

**CALAGEM E FORMAS DE ALUMÍNIO EM TRÊS LOCALIDADES
SOB SISTEMA DE PLANTIO DIRETO**

MICHEL ALEXANDRO CAMBRI

Tese apresentada à Escola Superior de
Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de
São Paulo, para obtenção do título de Doutor em
Agronomia, Área de Concentração: Solos e
Nutrição de Plantas.

PIRACICABA
Estado de São Paulo – Brasil
Junho – 2004

**CALAGEM E FORMAS DE ALUMÍNIO EM TRÊS LOCALIDADES
SOB SISTEMA DE PLANTIO DIRETO**

MICHEL ALEXANDRO CAMBRI

Engenheiro Agrônomo

Orientador: Prof. Dr. **LUÍS REYNALDO FERRACCIÚ ALLEONI**

Tese apresentada à Escola Superior de
Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de
São Paulo, para obtenção do título de Doutor em
Agronomia, Área de Concentração: Solos e
Nutrição de Plantas.

P I R A C I C A B A
Estado de São Paulo – Brasil
Junho - 2004

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
DIVISÃO DE BIBLIOTECA E DOCUMENTAÇÃO - ESALQ/USP**

Cambri, Michel Alexandre

Comportamento químico do alumínio em função da calagem em três localidades brasileiras sob sistema de plantio direto / Michel Alexandre Cambri. – Piracicaba, 2004.

79 p.

Tese (doutorado) - - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, 2004.
Bibliografia.

1. Acidez do solo. 2. Alumínio 3. Calagem 4. Matéria orgânica do solo 5. Plantio direto 6. Toxicidade do solo I. Título

CDD 631.41

“Permitida a cópia total ou parcial deste documento, desde que citada a fonte – O autor”

À minha mãe Marli, aos meus irmãos
Michelle e Geison e a minha noiva Tathyana

pelo apoio, amor, carinho e confiança,
que possibilitaram mais essa vitória

OFEREÇO

Ao meu Pai
Gerci Caetano Cambri (*in memoriam*)

pela minha educação, formação humana e espiritual
e pelos momentos de felicidade e aprendizado

DEDICO

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Luís Reynaldo Ferracciú Alleoni pela orientação, paciência, apoio e amizade durante a realização deste trabalho;

Aos professores Dr. Eduardo Fávero Caires e Dr. Carlos Alexandre Costa Crusciol, e ao Dr. Ladislau Martin Neto pelas sugestões no plano de pesquisa e pela ajuda na realização do trabalho;

Aos professores Dr. Arquimedes Lavorenti, Dr. Arnaldo Antônio Rodella, Dr. Paulo Leonel Libardi, Dra. Marisa Picolo e Dr. Otávio Antonio de Camargo pelas importantes sugestões e auxílio no enriquecimento desta tese;

Aos funcionários do Departamento de Solos e Nutrição de Plantas da ESALQ/USP pela amizade, convivência e contribuição na execução das análises laboratoriais;

Aos amigos do programa de pós-graduação que, de alguma forma, ajudaram com comentários, críticas, sugestões e amizade, em especial Márcio Roberto Soares, Fernando César Bachiega Zambrosi e Gilmar Ribeiro Nachtigall;

Aos amigos de análises em laboratório Camila B. Jordão, Cindy Moreira, Heloísa R. Carraro, Roberta C. Nogueirol, Cíntia M. Lopes, Marta M. Chaddad e Rafael R. da Silva pela amizade, paciência e auxílio;

Ao grande irmão de república Eros Artur B. Francisco pela amizade, convivência e exemplo de pessoa;

À Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas e aos professores do curso pela colaboração e apoio;

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP)
pela concessão da bolsa de estudos e auxílio financeiro à pesquisa.

A todas as pessoas que, de maneira direta ou indireta, contribuíram para o
desenvolvimento deste trabalho;

A DEUS

SUMÁRIO

	Página
RESUMO	viii
SUMMARY	x
1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO DE LITERATURA	4
2.1 Toxidez por alumínio no sistema de plantio direto.....	4
2.2 Especiação química do alumínio na solução do solo	6
2.3 Matéria orgânica do solo e complexação do alumínio	9
3 MATERIAL E MÉTODOS	13
3.1 Áreas experimentais	13
3.2 Coleta das amostras de terra	14
3.3 Caracterização química das amostras	15
3.4 Caracterização física das amostras	16
3.5 Caracterização mineralógica das amostras	16
3.6 Caracterização da matéria orgânica do solo	18
3.7 Extração e análise da solução do solo	20
3.8 Especiação iônica do alumínio	21
3.9 Adsorção do alumínio pela matéria orgânica do solo	22
3.10 Relação pAl^{3+} x pH, produto de atividade iônica (PAI) e índice de saturação (IS)	23
3.11 Produção das culturas	24
3.12 Análise dos resultados	24

4 RESULTADOS	26
4.1 Atributos dos solos	26
4.2 Precipitações pluviométricas e temperaturas no período experimental	32
4.3 Alumínio na solução do solo sob sistema de plantio direto	37
4.4 Alumínio complexado pela matéria orgânica do solo	51
4.5 Grau de humificação da matéria orgânica do solo	58
4.6 Equilíbrio do alumínio com a fase sólida	63
4.7 Produção das culturas	66
5 CONCLUSÕES	69
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	70

