25-45 cm; cinzento (10YR 5/1, úmida), bruno-acinzentado (10YR 5/2, seca); francoargilo-arenosa com cascalho, grãos simples e moderada muito pequena granular; muito friável, ligeiramente plástica e não pegajosa; transição plana e clara.

Bi - 45-86 cm; preto (N 2/, úmida), preto (10YR 2/1, seca); argilo-arenosa, grande prismática que se desfaz em moderada média blocos subangulares; friável, plástica e ligeiramente pegajosa; transição plana e clara.

2Bi - 86-170+ cm; preto (N 2/); argilo-arenosa, grande prismática que se desfaz em moderada média blocos subangulares; friável, ligeiramente plástica e ligeiramente pegajosa.

RAÍZES – A1 – abundantes finas.

A2 – muitas finas; Bi – comuns finas; 2Bi – comuns finas

Na transição entre os horizontes Bi e 2Bi presença de linha de pedras.

Perfil RJ3

DATA DA COLETA - 02/11/2000

CLASSIFICAÇÃO – **ORGANOSSOLO HÁPLICO Hêmico térrico.**

LOCALIZAÇÃO – São José da Boa Morte, Gleba D (Polder3), UTM 0715798; 7496739

SITUAÇÃO E DECLIVE – Várzea.

ALTITUDE – 40m.

LITOLOGIA, FORMAÇÃO GEOLÓGICA – Sedimentos orgânicos / argilo-siltosos. Holoceno, Quaternário.

MATERIAL ORIGINÁRIO – Depósitos orgânicos e sedimentos minerais.

PEDREGOSIDADE - Ausente

ROCHOSIDADE – Ausente

RELEVO LOCAL - Plano

RELEVO REGIONAL – Plano.

EROSÃO – Não aparente.

DRENAGEM – Muito mal drenado

VEGETAÇÃO PRIMÁRIA – Várzea úmida, campo de várzea com tifáceas.

USO ATUAL – Campo de várzea em pousio de culturas anuais.

DESCRITO E COLETADO POR – Gustavo S. Valladares e Lúcia Helena C. dos Anjos.

DESCRIÇÃO MORFOLÓGICA

Hdp - 0-25 cm; cinzento-muito-escuro e preto (N 3/ e 10YR 2/1, cores úmidas mescladas no material quando exposto ao abrir a trincheira), cinzento-escuro (10YR 4/1, seca); orgânica, aproximadamente 2% em volume de caules (galhos) podres; maciça com fibras; muito dura, friável, plástica e não pegajosa; transição irregular ou descontínua e difusa.

Hdo1 - 25-45 cm; preto (10YR 2/1, úmida), cinzento-muito-escuro (10YR 3/1, seca); orgânica; maciça fibrosa; muito dura, friável, ligeiramente plástica e não pegajosa; transição irregular ou descontínua e difusa.

Hdo2 - 45-63 cm; cinzento-escuro e preto (10YR 4/1 e 10YR 2/1, cores úmidas mescladas no material quando exposto ao abrir a trincheira), cinzento-escuro (10YR 4/1, seca); orgânica; maciça fibrosa; muito dura, friável, plástica e ligeiramente pegajosa; transição irregular ou descontínua e difusa.

Ho - 63-90 cm; cinzento-escuro e cinzento-muito-escuro (10YR 4/1 e 10YR 3/1, cores úmidas mescladas no material quando exposto ao abrir a trincheira), cinzento-escuro e cinzento muito-escuro (10YR 4/1 e 10YR 3/1, seca); orgânica; maciça fibrosa; muito dura, friável, plástica e pegajosa; transição plana e clara.

Cg - 90-130 cm+; cinzento-brunado-claro (2,5Y 6/2, úmida), cinzento-claro (5Y 7/1, seca); argilo-siltosa; maciça; extremamente dura, firme, plástica e muito pegajosa, friável.

OBSERVAÇÕES – proporção de material (tecido vegetal) apodrecido uniforme em todos os horizontes H, com muitas fibras; lençol freático próximo do horizonte Cg.

Perfil RJ4

DATA DA COLETA - 14/05/2002

CLASSIFICAÇÃO – **ORGANOSSOLO MÉSICO Sáprico térrico.**

LOCALIZAÇÃO – Município de Friburgo, RJ, propriedade do Sr. Joaquim.

SITUAÇÃO – Porção baixa da paisagem.

LITOLOGIA, FORMAÇÃO GEOLÓGICA – Depósitos turfáceos e sedimentos aluviais/colúviais. Holoceno / Quaternário.

MATERIAL ORIGINÁRIO – Depósitos orgânicos e sedimentos.

PEDREGOSIDADE - Ausente

ROCHOSIDADE – Ausente

RELEVO LOCAL - Plano

ALTITUDE – Aproximadamente 800m.

EROSÃO – Não aparente.

DRENAGEM – Mal drenado.

USO ATUAL – Pastagem de brachiária.

DESCRITO E COLETADO POR – Marcos Gervásio Pereira e Sirgiane Cardozo.

DESCRIÇÃO MORFOLÓGICA

Hdp1 - 0-9 cm; preto (10YR 2/1, úmido), bruno muito-escuro (10YR 2/2, seco); moderada grande granular; transição plana e difusa.

Hdp2 - 9-43 cm; preto (N 2/, úmido), preto (10YR 2/1, seco); moderada média granular; transição plana e difusa.

Cg1 - 43-67 cm; preto (N 2/, úmido), cinzento escuro (10YR 4/1, seco); moderada pequena granular; transição plana e abrupta.

Cg2 - 67-74 cm; preto (10YR 2/1, úmido), cinzento (10YR 5/1, seco); maciça; transição plana e abrupta.

Cg3 - 74-97 cm; cinzento escuro (10YR 4/1, úmido), cinzento-brunado-claro (10YR 6/2, seco); maciça; transição plana e abrupta.

Hd - 97-115+ cm; preto (N 2/, úmido), preto (10YR 2/1, seco); maciça.

