

Universidade Federal de Santa Maria
Centro de Ciências Rurais
Programa de Pós-graduação em Ciências do Solo

**FORMAS DE ALUMÍNIO EM SOLO SUBMETIDO A
DIFERENTES MANEJOS E ROTAÇÕES DE CULTURAS**

Dissertação de Mestrado

Graziele Feltrin Dias Wendling

Santa Maria, RS, Brasil

2012

FORMAS DE ALUMÍNIO EM SOLO SUBMETIDO A DIFERENTES MANEJOS E ROTAÇÕES DE CULTURAS

Graziele Feltrin Dias Wendling

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Ciências do Solo, Área de Concentração em Processos Químicos e ciclagem de elementos, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Ciência do Solo**.

Orientador: Prof. Dr. Danilo Rheinheimer dos Santos

Santa Maria, RS, Brasil

2012

Universidade Federal de Santa Maria
Centro de Ciências Rurais
Programa de Pós-Graduação em Ciências do Solo

A Comissão Examinadora, abaixo assinada,
aprova a Dissertação de Mestrado

**FORMAS DE ALUMÍNIO EM SOLO SUBMETIDO A DIFERENTES
MANEJOS E ROTAÇÕES DE CULTURAS**

elaborada por
Graziele Feltrin Dias Wendling

Como requisito parcial para obtenção do grau de
Mestre em Ciência do Solo

COMISSÃO EXAMINADORA:

Prof. Dr. Danilo Rheinheimer dos Santos
(Presidente/Orientador) – CCR – UFSM

Prof. Dr. Celso Gonçalves
IF - São Vicente do Sul

Prof. Dr. Maria Alice Santanna dos Santos
CCNE - UFSM

Santa Maria, 28 de setembro de 2012.

Aos meus amados pais, Mauro e Fátima

Ao meu querido irmão, Maurício

Ao meu amado esposo, Ademir e

Ao nosso pequeno Bernardo

Dedico este trabalho!

Agradecimentos

À Universidade Federal de Santa Maria e ao Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, pela oportunidade e formação recebida.

Ao professor Dr. Danilo Rheinheimer dos Santos, pela orientação, amizade e todo o conhecimento transmitido desde a iniciação científica.

À professora Dra. Maria Alice Santanna, pela orientação, dedicação e amizade,

Ao professor Dr. João Kaminski, pelas conversas e conselhos.

Ao pesquisador Dr. Ademir Calegari, pela concessão das amostras de solo do experimento do Instituto Agrônômico do Paraná (IAPAR), em Pato Branco.

Aos colegas que fizeram parte da caminhada ao longo do mestrado, especialmente ao colega Tales Tiecher, pela amizade e contribuição neste estudo.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pela bolsa de estudo e auxílio financeiro para execução da pesquisa.

A todos amigos e familiares que fizeram parte desta etapa da minha vida e que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

Muito obrigado!

RESUMO

Dissertação de mestrado

Programa de pós-graduação em Ciência do Solo

Universidade Federal de Santa Maria

FORMAS DE ALUMÍNIO EM SOLO SUBMETIDO A DIFERENTES MANEJOS E ROTAÇÕES DE CULTURAS

AUTOR: GRAZIELE FELTRIN DIAS WENDLING

ORIENTADOR: DR. DANILO RHEINHEIMER DOS SANTOS

Data e local da defesa: Santa Maria, 28 de setembro de 2012.

A utilização de diferentes sistemas de preparo do solo e de cultivos de plantas de inverno por um longo período de tempo sobre um solo argiloso e naturalmente ácido pode promover alterações nas formas de alumínio no solo, reduzindo a possibilidade de toxidez às culturas principais. O objetivo do presente trabalho foi avaliar as diferentes formas de alumínio em um Latossolo Vermelho aluminoférrico em um experimento conduzido pelo IAPAR (no sudoeste do Paraná) por 23 anos. Na região que originalmente era coberta pela Mata Atlântica, avaliou-se dois sistemas de preparo do solo (Sistema de Plantio direto (SPD) e Sistema de Cultivo Convencional (SCC)) utilizando-se o cultivo de seis diferentes espécies de planta de inverno (tremoço azul, ervilhaca peluda, aveia preta, nabo forrageiro, trigo e pousio) em sequência às culturas de soja e de milho no verão. Em outubro de 2009 realizou-se a coleta das amostras de solo em cinco diferentes profundidades (0-5, 5-10, 10-20, 20-30 e 30-40 cm). Determinou-se as formas de alumínio presente no solo com o uso de diferentes extratores: Oxalato de amônio 0,2M e ditionito-bicarbonato de sódio para avaliação das formas de alumínio presentes a fração mineral do solo; Cloreto de potássio 1M para determinação da forma trocável de alumínio no solo; Cloreto de Cobre 0,5M e Cloreto de lantânio 0,33M para avaliação das formas de alumínio complexados pelos sítios ativos da MOS, além do Pirofosfato de sódio 0,1M. Neste trabalho foram empregados três diferentes métodos de determinação do teor de alumínio nos extratos: titulometria por NaOH 0,0125M e retrotitulação, espectroscopia de absorção atômica (EAA) e por eletrodo seletivo de íons fluoreto (ESIF), sendo que os três métodos apresentaram limitações. Na avaliação dos sistemas de preparo do solo e das culturas no sistema de rotação utilizou-se o método do Eletrodo Seletivo de Íons Fluoreto para determinação do teor de alumínio nos diferentes extratores. O uso de um manejo que promova a manutenção dos teores de matéria orgânica e da biomassa do solo, com SPD e plantas de cobertura, não reduziram a disponibilidade de alumínio trocável no solo, sendo a estrutura mineral deste (argilominerais 1:1 e óxidos de ferro e alumínio), uma fonte deste elemento, podendo causar toxidez às plantas. Os teores de alumínio não trocável, organicamente complexado nas camadas superficiais do solo foram maiores para os tratamentos com ervilhaca, nabo e pousio sob SPD.

Palavras-chave: Sistema de Plantio Direto; Sistema de Plantio Convencional, Alumínio trocável; Alumínio não-trocável; Culturas de inverno.

ABSTRACT

Master Dissertation

Post-Graduate Program in Soil Science

Federal University of Santa Maria

FORMS OF ALUMINUM IN SOIL UNDER DIFFERENT CULTURES OF REVOLUTIONS AND MANAGERMENTS

AUTHOR: GRAZIELE FELTRIN DIAS WENDLING

ADVISER: DR. DANILO RHEINHEIMER DOS SANTOS

Date and place of defense: Santa Maria, September 28, 2012.

The use of different tillage systems and winter crop plants over a long period of time on a clayed and naturally acid soil can promote changes in the forms of aluminum present in the soil, reducing the possibility of its toxicity to major crops. The aim of this study was to evaluate different forms of aluminum in a Oxisol in an experiment conducted by IAPAR (Southwest of Paraná) for 23 years. In the region, which was originally covered by Atlantic Forest, two systems of tillage (no-tillage (NT) and Conventional Planting System (CPS)) were employed using the cultivation of six different species of winter plants (lupine blue, hairy vetch, black oats, turnip, wheat and fallow) in sequence to soybean and corn in the summer. In October 2009, there was the collection of soil samples at five different depths (0-5, 5-10, 10-20, 20-30 and 30-40 cm). The forms of aluminum present in the soil were determined using various extractants: ammonium oxalate and 0.2 M sodium dithionite, sodium bicarbonate, for forms of aluminum present in the mineral fraction of soil; 1M potassium chloride, for the exchangeable form of aluminum in the soil, copper chloride 0.5 M lanthanum chloride and 0.33 M for the aluminum complexed forms of the active sites of soil organic matter (MOS), and 0.1 M sodium pyrophosphate. Three different methods were used for determining the aluminum content in the extracts: titration with 0.0125 M NaOH followed by back titration, atomic absorption spectroscopy (AAS) and fluoride ion selective electrode (ESIF)*, and the three methods have presented limitations. In the assessment of the forms of Al in the soil under different tillage systems and with different crops in the rotation system the ESIF method was used for determination of the aluminum content in the different extracts. The use of a tillage that promotes the maintenance of soil organic matter and biomass of soil with cover crops and NT, did not lead to reduced availability of exchangeable aluminum in the soil, whose structure (mineral oxides and 1:1 iron and aluminum clay minerals) and naturally acid pH, constitute a source of this element, which can be toxic to plants. Concentrations of non exchangeable aluminum (organically complexed) in the surface layers of soil were higher for the treatments with vetch, turnip and fallow in NT.

Keywords: No-tillage System; Conventional Planting System, Aluminum exchangeable, non-exchangeable aluminum; winter crops.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Distribuição relativa das espécies de Al em solução do solo

Figura 2. Localização do experimento na Estação Experimental do IAPAR, na região Sudoeste do Paraná

Figura 3 – Teores de pH (A), Alumínio trocável (B), Carbono orgânico (C), cálcio (D) e magnésio trocável (E) em solo argiloso em parcelas sob SPD e SPC, e também em área testemunha, mata.

Figura 4 – Teores de $H^+ + Al^{+3}$ (A), saturação de alumínio (m,%)(B) e Saturação de bases (V, %) (C) em solo argiloso em parcelas sob SPD e SPC, e também em área testemunha, mata.

Figura 6– Correlação entre Carbono Orgânico e CTC pH 7,0 em solo argiloso em parcelas sob SPD e SPC.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Textura e composição mineralógica do Latossolo Vermelho aluminoférrico usado no experimento.

Tabela 2. Rotação de culturas implantadas no experimento no período de 23 anos de condução.

Tabela 3 – Atributos químicos do solo em função de diferentes preparos de solo após 23 anos de cultivo, em Latossolo Vermelho Aluminoférrico da região sudoeste do Paraná.

Tabela 4. Determinação dos teores de alumínio trocável no solo por Titulometria, Espectroscopia de Absorção Atômica e Eletrodo Íon Seletivo de Fluoreto em função de diferentes preparos de solo após 23 anos de cultivo, em Latossolo Vermelho Aluminoférrico da região sudoeste do Paraná.

Tabela 5. Determinação dos teores de alumínio trocável no solo por titulometria, e retrotitulação em função de diferentes preparos de solo após 23 anos de cultivo, em Latossolo Vermelho Aluminoférrico da região sudoeste do Paraná.

Tabela 6. Formas de alumínio no solo em função de diferentes preparos de solo após 23 anos de cultivo, em Latossolo Vermelho Aluminoférrico da região sudoeste do Paraná, obtidos pelo método de Espectroscopia de Absorção Atômica (EAA).

Tabela 7. Formas de alumínio no solo em função de diferentes preparos de solo após 23 anos de cultivo, em Latossolo Vermelho Aluminoférrico da região sudoeste do Paraná, obtidos pelo método do Eletrodo Seletivo de Íons Fluoreto (ESIF).

Tabela 8. Teores de alumínio extraídos por DCB (Ald) e por Oxalato de Amônio (Alo) e determinados por Eletrodo Íon Seletivo de Fluoreto, em função dos diferentes sistemas de preparo de solo após 23 anos de cultivo, em Latossolo Vermelho Aluminoférrico da região Sudoeste do Paraná.

Tabela 9. Teores de Alumínio extraído por cloreto de potássio 1M (Al-KCl), por cloreto de cobre 0,33M (Al-CuCl₂), por cloreto de lantânio 0,1M (Al-LaCl₃) e por pirofosfato de sódio 0,1M (Al-pirofosfato) e determinado por Eletrodo Íon Seletivo de Fluoreto em

função dos diferentes sistemas de preparo de solo após 23 anos de cultivo, em Latossolo Vermelho Aluminoférrico da região Sudoeste do Paraná.

Tabela 10. Relação dos teores de alumínio extraído pelos diferentes extratores, determinado por Eletrodo Seletivo de Fluoreto em função dos diferentes sistemas de preparo de solo após 23 anos de cultivo, em Latossolo Vermelho Aluminoférrico da região Sudoeste do Paraná.

Tabela 11 – Teores de Alumínio Trocável nas diferentes profundidades de um Latossolo Vermelho Aluminoférrico da região sudoeste do Paraná, extraídos por KCl 1M, em função de diferentes culturas de inverno no solo após 23 anos de cultivo.

Tabela 12 – Teores de Alumínio Trocável nos diferentes sistemas de plantio em um Latossolo Vermelho Aluminoférrico da região sudoeste do Paraná, extraídos por KCl 1M, em função de diferentes culturas de inverno no solo após 23 anos de cultivo.

Tabela 13 – Teores de Alumínio complexado pela MO do solo, nas diferentes profundidades de um Latossolo Vermelho Aluminoférrico da região sudoeste do Paraná, extraído por CuCl_2 0,33M (Al- CuCl_2) em função de diferentes culturas de inverno no solo após 23 anos de cultivo.

Tabela 14 – Teores de Alumínio complexado pela MO do solo, nos diferentes sistemas de plantio em um Latossolo Vermelho Aluminoférrico da região sudoeste do Paraná, extraído por CuCl_2 0,33M (Al- CuCl_2) em função de diferentes culturas de inverno no solo após 23 anos de cultivo.

Tabela 15 – Teores de Alumínio não trocável (Al- CuCl_2 – Al-KCl), nas diferentes profundidades em um Latossolo Vermelho Aluminoférrico da região sudoeste do Paraná, em função de diferentes culturas de inverno no solo após 23 anos de cultivo.

Tabela 16 – Teores de alumínio não trocável (Al- CuCl_2 – Al-KCl), nos diferentes sistema de plantio em um Latossolo Vermelho Aluminoférrico da região sudoeste do Paraná, em função de diferentes culturas de inverno no solo após 23 anos de cultivo.

Tabela 17 – Teores de Alumínio fracamente complexado pela MO nas diferentes profundidades em um Latossolo Vermelho Aluminoférrico da região sudoeste do Paraná,

extraído por LaCl_3 1M (Al-LaCl_3) em função de diferentes culturas de inverno no solo após 23 anos de cultivo.

Tabela 18 – Teores de Alumínio fracamente complexado pela MO nos diferentes sistemas de plantio em um Latossolo Vermelho Aluminoférrico da região sudoeste do Paraná, extraído por LaCl_3 1M (Al-LaCl_3) em função de diferentes culturas de inverno no solo após 23 anos de cultivo.

Tabela 19 – Teores de Alumínio extraído por pirofosfato de sódio 1M (Al-p) nas diferentes profundidades em função de diferentes culturas de inverno no solo após 23 anos de cultivo, em Latossolo Vermelho Aluminoférrico da região sudoeste do Paraná.

Tabela 20 - Formas de alumínio organicamente ligado em um Latossolo Vermelho Aluminoférrico da região sudoeste do Paraná, em função de diferentes culturas de inverno no solo após 23 anos de cultivo.

SUMÁRIO

Introdução	13
1. Revisão Bibliográfica	
1.1 O Alumínio como elemento químico.....	14
1.2 O Alumínio na estrutura das rochas.....	16
1.3 O alumínio no solo.....	16
1.4 O Alumínio associado à Matéria Orgânica do solo.....	18
1.5 O Alumínio sob influência da ação antrópica.....	19
1.5.1 Calagem.....	19
1.5.2 Sistemas de Manejo do solo.....	19
1.5.3 Rotação de Culturas.....	20
1.6 Métodos de extração e determinação do Alumínio no solo	
1.6.1 Métodos de extração do Alumínio no solo.....	21
1.6.2 Métodos de determinação do Alumínio no solo.....	23
1.6.2a Titulação.....	23
1.6.2b Espectroscopia de Absorção Atômica.....	24
1.6.2c Eletrodo Seletivo.....	24
2. Hipóteses	26
3. Objetivos	27
4. Material e Métodos	28
4.1 Descrição da área de coleta.....	28
4.2 Coleta e tratamento das amostras de solo.....	32
4.3 Métodos de extração do Alumínio no solo.....	32
4.4 Métodos de quantificação do Alumínio.....	34
4.5 Análise estatística.....	36
5. Resultados	37
5.1 Características químicas do solo.....	37
5.2 Avaliação dos diferentes métodos de determinação dos teores de Alumínio no solo.....	42
5.3 Formas de Alumínio no solo sob diferentes sistemas de preparo em um experimento de longa duração.....	48
5.4 Formas de Alumínio em solo argiloso sob influência da rotação de culturas em um experimento de longa duração.....	53
6. Discussão	61
6.1 Atributos Químicos do solo.....	61
6.2 Avaliação dos diferentes métodos de determinação dos teores de Alumínio no solo.....	62
6.3 Formas de Alumínio no solo sob diferentes sistemas de preparo em um experimento de longa duração.....	64
6.4 Formas de Alumínio em solo argiloso sob influência da rotação de culturas em um experimento de longa duração.....	69
7. Conclusões	73
8. Referências	75
9. Apêndice	80

INTRODUÇÃO

A alteração dos ecossistemas naturais ocorre à medida que eles vão sendo substituídos por atividades voltadas para fins industriais ou para a produção de alimentos, as quais em geral provocam degradação, devido ao uso e manejo incorreto dos solos. A retirada da cobertura vegetal original e a implantação de culturas, aliadas a práticas de manejo inadequadas, promovem o rompimento do equilíbrio entre o solo e o meio, modificando suas propriedades químicas, físicas e biológicas, limitando sua utilização agrícola e tornando-o mais suscetível à erosão.

Em solos altamente intemperizados, como a maioria dos solos brasileiros, ricos em filossilicatos 1:1 e óxidos, além de naturalmente ácidos, promovem o aparecimento de elementos tóxicos às plantas, como o alumínio, que provocam a redução do potencial produtivo da cultura em função da toxidez. Nestes solos, a interação com a MO pode afetar fortemente a dinâmica de cargas superficiais do solo. Em geral, solos com limitações químicas, como elevado pH e baixa capacidade de troca de cátions (CTC), onde dependendo do manejo, mudanças nas frações orgânicas podem influenciar na labilidade do Al, promovendo taxas que causam toxidez às plantas.

Um manejo correto do solo, que promova a manutenção dos teores de MO e a permanente cobertura vegetal, combinando-se sistema de preparo e rotação de culturas proporcionam a manutenção dos baixos teores de alumínio na solução do solo, reduzindo a possibilidade de toxidez às plantas.

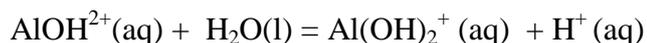
1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

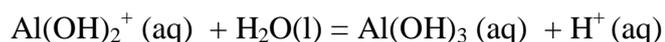
1. O Alumínio

1.1 Alumínio como elemento químico

O Alumínio (Al) é o segundo elemento no grupo IIIA da tabela periódica, de número atômico 13, peso molecular 26, 98 e com configuração eletrônica $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$, tende a perder a última camada eletrônica apresentando valência +3 (STANDARD METHODS, 1998). Na temperatura ambiente é sólido, sendo o elemento metálico mais abundante da crosta terrestre.

O alumínio não ocorre na forma elementar na natureza. Devido à alta afinidade pelo oxigênio, ele é encontrado como íon Al^{3+} , na forma combinada, em rochas e minerais. Embora constitua apenas cerca de 1% da massa da Terra, é o primeiro metal e o terceiro elemento químico (O = 45,5%; Si = 25,7%; Al = 8,3%; Fe = 6,2%; Ca = 4,6%; outros = 9,7% em massa) mais abundante da crosta, ou seja, da superfície que pode ser economicamente explorada pelo homem. O alumínio é encontrado em rochas ígneas (MATSUMOTO, 2000; ROUT, et al., 2001), sendo constituinte das camadas octaédricas dos filossilicatos como feldspatos, micas, caulinitas, esmectitas e outros minerais filossilicatos, e também compõe minerais não silicatos como gibbsita ($Al(OH)_3$) (BERTSCH & BLOOM, 1996). O alumínio é liberado das estruturas dos minerais para a solução pelos processos de intemperismo. Uma vez na solução, o alumínio apresenta-se solvatado, coordenado por seis moléculas de água em uma configuração octaedral $\{Al(H_2O)_6\}^{+3}$, estrutura esta que costuma ser representada de forma simplificada por Al^{+3} (WRIGHT, 1989). Devido à sua elevada densidade de carga, o íon Al^{3+} atrai fortemente os elétrons dos átomos de oxigênio das águas de hidratação, o que dependendo do pH da solução, pode levar à ruptura da ligação O-H de uma molécula de água com a liberação do próton para a solução. Geralmente esse processo não se limita à liberação de apenas um próton. Por exemplo, uma das etapas da hidrólise de Al^{3+} para formar gibbsita pode produzir mais dois prótons adicionais que ficam livres para participar do processo de intemperismo, conforme as reações abaixo (ESSINGTON, 2003).





A distribuição das espécies de Al em função do pH, em uma solução com ausência de ligantes, exceto OH⁻, demonstra que o Al⁺³ predomina em valores de pH menores que 4,7 (Figura 1) (BERTSCH & PARKER, 1995).

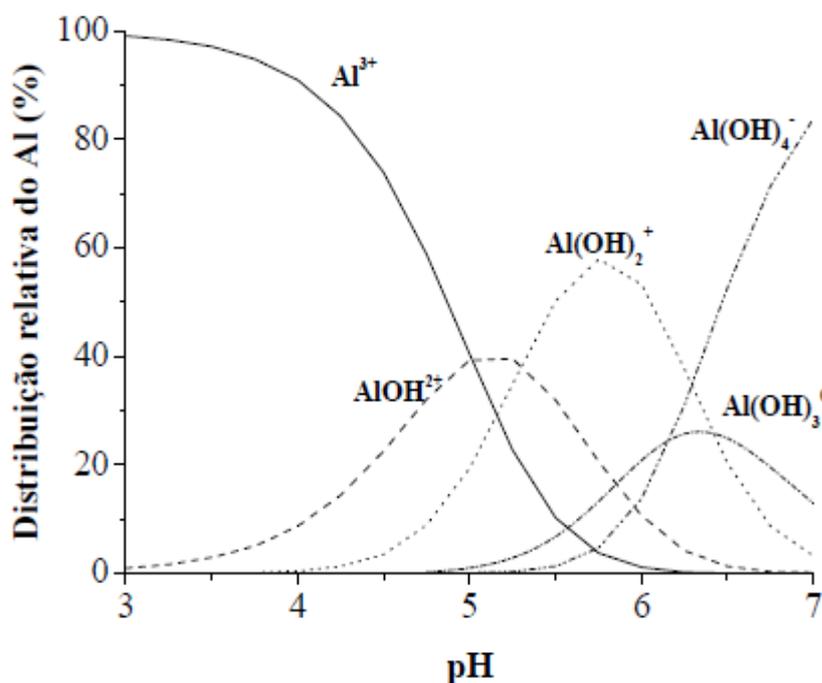


Figura 1. Distribuição relativa das espécies de Al em solução do solo (BERTSCH & PARKER, 1995).