CALAGEM E FORMAS DE ALUMÍNIO EM TRÊS LOCALIDADES SOB SISTEMA DE PLANTIO DIRETO

Autor: MICHEL ALEXANDRO CAMBRI

Orientador: Prof. Dr. LUÍS REYNALDO FERRACCIÚ ALLEONI

RESUMO

No Brasil existem diversas áreas agrícolas sob sistema de plantio direto (SPD), cujos solos apresentam pH baixo e teor alto de alumínio trocável. Apesar da aparente condição desfavorável ao cultivo agrícola de tais áreas, geralmente ocorrem altas produções e ausência de resposta das culturas à calagem. Isto está ligado, possivelmente, ao comportamento químico do alumínio em solos manejados no SPD, em que o acúmulo de matéria orgânica (MO) e as interações entre compostos orgânicos solúveis e os minerais do solo geram condições para a complexação do alumínio, deixando-o numa forma menos tóxica às plantas. Estudou-se o comportamento químico do alumínio no SPD em amostras de experimentos de três localidades brasileiras situadas em Rondonópolis/MT, Ponta Grossa/PR e Botucatu/SP, correlacionando-o com a matéria orgânica (quantidade e qualidade) e com a constituição mineralógica dos solos, bem como com a produção das culturas a campo. O alumínio foi estudado em diferentes condições de pH, obtidas após adição de calcário em superfície. Foi realizada a especiação química do Al na solução do solo, e separação e identificação dos ligantes orgânicos de maior efeito na redução da toxidez do elemento. A complexação do Al pela

matéria orgânica foi estudada após extração com CuCl_2 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, e por queima da MO por mufla, peróxido de hidrogênio e hipoclorito de sódio. A maior parte do Al na solução dos solos sob SPD estava ligada aos ânions orgânicos (Al-COD), sendo esta forma não tóxica às plantas. Nos valores de pH menores que 5,0 o Al-COD representou cerca de 70 a 80% do Al total na solução, e cerca de 30 a 40% nos valores de pH superiores a 5,0. Cerca de 75 a 80% do Al-COD estava ligado aos ânions de alta massa molecular na solução do solo. No Latossolo Vermelho distrófico (LVd) de Rondonópolis/MT, em que o pH e o teor de alumínio eram baixos, 96% do Al estava complexado com a MO, enquanto no LVd de Ponta Grossa/PR esse valor foi de 75%. O LVd de Rondonópolis/MT, em que o teor de Al extraído por CuCl_2 (complexado pela MO) foi maior, apresentou o maior grau de humificação dos três locais, seguido do Nitossolo Vermelho distroférico (NVdf) de Botucatu/SP e do LVd de Ponta Grossa/PR. Não houve resposta da soja e do arroz à calagem, nos três locais, nos dois anos agrícolas (2001/2002 e 2002/2003).

LIMING AND ALUMINUM FORMS IN THREE PLACES UNDER NO-TILLAGE SYSTEM

Author: MICHEL ALEXANDRO CAMBRI

Adviser: Prof. Dr. LUÍS REYNALDO FERRACCIÚ ALLEONI

SUMMARY

Several agricultural areas under no-tillage system (NT) in Brazil present soils with low pH values and higher aluminum content. In spite of the apparently unfavorable condition to agriculture of such areas, high yields and lack of responses of crops to lime application have been observed, probably, because of aluminum chemistry in soils under no-tillage. Organic matter (OM) accumulation and interactions between soluble organic compounds and soil minerals, favor aluminum complexation, reducing Al activity and toxicity to plants. The objective of this work was studying the aluminum chemistry in NT soil samples of three experiments located in Rondonópolis/MT, Ponta Grossa/PR, and Botucatu/SP, and its correlation with amount and quality of organic matter, mineralogical constitution of the soil and crop yield. Aluminum behavior was studied in different pH values obtained after surface liming. Chemical speciation of Al in the soil solution, and separation and identification of the organic ligands of higher effect in the reduction of Al toxicity were carried out. Aluminum complexation for OM was studied for CuCl_2 0.5 mol L^{-1} extraction, and for KCl 1 mol L^{-1} extraction after OM oxidation for dry combustion or wet combustion (H_2O_2 30% or NaOCl 6%). Most Al in soil

solutions under NT was complexed to organic anions or dissolved organic carbon (Al-DOC), decreasing Al toxicity to the plants. Al-DOC specie represented about 70 to 80% of total aluminum at $\text{pH} < 5,0$ and about 30 to 40% at $\text{pH} > 5,0$. The major part of Al-COD (about 75 to 80%) was complexed to low molecular organic acids in the soil solution. In the Typic Haplustox of Rondonópolis/MT, in which pH value and aluminum content were low, 96% of the exchangeable aluminum was complexed by OM, while in Rhodic Hapludox of Ponta Grossa/PR only 75%. The Rhodic Haplustox of Rondonópolis/MT, in which the content of Al extracted by CuCl_2 (Al organic complexed) was higher, showed the larger humification degree, following by Rhodic Kandiudult of Botucatu/SP, and Rhodic Hapludox of Ponta Grossa/PR. Soybean and rice yields were not influenced by liming in all places, either in 2001/2002 or 2002/2003 cropping seasons.

1 INTRODUÇÃO

A área ocupada pelo sistema de plantio direto (SPD) na agropecuária brasileira tem expandido rapidamente. Na safra de 2000/2001 foram cultivados 17,4 milhões de hectares sob esse sistema (FEBRAPDP, 2003), o que corresponde a aproximadamente 40% da área cultivada com grãos. Entretanto, é necessário um melhor conhecimento deste sistema para um manejo adequado, e vários questionamentos ainda existem.

A acidez é um dos maiores problemas encontrados na maioria dos solos brasileiros. As recomendações de calagem e manejo da fertilidade do solo têm sido realizadas a partir dos conhecimentos gerados sob técnicas convencionais de preparo e cultivo do solo. Há evidências de que a necessidade de calcário no SPD é menor do que no sistema convencional de preparo. Todavia, faltam informações a respeito da acidez do solo, em especial o comportamento do alumínio, ao longo do perfil de solos, sob o SPD.