Perfil RS4

DATA DA COLETA - 18/02/2002

CLASSIFICAÇÃO – **ORGANOSSOLO TIOMÓRFICO Sáprico típico.**

LOCALIZAÇÃO – Fazenda São Roque, Viamão, RS; de 8 a 10 km da Lagoa dos Patos; UTM 6658786N; 22515524E.

SITUAÇÃO E DECLIVE – Várzea, 1% de declive.

ALTITUDE – 20m.

MATERIAL ORIGINÁRIO – Sedimentos orgânicos.

PEDREGOSIDADE - Ausente

ROCHOSIDADE – Ausente

RELEVO LOCAL – Plano.

RELEVO REGIONAL – Plano.

EROSÃO – Não aparente.

DRENAGEM – Mal drenado

VEGETAÇÃO PRIMÁRIA – Campo de várzea hidrófilo

USO ATUAL – Pasto de gramíneas com samambaias.

DESCRITO E COLETADO POR – Gustavo Souza Valladares, Marcos G. Pereira e Adierison G. Ebeling.

DESCRIÇÃO MORFOLÓGICA

Hdpj - 0-16 cm; preto (N 2/, úmida), preto (N 2/, seca); orgânica; granular forte muito pequena; dura; friável, plástica e muito pegajosa; raízes abundantes finas; plana e gradual.

Hdj - 16-80 cm; preto (N 2/, úmida), cinzento-muito-escuro (N 3/, seca); orgânica; maciça com fibras; muito dura, friável, plástica e pegajosa; raízes poucas finas; plana e difusa.

Hdoj - 80-120+ cm; preto (N 2/, úmida), cinzento-muito-escuro (N 3/, seca); orgânica; maciça com fibras; muito dura, friável, ligeiramente plástica e pegajosa.

OBSERVAÇÕES – Lençol freático a 110 cm de profundidade; drenos largos a 13 metros do perfil; Hdoj com mais fibras que Hdj.

Perfil SC2

DATA DA COLETA - 19/02/2002

CLASSIFICAÇÃO – ORGANOSSOLO TIOMÓRFICO Hêmico típico.

LOCALIZAÇÃO – BR 101, km 179, próximo a área de extração de areia, Governador Celso Portela, SC; 27°21.938S, 48°37.696W Gr.

SITUAÇÃO E DECLIVE – Várzea, 0% de declive.

ALTITUDE – 10m.

LITOLOGIA, FORMAÇÃO GEOLÓGICA – Sedimentos orgânicos sobre substrato arenoso, Holoceno, Quaternário.

MATERIAL ORIGINÁRIO – Sedimentos orgânicos.

PEDREGOSIDADE - Ausente

ROCHOSIDADE – Ausente

RELEVO LOCAL - Plano

RELEVO REGIONAL – Plano.

EROSÃO – Não aparente.

DRENAGEM – Muito mal drenado

VEGETAÇÃO PRIMÁRIA – Floresta hidrófila.

USO ATUAL – Vegetação nativa em regeneração.

DESCRITO E COLETADO POR – Gustavo Souza Valladares, Marcos G. Pereira e Adierison G. Ebeling.

DESCRIÇÃO MORFOLÓGICA

Hdoj1 - 0-20 cm; preto (7,5YR 2/1, úmida), preto (7,5YR 2/1, seca); orgânica; forte pequena granular com muitos restos vegetais; muito duro, muito friável, não plástica e ligeiramente pegajosa; plana e gradual.

Hdoj2 - 20-100 cm+; cinzento-muito-escuro (10YR 3/1, úmida), preto (10YR 2/1, seca); orgânica; maciça muito fibrosa; muito duro, muito friável, não plástica e ligeiramente pegajosa.

OBSERVAÇÕES – Lençol freático a 20 cm de profundidade; superfície do solo irregular e macia, afundando com o pisoteio, Presença de restos vegetais, caules e raízes com diâmetros superiores a 5 cm.

Perfil PR2

DATA DA COLETA - 21/02/2002

CLASSIFICAÇÃO – ORGANOSSOLO MÉSICO Sáprico típico.

LOCALIZAÇÃO – Km 1 da PR 281, Campina, lado direito, Tijucas do Sul, PR.

SITUAÇÃO E DECLIVE – Terço inferior de elevação, 4% de declive em zona de surgência.

ALTITUDE – 850m.

LITOLOGIA, FORMAÇÃO GEOLÓGICA – sedimentos orgânicos.

MATERIAL ORIGINÁRIO – Sedimentos orgânicos.

PEDREGOSIDADE - Ausente

ROCHOSIDADE – Ausente

RELEVO LOCAL – Suave ondulado

RELEVO REGIONAL – Suave ondulado.

EROSÃO – Não aparente.

DRENAGEM – Mal drenado

VEGETAÇÃO PRIMÁRIA – Floresta de Araucária.

USO ATUAL – Pastagem de azevém.

DESCRITO E COLETADO POR – Gustavo Souza Valladares, Marcos G. Pereira e Adierison G. Ebeling.

DESCRIÇÃO MORFOLÓGICA

Hdp1 - 0-20 cm; preto (10YR 2/1, úmida), preto (7,5YR 2/1, seca); blocos angulares pequena forte; dura, friável, plástica e pegajosa; raízes muitas finas; transição plana e abrupta.

Hdp2 - 20-55 cm; preto (N 2/, úmida), preto (7,5YR 2/1, seca); aspecto maciço que se desfaz em blocos subangulares média e grande fraco; muito duro, friável, plástica e pegajosa; transição plana e clara.

Hdp3 - 55-120+ cm; preto (N 2/, úmida), preto (N 2/, seca); maciça com poucas fibras; muito duro, friável, plástica e pegajosa.

OBSERVAÇÕES – Drenos espaçados de 10 a 15 m, com 70 cm de profundidade.

Perfil BA2

DATA DA COLETA - 16/01/2002

CLASSIFICAÇÃO – ORGANOSSOLO TIOMÓRFICO Hêmico térrico.