Assim, com o aumento do pH da solução, haverá alteração da valência do íon Al em solução através das reações de hidrólise (BERTSCH E PARKER, 1995), sendo o Al⁺³ predominante no solo com valores de pH menores que 4,7. Como as diferentes formas 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, provocando toxidez às plantas, causando efeitos deletérios nos tecidos das plantas não adaptadas, como é o caso da maioria das espécies cultivadas.

1.2 O Alumínio na estrutura das rochas

O alumínio está entre os mais importantes e mais comumente analisados constituintes em água, solo, sedimentos, material geológico, e tecido de plantas. Entre os minerais contendo significativas quantidades de alumínio estão nos aluminossilicatos, incluindo os feldspatos, micas, caulinitas, esmectitas e outros minerais filossilicatados. Alumínio também é um componente primário de outros minerais não silicatados que ocorrem nos solos e materiais geológicos, incluindo minerais como gibbsita $\text{Al}(\text{OH})_3$, variscite $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, e Al sulfatados como alunite $\text{KAl}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$ ou basaluminite $\text{Al}_4(\text{OH})_{10}\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. (BERTSCH & BLOOM, 1996).

1.3 O alumínio no solo

A atuação conjunta dos fatores (clima, relevo, organismos, material de origem, tempo e o homem) e processos (transformação, translocação, adição e remoção) que regem o intemperismo, faz com que os minerais primários em desequilíbrio termodinâmico tendam a se transformar em substâncias mais estáveis nas condições reinantes, principalmente devido à participação da água em reações de hidrólise e de oxidação. Dessa forma, certos elementos químicos são liberados para a solução do solo. Concomitantemente ocorrem perdas de cátions básicos (como Na^+ , K^+ , Mg^{++} e Ca^{++}), sílica e carbonatos e o aumento da quantidade dos elementos ferro e alumínio, com a transformação dos minerais primários em argilas 2:1, e estas em 1:1 e óxidos (TIESSSEN et al., 1984), aumentando a quantidade de grupos funcionais nas arestas das argilas, sorvendo elementos químicos. Solos em avançado estado de intemperismo apresentam intensa perda de sílica (dessilicatização), com resultante acúmulo de óxidos insolúveis de ferro e alumínio (UEHARA, 1988), sendo os mais freqüentes a goethita (αFeOOH), a hematita ($\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$) e a gibbsita ($\gamma\text{Al}(\text{OH})_3$).

As cargas na superfície das partículas dos solos influenciam fortemente os fenômenos físico-químicos de superfície, tais como a dispersão/floculação, a capacidade de troca de cátions e de ânions ou adsorção de pesticidas e de metais pesados. As cargas do solo podem ser do tipo permanente, quando originadas de substituição isomórfica na formação dos minerais, principalmente da fração argila, ou dependentes do pH do meio (variáveis), sendo essas últimas comuns em solos tropicais e subtropicais altamente intemperizados ricos em óxidos de ferro e de alumínio (FONTES, et al., 2001). As cargas variáveis

representam mais de 70% da carga total em amostras da superfície de Latossolos (WEBER et al., 2005).

Os solos brasileiros são em sua maioria ácidos, o que promove o aparecimento de elementos tóxicos às plantas como Al e Mn, bem como a diminuição do teor de nutrientes como P, K, Ca, Mg e a baixa saturação por bases (OLMOS e CAMARGO, 1976; OLIVEIRA, et al, 2005). Conforme apresentado na figura 1, em solos ácidos (em pH menor que 5,5), predominam na solução do solo o alumínio na forma de íon Al^{+3} , sendo esta forma tóxica às plantas, onde, sob tais condições, o crescimento das raízes das culturas é restrito, causando menor absorção de água e de nutrientes, afetando o desenvolvimento da parte aérea (PAVAN et al, 1982; RITCHEY et al, 1982).

O Al quimicamente ativo ou lábil pode apresentar-se sob diversas formas, as quais são controladas pelo pH e pela composição mineralógica do sistema. Por exemplo, o alumínio pode reagir com superfícies de argila negativamente carregadas por forças eletrostáticas e assim pode facilmente ser trocado por outros cátions como Ca^{+2} , Mg^{+2} ou K^{+} ; ou ser trocado por grupos carboxílicos ou fenólicos da MO e ser apenas parcialmente trocável. Além disso, Al pode apresentar-se como hidróxidos não cristalinos e óxidos e como compostos complexos hidroxipolinuclear que ocupa o espaço intersticial das argilas 2:1 e ser parcialmente solúvel em extrato salino neutro. Em solos ácidos ($pH < 4,0$), íons de Al hexahidratado são espécies predominantemente trocáveis. Quando o pH aumenta, a quantidade de monômeros hexahidratados $Al(H_2O)_6^{+3}$ diminui, ocorrendo a formação de complexos hidroxialumínio. Estas espécies podem ser compostas por íons mononuclear de forma geral $Al(H_2O)_{6-n}(OH)_n^{(3-n)+}$, espécies polinucleares de vários tamanhos e graus de basicidade ou, o que é mais provável, uma complexa mistura de ambos. Se o pH é suficientemente elevado, o Al precipita como um trihidróxido na fase mineral, ou cristaliza como gibbsita ou uma forma com baixa cristalinidade. Se o pH for superior a 8,0, o Al apresenta-se como íon aluminato $Al(OH)_4^-$, conforme pode-se observar na Figura 1 (BERTSCH & BLOOM, 1996).

Resumindo, a dissolução dos minerais primários e secundários em solos ácidos libera o Al para a solução do solo, mas suas formas químicas e as respectivas concentrações em solução irão depender do pH do solo, da quantidade e do tipo dos minerais presentes que contêm Al, do equilíbrio com as superfícies de troca, bem como das reações de complexação com a MO (LINDSAY & WALTHALL, 1995).

1.4 O alumínio associado à Matéria Orgânica do solo

A MOS apresenta potencial para ser utilizada como indicador da qualidade do solo (MIELNICZUCH, 1999), pois além de ser sensível aos diferentes manejos do solo, é ainda fonte de nutrientes às plantas, influenciando a infiltração, a retenção de água e a suscetibilidade à erosão. Ela também atua na ciclagem de nutrientes e complexação de elementos tóxicos como alumínio. Em solos tropicais, altamente intemperizados, que apresentam a característica química de baixa CTC, tendo a MOS forte influencia sobre este fator (BAYER e MIELNICZUK, 1999).

A interação entre o alumínio (Al) e a matéria orgânica (MO) é uma das reações que mais influencia as propriedades dos solos ácidos (URRUTIA et al., 1995). A fração orgânica do solo possui a capacidade de complexar cátions, dentre eles o Al (VANCE et al., 1996). Desse modo, no SPD, devido aos maiores teores de MO em superfície que no SCC, a quantidade de Al complexado (Al-MO) torna-se de acentuada importância. CAMBRI (2004) constatou, em solos manejados em SPD de diferentes localidades brasileiras, que o acúmulo de matéria orgânica e as interações entre compostos orgânicos solúveis e os minerais do solo geram condições para a complexação do íon Al^{3+} deixando o alumínio numa forma menos tóxica às plantas.

O acúmulo de matéria orgânica do solo tem causado a diminuição dos teores de alumínio trocável na solução do solo (HARGROVE & THOMAS, 1982; MIYAZAWA et al., 1993), o que é atribuído ao processo de complexação do íon Al^{3+} pela matéria orgânica. Ao ser complexado pela matéria orgânica (MO) do solo, a fitotoxicidade do alumínio é suprimida, reduzindo a atividade de dissolução do Al na camada superficial do solo, especialmente em altas concentrações de MO (WESSELINK et al, 1996; HARGROVE & THOMAS, 1982; MIYAZAWA, 1993). A habilidade das substâncias húmicas em formar complexos estáveis com o Al está vinculada à quantidade presente de grupos funcionais que contêm oxigênio, tais como o carboxílico e o fenólico (VANCE et al, 1995). A ligação do alumínio com os ligantes orgânicos pode ocorrer através de: ligação de hidrogênio, atração eletrostática, complexo de esfera externa, quelatação ou quimiossorção (SPOSITO, 1995). Dentre estas, são predominantes as ligações que envolvem a complexação do alumínio pelas substâncias orgânicas.

1.5 Alumínio sob influência de ação antrópica

1.5.1 Calagem

Em solos altamente intemperizados, como um latossolo, faz-se necessária a correção da acidez com calcário. A aplicação de calcário, com ou sem incorporação, promove alterações nos atributos químicos do solo. Sob SCC, a incorporação do calcário pode trazer benefícios às culturas mais exigentes (KAMINSKI et al., 2000), promovendo a rápida neutralização do solo na camada arável. Entretanto, sob SPD, com a calagem superficial, segundo RHENHEIMER et al. (2005), promove uma frente de neutralização que avança ao longo do perfil. Também, com a decomposição de resíduos vegetais a partir da superfície do solo origina compostos orgânicos hidrossolúveis, que complexam o cálcio permitindo a sua percolação no perfil, além de reduzir o efeito deletério do Alumínio no solo (FRANCHINI et al., 1999, 2000, 2001).

RHENHEIMER et al. (2005), avaliando a aplicação de calcário com aplicação superficial e incorporado sob um Argissolo, constataram que a incorporação de calcário promoveu a neutralização da acidez em profundidade e mostrou-se mais eficiente que a aplicação em superfície.

1.5.2 Sistemas de manejo

A escolha do sistema de manejo em um solo altamente intemperizado pode influenciar na labilidade do alumínio no solo, causando toxidez às plantas (OADES, 1984; DERPSCH et al., 1991).

A principal diferença do SPD, em relação ao SCC sob aração e gradagem, é a não incorporação de resíduos de plantas, o que gera um gradiente no perfil do solo com o acúmulo de nutrientes menos solúveis e MO nas camadas superficiais do solo. O aumento percentual de MO no solo sob SPD (em relação ao solo sob revolvimento) varia de 11 a 24% na profundidade de 0-5cm (SILVA e MACHADO, 2000). Em solos ácidos (como os latossolos) sob SPD, a presença de resíduos vegetais de algumas plantas de cobertura na superfície pode proporcionar um aumento dos níveis de pH e dos teores de Ca e Mg trocáveis até camadas mais profundas do solo em detrimento do teor de Al trocável (OLIVEIRA & PAVAN, 1996; CAIRES et al., 1999).

1.5.3 Rotação de culturas

Os resíduos vegetais mantidos na superfície do solo funcionam como um reservatório de nutrientes que são liberados lentamente pela ação de microorganismos, aumentando a estabilidade estrutural e protegendo contra a erosão hídrica (KEMPER e DERPSCH, 1981; SIDIRAS et al., 1982). Com o passar do tempo, ocorre um aumento no teor de MOS devido à menor taxa de decomposição dos resíduos vegetais no sistema de plantio direto, o que aumenta a fertilidade de solos ácidos com cargas dependentes de pH associadas à MO, como em latossolos (PAVAN et al., 1985; SIDIRAS & PAVAN, 1985). As plantas usadas na rotação de culturas, principalmente as gramíneas, por possuírem sistema radicular profundo e ramificado, podem retirar nutrientes de camadas mais profundas, liberando-os gradualmente durante o processo de decomposição para as camadas superficiais, contribuindo para manter o equilíbrio dos nutrientes no solo e aumentar a sua fertilidade (TRINSOUTROT et al., 2000). As leguminosas incorporam ao solo maiores quantidades de nitrogênio, devido a sua maior capacidade de fixar nitrogênio através da associação simbiótica entre suas raízes e bactérias (rizóbios), e também são ricas em nutrientes usados pelas plantas; no entanto, dão origem a resíduos vegetais de fácil decomposição (HUNGRIA et al, 2000).

Um aspecto importante a ser considerado é a influência do acúmulo de resíduos orgânicos na movimentação de cátions ao longo do perfil, principalmente no SPD onde esse acúmulo se dá em maior quantidade. Em geral, ocorre a formação de complexos hidrossolúveis de Ca, resultante de um estágio avançado de decomposição do material orgânico (FRANCHINI et al, 1999; MIYAZAWA et al, 1996). Nessa complexação há alteração da carga do cátion, facilitando sua descida ao longo do perfil e, na camada subsuperficial, o Ca e o Mg dos complexos são deslocados pelo Al trocável, devido à maior estabilidade do complexo Al-orgânico em relação ao Ca ou Mg-orgânico, diminuindo a acidez trocável. Um conjunto de mecanismos envolve a movimentação de corretivos da acidez aplicados superficialmente no solo em SPD. A movimentação física ocorre por meio de canais formados por raízes mortas e que são mantidos em razão da ausência de preparo (OLIVEIRA e PAVAN, 1994). A redução da acidez do subsolo pode ocorrer por meio da liberação de hidroxilas pelas plantas ao absorverem os nitratos que foram lixiviados com o Ca e Mg (CAIRES et al., 1999) denominada de absorção alcalina (RAIJ et al., 1988), promovendo desta maneira a elevação do pH do solo. Pesquisas comprovam que a redução da acidez é consequência da contínua decomposição da palhada

na superfície do solo que libera ácidos orgânicos de baixo peso molecular (por exemplo, ácido cítrico, ácido oxálico) e a capacidade de reduzir a acidez do solo é maior em plantas de cobertura (como feijão, aveia, crotalária) do que em culturas comerciais como milho, trigo, arroz (MIYAZAWA et al., 1993; 2000). Já há evidências de que a decomposição de nabo forrageiro, manejado antes do florescimento pleno, proporciona complexação do alumínio diminuindo sua toxidez para as culturas, como o trigo (FRANCHINI et al, 2003). FRANCHINI et al. (2000) determinaram os ácidos orgânicos dos tecidos de adubos verdes por cromatografia líquida e verificaram que os teores de ácidos diminuíram gradativamente com a maturação de plantas, de 60 para 120 dias.

1.6 Métodos de extração e determinação do alumínio no solo.

1.6.1 Método de extração do alumínio do solo

A complexação do Al pela MO tem o importante papel de controlar a concentração de Al presente nas soluções do solo do horizonte superficial dos solos minerais. Este alumínio é ligado aos grupos carboxílicos da MO do solo e, embora seja menos reativo do que o Al dos sítios de troca das argilas, é mais reativo do que as formas cristalina e não cristalina do hidróxido de alumínio e Al em aluminossilicatos (BLOOM et al, 1979).

Extratores como KCl, que têm sido tradicionalmente utilizados para estimar o Al trocável, são ineficazes em deslocar o Al na MO (HARGROVE e THOMAS, 1984). A maior reatividade do Al organicamente ligado em relação ao mineral Al permite sua estimativa por técnicas "seletivas" de extração, sendo a eficiência de extração relacionada com a valência do cátion de troca ($La^{+3} > Ca^{+2} > K^{+1}$). O extrator KCl 1M, tradicionalmente usado para determinar o Al trocável, é ineficiente para extrair o Al complexado pela MO (MENDONÇA e ROWELL, 1994), deslocando apenas cerca de 50% desta forma de Al (BLOOM, et al, 1979; JUO e KAMPRATH, 1979; HARGROVE e THOMAS, 1981; HARGROVE e THOMAS, 1984).

Para a extração do Al complexado pela MO são necessários extratores mais agressivos. Este é o caso do $CuCl_2$, que apresenta afinidade pelos mesmos ligantes que o Al, e em solução ácida (pH 3,3) favorece a liberação de Al potencialmente ativos, além de extrair também polímeros hidróxi-alumínicos dos espaços interlaminares dos filossilicatos

1:2 (URRUTIA, 1995). A eficiência do extrator LaCl_3 também é superior à do KCl na extração do Al (BLOOM et al, 1979; BERTSCH e BLOOM, 1996) e é semelhante à do CuCl_2 (HARGROVE e THOMAS, 1984; BERTSCH e BLOOM, 1996). O cobre, em função de sua estrutura atômica ($[\text{Ar}]3d^{10}4s^1$), tende a formar complexo de esfera interna com a MO, deslocando o Al (HARGROVE e THOMAS, 1984). Na extração com CuCl_2 , pode-se extrair algum Al pouco ordenado associado com os minerais do solo como vermiculita e esmectita com hidroxialumínio intercalado, ou o Al associado com as fases minerais do solo em um subsolo.

O íon lantânio tem sido usado por ser um pouco menos eficaz que o extrator CuCl_2 na extração do Al organicamente ligado, removendo entre 50 e 100% do Al total, dependendo da quantidade de MO e das cargas. OATES & KAMPRATH (1983) encontrou que, para solos pobres em MO, tanto KCl quanto LaCl_3 extraíram quantidades similares de Al, enquanto que o Al extraído por LaCl_3 foi maior do que o extraído por KCl quando o teor de MO aumentou. BLOOM et al. (1979) concluíram que La^{+3} era muito mais eficaz do que a K^+ em deslocar o Al da MO. HARGROVE E THOMAS (1984) demonstraram que em baixas cargas em substâncias humificadas, tanto Cu^{+2} e La^{+3} extraem quantidades similares de Al da MO. Com quantidades maiores de substâncias humificadas, no entanto, o Cu^{+2} foi mais eficaz do que La^{+3} e os autores levantaram a hipótese a que esse resultado devia-se às formas de Al hidrolisado e polimerizado que teriam sido solubilizadas por Cu^{+2} , mas não por La^{+3} .

Tradicionalmente, a solução de pirofosfato de sódio ($\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$) 0,1 M tem sido usada para extração "seletiva" de metais organicamente complexados, incluindo-se o alumínio. No entanto, a solução de pirofosfato de sódio é fortemente alcalina (pH 10) e também pode remover formas pouco ordenadas ou não cristalinas de Al. Este Al não cristalino pode apresentar-se em partículas de tamanho coloidal associadas com a MO que são liberadas pela dispersão do material orgânico que ocorre durante o processo de extração com pirofosfato. Essa possibilidade encontra algum suporte no fato de que a quantidade de Al removida por pirofosfato encontra-se geralmente bem correlacionada com o teor de C orgânico (MCKEAGUE e SCHUPPLI, 1982; BERTSCH e BLOOM, 1996). Assim, o extrator pirofosfato de sódio ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$) $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ em pH 10 teria capacidade de extrair formas de Al fortemente complexadas, além de remover fases amorfas ou pouco

cristalinas do Al (BASCOMB, 1968; MCKEAGUE e SCHUPPLI, 1982; PAGE e DEKIMPE, 1989; BERTSCH e BLOOM, 1996).

1.6.2 Métodos de determinação do alumínio do solo

Para determinação dos teores de Al no solo, inúmeros procedimentos são citados na literatura, sendo o método titulométrico com KCl 1M (VETTORI, 1969) um dos mais usados no Brasil para determinação do Al trocável. Métodos colorimétricos, considerados práticos e de boa sensibilidade, como o método Aluminon (DOUGAN & WILSON, 1974), método Ferron (KUBOTAET al, 1986), o do alaranjado de xilenol (OTOMO, 1963; PRITCHARD, 1967) e do Eriocromo de Cyanine R (ECR) (JACINTHO et al, 1989) conferem bons resultados, mas divergem quanto à sensibilidade e aos interferentes. O método de Espectroscopia de Absorção Atômica (EAA) (STANDARD CONDITIONS FOR ALUMINUM, 1982) também tem sido bastante usado, mas apresenta como inconvenientes o elevado custo operacional e o risco de explosão da mistura de gases acetileno-óxido nitroso.

O uso de Eletrodo Seletivo de Íon Fluoreto é uma técnica alternativa para determinação de espécies de Al, devido à simplicidade de manuseio e sensibilidade (MIYAZAWA et al, 1992). Um problema relatado por MIYAZAWA (1992) na determinação do Al é a interferência de íons como Fe^{+3} , Ca^{+2} , Mg^{+2} , Mn^{+2} , SO_4^{-2} e PO_4^{-3} nas determinações instrumentais, sendo o Fe^{+3} um íon com maior efeito de mascaramento dos resultados de Al em solos com altos teores de óxido de ferro, como os latossolos. O ácido ascórbico e a o-fenantrolina podem ser empregados para complexar o ferro e reduzir sua interferência na determinação de alumínio (MIYAZAWA et al, 1992). Nesse caso, o ácido ascórbico atua como agente redutor, reduzindo Fe^{3+} a Fe^{2+} , o qual é complexado pela o-fenantrolina.

1.6.2.a) Titulação

O método da titulação baseia-se na determinação da quantidade exata de ácido que é quimicamente equivalente à quantidade de base presente (ou vice-versa), em presença de um indicador ácido-base, a qual corresponde ao ponto de equivalência em pH próximo a 7,0. O ponto de equivalência depende das constantes de ionização dos ácidos e bases envolvidos. Na determinação de Al trocável por meio da titulação do extrato de solo em

KCl 1 mol L⁻¹ com NaOH 0,025 mol L⁻¹, usando como indicador do ponto de equivalência a fenolftaleína (VETTORI, 1969; EMBRAPA, 1997), os teores reais de Al ficam prejudicados, visto que também são determinadas outras formas de acidez, principalmente em solos ricos em compostos orgânicos (COSCIONE et al., 1998). Dessa forma, nos casos em que é necessária a determinação específica desse cátion, se indica o uso da retrotitulação. Com adição de uma quantidade conhecida de fluoreto de sódio e retitulação com HCl 1M, a fim de verificar a acidez oriunda do alumínio (LOGAN et al. 1985)

1.6.2.b) Espectroscopia de Absorção atômica

A Espectroscopia de Absorção Atômica (EAA) baseia-se no princípio dos átomos livres em estado estável absorverem luz em um certo comprimento de onda (ATKINS, 2001)

A determinação por EAA consiste de uma análise química quantitativa instrumental, que se utiliza de propriedade da radiação eletromagnética, onde um determinado analito sofre atomização (volatiliza-se e decompõe-se). Ao sofrer atomização, este elemento químico passa por uma chama de gás acetileno, onde tem seus elétrons excitados numa configuração eletrônica que lhes permite emitir radiação em um determinado comprimento de onda. A quantidade de radiação emitida é detectada pela lâmpada de catodo oco, que emite o espectro específico do elemento da qual é feita. Esta quantidade de radiação detectada é comparada com uma curva com concentrações conhecidas do elemento, onde pode-se conhecer a concentração do elemento em determinada solução (ATKINS, 2001).