Em solos cultivados no sistema convencional, a acidificação dos primeiros centímetros do solo, caracterizada por um pH baixo e/ou altos teores de alumínio trocável, deve ter uma correção imediata, para permitir o desenvolvimento das plantas. Entretanto, o SPD apresenta características peculiares, como o incremento nos teores de matéria orgânica na camada superficial do solo. O maior teor de matéria orgânica condiciona uma maior concentração de compostos orgânicos solúveis, que podem complexar o alumínio, bem como aumentar o pH da solução do solo. Desta forma, alterações no comportamento químico do alumínio podem ocorrer no SPD, o que diminui sua toxidez às plantas.

Em áreas sob SPD no Brasil têm-se observado duas situações nas quais a aplicação de calcário é recomendada: pH baixo e teor de alumínio trocável alto; e pH baixo e teor de alumínio trocável baixo. Entretanto, nestas áreas, geralmente não há resposta das culturas à calagem, bem como as produtividades se encontram em níveis elevados. No primeiro caso, apesar do alto teor, o alumínio possivelmente encontra-se numa forma não tóxica às plantas, estando ligado tanto a complexos orgânicos (Al-ligante orgânico) como inorgânicos (Al-SO_4^+ , $\text{Al-H}_2\text{PO}_4^{2+}$ etc.). No segundo caso existe uma dúvida, pois o pH baixo deveria estar associado a um teor de alumínio trocável alto. A explicação para o baixo teor deve estar ligada à interação físico-química do alumínio com a matéria orgânica do solo. Em SPD a matéria orgânica pode estar adsorvendo especificamente o alumínio, o que explica seu menor teor na forma trocável neste sistema.

O entendimento da química do alumínio na solução e de sua interação na superfície das partículas do solo pode explicar as altas produções das culturas neste sistema, apesar das condições desfavoráveis de pH e acidez. A partir daí, as recomendações de calagem e de adubação no SPD podem ser reformuladas, uma vez que, atualmente, são as mesmas do sistema convencional de manejo do solo.

O objetivo deste trabalho foi avaliar as formas do alumínio no sistema de plantio direto, tanto na solução do solo, como na fase sólida do solo, em três localidades brasileiras (Rondonópolis/MT, Ponta Grossa/PR e Botucatu/SP), correlacionando com a composição mineralógica do solo e a quantidade e qualidade da matéria orgânica, bem como com a produção das culturas a campo. O comportamento do alumínio foi estudado em diferentes porcentagens de saturação por bases do solo (V%), obtidas após a aplicação de calcário aplicado em superfície.

As hipóteses testadas foram:

- Nos solos sob SPD a maior parte do Al na solução do solo deve estar ligado aos ânions orgânicos, o que diminuiu a toxidez do elemento às plantas;
- A maior parte da espécie Al ligado aos ânions orgânicos da solução do solo deve ser formada por ânions de alta massa molecular, devido a maior resistência à decomposição microbiana deste compostos;

- O aumento na quantidade e no grau de humificação da matéria orgânica do solo deve aumentar a adsorção do elemento em complexos de esfera interna, diminuindo sua disponibilidade às plantas;
- A complexação do Al pelos compostos orgânicos, tanto na solução do solo, como na fase sólida, devem explicar as altas produções das culturas obtidas no SPD, mesmo com baixo pH e/ou alto alumínio extraído em KCl 1 mol L⁻¹.

2 REVISÃO DE LITERATURA

A acidez dos solos inibe o crescimento das plantas em muitas partes do mundo. A inibição do crescimento resulta da combinação de fatores que incluem a toxidez por alumínio, manganês e hidrogênio, e a deficiência de nutrientes, particularmente, cálcio, magnésio, fósforo e molibdênio (Wright, 1989). Porém, em valores de pH menores que 5,0, o Al, normalmente, é considerado o principal fator limitante (Foy, 1988). Cerca de 40% da superfície agrícola do mundo tem sua produção restringida pelo Al (Ma et al., 2001).

O Al compreende 7,1% da crosta terrestre em peso e é o terceiro elemento mais abundante depois do oxigênio e do silício. Ele faz parte de minerais primários, como feldspatos e micas, de minerais secundários alumino-silicatados, como a caulinita, haloisita e imogolita, e de óxidos de Al (ex. gibbsita) (Wright, 1989). A dissolução destes minerais, primários e secundários, em solos ácidos liberam o Al para a solução do solo e sua concentração depende do pH do solo, da quantidade e tipo dos minerais que contêm Al, do equilíbrio com as superfícies de troca e das reações de complexação com a matéria orgânica (MO) (Lindsay & Walthall, 1995).

A presença de concentrações micromolares de Al^{3+} na solução do solo pode inibir o crescimento radicular das plantas, o que prejudica a absorção de água e nutrientes e, conseqüentemente, a produção das culturas (Hue & Licudine, 1999).

2.1 Toxidez por alumínio no sistema de plantio direto

A alta concentração de Al, o baixo pH e os baixos teores de cálcio e magnésio são características comuns na maioria dos solos brasileiros (Quaggio, 2000).

Tais características são desfavoráveis ao crescimento radicular da maioria das culturas, o que limita o pleno aproveitamento da água e dos nutrientes (Sousa et al., 1985).