LOCALIZAÇÃO – Estrada BA001 p/ praia do Pratigi, 18,5 km, lado direito. Município de Ituberá, BA. 13°42,5'S e 38°59'W Gr.

SITUAÇÃO E DECLIVE – Terraço marinho e lacustre a 0-1% de declive.

LITOLOGIA, FORMAÇÃO GEOLÓGICA – Depósitos turfáceos e sedimentos argilosos sobre arenosos marinhos. Holoceno / Quaternário.

MATERIAL ORIGINÁRIO – Depósitos orgânicos sobre sedimentos lacustres argilosos.

PEDREGOSIDADE - Ausente

ROCHOSIDADE – Ausente

RELEVO LOCAL - Plano

RELEVO REGIONAL – Plano.

ALTITUDE – 5 m

EROSÃO – Não aparente.

DRENAGEM – mal a imperfeitamente drenado.

VEGETAÇÃO PRIMÁRIA – Herbácea arbustiva de caráter hidrófilo.

USO ATUAL – Unidade de proteção ambiental, com capoeira em regeneração.

DESCRITO E COLETADO POR – Gustavo Souza Valladares e Izabella Cabral Hassum.

DESCRIÇÃO MORFOLÓGICA

- Hdoj1 - 0-15 cm; preto (N 2/, úmido), preto (N 2,5/, seco); orgânica; fraca média a grande blocos subangulares que se desfazem em fraca muito pequena a pequena granular; dura, friável, plástica e ligeiramente pegajosa; transição plana e clara.
- Hdoj2 - 15-32 cm; preto (5YR 2,5/1, úmido), cinzento-muito-escuro (5YR 3/1, seco); orgânica; fraca pequena a grande blocos; dura, friável, plástica e ligeiramente pegajosa; transição plana e gradual.
- Hdoj3 - 32-81 cm; preto (5YR 2/1, úmido), preto (N 2,5/, seco); orgânica; maciça com fibras; muito dura, friável, ligeiramente plástica e ligeiramente pegajosa; transição plana e difusa.
- Cgj - 81-130+ cm; bruno (7,5YR 4/2, úmido), cinzento-escuro (10YR 4/1, seco); argila; maciça com algumas fibras; dura, friável, plástica e pegajosa.

OBSERVAÇÕES – Lençol freático a 130 cm de profundidade.

- Fendas de 1 a 2 cm perpendiculares a superfície do solo, demonstrando o processo da subsidência pela drenagem do perfil.
- Presença de cupins no perfil.

Perfil AL2

DATA DA COLETA - 13/01/2002

CLASSIFICAÇÃO – ORGANOSSOLO TIOMÓRFICO Hêmico típico.

LOCALIZAÇÃO – A 100 m da encosta do tabuleiro, na margem esquerda do Rio Coruripe, na estrada de Coruripe para Camaçari a 2,5 ou 3,0 km da estrada asfaltada que vai de Coruripe para Poxim, coletado na fazenda São Roque, propriedade do Sr. José dos Santos. Coruripe, AL. 10°07'S e 36°12'W Gr.

SITUAÇÃO E DECLIVE – Várzea no vale do rio Coruripe, que recebe influência da água da encosta.

LITOLOGIA, FORMAÇÃO GEOLÓGICA – sedimentos orgânicos / argilo-arenosos, Holoceno, Quaternário.

MATERIAL ORIGINÁRIO – Sedimentos orgânicos sobre sedimentos aluvias argilo-arenosos.

PEDREGOSIDADE - Ausente

ROCHOSIDADE – Ausente

RELEVO LOCAL - Plano

RELEVO REGIONAL – Plano e ondulado.

ALTITUDE – 5 m

EROSÃO – Não aparente.

DRENAGEM – Mal drenado (canais de drenagem afastados de mais ou menos 30 em 30m com cerca de 80cm de profundidade, drenagem feita a cerca de 20 anos).

VEGETAÇÃO PRIMÁRIA – Floresta perenifólia de várzea.

USO ATUAL – Rotação de culturas de mandioca, inhame, abacaxi, pimentão, etc.

DESCRITO E COLETADO POR – Gustavo Souza Valladares e Izabella Cabral Hassum.

DESCRIÇÃO MORFOLÓGICA

- Hdojp - 0-23 cm; preto (10YR 2/1 úmida), bruno muito escuro (10YR 2/2, seca); orgânica, forte muito pequeno blocos subangulares; dura, friável, ligeiramente plástica e ligeiramente pegajosa; transição plana e clara.
- Hdoj1 - 23-35 cm; preto (N 2/ úmida), preto (10YR 2/1, seca); orgânica, maciça com fibras de troncos de árvores de 2 a 3 cm de diâmetro perfazendo em volume de 10 a 15% da massa do horizonte (cor 5YR 5/6, úmida); dura, friável, plástica e ligeiramente pegajosa; transição plana e clara.
- Hdoj2 - 35-65 cm; preto (5YR 2,5/1, úmida), preto (10YR 2/1, seca); orgânica, maciça com fibras de troncos de árvores de 1 cm de diâmetro perfazendo em volume de 10 a 15% da massa do

horizonte vermelho-amarelado (cor 5YR 5/6, úmida); dura, friável, plástica e ligeiramente pegajosa; transição plana e clara.
Hoj - 65-150 cm; bruno-acinzentado-escuro (10YR 4/2, úmida); argila, maciça com fibras muito finas; dura, friável, plástica e pegajosa; transição plana e difusa.
Cgj - 150-170+ cm; (5YR 5/1, úmida), mosqueado abundante, grande, proeminente (7,5YR 6/4); argila, maciça; plástica e pegajosa.

OBSERVAÇÕES – Lençol freático a 65 cm de profundidade

Perfil SP1

DATA DA COLETA - 12/08/2001

CLASSIFICAÇÃO – ORGANOSSOLO MÉSICO Sáprico térreo.

LOCALIZAÇÃO – Rua 5, condomínio Taubaté Village ao lado do nº 741.

SITUAÇÃO E DECLIVE – Parte baixa da paisagem, com 4% de declive.