3.2.3) Eletrodo Seletivo

Neste método de determinação, a concentração de espécies iônicas em solução é determinada através de medida de potencial de eletrodo, que é comparada com os resultados de potenciais obtidos para soluções padronizadas do analito. Quando um metal X é colocado em uma solução que contém seu íon Xⁿ⁺, um potencial de eletrodo se estabelece. O valor deste potencial de eletrodo é dado pela Equação de Nernst

$$E = E^{\ominus} + (RT/nF) \ln a_X^{n+}$$

onde a constante E[⊖] é o potencial de eletrodo padrão do metal X. O valor de E pode ser determinado conectando-se o eletrodo em questão a um eletrodo de referência

(usualmente o eletrodo de calomelano saturado), em solução e medindo-se a o potencial (f.e.m.) da célula eletroquímica assim formada (diferença algébrica entre os potenciais dos dois eletrodos). Como o potencial do eletrodo de referência, E_r é conhecido, é possível deduzir o potencial do eletrodo E, e assim calcular a atividade do íon A_X^{+n} na solução (VOGEL, 2008).

Utilizando este princípio, foi desenvolvido o método para determinação indireta de alumínio no solo com uso do eletrodo seletivo de fluoreto (ESIF). O método consiste na adição de uma quantidade conhecida de F^- em excesso no extrato de solo contendo Al, em tampão acetato (pH 4,5), seguida da determinação de F^- livre com ESIF, produzindo a seguinte reação:



Após a complexação de uma fração do F^- com Al^{+3} ($NAlF_n$), estima-se a concentração de alumínio pela curva analítica de calibração (MIYAZAWA, 1992). O uso desta técnica tem despertado interesse pela simplicidade de manuseio, especificidade (o eletrodo responde apenas ao íon F^- na faixa de pH 1,0 a 8,5), sensibilidade na determinação de F^- ($10^{-7}M$) e formação de complexos estáveis do Al^{+3} com F^- (TRAJANOWICZ e HULANICK, 1981).

2. HIPÓTESES

O sistema plantio direto, incluindo plantas de cobertura e rotação de culturas, além de diminuir os riscos de erosão e aumentar a agregação das partículas do solo, promove efeitos benéficos para a fertilidade do solo por meio do aumento na reciclagem de nutrientes e aumento dos teores de MO do solo. Já no sistema de plantio convencional o revolvimento do solo acaba acelerando o processo de decomposição da MO.

O uso de diferentes espécies de plantas cultivadas durante o período hibernar pode favorecer a manutenção dos teores de MO com a recuperação dos estoques de carbono e nitrogênio pela produção de massa verde e a ciclagem de nutrientes com o aumento da capacidade de troca de cátions deste solo.

Nesse sentido, as hipóteses deste trabalho foram:

- i) Em um solo altamente intemperizado, com altas concentrações de óxidos e pH naturalmente ácido, a escolha de um sistema de manejo que promova a manutenção dos teores de MO do solo, bem como de suas características físicas, pode levar à diminuição dos teores de alumínio trocável na solução do solo, reduzindo sua toxidez às plantas, como consequência da complexação desse íon pelos ácidos orgânicos liberados pela MO.
- ii) As diferentes espécies de plantas de cobertura, cultivadas no inverno dentro de um sistema de rotação de culturas, além de contribuir para o aumento do teor de MO na superfície do solo, ao serem decompostas liberam diferentes quantidades de ácidos orgânicos de baixo peso molecular, os quais poderão complexar o alumínio com maior ou menor eficiência, diminuindo sua toxidez às plantas.
- iii) Em decorrência da calagem nas áreas sob ação antrópica, apresentando um pH elevado (com baixa acidez ativa, trocável e potencial) e maiores teores de cálcio e saturação de bases do que na área sob mata nativa, os teores de alumínio foram reduzido quantitativamente.

3. OBJETIVOS

3.1) Objetivo geral

Este trabalho tem por objetivo estudar as diferentes formas do alumínio em um solo muito argiloso da região subtropical, submetido a diferentes manejos (Sistema de Plantio Direto e Sistema de Plantio Convencional), com o cultivo de diferentes espécies de plantas de inverno em sequência aos cultivos de milho e soja no verão.

3.2) Objetivos específicos

O trabalho foi orientado no sentido de atingir os seguintes objetivos.

- a) Avaliar se os teores de alumínio trocável serão afetados pela ação antrópica, onde pela calagem, pelo manejo e pelo cultivo de diferentes espécies de plantas usadas neste experimento ao longo do perfil do solo, uma vez que dão origem a diferentes taxas de decomposição da MO no solo.
- b) Avaliar se os teores de alumínio trocável serão afetados pelo emprego de diferentes espécies de plantas na rotação de culturas, uma vez que a decomposição desses resíduos vegetais pode originar ácidos orgânicos com diferentes capacidades de complexar o Al.

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1. Descrição da área de coleta

O experimento foi instalado na Estação Experimental do Instituto Agrônomo do Paraná (IAPAR), no município de Pato Branco, região sudoeste do estado do Paraná ($52^{\circ} 41' W$ e $26^{\circ} 07' S$) (Figura 2), sobre responsabilidade do pesquisador Dr. Ademir Calegari. A classificação do clima da região é subtropical úmido, Cfb, segundo classificação de Köppen, com precipitação média anual de 1.200 a 1.500 milímetros. O relevo é caracterizado como suave ondulado e com clima onde a média do mês mais quente $<22^{\circ} C$ e a do mês mais frio $<18^{\circ} C$, sem estação seca definida (CALEGARI, 2006). O solo utilizado foi um Latossolo Vermelho Aluminoférrico, muito argiloso, formado a partir de derramamento basáltico (Tabela 1).



Figura 2. Localização do experimento na Estação Experimental do IAPAR, na região Sudoeste do Paraná (Calegari, 2006).

Tabela 1. Textura e composição mineralógica do Latossolo Vermelho aluminoférrico usado no experimento.

Horizonte	Textura			Mineralogia							Oxalato	
	Argila	Silte	Areia	1:1	2:1	Fe ₂ O ₃	Maghemita	Hematita	Goethita	Gibbsita	Fe	Al
g.kg ⁻¹											
A (0-1m)	720	140	140	680	132	140	130	510	360	50	55	22
Bw (1-2m)	-	-	-	710	128	140	120	540	340	20	-	-

Fonte: Costa (1996).

As informações descritas a seguir foram obtidas em Calegari (2006). A área experimental era originalmente coberta por Mata Atlântica até 1976, quando esta foi derrubada e passou-se a cultivar o solo com as culturas de milho (*Zea mays* L.) e feijão (*Phaseolus vulgaris* L.), sob o sistema de cultivo convencional, com aração e gradagens leves.

A partir do inverno de 1986, o experimento foi instalado com a implantação dos tratamentos de diferentes preparos de solo e espécies cultivadas no inverno. Os tratamentos de inverno implantados foram: tremoço azul (*Lupinus angustifolius* L.), ervilhaca peluda (*Vicia villosa* Roth), aveia preta (*Avena strigosa* Schreb), nabo forrageiro (*Raphanus sativus* L.), trigo (*Triticum aestivum* L.), e pousio, implantadas sob SCC, com aração e duas gradagens antes de cada cultivo, e sob sistema de plantio direto.

Os tratamentos de inverno foram implantados nos anos de 1986, 1987, 1988, 1989, 1990, 1992, 1994, 1999, 2000, 2001, 2005 e 2008. Em 1991, 1995, 1996, 1998, 2006 e 2009 cultivaram-se aveia preta, e em 1997, 2002, 2003, 2004 e 2007 foi cultivada aveia preta consorciada com nabo forrageiro, ambos em todas as parcelas, exceto no tratamento pousio. Em 1993, todas as parcelas permaneceram em pousio (Tabela 2). As plantas de cobertura foram controladas no estágio de pleno florescimento através de rolo-faca (tremoço, ervilhaca peluda, aveia preta e nabo forrageiro) ou pela aplicação de herbicidas (pousio), sendo que, ocasionalmente, após o rolo-faca, o controle da vegetação foi

complementado com herbicida. No verão a área toda era cultivada com soja (*Glycine Max* L.) ou milho (Tabela 2).

A adubação foi realizada sempre nos cultivos de verão, sendo a mesma quantidade de fertilizante aplicado em todos os tratamentos. Fósforo (P), potássio (K) e 1/3 do nitrogênio (N) foram aplicados simultaneamente ao plantio, na linha de semeadura, e o restante do N 45 dias após. O total de fertilizantes aplicados durante o período experimental foi 1.510 kg ha⁻¹ de P₂O₅, 805 kg ha⁻¹ de K₂O e 501 Kg ha⁻¹ de N. Durante o período de condução do experimento foi aplicado calcário em superfície 6 vezes, num total de 11, 5Mg ha⁻¹ (1,0; 2,0; 3,0; 1,5; 2,0; 2,0 Mg ha⁻¹ de calcário em todas as parcelas, em 1989, 1992, 1995, 1999, 2001 e 2006 respectivamente).

Tabela 2. Rotação de culturas implantadas no experimento no período de 23 anos de condução.

Ano	Culturas de inverno	Culturas de verão
1986	Tratamentos de inverno ¹	Milho
1987	Tratamentos de inverno	Milho
1988	Tratamentos de inverno	Milho
1989	Tratamentos de inverno	Soja
1990	Tratamentos de inverno	Soja
1991	Aveia preta	Soja
1992	Tratamentos de inverno	Milho
1993	Pousio	Soja
1994	Tratamentos de inverno	Milho
1995	Aveia preta	Soja
1996	Aveia preta	Milho
1997	Aveia preta + Nabo forrageiro	Soja
1998	Aveia preta	Soja
1999	Tratamentos de inverno	Milho
2000	Tratamentos de inverno	Soja
2001	Tratamentos de inverno	Soja
2002	Aveia preta + Nabo forrageiro	Soja
2003	Aveia preta + Nabo forrageiro	Milho
2004	Aveia preta + Nabo forrageiro	Soja
2005	Tratamentos de inverno	Soja
2006	Aveia preta	-
2007	Aveia preta + Nabo forrageiro	Soja
2008	Tratamentos de inverno	Milho
2009	Aveia preta	Soja

¹. Tratamento de inverno: Rotação com as culturas de inverno.

4.2 Coleta e tratamento das amostras de solo

As amostras de solo foram coletadas em outubro de 2009, no início da floração da aveia preta. Em cada parcela foram abertas duas trincheiras com pá de corte onde foi coletado o solo nas camadas de 0-5, 5-10, 10-20, 20-30, 30-40 cm. As subamostras das duas trincheiras de cada parcela foram misturadas para compor a amostra da respectiva profundidade (TIECHER, 2011). Também, foram coletadas amostras de solo sob mata nativa, em área adjacente a área experimental. O solo foi seco em estufa de circulação forçada de ar a $\pm 60^\circ \text{C}$, moído e peneirado em peneira de malha 2 mm e armazenado para as demais análises.

Buscando-se a caracterização química do solo amostrado determinou-se o pH em água (1:1) e o índice SMP, os teores de cálcio e magnésio extraído por KCl 1M e determinado por Espectroscopia de absorção atômica. Os teores de fósforo e potássio foram extraído em solução ácida (Mehlich 1) e determinados por colorimetria e por fotometria de chama, respectivamente (EMBRAPA, 1997). Os teores de Carbono orgânico total pelo método de oxidação da MO via úmida com dicromato de potássio em meio sulfúrico, sendo o excesso de dicromato titulado com solução padrão de sulfato ferroso amoniacal (RHENHEIMER et al, 2008).

4.3 Métodos de extração do alumínio do solo

Visando obter diferentes formas de alumínio do solo, as extrações foram feitas empregando-se diferentes soluções extratoras.

4.3.1 Alumínio trocável do solo

Utilizou-se a solução não tamponada de KCl 1M para obter os teores de alumínio trocável. Para isso, pesou-se cinco gramas de solo em 30ml de solução de cloreto de potássio 1M, que foram agitados em agitador horizontal por 30 minutos. O frasco com a solução permaneceu em repouso por cerca de 12 horas para favorecer a decantação, após o que retirou-se o sobrenadante, o qual foi reservado para posterior análise do teor de Al (VETTORI, 1969, TEDESCO, 1995).

4.3.2 Alumínio complexado pela MO do solo

Com o objetivo de extrair, além do alumínio trocável, também as formas de alumínio organicamente ligadas à matriz do solo, foram empregadas as soluções extratoras de cloreto de cobre, cloreto de lantânio e pirofosfato de sódio, de acordo com os procedimentos descritos a seguir.

a) Extração com cloreto de cobre 0,5M

Pesou-se cinco de solo que foram adicionados a 50 ml de solução de cloreto de cobre 0,5M a pH 2,8 e submetidas a agitação durante 2 horas em agitador horizontal. Após esse período, a suspensão ficou em repouso por 12 horas e a seguir foi novamente agitada durante 30 minutos. Posteriormente essa suspensão foi centrifugada, o sobrenadante foi filtrado e posteriormente acidificado com umas gotas de HNO₃ concentrado até atingir pH <3,0. O precipitado formado foi novamente filtrado através de papel de lavagem ácida e lavou-se o solo no filtro com solução de CuCl₂ até completar o volume de 100ml (JUO E KAMPRATH, 1979).

b) Extração com cloreto de lantânio 0,33M

Pesou-se 10 g de solo que foram adicionados a 50 ml de solução de cloreto de lantânio 0,33M a pH 4,0. Essa suspensão foi agitada durante 2 horas em agitador horizontal e, a seguir, a foi filtrada, empregando-se papel de filtração ácida, sendo que o filtro foi lavado com a solução de LaCl₃ até completar-se o volume de 100ml (HARGROVE E THOMAS, 1981).

c) Extração com pirofosfato de sódio 0,1 M

Pesou-se 2 g de solo para um tubo de 250 ml, ao qual adicionou-se 200 ml de pirofosfato de sódio 0,1M (a pH10). Agitou-se por 16 horas em agitador end-over-end. A suspensão foi então centrifugada durante 15 minutos a 262 rad.s⁻¹, após, o sobrenadante foi retirado e submetido à filtração (BUURMAN et al, 1996). O filtrado foi reservado para posterior determinação do teor de alumínio tendo sido mantido sob refrigeração até o momento da análise.

4.3.3 Alumínio da estrutura dos argilo-minerais do solo

Empregou-se a solução de oxalato de amônio para extrair o alumínio dos óxidos de Al pouco ordenados do solo, e a solução ditionito-citrato bicarbonato de sódio, para extrair o alumínio presente nas formas cristalinas e não cristalinas dos óxidos de Fe e Al do solo. Os procedimentos são descritos a seguir:

a) Extração com oxalato de amônio

Pesou-se 0,5 g de solo em tubo de centrífuga de 50 ml, e adicionou-se 20 ml de oxalato ácido de amônia 0,2 M a pH 3,0. A suspensão foi agitada durante 4 horas no escuro, em agitador horizontal, após o que foi centrifugada durante 15 minutos a 209 rad.s^{-1} . O sobrenadante foi reservado para posterior determinação do teor de alumínio (SCHWERTMANN 1964).

b) Extração com ditionito-bicarbonato de sódio

Pesou-se 0,2 g de amostra em um tubo de centrífuga de 50 ml, e adicionou-se 40 ml de solução citrato-Na $0,3 \text{ M L}^{-1}$ ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e 5 ml de solução bicarbonato-Na 1 M L^{-1} (NaHCO_3). A seguir, o tubo foi colocado em banho-maria a 80° C , onde, adicionou-se a cada tubo 1 g de ditionito de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$), parcelado em três alíquotas ($\cong 0,33 \text{ g}$). Após a adição de cada alíquota de ditionito de sódio, a suspensão era agitada manualmente com bastão de vidro durante 1 min. Finalmente, centrifugou-se a suspensão a $314,6 \text{ rad.s}^{-1}$ durante 5 minutos e o sobrenadante foi separado e reservado para posterior determinação do alumínio presente (MEHRA E JACKSON, 1960).

4.4 Métodos de quantificação do alumínio

4.4.1 Titulação com NaOH

Tomou-se 25 ml do extrato de KCl 1M e titulou-se com NaOH 0,0125M, usando-se fenolftaleína como indicador, até atingir coloração rósea. A solução titulante foi antecipadamente padronizada com biftalato de sódio (dessecado em estufa a 105° C até peso constante).

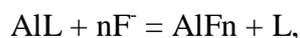
Para o procedimento da retrotitulação, adicionou-se 40 g.L^{-1} de fluoreto de sódio P.A..em cada amostra, após a titulação com NaOH 0,0125M, Após cerca de 15 minutos, realizou-se a retrotitulação das amostras utilizando como titulante o HCl 0,0125M, até passar da coloração rósea para incolor.

4.4.2 Espectroscopia de Absorção Atômica (EAA)

Extraiu-se 30 ml do extrato e determinou-se a absorvância em um espectrômetro de absorção atômica, marca Varian modelo 12-1475, correlacionando-se a leitura obtida das amostras com a curva padrão de Al construída com soluções padrões contendo de 0, 10, 25, 50, 75 e 100 ppm (g.L^{-1}) de alumínio.

4.4.3 Eletrodo Seletivo de Íon Fluoreto (ESIF)

O método do eletrodo seletivo de íon fluoreto (ESIF), proposto por Miyazawa (1992), emprega a potenciometria para determinar indiretamente os teores de alumínio no extrato. Este método é bastante simples e específico e está baseado na seguinte reação química:



onde L é o ligante.

Adiciona-se F^- em excesso na amostra, promovendo duas reações importantes: inicialmente, o F^- complexa o Al^{+3} e depois desloca o Al dos complexos orgânicos (Al-L) com ligações mais fracas que Al-F, diminuindo a concentração de F^- livre. Com o ESIF, estima-se o teor de Al indiretamente, pela diferença de potencial (ΔE) entre $[\text{F}^-]$ inicial e $[\text{F}^-]$ final.

Inicialmente, foram preparadas as seguintes soluções.

- Solução estoque de Al 1000 ppm (0,370624M):** dissolveu-se 1000 ppm de Al padrão analítica em água destilada e completou-se o volume para 1000 ml.
- Solução de trabalho de Al 10^{-2}M (0,010006848M; $f_c = 1,0006848$):** dilui-se 27 ml da solução estoque de Al 1000 ppm em 1000ml de água destilada.
- Curva de Al:** por diluição da solução de trabalho, foram preparadas soluções com as seguintes concentrações de alumínio: 10^2 , 10^1 , 10^{-1} , 10^{-2} , $10^{-2,5}$, 10^{-3} , $10^{-3,5}$, 10^{-4} , $10^{-4,5}$, 10^{-5} , $10^{-5,5}$, 10^{-6} M.
- Solução tampão acetato pH 4,5:** transferiu-se 59ml de ácido acético glacial para frasco de 1000ml (aproximadamente 18M), adicionou-se 74,5g de KCl p.a., 2,5g de o-fenantrolina e 800 ml de água destilada. Ajustou-se o pH da solução para 4,5 com KOH 4N e completou-se o volume com água.

- e) **Solução estoque NaF 10^{-1} M**: pesou-se 41,99g de NaF P.A.(previamente seco em estufa a 105°C durante algumas horas), dissolveu-se essa massa em água destilada e o volume da solução foi completado a 1000ml em balão volumétrico.
- f) **Solução de trabalho NaF 10^{-3} M**: empregando-se uma pipeta volumétrica foram transferidos 10ml da solução estoque NaF 10^{-1} M para um balão volumétrico de 1000mL, cujo o volume foi completado com água destilada.

Inicialmente foram transferidos 3 ml da solução do extrato de solo para um copo plástico ao qual foram adicionados 3 ml de solução tampão acetato pH 4,5 e 3 ml da solução de fluoreto 10^{-3} M. Após 10 minutos, efetuou-se a leitura do potencial dessa solução, em mV, empregando-se um potenciômetro. Esse procedimento foi aplicado aos extratos de solo obtido com todos os extratores empregados neste trabalho. Para a calibração, foi construída uma curva em que os potenciais do eletrodo obtidos nas soluções padrões de fluoreto foram plotados em função das respectivas concentrações de fluoreto.

A fim de evitar o efeito do mascaramento do íon Fe^{+3} (íon interferente) na determinação dos teores de alumínio com o eletrodo seletivo de íon fluoreto, foram adicionados, a cada extrato de solo analisado, $2\text{mg}\cdot\text{cm}^{-3}$ de ácido ascórbico e $0,125\text{mg}\cdot\text{cm}^{-3}$ de o-fenantrolina (MIYAZAWA, 1992).

4.5. Análises estatísticas

O modelo estatístico empregado no tratamento dos resultados obtidos com as amostras de solo foi trifatorial com blocos casualizados, com parcelas subdivididas com três repetições. Os sistemas de preparo do solo foram as parcelas principais, as culturas de inverno foram as subparcelas e as camadas de solo amostradas as subsubparcelas. Quando os efeitos dos tratamentos foram significativos a 5% de probabilidade de erro, as diferenças entre as médias dos sistemas de preparo, das culturas de inverno e das camadas de solo foram comparadas pelo teste de Tukey.

5. RESULTADOS

5.1 – Características químicas do solo

A tabela 1 apresenta as principais características químicas dos solos em estudo. O valor obtido para o pH do solo na área de mata foi de 4,4 em média, não tendo sido observada variação significativa com a profundidade; esse valor indica que o solo da área em estudo é ácido em condições naturais. Nas áreas cultivadas do experimento, os valores de pH do solo foram mais elevados, como resultado da calagem periódica a que o solo foi submetido ao longo dos 23 anos de experimento, situando-se entre 5,6 e 5,1 no SPD e entre 5,1 e 5,3 no SPC. Os teores de acidez potencial (H+Al) estimados para a área de mata (entre 14,1 a 10,1 mmol_c.kg⁻¹) foram bem mais elevados do que aqueles obtidos nas das áreas cultivadas (6,2 a 4,3 mmol_c.kg⁻¹ no SPC e de 5,0 a 4,6 mmol_c.kg⁻¹ no SPD), resultado este que é coerente com os valores de pH do solo dessas áreas. Esses valores mostram que na área sob cultivo a acidez potencial foi neutralizada em profundidade, o que provavelmente, é devido ao efeito lento de migração do calcário ou seus produtos para camadas mais profundas do perfil.