Os problemas de toxidez por Al e baixos teores de cátions básicos podem ser solucionados mediante a adoção de técnicas de melhoramento vegetal e/ou manejo do solo (Lopes, 1984). Dentre as práticas de manejo, a principal e mais utilizada é a calagem, que promove aumento do pH e da saturação por bases, torna os nutrientes mais disponíveis, promove a precipitação do Al e fornece cálcio e magnésio (Quaggio, 2000). Porém, como os corretivos da acidez são pouco solúveis, e os produtos da reação do calcário com o solo têm mobilidade limitada, a ação da calagem é restrita às camadas superficiais do solo (Amaral & Anghinoni, 1997), principalmente no sistema de plantio direto (SPD), em que o calcário é aplicado em superfície, sem incorporação. Neste caso, a acidez, a deficiência de cálcio e de magnésio e a toxidez por Al do subsolo tornam-se uma das principais causas da limitação à produção agrícola, e servem de barreira química ao crescimento das raízes (Pavan et al., 1982).

O efeito negativo da acidez do solo e da toxidez por Al na produção agrícola não tem sido observado na maior parte dos solos sob o SPD. Em um Latossolo Vermelho distrófico de Ponta Grossa-PR, Caires et al. (1999) não observaram efeito da aplicação de calcário em SPD, na produção de milho, trigo e soja, mesmo em condições de elevada acidez (pH 4,5; V% de 32% e m% de 18%). Cambri (2000), em um Latossolo Vermelho distrófico de Rondonópolis/MT, sob SPD e com alta acidez (pH 4,4; V% de 36% e m% de 7%), não observou efeito da aplicação de calcário na produção de soja. Portanto, o efeito negativo da acidez e toxidez por Al na produção agrícola é menos acentuado em solos sob SPD. Uma explicação pode ser a maior quantidade de ânions orgânicos complexantes, que diminuem as formas tóxicas do Al na solução do solo (Salet, 1998). A determinação do Al utilizada em laboratórios de análise de terra para fins de fertilidade identifica o conteúdo do elemento disponível no solo, extraído com $\text{KCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$, mas não seleciona as formas tóxicas às plantas.

O Al pode estar na forma livre, complexado com hidróxidos (AlOH^{2+} ; Al(OH)_2^+ ; Al(OH)_3^0 e Al(OH)_4^-), com sulfato (AlSO_4^+), com fluoreto (AlF^{2+}), com fosfato ($\text{AlH}_2\text{PO}_4^{2+}$), com ligantes orgânicos (Al-orgânico) e, também, pode estar na

forma de polímeros (polinúcleos de Al). O somatório do Al nessas formas químicas representa a concentração total do Al na solução do solo (Bloom & Erich, 1995). A quantidade de Al complexado com as hidroxilas depende do pH da solução do solo, enquanto a quantidade de Al complexado com outros ligantes inorgânicos e orgânicos depende da concentração desses ligantes na solução do solo e da constante de equilíbrio (K^0) do complexo (Lindsay & Walthall, 1995). Os complexos com ligantes inorgânicos seguem a ordem decrescente de estabilidade $AlF^{2+} > AlSO_4^+ > AlH_2PO_4^{2+}$, tendo-se o $\log K^0$ de 6,98, 3,50 e 3,10, respectivamente (Lindsay & Walthall, 1995), enquanto os ligantes orgânicos apresentam grande variação na estabilidade do complexo com Al, devido às diferenças estruturais e de grupos funcionais que existem entre eles (Salet, 1998).

A toxidez por Al é reduzida quando ele se encontra complexado com sulfato (Pavan et al., 1982) e fosfato (Blamey et al., 1983), para diversas plantas testadas. Kinraide (1991) estimou que a espécie Al livre (Al^{3+}) é vinte vezes mais tóxica que a $AlSO_4^+$ e trinta vezes mais que a espécie AlF^{2+} . Os complexos com ligantes orgânicos também são considerados não tóxicos ou pouco tóxicos (Hue & Amien, 1989; Miyasawa, 1992a; Hue & Licudine, 1999).

2.2 Especiação química do alumínio na solução do solo

O Al livre é coordenado por seis moléculas de água em uma configuração octaedral ($Al(H_2O)_6^{3+}$) e é denominado como Al^{3+} (Wright, 1989). Com o aumento do pH da solução, as moléculas de água da esfera de hidratação perdem H^+ , numa reação química chamada de hidrólise do íon Al, o que altera a valência do íon em solução (Bertsch & Parker, 1995). 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). No pH 5,0 ocorre um equilíbrio na magnitude de atividade entre as espécies (Al^{3+} , $AlOH^{2+}$ e $Al(OH)_2^+$). Na presença de outros ânions

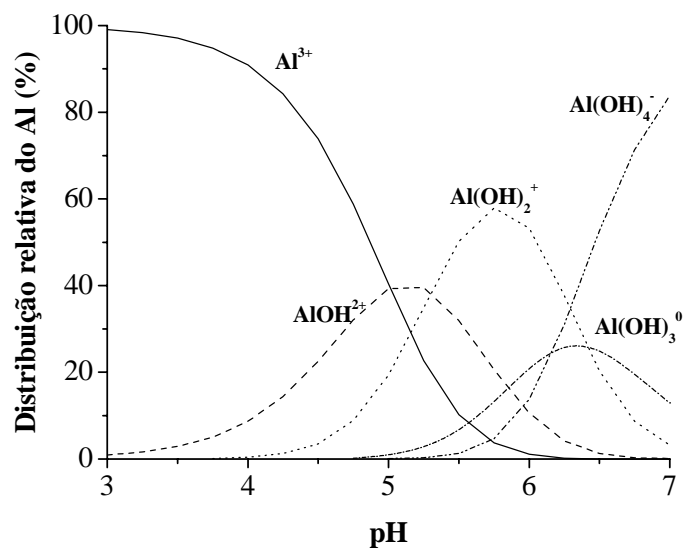


Figura 1 – Distribuição relativa das espécies de Al em solução do solo

em solução essa distribuição é modificada dependendo do tipo de ânion e de sua constante de equilíbrio de ligação com o Al (Bertsch & Parker, 1995).