LITOLOGIA, FORMAÇÃO GEOLÓGICA – sedimentos orgânicos / argilo-arenosos

MATERIAL ORIGINÁRIO – Sedimentos orgânicos

PEDREGOSIDADE - Ausente

ROCHOSIDADE – Ausente

RELEVO LOCAL – Suave ondulado

RELEVO REGIONAL – Plano e suave ondulado.

EROSÃO – Não aparente.

DRENAGEM – Mal drenado

VEGETAÇÃO PRIMÁRIA – Campo de várzea.

USO ATUAL – Loteamento/ Brachiaria.

DESCRITO E COLETADO – Gustavo Valladares, Marcos Pereira e Anselmo Boechat.

DESCRIÇÃO MORFOLÓGICA

Hdp1 - 0-12 cm; preto (N 2/, úmida), preto (10YR 2/1, seca); orgânica, blocos subagulares muito pequenos moderada a forte; ligeiramente dura, friável, plástica e ligeiramente pegajosa; transição plana e clara.

Hdp2 - 12-45 cm; preto (N 2/, úmida); orgânica, maciça que se desfaz em blocos subagulares pequenos moderada; ligeiramente dura friável, plástica e pegajosa; transição plana e gradual.

Cg1 - 45-60 cm; cinzento-escuro (10YR 3,5/1, úmida); argila; maciça; friável, plástica e muito pegajosa; transição plana e gradual.

Cg2 - 60-100 cm+; cinzento brunado-claro (10YR 6/2, úmida); argila; maciça; friável, plástica e pegajosa.

OBSERVAÇÕES – No período chuvoso ocorre surgência na área.

RAÍZES – Hp1 – abundante finas; Hp2 – muitas finas; Cg1 – raras finas; Cg2 – raras finas

Notas:- Difícil avaliação da consistência molhada nas camadas Hdp1 e Hdp2, devido a resistência dos agregados e ao material estar seco.

- Não apresenta hidrofobicidade

Perfil DF1

DATA DA COLETA - 18/07/2001

CLASSIFICAÇÃO – ORGANOSSOLO MÉSICO Sáprico típico.

LOCALIZAÇÃO – Chácara 22 (pesque-pague) a 50 m da margem direita do Córrego Vicente Pires, em Guara II-DF, 15°48' S e 48°01' W Gr.

SITUAÇÃO E DECLIVE – Em ambiente de surgência de terraço aluvionar, 1 a 2% de declive.

LITOLOGIA, FORMAÇÃO GEOLÓGICA – Depósitos orgânicos / argilosos

MATERIAL ORIGINÁRIO – Sedimentos orgânicos

PEDREGOSIDADE - Ausente

ROCHOSIDADE – Ausente

RELEVO LOCAL – Plano a suave ondulado.

RELEVO REGIONAL – Suave ondulado.

EROSÃO – Não aparente.

DRENAGEM – Mal drenado, com drenos artificiais rasos (60 cm de profundidade) distanciados de 30m, na época seca a calha do córrego é profunda e devido ao declive favorece uma certa drenagem.

VEGETAÇÃO PRIMÁRIA – Vereda.

USO ATUAL – Pasto sujo, bem denso, com palhada de espessura de 20cm ou mais cobrindo o solo.

DESCRITO E COLETADO POR – Gustavo Souza Valladares.

DESCRIÇÃO MORFOLÓGICA

Hdp - 0-26 cm; preto (N 2/, úmida), preto (10YR 2/1, seca); orgânica, granular moderada média e blocos subangulares moderada pequenos; muito dura, friável, plástica e pegajosa; transição plana e clara.

Hd1 - 26-48 cm; preto (N 2/, úmida), cinzento-muito-escuro (N 3/, seca); orgânica, blocos subangulares fraca a moderada muito pequenos e agregados com aspecto maciço; muito dura, friável, plástica e pegajosa; transição plana e gradual.

Hd2 - 48-80+ cm; cinzento-muito-escuro (N 3/, úmida), cinzento-muito-escuro (10YR 3/1, seca); orgânica, maciça; muito dura, friável, plástica e pegajosa; transição plana e clara.

OBSERVAÇÕES – Lençol freático a 60 cm de profundidade

RAÍZES – Hdp – muitas finas; Hd1 – muitas finas; Hd2 – raras finas

Perfil MS2

DATA DA COLETA - 11/04/2002

CLASSIFICAÇÃO – ORGANOSSOLO MÉSICO Sáprico térreo.

LOCALIZAÇÃO – Porto Morumbi, Eldorado, MS. Várzea próxima da área com olaria.

SITUAÇÃO E DECLIVE – Várzea no vale do Rio Paraná, próxima a terraços aluvionares, distando cerca de 200 m da margem direita do Rio Paraná.

LITOLOGIA, FORMAÇÃO GEOLÓGICA – Depósitos turfáceos e sedimentos aluviais. Holoceno / Quaternário.

MATERIAL ORIGINÁRIO – Depósitos orgânicos e sedimentos.

PEDREGOSIDADE - Ausente

ROCHOSIDADE – Ausente

RELEVO LOCAL - Plano

ALTITUDE – 280 m

EROSÃO – Não aparente.

DRENAGEM – Muito mal drenado.

VEGETAÇÃO PRIMÁRIA – Campos de várzea.

USO ATUAL – Extração de argila para olarias.

DESCRITO E COLETADO POR – Gustavo Souza Valladares e Milton Padovan.

DESCRIÇÃO MORFOLÓGICA

Hd - 0-40 cm; (Variegado de preto N 2/ e bruno 10YR 4/3, úmido), preto (10YR 2/1, seco); maciça fibrosa; dura; friável, não plástico e ligeiramente pegajoso; transição plana e clara.

Cg – 40-80 cm; cinzento-escuro (N 3/, úmido), cinzento-escuro (N 3/, seco); maciça; extremamente firme; dura; pegajoso e muito plástico.

2Hd – 150-180cm+; preto (N 2/, úmido), cinzento-escuro (10YR 4/1, seco); maciça; muito dura; muito friável, pegajoso e plástico.