Tabela 3 – Atributos químicos do solo em função de diferentes preparos de solo após 23 anos de cultivo, em Latossolo Vermelho Aluminoférrico da região sudoeste do Paraná.

	Camada	COT ³	pH ⁴	H+Al ⁵	Ca ⁶	Mg ⁶	CTC _{pH 7,0} ⁷	V ⁸	M ⁹
	cm	-- g kg ⁻¹ --				cmol _c kg ⁻¹		%	
SPD ¹	0 – 5	33,7	5,2	6,1	4,5	2,3	13,4	54	2
	5 – 10	22,9	5,3	5,3	3,6	1,8	11,0	51	5
	10 – 20	19,6	5,2	5,0	2,6	1,5	9,3	45	10
	20 – 30	16,3	5,1	5,1	1,7	1,3	8,1	37	15
	30 – 40	15,3	5,1	4,9	1,5	1,1	7,5	35	16
SCC ²	0 – 5	22,2	5,0	5,8	2,5	1,2	9,9	41	12
	5 – 10	22,4	5,0	5,6	2,5	1,2	9,7	42	14
	10 – 20	21,3	5,1	5,1	2,6	1,2	9,3	45	10
	20 – 30	17,3	5,2	4,7	2,3	1,2	8,3	43	10
	30 – 40	16,0	5,1	4,8	2,0	1,1	7,9	39	14
Mata	0 – 5	41,2	4,5	14,1	1,3	1,4	17,1	18	47
	5 – 10	30,5	4,4	13,3	0,4	0,8	14,6	9	72
	10 – 20	24,4	4,4	11,8	0,2	0,6	12,6	7	80
	20 – 30	22,1	4,4	10,5	0,1	0,4	11,1	6	85
	30 – 40	19,1	4,5	10,1	0,1	0,3	10,6	5	86

¹. SPD= Sistema de Plantio Direto; ². SCC= Sistema de Cultivo convencional; ³.COT= Carbono Orgânico Total; ⁴.pH = teor em água com relação 1:1; ⁵. H+Al = acidez potencial; ⁶. Cálcio e Magnésio= teores obtidos por extração com KCl 1M e determinado por EAA; ⁷.CTC pH7,0 estimado pela soma de bases mais Al e H+Al; ⁸. V%= Saturação de bases; ⁹. M%= Saturação de alumínio.

Na área sob SCC, os valores de pH do solo, Al⁺³, Ca⁺² e Mg⁺² trocáveis (Figura 4) são aproximadamente constantes até 20cm de profundidade. Isto pode ser visto como consequência do preparo anual do solo, através de aração e gradagens que incorporaram o calcário aplicado nos primeiros 19 anos do experimento. No SPD, os teores de Ca⁺² e Mg⁺² trocáveis são mais elevados na camada de 0-20cm, diminuindo em profundidades maiores. Os valores de Ca⁺² e Mg⁺² em subsuperfície (camada de 20-40 cm) no SPD e no SPC são superiores àqueles da área de mata.

O teor de COT na área de mata foi mais elevado na camada superficial (41,2 mg.kg⁻¹) diminuído gradativamente ao longo do perfil do solo, até atingir 19,1 mg.kg⁻¹ na camada de 30-40cm. Na área cultivada sob SPD, o COT apresentou uma variação similar ao da mata, embora com menores teores, que foram de 33,2mg.kg⁻¹ na camada superficial até

15,7mg.kg⁻¹ na camada de 30-40 cm. Já no SPC o comportamento observado foi diferente: nas três camadas superficiais analisadas, que abrangem de 0 a 20cm, o valor do COT manteve-se constante (22,5 mg.kg⁻¹, em média), diminuído um pouco com a profundidade a partir de então até atingir 15,2 mg.kg⁻¹ na camada 30-40 cm. Esse resultado pode ser explicado pelo revolvimento do solo que ocorre no SPC, o que levaria a uma uniformização do conteúdo de COT nas camadas superficiais.

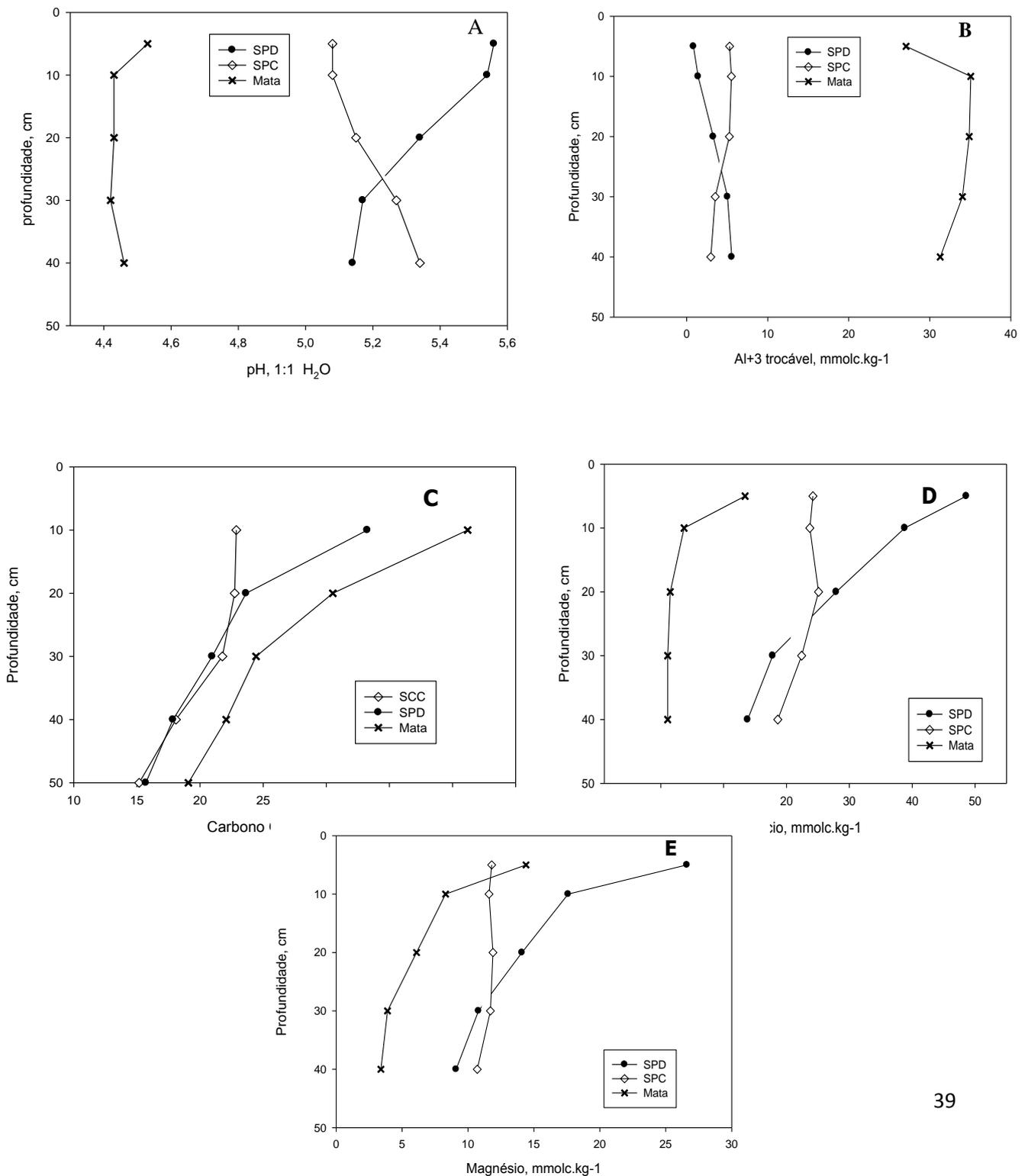
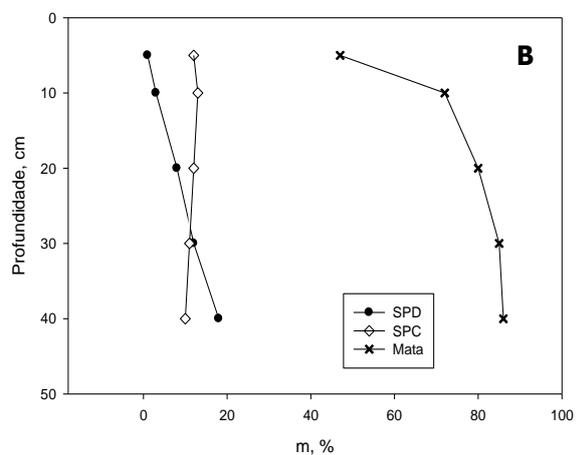
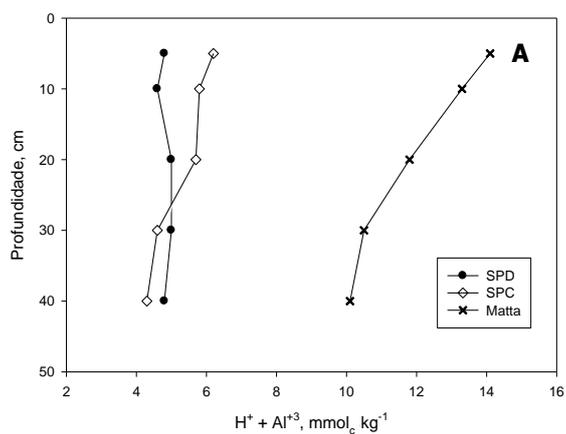


Figura 3 – Teores de pH (A), Alumínio trocável (B), Carbono orgânico (C), cálcio (D) e magnésio trocável (E) em solo argiloso em parcelas sob SPD e SPC, e também em área testemunha, mata.



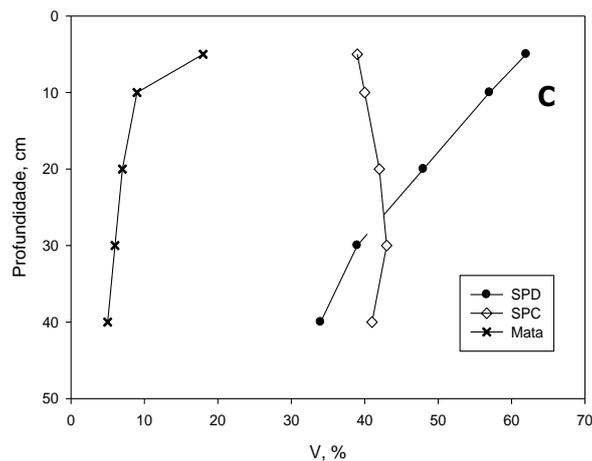


Figura 4 – Teores de $H^+ + Al^{+3}$ (A), saturação de alumínio (m, %)(B) e Saturação de bases (V, %) (C) em solo argiloso em parcelas sob SPD e SPC, e também em área testemunha, mata.

Os valores da saturação de bases do solo no SPD foram mais elevados nas camadas superficiais até uma profundidade de 20cm, diminuído nas camadas mais profundas, o que se explica pelo fato de o calcário aplicado nesse caso não foi homogeneizado no solo.

Foi observada uma alta correlação entre os teores de carbono orgânico e a CTC a pH 7,0 no solo para o SPD e para o SPC. Isto sugere que o aumento dos teores de MO que ocorre nas camadas superficiais do solo no SPD (em relação ao SPC) contribui para o aumento da CTC nas camadas superficiais do solo (Figura 6).

O solo da área de mata, localizada ao lado do experimento, apresenta valores de CTC a pH 7,0 superiores tanto em relação ao SPD quanto ao SPC, em todas as profundidades avaliadas, provavelmente como consequência do maior teor de MOS presente na mata (Apêndice 1). No entanto, os valores de Ca^{+2} e Mg^{+2} trocáveis são baixos no solo sob floresta, do que se infere que a parte da CTC nesse solo está bloqueada por H^{+} e Al^{+3} .

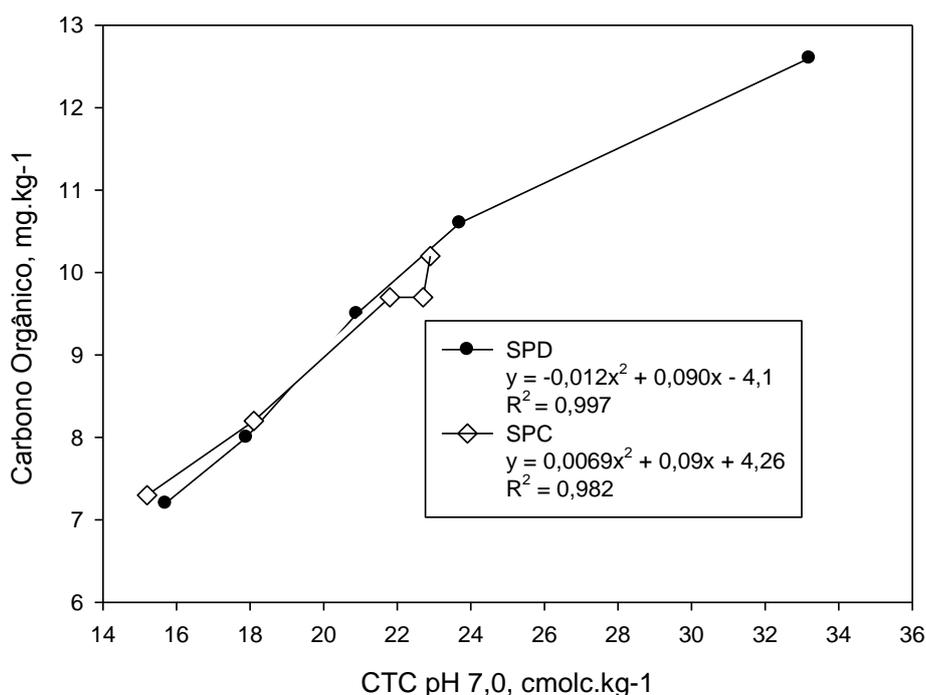


Figura 5– Correlação entre Carbono Orgânico e CTC pH 7,0 em solo argiloso em parcelas sob SPD e SPC.

5.2. Avaliação dos diferentes métodos de determinação dos teores de alumínio no solo

5.2.1 Teores de alumínio trocável

Neste trabalho, os teores de Al-trocável extraídos por KCl 1M através da metodologia da titulação (Al-TIT) foram sempre superiores àqueles obtidos pelas

metodologias de Espectroscopia de Absorção atômica (Al-EAA) e Eletrodo Seletivo de íons fluoreto (Al-ESIF) (Tabela 2).

Tabela 4. Determinação dos teores de alumínio trocável no solo por Titulometria, Espectroscopia de Absorção Atômica e Eletrodo Íon Seletivo de Fluoreto em função de diferentes preparos de solo após 23 anos de cultivo, em Latossolo Vermelho Aluminoférrico da região sudoeste do Paraná.

camada	COT ³	pH ⁴	Al trocável por KCl 1M			
			Al-TIT ⁵	Al-EAA ⁶	Al-ESIF ⁷	
.....cm....g.kg ⁻¹Al, mmol _c .kg ⁻¹			
SPD ¹	0-5	34	5,2	1,8	1,5	1,1
	5-10	23	5,3	2,4	1,5	1,2
	10-20	20	5,2	3,9	1,6	1,3
	20-30	16	5,1	4,9	1,8	1,3
	30-40	15	5,1	4,9	1,7	1,3
SCC ²	0-5	22	5	5,1	1,9	1,3
	5-10	22	5	5,7	2,1	1,3
	10-20	21	5,1	4,2	1,8	1,3
	20-30	17	5,2	3,5	1,9	1,2
	30-40	16	5,1	4,2	2,1	1,2
Mata	0-5	41	4,5	27,1	4,2	4,4
	5-10	30	4,4	35,1	5,0	4,6
	10-20	24	4,4	34,9	5,1	4,6
	20-30	22	4,4	34	4,9	4,6
	30-40	19	4,5	31,3	4,6	4,5

¹. SPD= Sistema de Plantio Direto; ². SCC= Sistema de Cultivo convencional; ³.COT= Carbono Orgânico Total; ⁴.pH = teor em água com relação 1:1; ⁵. Teor de alumínio obtido por titulação; ⁶. Teor de alumínio obtido por Espectroscopia de Absorção atômica; ⁷.Teor de alumínio obtido por Eletrodo íon Seletivo de Fluoreto.

Tabela 5. Determinação dos teores de alumínio trocável no solo por titulometria, e retrotitulação em função de diferentes preparos de solo após 23 anos de cultivo, em Latossolo Vermelho Aluminoférrico da região sudoeste do Paraná.

Sistema de Plantio	camada	acidez trocável total ³	Acidez trocável oriunda do Al ⁴	% acidez troc. Al ⁵
cm.....Al, mmolc.kg ⁻¹		%
SPD ¹	0-5	7,3	7,1	101,4
	5-10	5,7	7,1	124,7
	10-20	6,9	7,1	103,5
	20-30	5,9	7,3	125,4
	30-40	4,6	7,2	159,4
SCC ²	0-5	6,4	5,3	83,5
	5-10	5,2	6,2	131,3
	10-20	4,6	6,7	181,0
	20-30	6,9	6,8	99,1
	30-40	6,3	5,3	83,4
Mata	0-5	40,5	17,9	44,3
	5-10	46,0	21,5	46,7
	10-20	44,0	22,5	51,1
	20-30	51,1	21,3	41,7
	30-40	47,9	18,9	39,4

¹. SPD= Sistema de Plantio Direto; ². SCC= Sistema de Cultivo convencional; ³.Acidez determinado por titulação com NaOH 0,0125M; 4. Acidez determinada por retrotitulação, com HCl 0,0125M após adição de NaF; 5. Porcentagem de acidez oriunda do alumínio do solo.

Na tabela 3, particularmente nos solos da área de mata, verifica-se que, com o emprego da retrotitulação (após a adição de NaF), parte da acidez total do solo determinada por titulação não é oriunda do alumínio, mas sim de outras fontes de acidez (que podem ser argilo-minerais ou MO do solo). Observa-se que na área de mata há uma menor porcentagem de acidez trocável oriunda do alumínio, provavelmente devido ao maior teor de MO no solo e maior complexação do alumínio pelos ácidos orgânicos desta, que não foram extraídos por KCl 1M. Já a alta porcentagem de acidez oriunda do alumínio nas áreas que sofreram ação antrópica (que receberam calagem) pode ser justificada pela redução do teor de MO e menor estabilidade dos agregados devido ao revolvimento do

solo. Contudo, esses teores elevados também podem ser justificados pelo uso de fenolftaleína como indicador do ponto-final da titulação.

5.2.2 – Estimativa do alumínio não trocável

As Tabela 4 e 5 apresentam os teores estimados de Al trocável (Al- KCl) e Al não trocável (Al-CuCl₂ – Al-KCl) empregando, respectivamente, dois métodos de análise: ESIF e EAA. Neste caso, não foi possível incluir o método titulométrico, pois este não pode ser utilizado para os extratos em CuCl₂, devido a sua forte coloração e seu baixo pH, igual a 3,3.

Tabela 6. Formas de alumínio no solo em função de diferentes preparos de solo após 23 anos de cultivo, em Latossolo Vermelho Aluminoférrico da região sudoeste do Paraná, obtidos pelo método de Espectroscopia de Absorção Atômica (EAA).

camada	COT ³ ...g.kg ⁻¹ ...	pH	Al		Al não trocável	Al não trocável%.....
			trocável Al-KCl ⁴	trocável + não trocável Al-CuCl ₂ ⁵		
.....cm....	...		Al, mmol _c .kg ⁻¹			
0-5	34	5,2	1,5 (0,1)	3,7 (0,2)	2,3 ⁶	59,5 ⁷
5-10	23	5,3	1,5(0,2)	3,3 (0,5)	1,8	54,5
10-20	20	5,2	1,6 (0,4)	3,6 (0,3)	2	55,6
20-30	16	5,1	1,8 (0,3)	3,8 (0,1)	2	52,6
SPD ¹ 30-40	15	5,1	1,7 (0,0)	3,6 (0,2)	1,9	52,8
0-5	22	5,0	1,9 (0,5)	3,7 (0,2)	1,8	48,6
5-10	22	5,0	2,1 (0,6)	3,7 (0,4)	1,6	43,2
10-20	21	5,1	1,8 (0,4)	3,6 (0,3)	1,8	50
20-30	17	5,2	1,9 (0,3)	3,3 (0,5)	1,4	42,4
SCC ² 30-40	16	5,1	2,1 (0,3)	3,3 (0,2)	1,2	36,4
0-5	41	4,5	4,2 (0,6)	8 (1,3)	3,8	47,5
5-10	30	4,4	5,0 (0,4)	7,7 (1,6)	2,7	35,1
10-20	24	4,4	5,1 (0,8)	6,9 (0,8)	1,8	26,1
20-30	22	4,4	4,9 (0,9)	6,6 (0,9)	1,7	25,8
Mata 30-40	19	4,5	4,6 (1,2)	6,1 (0,6)	1,5	24,6

¹.SPD= Sistema de Plantio Direto; ². SCC= Sistema de Cultivo convencional; ³.COT= Carbono Orgânico Total; ⁴.Al-KCl= Teor de Al trocável extraído por KCl1M determinado por EAA. ⁵. Al-CuCl₂= Teor de Al trocável + não trocável extraído por CuCl₂ 0,5M determinado por EAA. ⁶. Valores obtidos pela diferença (Al-KCl – Al-CuCl₂); ⁷. % de Al não trocável no extrato de CuCl₂ = [(Al-CuCl₂ – Al-KCl)/Al-CuCl₂]*100; Valores entre parênteses relativos ao desvio padrão entre as repetições da amostra.

Tabela 7. Formas de alumínio no solo em função de diferentes preparos de solo após 23 anos de cultivo, em Latossolo Vermelho Aluminoférrico da região sudoeste do Paraná, obtidos pelo método do Eletrodo Seletivo de Íons Fluoreto (ESIF).