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

Pode-se prever a formação e a estabilidade de um complexo na solução do solo pela aplicação dos princípios de ácidos e bases, duros e moles, de Lewis (HSAB) (Sposito, 1981). Um ácido de Lewis (cátion metálico com um orbital eletrônico vazio ao

iniciar a reação) é considerado duro quando tem um tamanho relativamente pequeno, alta eletronegatividade, alto estado de oxidação, baixa polaridade (medida da facilidade com que um orbital eletrônico se deforma na presença de um campo elétrico, tal como o produzido pela carga de íons vizinhos), e quando os elétrons mais externos apresentam uma relativa dificuldade de serem excitados para estados de energia mais elevados. Um ácido de Lewis mole apresenta o inverso destas características. Uma base dura se caracteriza por possuir alta eletronegatividade, baixa polaridade, difícil oxidação e não possuir orbitais eletrônicos de baixa energia vazios (Sposito, 1981). A regra para formação de complexos, com base neste princípio, é que as bases duras preferem se unir aos ácidos duros e formam complexos de esfera externa, e as bases moles preferem ácidos moles e formam complexos de esfera interna, em condições comparáveis de força dos ácidos e das bases (Sposito, 1981). Considerando os grupos funcionais das substâncias orgânicas como base dura e o Al^{3+} como ácido duro, a tendência é formar complexos entre o Al^{3+} e ligantes orgânicos (Al-Lorgânicos) na forma de quelatos e do tipo complexo de esfera externa.

Especiação química se refere à forma como uma molécula ou íon está presente na solução do solo. O Al, devido sua alta carga, baixo raio iônico e eletronegatividade relativamente alta, tem tendência de estar sempre ligado a um ânion na solução do solo. Em um Latossolo Vermelho-Escuro, sob dois sistemas de manejo do solo, foi estimado que o Al livre (Al^{3+}) representava somente de 0,1 a 4% do Al total solúvel (Salet, 1994). Praticamente todo o Al da solução do solo estava complexado com ligantes. Isso realça a necessidade de saber a forma química que o Al está na solução. A forma química do Al na solução do solo pode ser obtida por meio de métodos de laboratório (Miyasawa et al., 1992b) ou pela utilização de programas baseados em de modelos de equilíbrio iônico, como o Visual MINTEQ (Gustafsson, 2003).

2.3 Matéria orgânica do solo e complexação do alumínio

A matéria orgânica do solo (MOS) é componente chave de qualquer ecossistema terrestre, e a variação na sua distribuição, conteúdo e qualidade têm importante efeito nos processos que ocorrem dentro do sistema (Sá, 2001). A MOS pode ser dividida em dois grandes grupos: as biomoléculas orgânicas (liberadas pela decomposição microbiana ou excretada pelas raízes) e as substâncias húmicas (Sposito, 1989). As biomoléculas são ligantes orgânicos solúveis de vida curta no solo; porém, são produzidos durante todo o período de atividade microbiana ou radicular. Os microrganismos do solo produzem e, ao mesmo tempo, consomem as biomoléculas, que servem de fonte de carbono e de energia aos diferentes microrganismos no solo. Por isso, o teor de biomoléculas na solução do solo depende da quantidade de resíduos frescos adicionados ao solo (Franchini et al., 2001) e do balanço entre a síntese e a destruição pelos microrganismos (Vance et al., 1995). Em um trabalho com vários resíduos de plantas na mobilização dos cátions do solo, Franchini et al. (2001) observaram que a incubação dos resíduos por quinze dias reduziu o Al mobilizado devido à modificação ocorrida no tipo de compostos orgânicos solúveis do extrato pela ação dos microrganismos. No SPD, a liberação de compostos orgânicos solúveis é de forma gradual, e pode haver complexação dos cátions, antes que os compostos sejam oxidados pela biota do solo (Franchini et al., 2001).

As substâncias húmicas ou o húmus do solo podem ser divididos em ácidos húmicos, ácidos fúlvicos e humina. Os ácidos húmicos e a humina são componentes de alto peso molecular, sendo, geralmente, insolúveis em água. Por sua vez, os ácidos fúlvicos são componentes orgânicos de menor peso molecular, normalmente solúveis (Vance et al., 1995), que podem formar complexos com o Al na solução do solo. Os ácidos húmicos e a humina podem adsorver o Al, principalmente em ambientes que estas substâncias se encontram em maior quantidade (Vance et al., 1995). A adição de material orgânico ao solo tem causado diminuição no teor de Al trocável (Hargrove & Thomas, 1982; Miyasawa et al., 1993), que pode ser explicada pelo aumento no pH do solo e pela complexação orgânica do Al (Miyasawa et al., 1993).

Entretanto, essa diminuição pode ser devida à adsorção específica do Al pelos grupamentos funcionais da matéria orgânica, formando complexos de esfera interna (Salet, 1998). Em trabalho correlacionando os teores de matéria orgânica com os de Al trocável, Salet (1998) observou a diminuição do teor de Al com o aumento dos teores de matéria orgânica do solo.

A habilidade das substâncias húmicas em formar complexos estáveis com o Al está ligada ao conteúdo de grupos funcionais que contêm O, como o carboxílico, fenólico, enólico, alcoólico, entre outros e, em menor grau (ligação mais fraca), com grupos que contêm N (Vance et al., 1995). A ligação do Al com os ligantes orgânicos podem ocorrer por pontes de água (Figura 2A), atração eletrostática (Figura 2B), troca de ligantes com apenas um grupo doador (Figura 2C) e quelação (mais de um grupo doador) (Figura 2D). As formas de ligações fortes com o Al (troca de ligantes e quelação) devem ocorrer predominantemente em ambientes com altos conteúdos de substâncias húmicas (Vance et al., 1995), como no SPD.