OBSERVAÇÕES: Camada Hd com pequenas manchas de materiais de natureza diferente, variando de sáprico a hêmico; lençol freático a 70 cm de profundidade.

Perfil MG2

DATA DA COLETA - 15/05/2002

CLASSIFICAÇÃO – ORGANOSSOLO MÉSICO Hêmico térrico.

LOCALIZAÇÃO – Fazenda experimental da Embrapa Gado de Leite em Coronel Pacheco, MG. UTM 7614455 / 0678408.

SITUAÇÃO E DECLIVE – Várzea entulhada, 0 - 1%.

LITOLOGIA, FORMAÇÃO GEOLÓGICA – Depósitos turfáceos e sedimentos aluviais e coluviais. Holoceno / Quaternário.

MATERIAL ORIGINÁRIO – Depósitos orgânicos e sedimentos.

PEDREGOSIDADE - Ausente

ROCHOSIDADE – Ausente

RELEVO LOCAL - Plano

ALTITUDE – 432 m

EROSÃO – Não aparente.

DRENAGEM – Muito mal drenado.

VEGETAÇÃO PRIMÁRIA – Campo de várzea

USO ATUAL – Vegetação nativa.

DESCRITO E COLETADO POR – Gustavo Souza Valladares, André Faria e Ademir Fontana.

DESCRIÇÃO MORFOLÓGICA

Hdo1 - 0-20 cm; (10YR 4/1 , úmido), (10YR 6/2, seco); muito pequena blocos subangulares; dura, friável, plástico e pegajoso; transição plana e clara; raízes muitas finas.

Hdo2 - 20-60 cm; (10YR 2/2 , úmido), (10YR 4/1, seco); aspecto maciço com fibras, que se desfaz em fraca muito pequena blocos subangulares; muito dura; plástico e pegajoso; transição plana e gradual; raízes comuns finas.

Cg – 60-120 cm; (10YR 5/1, úmido), (10YR 6/1, seco); maciça; muito dura; raízes raras.

OBSERVAÇÕES: Lençol freático a 25 cm de profundidade.

ANEXO II– Tabelas e Figuras Complementares

Tabela 1: Valores de pH determinados em água, KCl, CaCl₂e SMP.

Perfil	Horizonte	pH em água	pH KCl	pH CaCl ₂	pH SMP
RJ-1	A1	5,10	3,80	5,10	4,50
	A2	5,10	4,00	5,10	4,90
	Bi	5,00	4,00	5,00	4,50
	2Bi	5,10	4,10	5,10	4,80
RJ-3	Hdp	4,80	4,00	3,20	4,00
	Hdo 1	5,30	4,60	3,20	4,60
	Hdo2	4,90	4,80	3,50	5,20
	Hdo	5,10	4,20	3,20	4,60
RJ-4	Hdp1	5,50	4,40	4,30	4,80
	Hdp2	5,90	4,90	4,10	4,90
	Hdp3	5,90	4,60	4,00	3,90
	Hd	5,80	4,40	3,90	4,70
RS-4	Hdpj	3,00	2,80	1,60	2,40
	Hdj	3,20	2,90	2,50	2,80
	Hdoj	3,60	3,80	2,90	3,90
SC-2	Hdoj1	3,60	3,20	2,30	3,20
	Hdoj2	3,30	3,30	2,10	3,30
PR-2	Hdp1	4,40	3,40	3,50	5,00
	Hdp2	4,10	4,00	3,10	4,90
	Hdp3	4,50	4,20	3,30	4,20
BA-2	Hdoj1	3,40	3,10	1,80	2,60
	Hdoj2	3,20	2,80	1,60	2,30
	Hdoj3	2,50	2,80	1,80	3,20
AL-2	Hdojp	3,20	4,10	3,10	3,60
	Hdoj1	3,00	3,40	2,30	2,80
	Hdoj2	3,20	3,70	2,80	4,30
	Hoj	1,70	1,40	3,03	1,40
SP-1	Hdp1	5,20	4,40	3,20	4,60
	Hdp2	5,10	4,40	3,50	4,20
DF-1	Hdp	5,90	4,10	4,70	4,10
	Hd1	5,40	4,20	3,70	4,20
	Hd2	5,60	5,30	3,70	4,60
MS-2	Hd1	4,40	4,10	3,30	5,30
	Hd2	4,30	4,10	3,10	4,80
MG-2	Hd	5,10	4,60	4,20	5,90
	2Hd	5,10	4,60	4,30	5,60

Al_K_Na = Alumínio extraído com KCl e titulado por NaOH (EMBRAPA, 1997); Al_K_PL Alumínio extraído com KCl e determinado pelo ICP-OES. Al_K_AX = Alumínio extraído com KCl e determinado por espectrometria com Alaranjado de Xilenol; Al_Cu_PL = Alumínio extraído com KCl e determinado por ICP-OES.

Tabela 2: Teores de Al ($\text{mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$) medidos pelo plasma, titulação com NaOH e fotocolorimetria com Alaranjado de Xilenol e PCV.