Sistema de		Al					
Plantio	camada	COT ³	pH	Al	Al trocável + não trocável		Al não trocável
				Al-KCl ⁴	Al-CuCl ₂ ⁵	Al não trocável	
cm....	...g.kg ⁻¹Al, mmol _c .kg ⁻¹			%
SPD ¹	0-5	34	5,2	1,1 (0,15)	8,0 (0,13)	7,0 ⁶	86,2 ⁷
	5-10	23	5,3	1,2 (0,1)	8,0 (0,27)	6,8	84,7
	10-20	20	5,2	1,3 (0,08)	8,1 (0,13)	6,8	84,2
	20-30	16	5,1	1,3 (0,08)	8,4 (0,55)	7,1	84,7
	30-40	15	5,1	1,3 (0,0)	8,6 (0,75)	7,3	85
	0-5	22	5	1,3 (0,13)	7,5 (0,92)	6,3	83,4
	5-10	22	5	1,3 (0,13)	8,5 (0,81)	7,2	85,3
	10-20	21	5,1	1,3 (0,13)	8,5 (0,55)	7,2	84,3
	20-30	17	5,2	1,2 (0,19)	8,2 (0,48)	7,0	85,1
	30-40	16	5,1	1,2 (0,15)	8,0 (0,27)	6,9	85,2
SCC ²	0-5	41	4,5	4,4 (0,18)	11 (0,12)	6,7	60,5
	5-10	30	4,4	4,6 (0,11)	10,9 (0,75)	6,3	58
	10-20	24	4,4	4,6 (0,17)	10,6 (0,12)	6,0	56,8
	20-30	22	4,4	4,6 (0,19)	10,6 (0,04)	6,1	57,1
	30-40	19	4,5	4,5 (0,17)	10,5 (0,33)	6,0	57,1
Mata	30-40	19	4,5	4,5 (0,17)	10,5 (0,33)	6,0	57,1

¹.SPD= Sistema de Plantio Direto; ². SCC= Sistema de Cultivo convencional; ³.COT= Carbono Orgânico Total; ⁴.Al-KCl= Teor de Al trocável extraído por KCl 1M determinado por ESIF. ⁵. Al-CuCl₂= Teor de Al trocável + não trocável extraído por CuCl₂ 0,5M determinado por EAA. ⁶. Valores obtidos pela diferença (Al-KCl - Al-CuCl₂); ⁷. % de Al não trocável no extrato de CuCl₂ = [(Al-CuCl₂ - Al-KCl)/Al-CuCl₂]*100; Valores entre parênteses relativos ao desvio padrão entre as repetições da amostra.

Analisando-se os dados da Tabela 4, em que o método analítico empregado foi EAA, observa-se uma nítida diminuição em profundidade dos teores de Al não trocável na área de mata, em que a porcentagem de Al não trocável no extrato de CuCl₂ varia de 47% na camada superficial até 25%, na camada 30-40cm. Essa variação é esperada, pois acompanha o comportamento do COT no perfil do solo. Já para as áreas cultivadas (SPD e SPC), não foi possível observar uma variação similar, tendo-se em conta os desvios padrões envolvidos.

Quando o método de análise do Al foi o ESIF (Tabela 5) não se observou variação em profundidade dos teores de Al não trocável, nem mesmo para a área de mata.

5.3 Formas de alumínio no solo sob diferentes sistemas de preparo em um experimento de longa duração

5.3.1 Efeito da mineralogia nas diferentes formas de alumínio

Os teores de Ald (Tabela 6) foram cerca de 1,8 vezes superiores àqueles extraídos por oxalato de amônio. A baixa relação Alo/Ald é considerada um indicativo da dominância do alumínio na estrutura cristalina nos minerais que formam este latossolo, que são predominantemente caulinitas e óxidos de ferro e alumínio.

O extrator pirofosfato, deu origem a valores de Alp inferiores àqueles obtidos por oxalato ou por DCB em todos os casos. Os teores de Alp (Tabela 6) não apresentaram diferenças entre os dois sistemas de manejo, nem tampouco ao longo do perfil do solo sob cultivo.

Observou-se que os teores de Ald e de Alo (Tabela 6) sofreram influência dos sistemas de manejo no solo estudado. Os teores de Ald e Alo foram superiores no SPD, comparativamente ao SCC, sem sofrer modificações ao longo do perfil do solo.

Tabela 8. Teores de alumínio extraídos por DCB (Ald) e por Oxalato de Amônio (Alo) e determinados por Eletrodo Íon Seletivo de Fluoreto, em função dos diferentes sistemas de preparo de solo após 23 anos de cultivo, em Latossolo Vermelho Aluminoférrico da região Sudoeste do Paraná.

Preparo	Camada do solo, cm					média
	0-5	5-10	10-20	20-30	30-40	
.....Teor de alumínio extraído por DCB (Ald), mmolc.kg ⁻¹						
SPD	58.548,2	61.877,1	59.972,4	56.866,5	56.283,1	58.709a**
SPC	55.783,4	54.104,0	55.530,3	55.184,9	52.405,1	54601b
Mata ¹	80.718,2	77.423,6	87.307,5	92.249,4	91.425,7	
						CV, %= 9,03
.....Teor de alumínio extraído por oxalato de amônio (Alo), mmolc.kg ⁻¹						
SPD	33.097,2	34.017,0	36.858,6	36.131,0	35.417,2	35.104a**
SPC	30.777,3	30.502,7	30.571,3	32.369,7	32.905,0	31.425 b
Mata ¹	40.359,1	38.711,8	43.653,7	46.124,7	45.712,9	
						CV, %=9,07
.....Teor de alumínio extraído por pirofosfato de sódio (Alp), mmolc.kg ⁻¹						
SPD	222,7	215,4	223,1	231,4	227,6	224 ^{ns}
SPC	220,7	217,5	224,2	223,3	233,8	223
Mata	168,5	179,5	169,4	175,1	201,6	
						CV, %= 7,37

** Significativo a 1% de probabilidade de erro; Médias seguidas da mesma letra minúscula na coluna, comparando preparo de solo para cada profundidade, e médias seguidas da mesma letra maiúscula na mesma linha, comparando a profundidade dentro de cada preparo do solo não diferem entre si ao nível de 5% de probabilidade pelo Teste de Tukey; ¹Valores obtidos no solo da mata são apenas comparativos, e não participaram da análise estatística dos teores.

Neste latossolo, que contém altas concentrações de minerais na forma de óxidos, o alumínio de baixa cristalinidade, extraído por oxalato, representa cerca de 40% do total do alumínio estrutural dos argilo-minerais do solo, extraído por DCB. Já o alumínio fracamente associado à fração mineral e ligado à fração mineral do solo, extraído por pirofosfato de sódio, representa apenas cerca de 0,3% do total do alumínio extraído por DCB.

5.3.2 Alumínio extraído por KCl 1M

Neste experimento, os teores de Al trocável (Al-KCl) obtidos foram baixos (Tabela 7), da ordem de $2 \text{ mmol}_c.\text{kg}^{-1}$, o que se justifica pelo elevado pH do solo ($\pm 5,5$). No entanto, não foram observadas diferenças significativas nos teores de Al-KCl obtidos para as diferentes profundidades do perfil do solo e nem entre os dois sistemas de preparo, ao contrário do esperado (Tabela 7).

5.3.3 Alumínio complexado pela MO do solo.

Neste trabalho, a quantidade de alumínio extraída pelo LaCl_3 (Tabela 7) representou aproximadamente $2/3$ do alumínio extraído pelo CuCl_2 , tanto na área sob cultivo quanto na área de mata, em todas as camadas do solo. A quantidade de alumínio extraída por Pirofosfato de sódio (Al-pirofosfato) (Tabela 7) foi muito superior aos valores de Al- CuCl_2 e Al- LaCl_3 . Estes últimos representam apenas cerca de 2 a 4 % dos valores de Al-pirofosfato. A área de mata apresentou valores de Al-pirofosfato inferiores aos das áreas cultivadas. Não foram detectadas diferenças significativas nos teores Al-pirofosfato com relação à profundidade, nem entre os dois sistemas de cultivo.

Tabela 9. Teores de Alumínio extraído por cloreto de potássio 1M (Al-KCl), por cloreto de cobre 0,33M (Al-CuCl₂), por cloreto de lantânio 0,1M (Al-LaCl₃) e por pirofosfato de sódio 0,1M (Al-pirofosfato) e determinado por Eletrodo Íon Seletivo de Fluoreto em função dos diferentes sistemas de preparo de solo após 23 anos de cultivo, em Latossolo Vermelho Aluminoférrico da região Sudoeste do Paraná.

Preparo	Camada do solo, cm				
	0-5	5-10	10-20	20 - 30	30 – 40
.....Teor de alumínio extraído por KCl(Al-KCl), mmol _c .kg ⁻¹					
SPD	1,9 aB**	1,9 aAB	2,0 aAB	2,0 aAB	2,0 aA
SPC	2,5 aA	2,1aA	2,2 aA	2,1 aA	2,1 aA
Mata ¹	2,6	2,8	2,8	2,8	2,8
CV, %= 4,95					
.....Teor de alumínio extraído por CuCl ₂ (Al-CuCl ₂), mmol _c .kg ⁻¹					
SPD	7,6 bB	8,1 aAB	8,3 bA	8,4 aA	8,6 aA
SPC	8,4 aB	8,6 aAB	9,0 aA	8,3 aB	8,4 aB
Mata ¹	11,03	10,9	10,6	10,6	10,5
CV, %=8,53					
.....Teor de alumínio extraído por LaCl ₃ (Al-LaCl ₃), mmol _c .kg ⁻¹					
SPD	5,0 aB**	5,2 aAB	5,4 bAB	5,4 aA	5,6 aA
SPC	5,5 aAB	5,6 aAB	5,9 aA	5,3 aB	5,4 aA
Mata ¹	7,17	7,3	7,0	6,9	6,7
CV, %= 9,92					
.....Teor de alumínio extraído por Pirofosfato de sódio (Al-pirofosfato), mmol _c .kg ⁻¹					
SPD	225,0 ^{ms}	224,8	222,3	221,0	225,7
SPC	220,0	219,2	220,3	223,3	232,2
Mata	168,5	179,5	169,4	175,1	201,6
CV, %=4,97					

** Significativo a 1% de probabilidade de erro; Médias seguidas da mesma letra minúscula na coluna, comparando preparo de solo para cada profundidade, e médias seguidas da mesma letra maiúscula na mesma linha, comparando a profundidade dentro de cada preparo do solo não diferem entre si ao nível de 5% de probabilidade pelo Teste de Tukey; ¹Valores obtidos no solo da mata são apenas comparativos, e não participaram da análise estatística dos teores.

Os teores de Al-CuCl₂ foram maiores do que os de Al trocável (Al-KCl) em ambos os sistemas de preparo (Tabela 7), o que demonstra que parte do Al do solo ligou-se de

forma específica com a superfície orgânica, de modo que o KCl não foi capaz de extraí-lo. Em média, o Al extraído com CuCl_2 foi 2 vezes maior do que o extraído com KCl no SPD e 2,3 vezes maior do que o extraído com KCl no SPC.

Os valores de Al- CuCl_2 foram levemente inferiores nas camadas superficiais do solo (0-20cm) no SPD em relação ao SPC, mas não apresentaram diferenças significativas entre os dois sistemas de cultivo nas camadas mais profundas (20-40cm). A camada até 20cm de profundidade sofre a maior influência da mecanização empregada no SCC, bem como do sistema radicular das plantas no SPD.

Já os teores de Al- LaCl_3 foram aproximadamente os mesmos para os dois sistemas de cultivo, com a única exceção da camada de 10-20 cm de profundidade, em que o SCC apresentou maior valor.

Neste trabalho, vamos designar a diferença entre o Al- CuCl_2 e o Al-KCl como Al não trocável, embora sem perder de vista que se trata de uma denominação de cunho operacional. Na tabela 8 observamos que não houve diferença significativa nos teores de Al não trocável entre os diferentes sistemas de plantio avaliados. Esse resultado contradiz a expectativa inicial deste estudo, a qual era de que o SPD apresentasse maiores teores de Al não trocável, uma vez que apresenta mais carbono orgânico no solo, o que poderia favorecer a complexação do Al pela MOS.

A diferença entre os teores obtidos pelos extratores LaCl_3 0,33M e KCl 1M neste trabalho será denominada Al fracamente associado a MO do solo (Mendonça et al., 1994) (Tabela 8); este valor não apresentou diferença significativa entre os diferentes sistemas de plantio, nem tampouco com o aumento da profundidade no perfil.

Tabela 10. Relação dos teores de alumínio extraído pelos diferentes extratores, determinado por Eletrodo Seletivo de Fluoreto em função dos diferentes sistemas de preparo de solo após 23 anos de cultivo, em Latossolo Vermelho Aluminoférrico da região Sudoeste do Paraná.

Preparo	Camada do solo, cm					média
	0-5	5 – 10	10 – 20	20 - 30	30 - 40	
.....Teor de Al (CuCl ₂ – KCl), mmol.c.kg ⁻¹²						
SPD	6,20aAB	6,36aAB	5,84bB	5,95aAB	6,51aA	6,17 ^{ns}
SPC	6,38aA	6,02aA	6,61aA	6,34aA	6,49aA	6,36
Média	6,05 ^{ns}	6,41	6,59	6,4	6,51	
Mata ¹	6,74	6,41	6,7	6,39	6,38	
CV, %=24,78						

¹Valores obtidos no solo da mata são apenas comparativos, e não participaram da análise estatística dos teores.². Teor de Al não trocável= Al extraído por CuCl₂ – KCl; ³. Médias seguidas da mesma letra minúscula na coluna, comparando preparo de solo para cada profundidade, e médias seguidas da mesma letra maiúscula na mesma linha, comparando a profundidade dentro de cada preparo do solo não diferem entre si ao nível de 5% de probabilidade pelo Teste de Tukey;

5.4 Formas de alumínio em solo argiloso sob influência da rotação de culturas em um experimento de longa duração.

5.4.1 Alumínio extraído por KCl 1M

O solo cultivado com plantas durante o período hibernar apresentou maior teor de alumínio trocável (Al-KCl) (Tabela 11), comparativamente ao tratamento de pousio, com exceção da rotação que incluiu a ervilhaca como cultura de inverno.

Entre os sistemas de plantio, o SPD apresentou menor teor médio de alumínio que o SCC (Tabela 12). No solo cultivado com plantas durante o período hibernar no SPD

apresentaram maior teor de Al, comparativamente ao tratamento de pousio, com exceção das culturas de nabo e ervilhaca. Já no solo cultivado no inverno pela SCC apresentou maior teor de Al que o tratamento de pousio, com exceção das culturas de ervilhaca e trigo.

O cultivo de plantas durante o inverno provocou aumento nos teores de alumínio trocável nas rotações envolvendo gramíneas, como trigo e aveia, mas apenas no solo da camada de 0-5 cm (Tabela 11). O solo cultivado com nabo forrageiro, independente do sistema de plantio adotado, apresentou o menor teor de alumínio trocável entre as culturas de inverno ao longo de todo o perfil do solo (Tabela 12).

Tabela 11 – Teores de Alumínio Trocável nas diferentes profundidades de um Latossolo Vermelho Aluminoférrico da região sudoeste do Paraná, extraídos por KCl 1M, em função de diferentes culturas de inverno no solo após 23 anos de cultivo.

Camadas	Culturas de inverno						
	Aveia	Ervilhaca	Nabo	Pousio	Tremoço	Trigo	Mata ¹
...cm...Teor de Alumínio (Al-KCl), mmol _c .kg ⁻¹						
0 - 5	2,41 bA ²	1,47 dA	2,04 cB	1,65 dA	2,62 aB	2,08 cA	2,61
5 - 10	2,44 bA	1,44 dA	2,08 cAB	1,55 dA	2,71 aAB	2,15 cA	2,82
10 - 20	2,59 aA	1,57 cA	2,03 bB	1,65 cA	2,53 aB	2,04 bA	2,85
20 - 30	2,44 bA	1,56dA	2,08 cAB	1,54 dA	2,66 aB	2,10 cA	2,82
30 - 40	2,47 bA	1,55 dA	2,28 bcA	1,56 dA	2,90 aA	2,16 cA	2,77

*Significativo a 5% de probabilidade de erro; Médias seguidas de mesma letra minúscula na linha, comparando as culturas de inverno, e as médias seguidas da mesma letra maiúscula na coluna comparando as profundidades não diferem entre si ao nível de 5% de probabilidade pelo Teste de Tukey; ^{ns}. ¹ Valores obtidos no solo da mata são apenas comparativos, e não participaram da análise estatística; ² Valores obtidos pela média dos sistemas de plantio dentro de cada profundidade.

Tabela 12 – Teores de Alumínio Trocável nos diferentes sistemas de plantio em um Latossolo Vermelho Aluminoférrico da região sudoeste do Paraná, extraídos por KCl 1M, em função de diferentes culturas de inverno no solo após 23 anos de cultivo.

Sistemas de preparo	Culturas de inverno						média	Mata ¹
	Aveia	Ervilhaca	Nabo	Pousio	Tremoço	Trigo		
Teor de Alumínio (Al-KCl), mmol _c .kg ⁻¹							
SPD ²	2,39 bB	1,51 cA	1,54 cB	1,58 cA	2,66 aA	2,42 bA	2,02 b	
SCC ³	2,55 bA	1,53 dA	2,65 aA	1,60 dA	2,71 aA	1,79 cB	2,14 a	2,77

*Significativo a 5% de probabilidade de erro; Médias seguidas de mesma letra minúscula na linha, comparando as culturas de inverno, e as médias seguidas da mesma letra maiúscula na coluna comparando os sistemas de plantio, não diferem entre si ao nível de 5% de probabilidade pelo Teste de Tukey ¹ Valores obtidos no solo da mata são apenas comparativos, e não participaram da análise estatística; ² SPD = Sistema de Plantio Direto; ³ SCC = Sistema de Cultivo Convencional. ⁴ Valores obtidos pela média das profundidades dentro de cada sistema de plantio

5.4.2 Alumínio complexado pela MO do solo.

Com relação ao alumínio extraído por CuCl₂ 0,33M (Al-Cu), o tratamento de pousio apresentou valores superiores aos tratamentos em que o solo foi cultivado no período do inverno (Tabela 13). Comportamento similar é observado quando são considerados os teores de alumínio não trocável (Tabela 15). Na tabela 14 observamos que o SPD apresentou menor teor de Al extraído por CuCl₂ (organicamente complexado) comparativamente ao SCC. No SPD, o solo cultivado com plantas durante o período hibernal apresentou menor teor de Al extraído por CuCl₂, comparativamente ao tratamento que permaneceu em pousio. Já sob SCC, o solo cultivado com tremoço, trigo e aveia apresentaram maior teor de Al-CuCl₂, comparado com o tratamento em pousio. O solo cultivado com plantas durante o período hibernal apresentou teores de Al não trocável (Al-CuCl₂ – Al-KCl) (Tabela 16) inferiores ao solo que permaneceu sob pousio, em ambos os sistemas de plantio avaliados.

A forma de Al mais fracamente complexada pela MO e pela fração mineral do solo é teoricamente obtida pela extração com LaCl_3 1M (Tabela 18). A sucessão de cultura envolvendo o nabo forrageiro apresentou os menores teores desta forma de alumínio, comparativamente aos demais cultivos, em ambos os sistemas de plantio avaliados (Tabela 19). Com relação ao Al associado à fração mineral do solo, estimado pela extração com pirofosfato de sódio 1M (Al-pirofosfato) (Tabela 20), dentre as culturas utilizadas o nabo forrageiro foi aquela que apresentou os maiores teores desta forma de alumínio em superfície. Os teores de Al obtidos com Pirofosfato de Sódio 1M (Al-pirofosfato) não apresentaram mudanças significativas entre os diferentes cultivos e entre os sistemas de plantio.

O cultivo do solo no inverno provocou a redução dos teores de alumínio reativo fracamente associado à MO do solo (Al- LaCl_3) (Tabela 21), comparativamente ao tratamento de pousio, com destaque para a sucessão de culturas envolvendo o nabo forrageiro e o tremoço azul.

Tabela 13 – Teores de Alumínio complexado pela MO do solo, nas diferentes profundidades de um Latossolo Vermelho Aluminoférrico da região sudoeste do Paraná, extraído por CuCl_2 0,33M (Al- CuCl_2) em função de diferentes culturas de inverno no solo após 23 anos de cultivo.

Camadas	Culturas de inverno						Mata ¹
	Aveia	Ervilhaca	Nabo	Pousio	Tremoço	Trigo	
...cm...Teor de Alumínio (Al- CuCl_2), $\text{mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$						
0 - 5	8,73abA	7,72 bcA	7,45 cB	8,97 aA	8,94 aA	8,22 abcA	11,03
5 - 10	8,66 aA	8,26 aA	7,69 aB	7,95 aA	8,71 aA	8,29 aA	10,87
10 - 20	8,66 aA	8,52 aA	7,40 bB	8,44 abA	7,95 abA	8,83 aA	10,64
20 - 30	8,29 aA	8,30 aA	7,18 bB	8,23 abA	8,82 aA	8,41 aA	10,62
30 - 40	8,40 aA	8,13 aA	8,84 aA	8,63 aA	8,95 aA	8,96 aA	10,53

*Significativo a 5% de probabilidade de erro; Médias seguidas de mesma letra minúscula na linha, comparando as culturas de inverno, e as médias seguidas da mesma letra maiúscula na coluna comparando as profundidades não diferem entre si ao nível de 5% de probabilidade pelo Teste de Tukey; ¹ Valores obtidos no solo da mata são apenas comparativos, e não participaram da análise estatística;

Tabela 14 – Teores de Alumínio complexado pela MO do solo, nos diferentes sistemas de plantio em um Latossolo Vermelho Aluminoférrico da região sudoeste do Paraná, extraído por CuCl_2 0,33M (Al-CuCl_2) em função de diferentes culturas de inverno no solo após 23 anos de cultivo.

Sistemas de preparo	Culturas de inverno						Média	Mata ¹
	Aveia	Ervilhaca	Nabo	Pousio	Tremoço	Trigo		
Teor de Alumínio (Al-CuCl_2), $\text{mmol}_c\cdot\text{kg}^{-1}$							
SPD ²	8,19abB	8,20 abA	7,70 bA	8,53 aA	8,05 abB	8,47 aA	8,19 b	
SCC ³	8,90 abA	8,16 cdA	7,71 dA	8,35 cA	9,30 aA	8,62 bcA	8,51 a	10,74

*Significativo a 5% de probabilidade de erro; Médias seguidas de mesma letra minúscula na linha, comparando as culturas de inverno, e as médias seguidas da mesma letra maiúscula na coluna comparando os sistemas de plantio não diferem entre si ao nível de 5% de probabilidade pelo Teste de Tukey; ¹ Valores obtidos no solo da mata são apenas comparativos, e não participaram da análise estatística; ² SPD = Sistema de Plantio Direto; ³ SCC = Sistema de Cultivo Convencional.