Os sistemas de manejo do solo, a forma de condução do sistema (ex. rotação de culturas e espécies cultivadas), o tipo de solo e o clima de uma região podem afetar a qualidade (grau de humificação) da MO do solo. A concentração de radicais livres semiquinona (RLS), os quais são estabilizados por estruturas aromáticas condensadas, tem sido relacionada com o grau de humificação da MO (Martin-Neto et al., 1998). A técnica de obtenção da concentração do RLS, por ressonância paramagnética eletrônica (RPE), é bem estabelecida (Martin-Neto et al., 1991; 1994; 1998). Bayer et al. (2002) avaliaram a concentração de RLS em ácidos húmicos de um Argissolo Vermelho sob diferentes sistemas de preparo e culturas e verificaram menor grau de humificação do solo cultivado com aveia + ervilhaca/milho + caupi em comparação ao solo cultivado com aveia/milho.

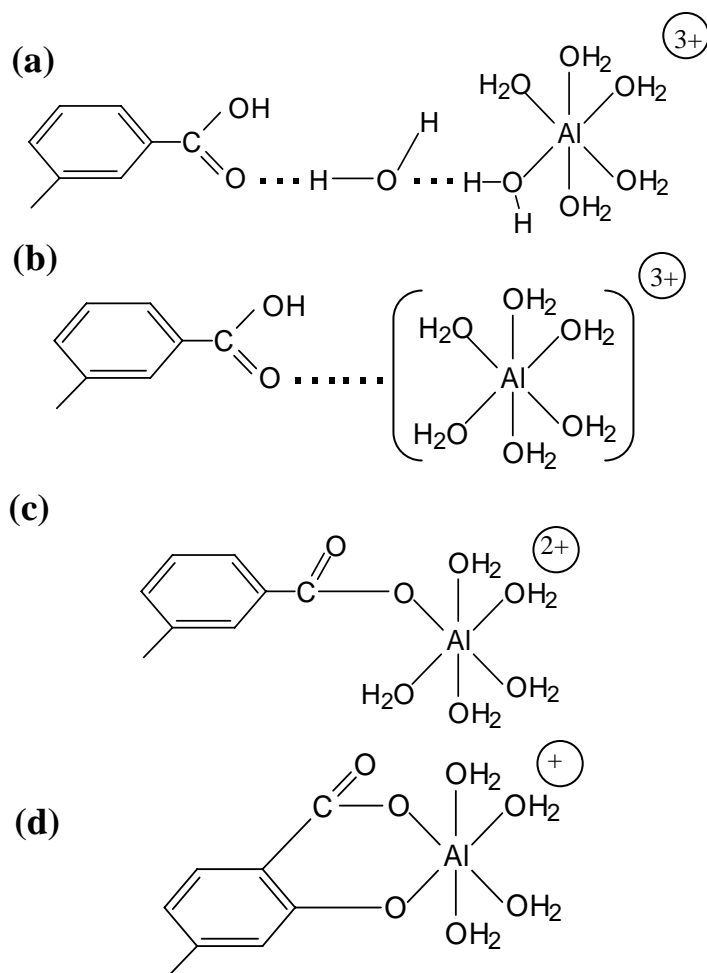


Figura 2 – Formas de complexação do Al com a matéria orgânica do solo: (a) pontes de água; (b) atração eletrostática; (c) troca de ligantes; e (d) quelação. Fonte: Vance et al. (1995)

Normalmente, o grau de humificação da MO do solo é determinada nas substâncias húmicas extraídas pelo fracionamento químico. Porém o método do fracionamento físico oferece vantagens para o estudo qualitativo da MO em sistemas conservacionistas de preparo do solo, por permitir a avaliação da MO total do solo, e não apenas sua fração mais humificada (Bayer et al., 2003). Em um Cambissolo Húmico,

cultivado por oito anos nos sistemas de preparo convencional (SPC), de preparo reduzido (SPR) e de plantio direto (SPD), foi verificado que 35,6% do C orgânico do solo no SPD estava presente na fração $> 53 \mu\text{m}$, enquanto no SPC e no SPR este valor era de 8,5 e 13,2%, respectivamente (Bayer et al., 2003). Desta forma, o grau de humificação da MO desta fração, no solo sob SPD, não teria sido determinado com o uso do fracionamento químico. Uma desvantagem do método do fracionamento físico é a interferência que o Fe III oferece na obtenção dos espectros por RPE, podendo, em alguns casos, não ser possível a detecção do sinal (Bayer et al., 2003).

Conclui-se, portanto, que o comportamento químico do Al depende da MOS, cujas frações lábeis e humificadas são afetadas pelo sistema de manejo (Bayer et al., 1999) e pela composição mineralógica do solo (Oades et al., 1989). Os compostos orgânicos podem formar complexos com cátions metálicos em solução, com a superfície de óxidos e com hidróxidos de ferro e de Al (Oades et al., 1989), havendo assim uma competição entre estes e os compostos orgânicos. Entretanto, a interação entre os compostos orgânicos e os minerais do solo confere certa proteção contra a decomposição microbiana destes compostos, o que aumenta sua permanência no ambiente (Bayer et al., 1999). Com isso, há maior chance de interação dos ligantes orgânicos e os cátions em solução.

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Áreas experimentais

O comportamento químico do alumínio foi analisado em amostras de três experimentos com calagem em áreas sob sistema de plantio direto, de três localidades brasileiras: Rondonópolis/MT, 16°55'51" S e 54°47'52" W; Ponta Grossa/PR, 25°05'58" S e 50°09'30" W e Botucatu/SP, 22°52'20" S e 48°26'37" W. Os três experimentos possuem tratamentos idênticos, com três doses de calcário em superfície para elevar a saturação por bases a 50, 70 e 90%, com base no método do IAC (Raij et al., 1996), além da testemunha (V% natural), em quatro repetições e delineamento experimental em blocos casualizados.