Perfil	Horizonte	Al_Cu_PL	Al_K_PL	Al_K_Na	Al_K_AX	Al PCV mono	Al PCV total
RJ-1	A1	255,93	31,11	5,0	31,72	25,12	119,49
	A2	218,15	23,26	2,0	24,23	22,66	116,79
	Bi	262,22	36,59	2,0	35,17	23,79	114,02
	2Bi	358,89	27,59	13,0	25,72	25,42	115,21
RJ-3	Hdp	176,30	25,52	24,0	26,42	27,54	113,63
	Hdo 1	117,89	2,73	11,0	2,84	27,20	115,21
	Hdo2	120,56	1,81	10,0	1,69	22,43	118,14
	Hdo	159,26	15,41	10,0	16,83	23,94	113,86
RJ-4	Hdp1	267,78	2,39	1,0	2,93	20,19	112,75
	Hdp2	328,52	12,48	0,0	13,52	19,89	112,20
	Hdp3	335,56	12,7	0,0	12,69	22,13	110,22
	Hd	337,41	6,11	0,0	6,07	26,25	113,15
RS-4	Hdpj	128,52	44,52	55,0	45,40	23,15	112,28
	Hdj	164,44	59,44	38,0	56,15	22,01	113,23
	Hdoj	175,19	15,67	9,0	14,67	22,24	116,16
SC-2	Hdoj1	111,52	25,96	22,0	26,18	23,94	114,58
	Hdoj2	80,59	24,48	21,0	26,51	24,25	114,97
PR-2	Hdp1	411,11	54,44	7,0	25,75	23,94	112,75
	Hdp2	777,04	55,59	45,0	77,32	20,19	114,02
	Hdp3	772,96	93,11	29,0	108,50	21,67	119,01
BA-2	Hdoj1	167,41	54,37	33,0	45,48	27,54	116,64
	Hdoj2	85,85	42,15	37,0	37,84	22,16	114,10
	Hdoj3	350,00	102,33	85,0	99,60	24,97	114,02
AL-2	Hdojp	448,52	98,74	6,0	89,23	24,97	119,96
	Hdoj1	118,00	54,63	13,0	52,28	22,16	113,86
	Hdoj2	219,26	65,96	60,	69,61	21,67	116,00
	Hoj	476,30	102,78	61,0	104,41	20,46	112,99
SP-1	Hdp1	729,63	94,85	4,0	96,88	21,71	111,25
	Hdp2	590,00	75,96	3,0	79,40	21,44	112,04
DF-1	Hdp	177,41	2,03	0,0	2,02	20,95	112,04
	Hd1	382,96	34,81	3,0	33,98	23,41	116,24
	Hd2	530,00	41,63	1,0	40,22	24,47	115,84
MS-2	Hd1	199,26	20,48	16,0	18,55	25,42	110,85
	Hd2	197,41	46,78	22,0	47,35	23,41	114,18
MG-2	Hd	145,19	9,49	13,0	9,34	24,27	113,15
	2Hd	148,15	7,77	3,0	8,34	24,25	113,47

Al_K_Na = Alumínio extraído com KCl e titulado por NaOH (EMBRAPA, 1997); Al_K_PL Alumínio extraído com KCl e determinado pelo ICP-OES. Al_K_AX = Alumínio extraído com KCl e determinado por espectrometria com Alaranjado de Xilenol; Al_Cu_PL = Alumínio extraído com KCl e determinado por ICP-OES. Al PCV mono = alumínio monomérico determinado pelo violeta de pirocatecol; Al PCV total = alumínio determinado pelo violeta de pirocatecol

Tabela 4: Primeiro grupo de solos/horizontes: Teores de Al determinado por titulação com NaOH menores que os determinados pelo plasma.

Perfil	Horizonte	Classificação do material	Al_K_Na	Al_K_PL	Al_K_AX	(Al_K_PL/Al_K_Na) *100	(Al_K_AX/Al_K_Na) *100
RJ-1	A1	Sáprico	0,5	3,1	3,2	622,2	634,4
	A2	Sáprico	0,2	2,3	2,4	1163,0	1211,5
	Bi	Sáprico	0,2	3,7	3,5	1829,6	1758,4
	2Bi	Sáprico	0,1	2,8	2,6	2759,3	2571,9
RJ-4	Hdp2	Sáprico	0,0	1,2	1,4	0,0	0,0
	Hdp3	Sáprico	0,0	1,3	1,3	0,0	0,0
	Hd	Sáprico	0,0	0,6	0,6	0,0	0,0
PR-2	Hdp1	Sáprico	0,7	5,4	2,6	777,8	367,9
	Hdp2	Sáprico	4,5	5,6	7,7	123,5	171,8
	Hdp3	Sáprico	2,9	9,3	10,9	321,1	374,2
AL-2	Hdojp	Hêmico	0,6	9,9	8,9	1645,7	1487,2
	Hdoj1	Hêmico	1,3	5,5	5,2	420,2	402,1
SP-1	Hdp1	Sáprico	0,4	9,5	9,7	2371,3	2421,9
	Hdp2	Sáprico	0,3	7,6	7,9	2532,1	2646,8
DF-1	Hdp	Sáprico	0,0	0,2	0,2	0,0	0,0
	Hd1	Sáprico	0,3	3,5	3,5	1160,5	1132,7
	Hd2	Sáprico	0,1	4,2	4,2	4163,0	4021,8
MS-2	Hd2	Sáprico	2,2	4,7	4,7	212,6	215,2
MG-2	2Hd	Hêmico	0,3	0,8	0,8	259,0	278,1

RJ – Rio de Janeiro; PR – Paraná; AL – Alagoas; SP – São Paulo; DF – Distrito Federal; MS – Mato Grosso do Sul; MG – Minas Gerais.

Al_K_Na – Alumínio extraído com KCl e titulado com NaOH; Al_K_PL – Alumínio extraído com KCl e determinado pelo plasma; Al_K_AX – alumínio extraído por KCl e determinado pelo alaranjado de xilenol.

Tabela 4: segundo grupo de solos/horizontes: Teores de Al determinado por titulação com NaOH menores ou iguais aos determinados pelo plasma.