Tabela 15 – Teores de Alumínio não trocável ($\text{Al-CuCl}_2 - \text{Al-KCl}$), nas diferentes profundidades em um Latossolo Vermelho Aluminoférrico da região sudoeste do Paraná, em função de diferentes culturas de inverno no solo após 23 anos de cultivo.

Camadas	Culturas de inverno						Mata ¹
	Aveia	Ervilhaca	Nabo	Pousio	Tremoço	Trigo	
...cm...Teor de Alumínio ($\text{Al-CuCl}_2 - \text{Al-KCl}$) ² , $\text{mmol}_c\cdot\text{kg}^{-1}$						
0 - 5	6,32 abA	6,25 bA	5,41 bB	7,32 aA	6,32 abA	6,15 bA	8,42
5 - 10	6,21 abA	6,82 aA	5,60 bAB	6,39 abA	6,00 abA	6,15 abA	8,05
10 - 20	6,07 abA	6,95 aA	5,37 bB	6,79 aA	5,42 bA	6,79 aA	7,79
20 - 30	5,85 abA	6,74 aA	5,10 bB	6,69 aA	6,16 aA	6,31 aA	7,8
30 - 40	5,93 bA	6,58 abA	6,56 abA	7,06 aA	6,05 abA	6,80 abA	7,76

*Significativo a 5% de probabilidade de erro; Médias seguidas de mesma letra minúscula na linha, comparando as culturas de inverno, e as médias seguidas da mesma letra maiúscula na coluna comparando as diferentes profundidades não diferem entre si ao nível de 5% de probabilidade pelo Teste de Tukey; ¹ Valores obtidos no solo da mata são apenas comparativos, e não participaram da análise estatística; ² Teor de alumínio obtido pela diferença entre Al extraído com $\text{CuCl}_2 - \text{Al}$ extraído com KCl ;

Tabela 16 – Teores de alumínio não trocável (Al-CuCl₂ – Al-KCl), nos diferentes sistema de plantio em um Latossolo Vermelho Aluminoférrico da região sudoeste do Paraná, em função de diferentes culturas de inverno no solo após 23 anos de cultivo.

Sistemas de preparo	Culturas de inverno						Média	Mata ¹
	Aveia	Ervilhaca	Nabo	Pousio	Tremoço	Trigo		
.....Teor de Alumínio (Al-CuCl ₂ - Al-KCl), mmol _c .kg ⁻¹								
SPD ²	5,80bcB	6,70 aA	6,16 bA	6,95 aA	5,39 cB	6,05 bB	6,17 b	7,96
SCC ³	6,35 aA	6,63 aA	5,06 bB	6,76 aA	6,59 aA	6,83 aA	6,37 a	

*Significativo a 5% de probabilidade de erro; Médias seguidas de mesma letra minúscula na linha, comparando as culturas de inverno, e as médias seguidas da mesma letra maiúscula na coluna comparando os sistemas de plantio não diferem entre si ao nível de 5% de probabilidade pelo Teste de Tukey; ^{ns} Médias que não apresentaram diferença significativa entre as culturas de inverno dentro do mesmo sistema de plantio. ¹ Valores obtidos no solo da mata são apenas comparativos, e não participaram da análise estatística; ² SPD = Sistema de Plantio Direto; ³ SCC = Sistema de Cultivo Convencional.

Tabela 17 – Teores de Alumínio fracamente complexado pela MO nas diferentes profundidades em um Latossolo Vermelho Aluminoférrico da região sudoeste do Paraná, extraído por LaCl₃ 1M (Al-LaCl₃) em função de diferentes culturas de inverno no solo após 23 anos de cultivo.

Camadas	Culturas de inverno						Mata ¹
	Aveia	Ervilhaca	Nabo	Pousio	Tremoço	Trigo	
.....Teor de Alumínio (Al-LaCl ₃), mmol _c .kg ⁻¹							
0 - 5	5,67 abA	5,02 bcA	4,84 cB	5,83 aA	5,81 aA	5,58 abcA	7,17
5 - 10	5,62 aA	5,34 abA	4,87 bB	5,16 abA	5,66 aA	5,55 abA	7,35
10 - 20	5,62 aA	5,54 aA	4,57 bB	5,49 aA	5,17 abA	5,74 aA	6,96
20 - 30	5,41 aA	5,43 aA	4,48 bB	5,38 aA	5,64 aA	5,46 aA	6,93
30 - 40	5,18 aA	5,29 aA	5,74 aA	5,60 aA	5,82 aA	5,82 aA	6,75

*Significativo a 5% de probabilidade de erro; Médias seguidas de mesma letra minúscula na linha, comparando as culturas de inverno, e as médias seguidas da mesma letra maiúscula na coluna comparando as profundidades não diferem entre si ao nível de 5% de probabilidade pelo Teste de Tukey; ¹ Valores obtidos no solo da mata são apenas comparativos, e não participaram da análise estatística.

Tabela 18 – Teores de Alumínio fracamente complexado pela MO nos diferentes sistemas de plantio em um Latossolo Vermelho Aluminoférrico da região sudoeste do Paraná, extraído por LaCl_3 1M (Al-LaCl_3) em função de diferentes culturas de inverno no solo após 23 anos de cultivo.

Sistemas de preparo	Culturas de inverno						Média	Mata ¹
	Aveia	Ervilhaca	Nabo	Pousio	Tremoço	Trigo		
Teor de Alumínio (Al-LaCl_3), $\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$							
SPD ²	5,50 abA	5,35 abA	4,79 cA	5,56 abA	5,19 bB	5,60 aA	5,33 b	
								7,03
SCC ³	5,51 bA	5,31 bcA	5,02 cA	5,43 bA	6,05 aA	5,66 abA	5,49 a	

*Significativo a 5% de probabilidade de erro; Médias seguidas de mesma letra minúscula na linha, comparando as culturas de inverno, e as médias seguidas da mesma letra maiúscula na coluna comparando os sistemas de plantio não diferem entre si ao nível de 5% de probabilidade pelo Teste de Tukey; ¹ Valores obtidos no solo da mata são apenas comparativos, e não participaram da análise estatística; ² SPD = Sistema de Plantio Direto; ³ SCC = Sistema de Cultivo Convencional.

Tabela 19 – Teores de Alumínio extraído por pirofosfato de sódio 1M (Al-p) nas diferentes profundidades em função de diferentes culturas de inverno no solo após 23 anos de cultivo, em Latossolo Vermelho Aluminoférrico da região sudoeste do Paraná.

Camadas	Culturas de inverno						Mata ¹
	Aveia	Ervilhaca	Nabo	Pousio	Tremoço	Trigo	
...cm...Teor de Alumínio (Al-pirofosfato), $\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$						
0 - 5	211,59 bcA	220,53 bcA	245,30 aA	228,10 abA	201,11 cC	228,37 abA	168,49
5 - 10	210,51 aA	219,90 aA	221,04 aB	222,52 aA	213,33 aBC	222,58 aA	179,48
10 - 20	211,59 aA	217,11aA	222,94 aAB	232,56 aA	229,59 aAB	229,59 aAB	169,37
20 - 30	227,05 aA	225,34 aA	222,47 aAB	232,62 aA	221,65 aABC	221,65 aABC	175,08
30 - 40	228,54 aA	228,37 aA	218,69 aB	231,02 aA	236,92 aA	236, 920 aA	201,59

*Significativo a 5% de probabilidade de erro; Médias seguidas de mesma letra minúscula na linha, comparando as culturas de inverno, e as médias seguidas da mesma letra maiúscula na coluna comparando as profundidades não diferem entre si ao nível de 5% de probabilidade pelo Teste de Tukey; ^{ms} Médias que não apresentaram diferença significativa entre as culturas de inverno dentro do mesmo sistema de plantio. ¹ Valores obtidos no solo da mata são apenas comparativos, e não participaram da análise estatística.

Tabela 20 - Formas de alumínio organicamente ligado em um Latossolo Vermelho Aluminoférrico da região sudoeste do Paraná, em função de diferentes culturas de inverno no solo após 23 anos de cultivo.

Culturas de inverno	Sistema de Plantio	Formas orgânicas de alumínio no solo					
		Al-K ²	Al-Cu ³	Al-La ⁴	Al-p ⁵	Al não troc. ⁶ (Al-Cu - Al-K)	Al-MO ⁷ ((Al-La - Al-K)
.....mmol.kg ⁻¹							
Aveia	SPD	2,39 bB	8,19 abB	5,50 abA	222,98 ns	5,80 bcB	3,11ba
	SCC	2,55 bA	8,90 abA	5,51 bA	212,73	6,35 aA	2,96 bA
Ervilhaca	SPD	1,51 cA	8,21 abA	5,35 abA	225,27	6,69 aA	3,84 aA
	SCC	1,53 dA	8,16 cdA	5,31 bcA	219,33	6,63 aA	3,78 aA
Nabo	SPD	1,55 cB	7,71 bA	4,79 cA	228,39	6,16 bA	3,25bA
	SCC	2,65 aA	7,71dA	5,01 cA	223,79	5,06 bB	2,36 cB
Pousio	SPD	1,58 cA	8,53 aA	5,56 abA	226,04	6,95 aA	3,97 aA
	SCC	1,60 dA	8,35 cA	5,43 bA	232,69	6,76 aA	3,83 aA
Tremoço	SPD	2,66 aA	8,05 abB	5,19 bB	221,92	5,39 cB	2,54 cB
	SCC	2,71 aA	9,30 aA	6,04 aA	219,12	6,59 aA	3,33bA
Trigo	SPD	2,42 bA	8,47 aA	5,60 aA	218,23	6,05 bB	3,18 bB
	SCC	1,79 cB	8,62 bcA	5,66 abA	230,4	6,83 aA	3,88aA
Mata ¹		2,77	10,74	6,98	178,8	7,97	4,21
CV%		3,57	3,9	4,5	6,18	4,56	7,35

*Significativo a 1% de probabilidade de erro; * Média das profundidades amostradas. Médias seguidas de mesma letra minúscula na linha, comparando as culturas de inverno entre si ao nível de 1% de probabilidade pelo Teste de Tukey; ^{ns} Médias que não apresentaram diferença significativa entre as culturas de inverno dentro do mesmo sistema de plantio. ¹ Valores obtidos no solo da mata são apenas comparativos, e não participaram da análise estatística; ² Teor de alumínio obtido por KCl 1M; ³ Teor de alumínio obtido por CuCl₂ 0,33M; ⁴ Teor de alumínio obtido por Cloreto de lantânio 0,1M; ⁵ Teor de alumínio obtido por pirofosfato de sódio 1M; ⁶ Teor estimado pela diferença entre os extratores CuCl₂ e KCl; ⁷ Teor estimado pela diferença entre os extratores LaCl₃ e KCl.

6. DISCUSSÃO

6.1 Atributos Químicos do Solo

A mudança do SCC para o SPD tem alterado de forma significativa a qualidade de solos tropicais e subtropicais brasileiros (MIELNICZUK et al., 2003). Estudos em experimentos de longa duração indicam efeitos na recuperação e estabilização da estrutura, na redução da atividade de íons tóxicos às plantas, na disponibilidade de nutrientes e na melhoria das condições bióticas favoráveis ao desenvolvimento vegetal. O SPD de longa duração normalmente acumula mais nutrientes na superfície do solo, enquanto o SPC distribui os nutrientes mais uniformemente no perfil do solo (HARGROVE et al., 1982; MACKAY et al., 1987; KARLEN et al., 1991; ISMAIL et al., 1994; HUSSAIN et al., 1999).

No presente estudo, o SPD foi implantado num solo que havia sido cultivado previamente durante 10 anos em SCC e que recebeu aplicação de calcário para correção da acidez do solo. Desse modo, os atributos da acidez do solo das diferentes camadas analisadas não são mais os originais, e o solo torna-se mais apto à disponibilização de nutrientes e crescimento de raízes. Segundo BAYER et al. (2002), solos sob SPD podem sofrer maior acidificação, comparados com o SCC, devido às perdas de cátions básicos e aos processos de decomposição do material orgânico e de nitrificação.

Depois de 23 anos do início do SPD, o total de calcário aplicado foi de $9,5 \text{ Mg ha}^{-1}$ na superfície do solo. Apesar da mínima incorporação pelas máquinas no SPD, canais deixados pelas raízes e organismos do solo (bioporos) contribuem para a baixa acidez ativa do solo e elevados teores de Ca^{+2} e Mg^{+2} na camada de 0 – 10cm de profundidade, quando se compara como SCC (Figura 4.5.1a). De acordo com RHEINHEIMER et al (2000), para ocorrer migração do calcário no perfil do solo, a quantidade deverá ser suficiente para neutralizar o Al trocável das camadas em contato, e os efeitos da calagem ocorrerão em profundidade após o pH do solo na zona de dissolução do calcário alcançar valores em torno de 5,2 a 5,5. CAIRES et al. (2001), em um Latossolo Vermelho distrófico de textura média, obteve aumento do pH e diminuição da acidez trocável até 20cm, após 12 meses de calagem, chegando até 60cm após 68 meses. Provavelmente, neste experimento, a dissolução do calcário em solo ácido promoveu a liberação de ânions (OH^- e HCO_3^-), os

quais reagiram com a acidez potencial do solo. Estando o pH do solo em torno de 5,5, ocorreu a neutralização que normalmente se limita às camadas superficiais, retardando os efeitos na subsuperfície do solo. Para neutralizar a acidez na subsuperfície, as partículas finas de calcário (AMARAL, 2002) com a dissociação de produtos irão se movimentar na descendente do perfil do solo (RHEINHEIMER et al., 2000).

As concentrações de Al^{+3} e de H+Al obtidas nos diferentes sistemas de plantio, principalmente na superfície do solo, são o resultado do acúmulo de resíduos vegetais somados ao efeito residual das aplicações de calcário, e evidenciam a influência de um manejo adequado sobre a dinâmica deste elemento. Em solos tropicais, mais intemperizados e com predominância de argilominerais do tipo 1:1, como a caulinita e óxidos de ferro, a MOS tem grande influência na capacidade de reter e trocar íons, assim como de tamponamento da solução do solo (DING et al., 2002). Quanto menor a CTC da fração mineral do solo, maior é a contribuição relativa da MOS em sua CTC total. SILVA et al. (1994) verificaram que decréscimos no teor de MOS sob cultivos tradicionais resultaram também em decréscimos na CTC do solo. Dados apresentados por CIOTTA et al. (2003), para um solo sob SPD por 21 anos, mostraram que, apesar do pequeno acúmulo de MO na superfície de um Latossolo Bruno, este resultou em aumento expressivo nos valores de CTC efetiva e CTC a pH 7,0 até 8cm de profundidade, em comparação ao SPC.

6.2. Avaliação dos diferentes métodos de determinação dos teores de alumínio no solo

6.2.1 Teores de alumínio trocável

Os maiores teores de Alumínio obtidos pelo método titulométrico se devem, provavelmente, à presença de complexos solúveis de Al com ligantes orgânicos que reagem em pH próximo a neutro durante a titulação. Além da interferência de outras fontes de acidez do solo provenientes da liberação de ácidos orgânicos da decomposição dos resíduos vegetais (principalmente em superfície) (COSCIONE et al., 1998), comprovado pelo elevado teor de alumínio na determinação por titulação na área de mata.

Devido a sua baixa estabilidade, os hidróxi-Al dos argilominerais 1:1 e óxidos de Fe e Al podem sofrer hidrólise, levando à liberação íons hidrogênio adicionais (não oriundos do Al^{+3}) durante a titulação com NaOH dos extratos em KCl 1M. Assim, em

solos intemperizados, quando o método de titulometria com NaOH visa estimar o alumínio trocável (e não apenas a acidez trocável) uma etapa posterior de retrotitulação é necessária, pois possibilita estimar o teor do íon Al^{+3} extraído por KCl.

Os reduzidos teores de Al trocável obtidos por ESIF devem-se ao efeito pós calagem, pois em pH superior a 5,0 há o aumento da atividade microbiana e o favorecimento da complexação do Al. O Al complexado pela MOS, que seria extraído por CuCl_2 0,5M, não seria detectado pelo método potenciométrico, pois segundo MIYAZAWA (1990), o método potenciométrico com ESIF estima principalmente espécies como Al^{+3} , AlOH^{+2} e Al(OH)_2^+ , não incluindo complexos do Al.

Através do uso do procedimento de retrotitulação, observou-se uma alta porcentagem de acidez oriunda do alumínio nas áreas que sofreram ação antrópica, o que é justificado por diversos autores pelo uso de fenolftaleína como indicador do ponto-final na retrotitulação. Com a fenolftaleína o ponto de equivalência na titulação ácido base ocorre a pH 8,3, e nesse valor de pH o alumínio se encontra sob outras formas de hidróxi-Al, além do Al(OH)_3 (BERTSCH & PARKER, 1995). LOGAN et al., 1985, estudando o processo de titulometria para estimar Al, em sistemas com quantidades conhecidas de alumínio, com a fenolftaleína como indicador, observaram que a retrotitulação levou a uma superestimação dos teores de Al^{+3} . Esses autores argumentaram que ao final da titulação com NaOH o alumínio poderia estar como ânion Al(OH)_4^- , ligado a quatro hidroxilas e não como Al(OH)_3 . Na presença de NaF, essas quatro hidroxilas seriam substituídas pelos íons fluoreto para formar um complexo de fluoreto de alumínio (AlF_4^-). Assim, na etapa posterior (retrotitulação com HCl) quatro prótons seriam necessários para neutralizar as quatro hidroxilas deslocadas, e não apenas três como se supõe usualmente, o que levaria a uma superestimação do teor de Al^{3+} .

Este fenômeno poderia explicar os resultados obtidos neste trabalho para a maioria das amostras de solo sob cultivo, em que o teor de Al trocável estimado pela titulometria com retrotitulação foi superior a 100%. Verifica-se, portanto, que quando o objetivo é estimar o alumínio trocável de solos intemperizados (e não apenas sua acidez trocável), a titulometria é um método pouco confiável, mesmo quando acompanhado da retrotitulação.

6.2.2 Estimativa do alumínio não trocável

6.3 Formas de alumínio no solo sob diferentes sistemas de preparo em um experimento de longa duração

6.3.1 Formas de Alumínio influenciado pela Mineralogia do solo

A distribuição e o grau de cristalinidade da estrutura dos óxidos em um Latossolo e as variações das características mineralógicas destes óxidos são importantes para o estudo das condições e da intensidade do intemperismo no entendimento do comportamento físico-químico do solo. Procedimentos de extração seletiva, envolvendo reagentes como pirofosfato de sódio alcalino, oxalato de amônio e ditionito-citrato-bicarbonato têm sido amplamente utilizados no entendimento de processos pedogenéticos de muitos solos (BLUME; SCHWERTMANN, 1969). A utilidade desses métodos, no entanto, é limitada, quer pela existência, na maioria dos solos, de um “continuum” que vai desde componentes de baixo grau de cristalinidade até os mais cristalinos (GARCÍA-RODEJA, et al., 2004), quer devido a mais débil tendência do Al a formar oxi-hidróxidos, comparativamente ao Fe (SHOJI & FUJIWARA, 1984; KAISER e ZECH, 1996; GARCÍA-RODEJA, et al., 2004).

A relação entre estes extratores e a variação dos valores de pH destes, sugerem a presença e condições favoráveis à formação e manutenção de complexos inorgânicos amorfos de Al em detrimento da completa complexação do elemento pela MO, além de fornecerem indícios da relativa especificidade destes à extração de formas inorgânicas e não cristalinas de Al para os solos estudados, respectivamente, mesmo embora essas últimas formas possam também ser parcialmente extraídas pelo reagente pirofosfato (KAISER e ZECK, 1996).

Os teores de alumínio extraído por pirofosfato de sódio (Alp) não variaram em função do sistema de plantio usado, nem em profundidade. Sabe-se que o pirofosfato extrai preferencialmente os óxidos de Al ligados à MO e, portanto, os teores de Al extraídos variam principalmente em função da quantidade deste material nos solos (PARFITT; CHILDS, 1988). No entanto, no nosso caso observamos que houve pouca influência da MO sobre os teores de Al extraídos por pirofosfato.

De maneira geral, os óxidos de alumínio demonstram maior afinidade com a MO, quando comparado aos óxidos de ferro, o que está de acordo com ARIAS, BARRAL E DIAZ-FIERROS (1996). Essa maior afinidade dos óxidos de Al com a MO se deve, principalmente, à maior superfície específica deste mineral, pois a MO apresenta uma grande concentração de grupos funcionais, dentre os quais se destacam os grupos carboxílicos que apresentam capacidade de estabelecer interações via reações de coordenação com os grupos –OH presentes na superfície destes minerais (CORNEJO; HERMOSÍN, 1996). Neste trabalho, esta relação foi melhor representada pelos resultados obtidos com o extrator CuCl_2 .

Verificamos maiores teores de Alo (extração com oxalato de amônia) e Ald (extração com DCB) nos solos de textura argilosa e muito argilosa. Estes resultados se devem ao fato de os óxidos de Al extraídos por DCB e oxalato representarem os óxidos de alta e baixa cristalinidade, respectivamente, estando relacionados à fração argila desses solos. Os valores de Ald representam, em sua maior parte, o alumínio contido na estrutura dos óxidos de Fe e pode-se inferir que os maiores valores de Ald correspondem à maior ocorrência de substituições isomórficas de Fe por Al nas estruturas dos óxidos de ferro. Os teores de Alo são extremamente baixos se comparados aos de Ald, o que pode ser confirmado pela baixa razão Alo/Ald (valor máximo de 0,4), evidenciando o predomínio de formas mais cristalinas de óxidos de ferro, que é uma característica de solos em avançado estágio de intemperismo (KÄMPF; SCHEINOST; SCHULZE, 2000).

No solo estudado, os valores de Ald são superiores aos valores de Alo, refletindo-se em baixos valores na relação Alo/Ald, indicando que o alumínio ocorre predominantemente na forma cristalina em todos os horizontes deste perfil de solo (GUALBERTO et al., 1987).