O experimento de Rondonópolis/MT foi instalado em 1999, sob um Latossolo Vermelho distrófico, textura muito argilosa, em uma área manejada sob o sistema de plantio direto há sete anos. Antes da adoção do SPD esta área foi manejada por 13 anos sob sistema de plantio convencional. O experimento de Ponta Grossa/PR foi instalado em 1993, em um Latossolo Vermelho distrófico, textura média. Ele está sendo manejado sob o sistema de plantio direto há 23 anos. O experimento de Botucatu/SP foi instalado em 2000, em um Nitossolo Vermelho distroférico, textura argilosa, sob o sistema de plantio direto há três anos. Antes da instalação deste experimento esta área era manejada sob sistema de plantio convencional. Os experimentos de Rondonópolis/MT e Ponta Grossa/PR foram conduzidos nos anos agrícolas de 2001/2002 e 2002/2003 com a cultura da soja, e o de Botucatu/SP foi com a cultura do arroz. Em Rondonópolis/MT, no primeiro ano agrícola foi utilizada a variedade MG/BR 46 – Conquista, e no segundo a variedade Pioneer DM-309; em Ponta Grossa/PR, nos dois anos agrícolas, foi utilizada a

variedade Coodetec 206; e em Botucatu/SP, nos dois anos agrícolas, foi utilizada a cultivar IAC 202. Todas as variedades de soja e cultivar de arroz utilizados são moderadamente tolerantes (Coodetec 206) a tolerantes (demais variedades) a acidez e a toxidez por Al.

Os experimentos foram escolhidos em função das hipóteses a serem testadas: uma área com baixo pH e teor de alumínio trocável médio (Ponta Grossa – PR), uma com pH e teor de alumínio trocável baixos (Rondonópolis – MT) e outra com pH médio e teor de alumínio trocável baixo (Botucatu – SP). As variações de clima e de rotação de culturas entre as localidades condicionam os teores e o grau de humificação da matéria orgânica. Sendo assim, pode ocorrer um comportamento diferenciado do alumínio na solução do solo e no complexo de troca do solo.

3.2 Coleta das amostras de terra

Foram coletadas amostras de cada tratamento na profundidade de 0-20 cm, por ocasião do cultivo da soja (estádio V₂ em Rondonópolis – MT e estágio V₃ em Ponta Grossa – PR) e do arroz em Botucatu – SP. A coleta foi realizada nas primeiras semanas após a emergência das plântulas, por ser o período no qual as plantas são mais susceptíveis à toxidez por alumínio, esperando-se obter alta correlação entre o comportamento químico do elemento e a produção das culturas. Em Botucatu/SP a coleta das amostras foi realizada 18 meses após a calagem, enquanto que em Rondonópolis/MT foi 28 meses após, e em Ponta Grossa/PR 96 meses após a aplicação do calcário. As amostras foram mantidas resfriadas com gelo durante o transporte do campo para o laboratório, onde permaneceram congeladas até a extração da solução do solo. Este procedimento foi utilizado para diminuir a degradação biológica dos compostos orgânicos.

3.3 Caracterização química das amostras

As análises foram realizadas segundo métodos descritos em Raij et al. (2001). Os atributos foram os seguintes:

- pH em CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$: utilizando a proporção, de solo:extrator, 1:2,5 v/v e medindo a variação do potencial em eletrodo de vidro.
- Carbono orgânico: obtido pela oxidação da matéria orgânica do solo com solução de dicromato de potássio em presença de ácido sulfúrico e titulação do excesso de dicromato com sulfato ferroso amoniacal.
- Fósforo: determinação colorimétrica do fosfomolibdato formado pela reação entre fosfato (extraído pela resina trocadora de íons) e molibdato em ácido sulfúrico e reduzido com ácido ascórbico.
- Cátions trocáveis (Ca, Mg e K): extração dos elementos trocáveis com resina trocadora de íons e determinação de seus teores nos extratos por espectrômetro de absorção atômica.
- Alumínio: obtido após deslocamento dos íons alumínio com KCl 1 mol L^{-1} e hidrólise do Al, com liberação de H^+ sendo estes titulados com NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.
- Acidez potencial (H+Al): extração dos íons hidrogênio e alumínio com solução de acetato de cálcio 1 mol L^{-1} tamponada a pH 7,0 e titulação com NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

Após as determinações citadas, obtiveram-se os seguintes valores:

- Soma de bases (SB): $SB = Ca + Mg + K$ (1)
- Capacidade de troca de cátions efetiva calculada (CTCe): $CTCe = SB + Al$ (2)
- Capacidade de troca de cátions total calculada (CTCt): $CTCt = SB + (H+Al)$; (3)
- Saturação por bases (V%):

$$V\% = \frac{SB}{CTCt} \times 100 \quad (4)$$

- Saturação por alumínio (m%):

$$m\% = \frac{Al}{CTCe} \times 100 \quad (5)$$

3.4 Caracterização física das amostras

A análise granulométrica foi realizada pelo método do densímetro (Gee & Or, 2002). Foram tomados 50 g de terra TFSE e adicionados 250 mL da solução dispersante contendo 0,1 mol L⁻¹ de hidróxido de sódio e 0,015 mol L⁻¹ de hexametáfosfato de sódio. A suspensão (solo + dispersante) foi agitada por 16 horas. Transferiu-se a suspensão para proveta de 1L e completou-se o volume com água destilada. A amostra foi agitada manualmente por 40 s e, em seguida, iniciou-se a contagem do tempo de sedimentação. Os tempos de leitura utilizados foram de 0,5, 1, 3, 10, 30, 60, 90 e 120 minutos e uma última leitura após 24 h. Após as leituras com densímetro a fração areia foi separada por peneiramento em malha de 53 μ m, e fracionada em areia muito grossa (2 – 1 mm), grossa (1 – 0,5 mm), média (0,5 – 0,25 mm), fina (0,25 – 0,1 mm) e muito fina (0,1 – 0,053 mm), segundo escala do Departamento de Agricultura dos Estados Unidos (ESTADOS UNIDOS, 1975). Com estes valores foi montada uma curva de distribuição de tamanho de partícula para cada solo, a partir da qual foram calculados os teores das frações argila, silte e areia.