Perfil	Horizonte	Classificação do material	Al_K_Na	Al_K_PL	Al_K_AX	(Al_K_PL/Al_K_Na) *100	(Al_K_AX/Al_K_Na) *100
RJ-3	Hdp	Sáprico	2,4	2,6	2,6	106,3	110,1
	Hdo	Fíbrico	0,1	0,2	0,3	239,3	292,5
RJ-4	Hdp1	Hêmico	2,2	2,6	2,6	118,0	119,0
SC-2	Hdoj1	Hêmico	2,1	2,4	2,7	116,6	126,3
	Hdoj2	Hêmico	6,0	6,6	7,0	109,9	116,0
AL-2	Hdoj2	Fíbrico	1,6	2,0	1,9	128,0	116,0
	Hoj	Fíbrico	3,7	4,2	3,8	113,9	102,3
MS-2	Hd1	Sáprico	1,0	1,5	1,7	154,1	168,3
BA-2	Hdoj1	Sáprico	3,8	5,9	5,6	156,4	147,8
	Hdoj2	Hêmico	0,9	1,6	1,5	174,1	163,0
	Hdoj3	Hêmico	3,3	5,4	4,5	164,8	137,8
RS-4	Hdj	Sáprico	8,5	10,2	10,0	120,4	117,2
	Hdoj	Sáprico	6,1	10,3	10,4	168,5	171,2
RJ-3	Hdo 1	Sáprico	1,1	0,3	0,3	24,8	25,8
	Hdo2	Hêmico	1,0	0,2	0,2	18,1	16,9
RS-4	Hdpj	Sáprico	5,5	4,5	4,5	80,9	82,5
MG-2	Hd	Hêmico	1,3	0,9	0,9	73,0	71,9

RJ – Rio de Janeiro; PR – Paraná; AL – Alagoas; SP – São Paulo; DF – Distrito Federal; MS – Mato Grosso do Sul; MG – Minas Gerais.

Al_K_Na – Alumínio extraído com KCl e titulado com NaOH; Al_K_PL – Alumínio extraído com KCl e determinado pelo plasma; Al_K_AX – alumínio extraído por KCl e determinado pelo alaranjado de xilenol.

Tabela 5: Teores de Fe e Mn (mg L^{-1}) extraídos com CuCl_2 e KCl e medidos pelo plasma.

Perfil	Horizonte	Fe_KCL (1)	Mn_KCl (2)	Fe_CuCl2 (3)	Mn_CuCl2 (4)
RJ-1	A1	0,57	11,43	1,45	20,10
	A2	0,26	2,53	*	4,08
	Bi	1,10	0,71	0,90	0,93
	2Bi	0,47	0,13	0,14	0,15
RJ-3	Hdp	2,76	2,22	17,60	2,21
	Hdo 1	0,54	1,09	3,27	3,46
	Hdo2	0,66	0,34	3,28	3,94
	Hdo	3,12	5,56	23,87	4,95
RJ-4	Hdp1	0,09	1,89	*	3,46
	Hdp2	0,17	0,45	*	0,59
	Hdp3	0,21	0,14	*	0,13
	Hd	0,08	0,12	0,16	0,15
RS-4	Hdpj	1,89	1,43	20,03	1,55
	Hdj	2,01	2,93	21,50	3,18
	Hdoj	0,18	5,88	2,95	6,39
SC-2	Hdoj1	5,46	2,95	37,53	2,94
	Hdoj2	4,09	3,40	16,43	2,89
PR-2	Hdp1	1,15	2,24	1,57	4,15
	Hdp2	0,59	1,15	0,83	1,05
	Hdp3	0,91	0,73	*	0,26
BA-2	Hdoj1	3,75	0,31	52,13	0,26
	Hdoj2	1,57	0,20	8,73	0,13
	Hdoj3	2,70	0,33	14,97	0,27
AL-2	Hdojp	2,44	0,30	13,11	0,28
	Hdoj1	0,58	0,15	0,89	0,10
	Hdoj2	0,91	0,14	1,22	0,09
	Hoj	2,36	0,28	7,83	0,27
SP-1	Hdp1	0,87	1,11	1,12	0,96
	Hdp2	0,29	0,21	*	0,14
DF-1	Hdp	0,40	0,90	*	3,56
	Hd1	1,37	0,40	1,74	0,37
	Hd2	0,46	0,41	*	0,37
MS-2	Hd1	0,46	0,84	0,83	0,63
	Hd2	3,46	3,53	18,53	2,46

Fe_KCL (1) = Ferro extraído com KCl e determinado pelo ICP-OES; Mn_KCl (2) = Manganês extraído com KCl e determinado pelo ICP-OES; Fe_CuCl₂ (3) = Ferro extraído com CuCl₂ e determinado pelo ICP-OES; Mn_CuCl₂ (4) = Manganês extraído com CuCl₂ e determinado pelo ICP-OES.

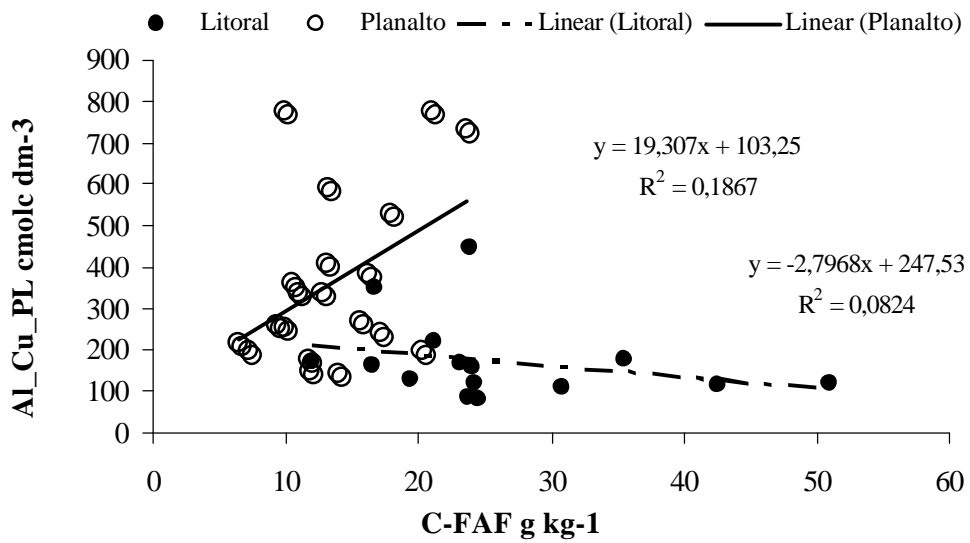


Figura 1: Relação entre o alumínio extraído pelo cloreto de cobre (Al_Cu_PL) e determinado pelo plasma com o carbono na fração ácido fúlvico (C-FAH).