A baixa relação entre os extratores pirofosfato e oxalato sugerem falta de especificidade dos extratores para Al. O pirofosfato não extrai somente as formas do elemento estritamente associadas à MO, mas também pode incluir óxidos (SOON, 1993), tal como relatado por vários outros autores (BASCOMB, 1968; HIGASHI et al., 1981; MCKEAGUE & SCHUPPLI, 1982; SOON, 1993; KAISER & ZECH, 1996; SAUER et al., 2007). Essa não especificidade do extrator em relação a determinadas formas de Al também tem sido notada por vários autores para os extratores oxalato (SHOJI &

FUJIWARA, 1984; FARMER et al., 1988) e DCB (FARMER et al., 1983; GARCÍA-RODEJA et al., 2004).

6.3.2 Alumínio extraído por KCl

Os baixos teores de alumínio trocável observados no Latossolo em estudo, tanto nas áreas sob cultivo quanto sob condição natural, podem ser explicados pela forte estabilidade dos complexos organo- minerais e pelo fato da mineralogia desse solo ser dominada por óxidos de Fe, caulinita e gibbsita. A associação dos óxidos de Fe com a caulinita e a gibbsita leva à formação de agregados muito estáveis (FONTE, 1992), nos quais grande parte do alumínio está na forma não trocável (INDA JUNIOR et al., 2007), ou fortemente associado à fração mineral. Além disso, é possível que com o aumento dos teores de Ca^{+2} e Mg^{+2} devido à calagem, tenha ocorrido a precipitação do Al (MENDONÇA e ROWELL, 1994). PAVAN (1983), estudando solos ácidos da região cafeeira do estado do Paraná, observou que a quantidade de Al trocável extraído por KCl 1M diminuiu rapidamente com o aumento o pH do solo, sugerindo que esta forma de Al no solo foi prontamente neutralizada pela calagem.

6.3.3 Alumínio complexado pela MO do solo.

A interação entre o alumínio e a MO é uma das reações que mais influencia as propriedades dos solos ácidos (URRUTIA et al., 1995). Com o maior teor de COT, o acúmulo de resíduo vegetal em superfície e o não revolvimento do solo com o plantio no SPD, comparativamente ao SCC, espera-se que haja um aumento da complexação do Al pelos ácidos orgânicos de baixo peso molecular produzidos pela decomposição destes resíduos. Este tem sido observado principalmente nas formas trocáveis e não trocáveis de alumínio, formas que sofrem maior influência do manejo do solo por serem mais lábeis. Devido aos maiores teores de MO na área manejada sob SPD, comparado com o manejo SCC, a quantidade de Al complexado torna-se de acentuada importância, como constatado por CAMBRI (2004) onde em solos de diferentes localidades brasileiras sob SPD, predominou o Al complexado sobre a forma trocável (Al^{+3}).

Os teores de Al extraído em CuCl_2 (que inclui o Al ligado à MO) foram maiores do que os de Al trocável (Al-KCl) em ambos os sistemas de preparo, o que demonstra que parte do Al do solo ligou-se de forma específica com sítios da MO, de forma que o KCl não foi capaz de extraí-lo. Em média, o Al extraído com CuCl_2 foi 2 vezes maior do que o

extraído com KCl no SPD e 2,3 vezes maior do que o extraído com KCl no SPC. Provavelmente o teores de Al extraído com CuCl_2 superestimam o teor de Al organicamente ligado, devido ao baixo pH desse extrator em comparação com o pH do solo, que é relativamente alto. Espera-se que no solo parte do Al que foi extraído pelo CuCl_2 encontre-se precipitado na forma de hidróxido ($\text{Al}(\text{OH})_3$). Durante a extração com CuCl_2 , parte deste hidróxi-Al pode ter sido solubilizado devido ao baixo pH (em torno de 3) da solução extratora (HARGROVE e THOMAS, 1981; OATES e KAMPRATH, 1983). Em função desse baixo pH da solução extratora, pode haver a solubilização de formas inorgânicas de Al, principalmente em solos com alto conteúdo de óxidos de Al mal cristalizados (BERTSCH e BLOOM, 1996), como é o caso do solo deste experimento.

MENDONÇA e ROWELL (1994) estudando a complexação do alumínio pela MO em um Latossolo Vermelho Amarelo sob cerrado natural, cultivado por 6 e por 14 anos, observaram aumento da complexação do Al pela MO, sendo maior na área sob cerrado natural em relação à área cultivada, em função de seu maior teor de MO acumulado. O mesmo foi observado no nosso estudo, onde a área de mata apresenta maiores teores de Al- CuCl_2 .

O Alumínio extraível pelo extrator cloreto de lantânio 0,33M, sugerido por BLOOM, MACBRIDE e WEABER (1979), é considerado o Al complexado à MO em complexos de estabilidade baixa a média (complexos de esfera externa) (URRUTIA, MACÍAS e GARCÍA-RODEJA, 1995), ou seja, as espécies de alumínio menos hidroxiladas e polimerizadas, as quais podem representar o Al reativo em termo de troca iônica e acidez do solo, tal como argumentado por HARGROVE e THOMAS (1984).

Os altos teores de Al extraídos por pirofosfato podem indicar a falta de seletividade deste extrator em relação às formas de Al organicamente complexadas. Estes resultados podem indicar, segundo JEANROY e GUILLET (1981), e HIGASHI, DE CONINCK e GELAUE (1981), que tanto formas orgânicas como inorgânicas de Al de baixo grau de cristalinidade podem ter sido simultaneamente extraídas pelo pirofosfato. KAISER e ZECK (1996) afirmaram que o extrator pirofosfato não deveria mais ser utilizado para estimar metais em complexos húmicos, pois tanto o conteúdo de Fe como de Al associados à MO podem ser superestimados, enfatizando que o Al extraído com pirofosfato não pode ser atribuído unicamente à associação de elemento à fração húmica do solo, mas também à

dissolução alcalina de gibbsita e a peptização de hidróxidos de Al associados à MO neles adsorvida.

Segundo COELHO et al. (2010), os reagentes de cloretos tamponados (CuCl_2 e LaCl_3), apesar de serem menos eficientes do que o pirofosfato na sua capacidade extratora, apresentam maior seletividade para determinação dos teores de alumínio organicamente complexado, mesmo em solos que reconhecidamente apresentem Al inorgânico.

Os teores de alumínio não trocável fortemente associado à MO (Al- CuCl_2 – Al-KCl) e de fracamente associado à MO (Al- LaCl_3 - Al-KCl) não apresentaram diferença entre os sistemas de plantio. Esse resultado pode ser justificado em função dos elevados teores de Al na fração mineral do solo, os quais podem mascarar o efeito dos diferentes sistemas de plantio.

6.4 Formas de alumínio em solo argiloso sob influência da rotação de culturas em um experimento de longa duração.

O maior conteúdo de carbono orgânico observado nas camadas superficiais do solo sob SPD, comparativamente ao SCC, deve-se a uma menor taxa de perda de MO por oxidação ou por erosão do solo, como consequência dos regimes de aeração, umidade e temperatura, ruptura de agregados, exposição da superfície, fracionamento e incorporação dos resíduos culturais. SIDIRAS & PAVAN (1985) também encontraram acúmulo de MO nas camadas superficiais do solo e atribuíram as diferenças entre os tratamentos (diferentes sistemas de rotação de culturas) às diferentes quantidades de resíduos vegetais deixados por cada cultura sobre a superfície do solo.

Neste trabalho, os maiores conteúdos de CO do solo foram encontrados nas espécies vegetais que promoveram maiores adições de material orgânico, como tremoço, trigo e aveia. No entanto, este efeito sobre o conteúdo de COT do solo se restringe às camadas superficiais e ao método de preparo sem revolvimento do solo. Isso demonstra a preponderância dos métodos de preparo do solo em relação ao sistema de rotação de cultura quanto ao conteúdo de COT, sob as condições de solo e clima deste experimento. Contrariamente ao encontrado neste experimento, BRAGNOLO & MIELNICZUK (1990) e TESTA et al.(1992) verificaram em um solo podzólico sob sistema de plantio direto, que as maiores quantidade de carbono nos resíduos do solo foram verificadas na rotação que incluía espécies leguminosas, provavelmente pela sua maior capacidade de fixar N atmosférico, resultando em efeito benéfico sobre a produção de biomassa da cultura principal, cultivado em sucessão.

Observou-se um incremento dos teores de CO com o uso de culturas hibernais em substituição ao pousio, o que demonstra a importância da utilização de culturas de alto aporte de fitomassa. As culturas do trigo, aveia e tremoço, que promoveram incremento significativo dos teores de carbono no solo, refletiram positivamente na CTC deste, em relação ao tratamento que permaneceu em pousio. Mesmo para as culturas cujo aumento de COT não é significativo a 5% de probabilidade, apresentaram aumento da CTC do solo em comparação com a área sob pousio.

Entre os sistemas de cultivo utilizados, a principal diferença está na conservação dos resíduos vegetais em superfície, pois o SPD resulta em maior acúmulo de fitomassa vegetal que contribui com maiores adições de C e N no solo. Tanto que em todas as culturas de inverno implantadas neste experimento, e inclusive na área sob pousio, o SPD apresentou diferença significativa nos teores de COT acumulado.

6.4.1 Alumínio extraído por KCl

A maior quantidade de resíduos orgânicos produzidos e o maior teor de COT não promoveram diferença significativa nos teores de alumínio trocável entre os sistemas de rotação de culturas testadas, mas apenas entre os sistemas de plantio empregados. Deve-se levar em conta também a natureza ácida do latossolo, cuja fração mineral é fonte de alumínio para a solução do solo em decorrência do seu pH naturalmente baixo, o que pode explicar a tendência dos valores do Al-trocável se igualarem em profundidade entre os sistemas de plantio testados neste experimento. SANTOS et al. (1995) observaram diferenças para valor de Al trocável em dois sistemas de rotação de culturas que incluíam cevada, soja, ervilhaca, milho e aveia branca, em que o valor de Al do SCC (1,2 e 1,8 mmolc.dm⁻³) foi superior ao do SPD (0,0 e 0,0 mmolc.dm⁻³), na camada 0-0,05 m. Já SILVEIRA e STONE (2001), em Latossolo Vermelho perférrico, verificaram que o valor de Al trocável sob SPD (2,4 mmolc.dm⁻³) foi mais elevado do que sob SCC (1,9 mmolc.dm⁻³), na camada 0-10 cm.

Em seu estudo, MIYAZAWA et al. (1993), avaliando o efeito de diferentes espécies de plantas no Al do solo, concluíram que o resíduo de plantas leguminosas (baixa relação C/N) seriam mais eficientes na redução dos teores de Al, comparado com as espécies de gramíneas (alta relação C/N) estudadas. O mesmo comportamento foi observado com respeito às quantidades de alumínio trocável em nosso estudo: os maiores teores de alumínio foram obtidos na rotação de culturas envolvendo gramíneas como aveia e trigo.

6.4.2 Alumínio complexado pela MO do solo.

Os teores de alumínio não trocável foram reduzidos com o uso de plantas de cobertura durante o período hibernar, principalmente na área sob SPD, que promoveram aumento dos teores de COT e aumentaram a capacidade de complexação do alumínio pela MO do solo, comparativamente com a área em pousio. Porém, isso ocorreu apenas em superfície, onde há maior atividade microbológica no solo e maior taxa de decomposição dos resíduos vegetais.

A maior quantidade de resíduo orgânico tende a favorecer a biomassa do solo pela decomposição dos resíduos vegetais ou pelo aumento da quantidade de raízes, resultando numa exudação de ácidos orgânicos (SOUZA et al., 2010) tais como: ácido láctico, acético, cítrico, maleico, oxálico, tartárico e succínico. Esses ácidos podem participar de reações de complexação do íon alumínio, reduzindo sua toxidez às plantas, além de tamponar o pH do solo (HARGROVE & THOMAS, 1981, SPOSITO, 1989). Tais ácidos possuem diferentes capacidades de amenização da toxidez do Al, as quais dependem de sua concentração e da estabilidade do complexo formado com o Al. Os ácidos orgânicos que possuem grupos carboxílicos em sua estrutura formam complexos estáveis com o Al, sendo mais eficientes na amenização da toxicidade (HUE et al., 1986). Diversos estudos tem avaliado as especificidades de ácidos orgânicos produzidos por diferentes espécies de plantas. MIYAZAWA et al.(1992) investigaram a amenização da toxicidade de Al às raízes do trigo através da complexação com ácidos orgânicos fornecidos exogenamente, tendo concluído que o Al complexado por ácidos orgânicos foi menos tóxico às raízes do trigo do que as formas iônicas deste elemento. A produção destes ácidos orgânicos no solo cultivado com plantas de inverno explica a redução dos teores de Al não trocável em comparação a área em pousio.

Dentre as culturas de inverno deste trabalho, a sucessão de culturas envolvendo o nabo forrageiro apresentou maior capacidade de complexação do alumínio na forma orgânica no solo da camada superficial, seguido pela aveia preta, em comparação com a área em pousio. Segundo FRANCHINI et al. (1999), os complexos formados no extrato de nabo forrageiro têm estabilidade elevada, com constante de estabilidade do alumínio-ácido orgânico semelhante a do citrato ($\log K_s = 7,4$), enquanto que a constante de estabilidade do Al-ácido orgânico correspondente ao succinato apresenta $\log K_s = 3,1$ (HUE et al.,1986).

A grande exudação de ácidos orgânicos de baixa relação C/N, com a liberação de prótons durante o processo de fixação biológica de N em virtude da dissociação de grupos carboxílicos de aminoácidos (BOLAN et al., 1991) pelo sistema radicular do tremoço pode ter provocado a elevação dos teores de alumínio trocável e não trocável, bem como do alumínio fracamente associado à MO e a fração mineral do solo (Al-La), comparado ao cultivo das demais espécies de plantas. O tremoço é classificado no grupo de plantas com potencial médio de acidificação do solo feita por RÖMHELD (1986), e em seu estudo, PAIVA et al. (1996) confirma a ocorrência desta acidificação em sistemas de rotação de culturas envolvendo o tremoço.

Foram obtidos altos teores de Al com o extrator pirofosfato, mas não se observou diferenças significativas para as quantidades dessa forma de Al entre as culturas de inverno testadas ou o pousio. Provavelmente isso é devido à falta de especificidade do extrator pirofosfato, que não retira unicamente as formas de Al associadas à MO, podendo também incluir algum Al ligado aos óxidos (SOON, 1993; KAISER & ZECH, 1996; SAUER et al., 2007). Assim, podemos admitir que a maior concentração de Al na fração mineral proveniente dos óxidos (gibbsita) tenha sido fonte de alumínio para a solução do solo, independente da rotação de cultura efetuada.

GARCÍA-RODEJA et al. (2004), buscando avaliar a interação do Al com a MO determinou uma ordem decrescente de estabilidade: Alp-AlCu (Al-M), Alp-AlLa (Al-C), AlCu-AlLa (Al-R), AlLa-AlK (Al-MO), sendo que há uma tendência de aumento médio da diferença entre os extratores a medida que aumenta a saturação de Al no húmus, sobretudo nas formas mais estáveis de interação (COELHO et al., 2010). As formas de Al mais estáveis (Al-C e Al-M) não sofreram alteração em função das culturas de inverno empregadas neste experimento. Já as formas de Al menos estáveis, (mais suscetíveis a sofrer modificações em função das características da fração orgânica do solo oriunda das plantas) sofreram influência do uso de culturas de inverno durante o período hibernar em comparação com a área em pousio.

7. CONCLUSÕES

1. O uso do método do Eletrodo Seletivo na determinação dos teores de alumínio pelos diferentes extratores para avaliação das diferentes formas deste elemento no solo se mostrou eficiente e prático, obtendo-se resultados pertinentes aos esperados para um solo muito argiloso e ácido, com predomínio de argilominerais 1:1 e óxidos em sua estrutura mineral, apesar das possíveis interferências de outros elementos químicos neste método de determinação.
2. Os resultados obtidos não permitem confirmar a hipótese de que o emprego de plantas de cobertura levaria a uma redução do Al trocável (Al-KCl) no solo, como resultado da complexação do Al pelos ácidos orgânicos oriundos dos resíduos das plantas. Contrariamente ao esperado, o tratamento de pousio foi o que teve apresentou os menores valores de Al-KCl quando comparado aos tratamentos com as plantas de cobertura. Dentre estas, a aveia e o trigo tiveram maiores valores de Al-KCl, tanto sob SPD quanto SPC, enquanto que nabo (SPD e SPC) e tremoço (SPD) tiveram os menores valores. Os teores de Al-KCl nas áreas cultivadas foram um pouco inferiores àqueles da mata.
3. A hipótese de que sob plantio direto haveria menores teores de Al trocável em relação ao SPC não se confirmou. Embora isso tenha se verificado quando a planta de cobertura foi o tremoço, o oposto ocorreu para a ervilhaca, enquanto que para as demais plantas de cobertura e para o pousio não houve nenhuma influência do sistema de cultivo nos teores de Al trocável.
4. A hipótese de que sob SPD o acúmulo de resíduos vegetais na superfície do solo e sua lenta decomposição levariam a uma maior quantidade de Al ligado à MO, em relação ao SPC, não se confirmou. Embora os teores de alumínio não trocável organicamente ligado (Al-CuCl₂ – Al-KCl), nas camadas superficiais

do solo, tenham sido maiores no SPD em relação ao SPC para os tratamentos com ervilhaca, nado e pousio, o comportamento inverso se verificou quando as plantas de cobertura empregadas foram a aveia e o tremoço. Já para o trigo não é possível identificar influência do sistema de cultivo no teor dessa forma de Al.

5. A hipótese de que o emprego de plantas de cobertura levaria a um aumento das quantidades de Al não trocável organicamente ligado (Al-CuCl₂ – Al-KCl), em relação ao pousio, não se confirma. Os teores dessa forma de Al foram superiores no solo sob pousio em relação a todos os tratamentos que empregaram plantas de cobertura, exceto a aveia, em que os valores dessa forma de Al foram equivalentes aos do pousio

8. Bibliografia

ARIAS, M.; BARRAL, M.T.; DIAZ-FIERROS, F. Effects of associations between humic acids and iron or aluminium on the flocculation and aggregation of kaolin and quartz. **European Journal of Soil Science** Volume 47, Issue 3, pages 335–343, September 1996.

ATKINS, P. W.; JONES, L. L. **Princípios de Química: Questionando a Vida Moderna e o Meio Ambiente**. Bookman Companhia Editora, 2001. 914 páginas.

BASCOMB, E. W. Distribution of pyrophosphate extractable iron and organic carbon. **J. Soil Sci.** 19:251-268.1968. 1968.

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.; MARTIN-NETO, L.; ERNANI, P.R. Stocks and humification degree of organic matter soil as affected by no-tillage on a subtropical soil. **Plant Soil**, 238:133-140, 2002.

BERTSCH, P.M.; BLOOM, P.R. Aluminum. p. 517-550. In: J.M. Bartels et al. (ed.) **Methods of soil analysis: Part 3 Chemical methods**. (3rd.ed.) ASA and SSSA, Madison, WI. Book series n°. 5. 1996.

BERTSCH, P. M.; PARKER, D. R. Aqueous polynuclear aluminum species. In: SPOSITO, G. (Coord.). **The environmental chemistry of aluminum**. Boca Raton : CRC Press, 1995. p. 117-168.

BLOOM, P.R.; McBRIDE, M.B.; WEAVER, W. Aluminum organic matter in acid soils: buffering and solution aluminum activity. **Soil Science Society of America Journal**, v.43, p.488-498, 1979.

BLUME; H.P.; SCHWERTMANN, U. Genetic evaluation of distribution of aluminum, iron, and manganese oxides. **Soil Sci. Soc. Am. Proc.**, 33: 438-444, 1969.

BOLAN, N.S.; HEDLEY, M.J. & WHITE, R.E. Processes of soil acidification during nitrogen cycling with emphasis on legume based pastures. In: WRIGHT, R.J.; BALIGAR, V.C. & MURRAN, R.P., eds. **Plant-soil interactions at low pH**. Dordrecht, Kluwer Academic, 1991. p.169-179.

BRAGNOLO, N.; MIELNICZUK, J. Cobertura do solo por resíduos de oito sequencias de culturas e seu relacionamento com a temperatura e umidade do solo, germinação e crescimento inicial do milho. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v.14, p.91-98, 1990.

BUURMAN, P.; LAGEN, B.; VELTHORST, E.J. **Manual of soil and water analysis**. Leiden, Backhuys Publishers Leiden, 1996. 314p.

CAIRES, E. F.; FONSECA, A.F.; FEDLHAUS, I.C.; BLUM, J. Crescimento radicular e nutrição da soja cultivada no sistema de plantio em resposta ao calcário e gesso na superfície. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.25, p.1029-1040, 2001.

CAIRES, E.F.; FONSECA, A.F.; MENDES, J.; CHUEIRI, W.A.; MADRUGA, E.F. Produção de milho, trigo e soja em função das alterações das características químicas do solo pela aplicação de calcário e gesso na superfície, em sistema plantio direto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.23, p.315-327, 1999.

CALEGARI, A. **Sequestro de carbono, atributos físicos e químicos em diferentes sistemas de manejo em um Latossolo argiloso do Sul do Brasil**. 2006. 191p. Tese (Doutorado) - Universidade Estadual de Londrina, Londrina.

CAMBRI, M.A. **Calagem e formas de alumínio em três localidades sob sistema de plantio direto**. 2004. 83 f. Tese (Doutorado em Agronomia) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba.

CIOTTA, M.N.; BAYER, C.; FONTOURA, S. M.V.; ERNANI, P.R.; ALBUQUERQUE, J. Matéria orgânica e aumento da capacidade de troca de cátions em solo com argila de atividade baixa sob plantio direto, **Ciência Rural**, v. 33, p.1161-1164, 2003.

COELHO, M. R.; VIDAL-TORRADO, P.; Fracionamento do alumínio por técnicas de dissolução seletiva em espodosolos da planície costeira do estado de São Paulo. **R. Bras. Ci. Solo**, 34:1081-1092, 2010.

CORNEJO, J.; HERMOSÍN, M. C. **Interaction of Humic Substances and Soil Clays**. In: PICCOLO, A. (Ed.) Humic substances in terrestrial ecosystems. Amsterdam: Elsevier, 1996. p.595-624.

DERPSCH, R.; ROTH, C.H.; SIDIRAS, N.; KÖPKE, U. Importância da rotação de culturas. In: DERPSCH, R.; ROTH, C.H.; SIDIRAS, N.; KÖPKE, U. **Controle da erosão no Paraná, Brasil**: sistemas de cobertura do solo, plantio direto e preparo conservacionista do solo, 1991. p.147-164.

DOUGAN, W.K.; WILSON, A.L. The absorptiometric determination of aluminum in water: a comparison of some chromogenic reagents and the developments of an improved method. **Analyst**, 99, p.413-430, 1974.

EMBRAPA, **Manual de Métodos de análise de solo** - Centro Nacional de Pesquisa de Solos (Rio de Janeiro, RJ), 2. ed. rev. atual. Rio de Janeiro, 1997, 212p: Il. (Embrapa – CNPS. Documentos;1).

ESSINGTON, M. E. Soil and Water Chemistry: An Integrative Approach. Boca Raton, Florida, 2003.

FARMER, V.C.; MITCHELL, B.D. Occurrence of oxalates in soil clays following hydrogen peroxide treatment. **Soil Science**. V.96, p.221-229, 1963

FARMER, V.C.; SMITH, B.F.L.; WILSON, M.J.; LOVELAND, P.J.; PAYTON, R.W. Readily-extractable hydroxyaluminium interlayers in clay- and silt-sized vermiculite. **Clay Miner.**, 23:271-277, 1998.

FONTES, M.R.; WEED, S.B.; BOWEN, L.H. Association of microcrystalline goethite and humic acid in some Oxisols from Brazil. **Soil Science Society of America Journal**, 56,p.982-990. 1992.

- FONTES, M.P.F.; CAMARGO, O.A.; SPOSITO, G. Eletroquímica das partículas coloidais e sua relação com a mineralogia de solos altamente intemperizados. **Scientia Agricola**, v.58, p.627-646, 2001.
- FRANCHINI, J.C.; MALAVOLTA, E.; MIYAZAWA, M.; PAVAN, M.A. Alterações químicas em solos ácidos após a aplicação de resíduos vegetais. **R. Bras. Ci. Solo**, 23:533-542, 1999.
- FRANCHINI, J.C.; BORKERT, C.M.; FERREIRA, M.M.; GAUDÊNCIO, C.A. Alterações na fertilidade do solo em sistemas de rotação de culturas em semeadura direta. **R. Bras. Ci. Solo**, 24:459-467, 2000.
- FRANCHINI, J.C.; MEDA, A.R.; CASSIOLATO, M.E.; MIYAZAWA, M.; PAVAN, M.A. Potencial de extratos de resíduos vegetais na mobilização do calcário no solo por método biológico. **Scientia Agricola**, Piracicaba, SP, v.58, n.2, p.357 – 360, 2001.
- FRANCHINI, J.C.; HOFFMANN-CAMPO, C.B.; TORRES, E.; MIYAZAWA, M.; PAVAN, M.A. Organic composition of green manures during growth and its effect on cation mobilization in an acid Oxisol. **Comm. Soil Sci. Plant Anal.**, 34:2045-2058, 2003.
- GARCÍA-RODEJA, E.; NÓVOA, J. C.; PONTEVEDRA, X.; MARTÍNEZ-CORTIZAS, A.; BUURMAN, P. Aluminium fractionation of European volcanic soils by selective dissolution techniques. **Catena**, 56:155-183, 2004.
- GUALBERTO, V.; RESENDE, M.; CURI, N. Química e mineralogia de Latossolos com altos teores de ferro, da Amazônia e do Planalto Central. **R. Bras. Ci. Solo**, 11:245- 252, 1987.
- 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 titration acidity. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, 48:1458-1460. 1984
- HIGASHI, T.; DE CONINCK, F.; GELAÚDE, F. Characterization of some spodic horizons of the Campine (Belgium) with dithionite-citrate, pyrophosphate and sodium hydroxide-tetraborate. **Geoderma**, 25:131-142, 1981.
- HUE, N.V.; CRADDOCK, G.R.; ADAMS, F. Effect of organic acid on aluminum toxicity in subsoils. **Soil Science of America Journal**, v,50, p.28-34, 1986.
- HUNGRIA, M.; ANDRADE, D.S.; CHUEIRE, L.M.O.; PROBANZA, A.; GUTTIERREZ-MAÑERO, F.J.; MEGÍAS, M. Isolation and characterization of new efficient and competitive bean (*Phaseolus vulgaris* L.) rhizobia from Brazil. **Soil Biology & Biochemistry**, v.32, p.1515-1528, 2000.

HUSSAIN, I.; OLSON, K.R.; WANDER, M.M.; KARLEN, D.L. Adaptation of soil quality indices and application to three tillage systems in Southern Illinois. **Soil Till. Res.**, 50:237-249, 1999.

INDA JUNIOR, A.V.; BAYER, C.; CONCEIÇÃO, P.C. Variáveis relacionadas à estabilidade de complexos organo-minerais em solos tropicais e subtropicais brasileiros. **Ciência Rural**, v. 37, n.5, p.1301-1307, 2007.

ISMAIL, I., R.L. BLEVINS, AND W.W. FRYE. Long-term no-tillage effects on soil properties and continuous corn yields. **Soil Sci. Soc. Am. J.** 58:193-198.; 1994.

JACINTHO, A. O.; RUFINI I. A., ANTONIO R. F. Determinação espectrofotométrica de alumínio solúvel em águas naturais empregando sistema de injeção em fluxo. **Química Nova**, Vol. 12, Pag. 5-9, 1989.

JEANROY, E.; GUILLET, B. The occurrence of suspended ferruginous particles in pyrophosphate extracts of some soil horizons. **Geoderma**, 26:95-106, 1981.

JUO. A.S.R.; KAMPRATH, E.J. Copper chloride as extractant for estimating the potentially reactive aluminum pool in acid soils. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v.43,p.35-38, 1979.

KAISER, K.; ZECH, W. Defects in estimation of aluminum in humus complexes of podzolic soils by pyrophosphate extraction. **Soil Sci.**, 161:452-458, 1996.

KAMINSKI, J.; RHEINHEIMER, D.S.; SANTOS, E.J.S.; GATIBONI, L.C.; BORTOLUZZI, E.C.; XAVIER, F.M. Resposta de culturas à aplicação de calcário em superfície ou incorporado ao solo a partir da pastagem natural. **Ci. Rural**, 30:605-609, 2000.

KÄMPF, N.; SCHEINOST, A.C.; SCHULZE, D.G. **Oxide minerals**. In: SUMNER, M. E. (Ed.). Handbook of soil science. University of Georgia, Athens, GA, USA: CRC Press, 2000.p. 125-168.

KEMPER, B.; DERPSCH. Results of studies made in 1978 and 1979 to control erosion by cover crops and no-tillage techniques in Paraná, Brazil. **Soil and Tillage Research**, v.1, p.253-267, 1981.

KUBOTA L. T.; MIYAZAWA, M.; ISHIKAWA, D.N.; PAVAN, M. A. Método modificado de determinação de Alumínio por ferron. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v.21, p. 1297-1302, 1986.

LINDSAY W. L. AND WALTHALL P. M. **The solubility of aluminium in soils**. In The environmental chemistry of aluminium. (G. Sposito, ed.), pp. 333-361. USA: Lewis Publishers, Boca Raton, 1996.

LOGAN, K.A.B.; FLOATE, M.J.S.; IRONSIDE, A.D. Determination of exchangeable acidity and exchangeable aluminum in hill soils: Part II. Exchangeable aluminum. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v.16, p.309-314, 1985.

MA, J.F.; TAKETA, S.; YANG, Z.M. Aluminum tolerance genes on the short arm of chromosome 3R are linked to organic acid release in triticale. **Plant Physiology**, Rockville, v.122, n.3, p. 687-694, 2000.

MATSUMOTO, H. "Cell biology of aluminium toxicity and tolerance in higher plants". **International Review of Cytology**, v.200, 2000, p.1-46.

McKEAGUE, J.A.; SCHUPPLI, P.A. Changes in concentration of iron and aluminum in pyrophosphate extracts of soil and composition of sediment resulting from ultracentrifugation in relation to spodic horizon criteria. **Soil Sci.**, 134:265-270, 1982.

MEHRA, O.P.; JACKSON, M.L. Iron oxide removal from soils and clays by dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. **Clays Clay Miner.**, 7:317-327, 1960.

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.

MIELNICZUK, J., Matéria orgânica e a sustentabilidade de sistemas agrícolas. In: SANTOS, G.A. & CAMARGO, F.A.de O.(editores) Fundamentos da matéria orgânica do solo. **Ecosistemas tropicais e subtropicais**. Porto Alegre, Genesis, 1999, p.1-8.

MIELNICZUK, J. **Manejo do solo no Rio Grande do Sul: uma síntese histórica**. In: CURSO DE FERTILIDADE DO SOLO EM PLANTIO DIRETO, 6. Ibirubá. Trabalhos publicados. Passo Fundo: Aldeia Norte Editora, 2003. p. 5-14.

MIYAZAWA, M. **Determinação potenciométrica Indireta de alumínio tóxico em solução do solo com eletrodo seletivo de fluoreto**. São Carlos: Universidade de São Carlos, Instituto de Física e Química, 1990. 262p. Tese de Doutorado.

MIYAZAWA, M.; CHIARICE, G.D.; PAVAN, M.A. Amenização da toxicidade de alumínio às raízes do trigo pela complexação com ácidos orgânicos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.16, p.209-215, 1992.

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

OADES, J.M., 1984. Soil organic matter and structural stability: mechanisms and implications for management. **Plant and Soil** 76, 319-337.

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. 1983

OLIVEIRA, E.L.; PAVAN, M.A. Control of soil acidity in no tillage system for soybean production. **Soil Till. Res.**, 38:47-57, 1996.

OLIVEIRA, E.L. & PAVAN, M.A. **Redução da acidez do solo pelo uso de calcário e gesso e resposta da soja cultivada em plantio direto.** In: REUNIÃO BRASILEIRA DE FERTILIDADE DO SOLO E NUTRIÇÃO DE PLANTAS, 21., Petrolina, 1994. Anais. Petrolina, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo/ EMBRAPA-CPATSA, 1994. p.178.

OLMOS, I.R.; CAMARGO, M.N. Ocorrência de alumínio tóxico nos solos do Brasil, sua caracterização e distribuição. **Ciência e Cultura**, Rio de Janeiro, v.28, n.2, p.171-180, 1976.

OTOMO, M. The spectrophotometric determination of aluminum with xylenol orange. **Bull. Chem. Soc. Japan**, 36:809-813, 1963.

PAGE, F.; DEKIMPE, C. R. Dissolution des composés ferrugineux et aluminés 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.

PAIVA, P.J.R.; VALE, F.R.; FURTINI NETO, A.E.; FAQUIN, V. Acidificação de um Latossolo roxo do Estado do Paraná sob diferentes sistemas de manejo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v.20, n. 1, p.71-75, 1996.

PARFITT, R.L.; CHILDS, C.W. Estimation of forms of Fe and Al: A review, and analysis of contrasting soils by dissolution and Mossbauer methods. **Austr. J. Soil Res.**, 26:121-144, 1988.

PAVAN, M. A. Alumínio em solos ácidos do Paraná: relação entre alumínio não 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.

PAVAN, M.A.; BINGHAM, F.T. & PRATT, P.F. Toxicity of aluminium to coffee in Ultisol and Oxisols amended with CaCO₃ and CaSO₄. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, 46:1201-1207, 1982. PAVAN et al., 1985;

PRITCHARD, D.T. Spectrophotometric determination of aluminum with xylenol orange. **Analyst**, 92:103-106, 1967.

RAIJ, B. VAN. **Gesso agrícola na melhoria do ambiente radicular no subsolo.** São Paulo, ANDA, 1988. 88p.

RHENHEIMER, D.S.; SANTOS, E.J.S.; KAMINSKI, J.; XAVIER, F.M. Aplicação superficial de calcário no sistema de plantio direto consolidado em solo arenoso. **Ciência Rural**, v.30, p.263-268, 2000.

RHENHEIMER, D. S. et al, **Fósforo orgânico do solo.** In: Santos. G. A. (Ed.) et al. Fundamentos da Matéria Orgânica do Solo: Ecossistemas tropicais e Subtropicais. 2. ed. ver. e atual. Porto Alegre: Metropole, p. 139-157, 2008.

RITCHEY, K.D.; SILVA, J.E. & COSTA, U.F. Calcium deficiency in clayey B horizons of savannah Oxisols. **Soil Sci.**, 133:378-382, 1982.

RÖMHELD, V. PH Changes in the rhizosphere of various crop plants in relation to the supply of plant nutrients. **Potash Review** 12:1-12. 1986.

ROUT, G. R.; SAMANTARY S.; DAS, P. Aluminium toxicity in plants: a review. **Agronomie**, 21: 3-21. 2001.

SANTOS, H.P. dos; TOMM, G.O.; LHAMBY, J.C.B. Plantio direto versus convencional: efeito na fertilidade do solo e no rendimento de grãos de culturas em rotação com cevada. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.19, p.449-454, 1995.

SAUER, D.; SPONAGEL, H.; SOMMER, M.; GIANI, L.; JAHN,R. & STAHR, K. Review article – Podzol: Soil of the year2007 – A review on its genesis, occurrence, and functions.J. **Plant Nutr. Soil Sci.**, 170:581-597, 2007.

SCHWERTMANN, U. The differentiation of iron oxides in soils by a photochemical extraction with acid ammonium oxalate. **Zeitschrift fuer Pflanzenernaehrung und Bodenkunde**, Weinheim, v. 105, p. 194-201, 1964.

SHOJI, S.; FUJIWARA, Y.; YAMADA, I. & SAIGUSA, M. Chemistry and clay mineralogy of Ando soils, Brown forest soils, and Podzolic soils formed from recent Towada ashes, Northeastern Japan. **Soil Sci.**, 133:69-86, 1982. ;

SIDIRAS, N. & PAVAN, M. A. Influência do sistema de manejo do solo no seu nível de fertilidade. **R. Bras. Ci. Solo**, 9:249-254, 1985.

SIDIRAS, N.; HENKLAIN, J.C.; DERPSCH, R. Comparison of three different tillage system with respect to aggregate stability, the soil and water conservation and the yields of soilbean and wheat on an oxisol. **J. Agron. Crop Sci.**, 151:137-148, 1982.

SILVA, C.A.; MACHADO, P.L.O.A. Seqüestro e emissão de carbono em ecossistemas agrícolas: Estratégias para o aumento dos estoques de matéria orgânica em solos tropicais. Rio de Janeiro, **Embrapa Solos**, 2000. 23p. (Documentos, 19).

SILVA, J. E.; LEMAINSKI, J.; RESCK, D. V. S. Perdas de matéria orgânica e suas relações com a capacidade de troca catiônica em solos da região oeste baiano. **Revista Brasileira de Ciências do Solo**, Campinas, v.18, p.541-547, 1994.

SOON, Y.K. Fractionation of extractable aluminum in acid soils: A review and a proposed procedure. **Comm. Soil Sci. Plant Anal.**, 24:1683-1708, 1993.

SOUZA, E.D.; COSTA, S.E.V.G.A.; ANGHINONI, I.; LIMA, C. V. S.; CARVALHO, P.C.F.; MARTINS, A. P. Biomassa microbiana do solo em sistema de integração lavoura-pecuária em plantio direto, submetido a intensidades de pastejo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 34, 79-88, 2010.

SPOSITO, G. **The chemistry of soils**. New York, Oxford University Press, 1989. 277p., 1995.

STANDARD conditions for aluminum. In: **Analytical methods for atomic absorption spectrophotometry**. Norwalk, Perkin-Elmer, 1982.

STANDARD METHODS for the examination of water and wastewater. Washington, DC, 1998.

TEDESCO, M.J.; GIANELLO, C.; BISSANI, C.; BOHNEN, H.; VOLKWEISS, S.J. **Análise de solo, plantas e outros materiais**. 2.ed. Porto Alegre, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1995. 174p. (Boletim Técnico, 5)

TESTA, V.M.; TEIXEIRA, L.A.J.; MIELNICZUK, J. Características químicas de um Podzólico Vermelho-Escuro afetadas por sistemas de culturas. **R. Bras. Ci. Solo**, 16:107-114,1992.

TIECHER, T. **Dinâmica do Fósforo em solo muito argiloso sob diferentes preparos do solo e culturas de inverno**. Santa Maria, 2011, 80p. Dissertação (Mestrado).Universidade Federal de Santa Maria.

TIESSEN, H.; STEWART, J.W.B. & COLE, C.V. Pathways of phosphorus transformation in soils of differing pedogenesis. **Soil Sci.**, 48:853-858, 1984.

TRINSOUTROT, I. et al. Relationships between biochemical quality of crop residues and C and N mineralisation kinetics under non-limiting N conditions. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 64, n. 3, p. 918–926, Apr. 2000.

UEHARA, G. Acric properties and their significance to soil classification. In: INTERNATIONAL SOIL CLASSIFICATION WORKSHOP, 8., Rio de Janeiro, 1986. **Proceedings**. Rio de Janeiro: EMBRAPA/ SNLCS, 1988. p.19-22.

URRUTIA, M.; MACÍAS, F. & GARCÍA-RODEJA, E. Evaluación del CuCl_2 y del LaCl_3 como extractantes de aluminio en suelos ácidos de Galicia. **Nova Acta Ci.; Biología**, 5:173-182, 1995.

VANCE, G.F.; STEVENSON, F.J.; SIKORA, F.J. Environmental chemistry of aluminum-organic complexes. In: SPOSITO, G. (Ed.). **The enviromental chemistry of aluminum**. 2.ed. Flórida: Lewis Publishers, 1996. p.169-220.

VETTORI, L. **Métodos de análise de solos**. Rio de Janeiro: Ministério de Agricultura, 1969. 24p. (Boletim técnico, 7).

VOGEL, A. I.; MENDHAM, J.; DENNEY, R. C.; BARNES, J. D. **Análise química quantitativa**. 6.ed. Rio de Janeiro:LTC, 2008.462p.

WEBER, O.L. dos S.; CHITOLINA, J.C.; CAMARGO, O.A. de; ALLEONI, L.R.F. Structural and variable electric charges of highly weathered tropical soils. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.29, p.867-873, 2005.

WESSELINK. L. G.; VAN BREEMEN, N.; MULDER, J.; JANSSEN, P. H. A simple of soil organic matter complexation to predict the solubility of aluminum in acid forest soils. **Europ. J. Soil Sci.** 47, 373-384. 1996;

WRIGHT, R. J. Soil aluminum toxicity and plant growth. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**. Vol. 20. Issue 15-16.1989.

APÊNDICES

Apêndice 1 – Atributos químicos do solo em função de diferentes preparos de solo após 23 anos de cultivo, em Latossolo Vermelho Aluminoférrico da região sudoeste do Paraná.

Preparo	Camada do solo, cm				
	0 - 5	5 - 10	10 - 20	20 -30	30- 40
.....pH H ₂ O (1:1).....					
SPD	5,56aA**	5,54 aA	5,34 aB	5,17 aC	5,14aC
SPC	5,08 bC	5,08 bC	5,15aBC	5,27aAB	5,34 aA
Mata ¹	4,53	4,43	4,43	4,42	4,46
					CV =
.....Índice SMP					
SPD	5,93aA	5,99aA	5,92aA	5,91aA	5,94aA
SPC	5,7bB	5,76bB	5,79aB	5,97aA	6,04aA
Mata ¹	4,99	5,03	5,14	5,25	5,27
					CV =
.....Carbono Orgânico Total, mg.Kg ⁻¹					
SPD	33,2aA	23,7 aB	20,9 aC	17,9 aD	15,7 aE
SPC	22,9 bA	22,7 aA	21,8 aA	18,1 aB	15,2 aC
Mata ¹	41,2	30,5	24,4	22,1	19,1
					CV =
.....Alumínio trocável, mmolc.kg ⁻¹					
SPD	0,83bC	1,41 bC	3,27 bB	5,03 aA	5,56 aA
SPC	5,29 aA	5,51aA	5,26 aA	3,52 aB	2,97 bB
Mata	27,07	35,07	34,88	34,04	31,29
					CV =
.....Cálcio, mmolc.kg ⁻¹					
SPD	48,6aA	38,8 aB	27,9 aC	17,8 bD	13,8 bE
SPC	24,2 bA	23,7 bA	25,1 aA	22,4 aA	18,6 aB
Mata	13,4	3,7	1,5	1,1	1,1
					CV =
.....Magnésio, mmolc.kg ⁻¹					
SPD	23,6aA	17,6 aB	14,1 aC	10,8 aD	9,1 aD
SPC	11,8 bA	11,6 bA	11,9 bA	11,7 aA	10,7 aA
Mata	14,4	8,3	6,1	3,9	3,4

.....H+Al, mmolc.kg ⁻¹					
SPD	4,8	4,6	5	5	4,8
SPC	6,2	5,8	5,7	4,6	4,3
Mata	14,1	13,3	11,8	10,5	10,1
CV =					
.....CTC efetiva, cmol _c .kg ⁻¹					
SPD	7,8aA	6,2 aB	4,8 aC	3,6 aD	3,0 aE
SPC	4,6 bA	4,4 bAB	4,5 aA	3,9 aB	3,3 aC
Mata	5,7	4,9	4,3	4	3,6
CV =					
.....CTC pH 7,0, cmol _c Kg ⁻¹					
SPD	12,6aA	10,6 aB	9,5 aC	8,0 aD	7,2 aE
SPC	10,2 bA	9,7 bA	9,7 aA	8,2 aB	7,3 aC
Mata	17,1	14,6	12,6	11,1	10,6
CV =					
.....V, %.....					
SPD	62aA	57 aA	48 aB	39 aC	34 aC
SPC	39 bA	40 bA	42 aA	43 aA	41 aA
Mata	18	9	7	6	5
CV =					
.....m, %.....					
SPD	1 bC	3 bC	8 aB	15 aA	18 aA
SPC	12 aA	13 aA	12 aA	11 aA	10 bA
Mata	47	72	80	85	86
CV =					

** Significativo a 1% de probabilidade de erro; Médias seguidas da mesma letra minúscula na coluna, comparando preparo de solo para cada profundidade, e médias seguidas da mesma letra maiúscula na mesma linha, comparando a profundidade dentro de cada preparo do solo não diferem entre si ao nível de 5% de probabilidade pelo Teste de Tukey; Valores obtidos no solo da mata são apenas comparativos, e não participaram da análise estatística dos teores.