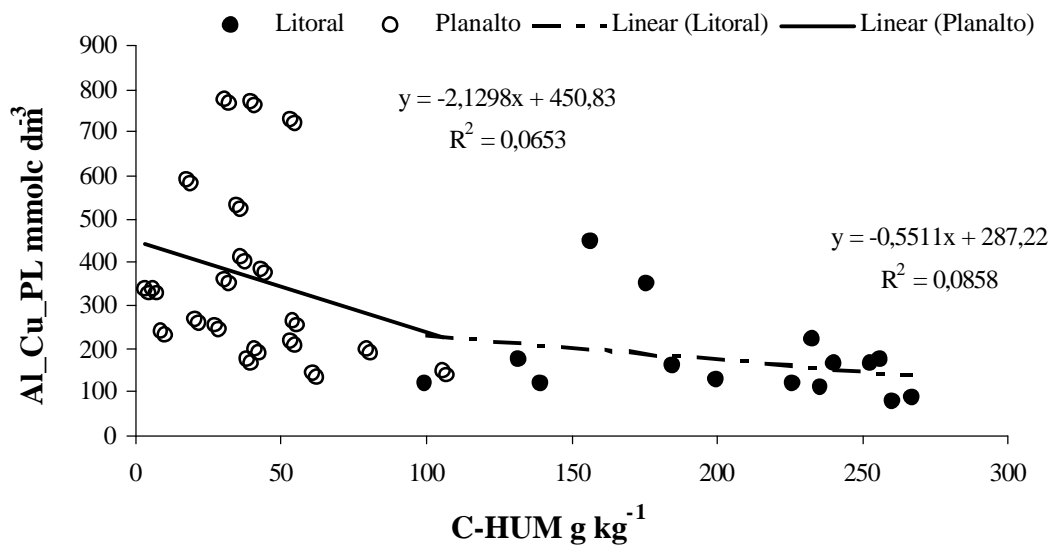


Figura 2: Relação entre o alumínio extraído pelo cloreto de cobre (Al_Cu_PL) e determinado pelo plasma com o carbono na fração húmica (C-HUM).

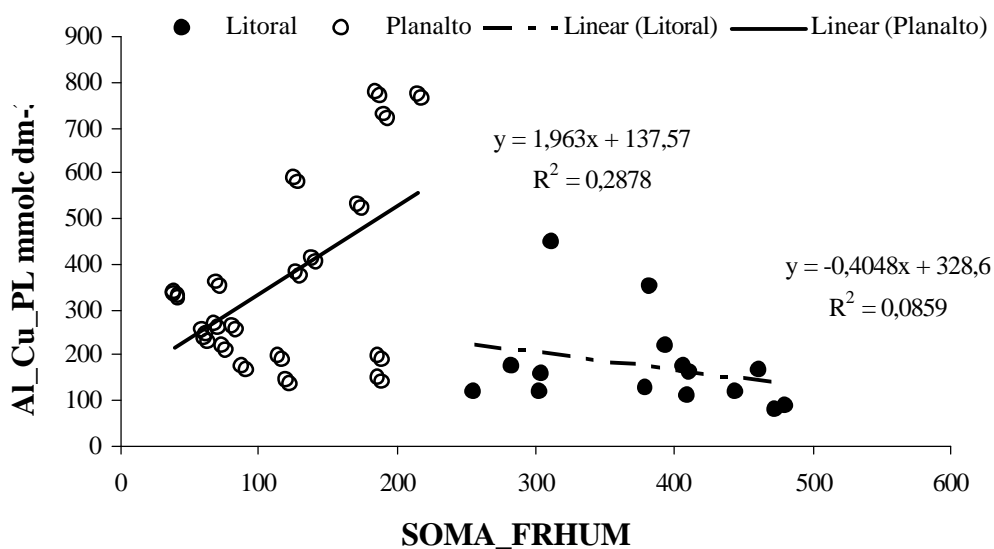


Figura 3: Relação entre o alumínio extraído pelo cloreto de cobre (Al_Cu_PL) e determinado pelo plasma com a soma das frações húmicas (SOMA_FRHUM).

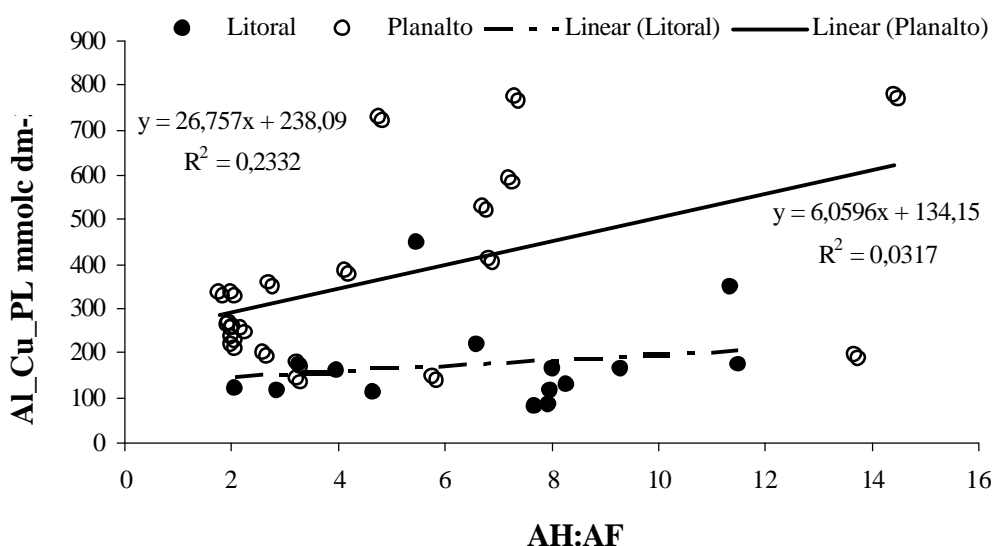


Figura 4: Relação entre o alumínio extraído pelo cloreto de cobre (Al_Cu_PL) e determinado pelo plasma com a relação carbono ácido húmico/carbono ácido fúlvico (C-FAH:C-FAF).