3.5 Caracterização mineralógica das amostras

Os três solos foram caracterizados por análise mineralógica realizada em amostras retiradas dos horizontes A e B de cada solo. Para isso foi utilizada a difração de raios X, nas amostras de argila previamente tratadas com soluções de peróxido de hidrogênio e de ditionito-citrato-bicarbonato para eliminação da matéria orgânica e de

óxidos de ferro, respectivamente. As amostras foram saturadas com magnésio e glicoladas; e saturadas com potássio e submetidas às temperaturas de 25, 110, 350 e 550°C (Camargo et al., 1986).

Foram obtidos teores de óxidos (ferro, alumínio, manganês e titânio) após ataque com ácido sulfúrico e o teor de SiO₂ por ataque alcalino; teores de ferro livre (ditionito-citrato-bicarbonato de sódio, DCB) e teores de ferro e alumínio mal cristalizados (oxalato de amônio) (Camargo et al., 1986). Com esses atributos foram calculadas as razões moleculares k_i e k_r.

$$k_i = \frac{SiO_2/60}{Al_2O_3/102} \quad (6)$$

$$k_r = \frac{SiO_2/60}{Al_2O_3/102 + Fe_2O_3/160} \quad (7)$$

A determinação da cor do solo foi realizada em amostras secas e peneiradas. Empregou-se o colorímetro MINOLTA CR-300 ajustado para a escala Munsell, que interpreta a cor a partir da energia refletida na região do visível. Com os valores de matiz, valor e croma calculou-se o índice vermelho (IV) segundo equação de Torrent et al. (1980):

$$IV = H^* \frac{C}{V} \quad (8)$$

em que: C – croma da escala de Munsell; V – valor da escala de Munsell; H* - assume valores crescentes com a coloração vermelha do solo: H* = 20 – matiz, para matizes de R e H* = 10 – matiz, para matizes de YR.

Com os valores de IV, índice K_i , e os teores de argila e de Fe_2O_3 ditonito estimou-se as quantidades dos minerais caulinita, gibbsita, goetita e hematita (Kämpf & Schwertmann, 1983).

$$Hematita(\%) = (IV - 0,58) \frac{Fe_2O_3(\%)}{12,51} \quad (9)$$

$$Goethita(\%) = Fe_2O_3(\%) - Hematita(\%) \quad (10)$$

$$Caulinita + Gibbsita(\%) = Argila(\%) - Fe_2O_3(\%) \quad (11)$$

$$Caulinita(\%) = \frac{Caulinita + Gibbsita(\%) \cdot 0,833k_i}{1 + 0,333k_i} \quad (12)$$

$$Gibbsita(\%) = \frac{Caulinita + Gibbsita(\%) - Caulinita(\%)}{1 + 0,333k_i} \quad (13)$$

As equações (6) a (8) servem apenas para solos com valores de K_i igual ou inferiores a 2.

3.6 Caracterização da matéria orgânica do solo

A extração e o fracionamento químico das substâncias húmicas (SH) foi realizado segundo método modificado da International Humic Substances Society (IHSS) (Novotny, 2002). A extração foi realizada em duplicata, para se trabalhar com 40 g de amostra no total. Em tubo de centrífuga de 250 mL, foram adicionados 20 g de terra, 8 mL de HCl 1 mol L⁻¹ e, posteriormente a uma agitação manual, 192 mL de HCl 0,1 mol

L⁻¹. Essa suspensão foi agitada por 1 h a 200 rpm e depois centrifugada por 10 min. a 3500 g, descartando-se o sobrenadante. Esse primeiro tratamento com HCl foi realizado com a intenção de remover os metais adsorvidos pelas SHs. Na amostra remanescente no tubo, adicionaram-se 8 mL de NaOH 1 mol L⁻¹, agitou-se manualmente a suspensão, e acrescentaram-se 192 mL de NaOH 0,1 mol L⁻¹. A amostra foi dispersa por ultra-som a 120 W por 10 min., com o objetivo de destruir possíveis ligações dos ácidos húmicos com agregados do solo. A suspensão foi agitada por 10 h a 200 rpm e depois centrifugada a 20000 g por 10 min.. Nesta etapa, separou-se a humina (precipitado) dos ácidos húmicos e fúlvicos (em solução) das amostras. O sobrenadante foi filtrado em filtro faixa branca e depois centrifugado novamente por 10 min. a 20000 g. Após filtrado, o sobrenadante foi acidificado com agitação constante até pH 1 utilizando-se solução de HCl 6 mol L⁻¹. Nesta etapa procurou-se separar o ác. húmico (precipitado) do fúlvico (em solução) com centrifugação da suspensão a 15000 g por 5 min., e descarte do sobrenadante. O precipitado foi redissolvido com adição de 25 mL de KOH 0,1 mol L⁻¹ e adição de KCl para se atingir uma concentração de K na suspensão de 0,3 mol L⁻¹. A suspensão foi centrifugada a 25000 g por 30 min. e o sobrenadante foi passado em filtro faixa branca. Essa adição de K foi realizada com a intenção de se eliminar o excesso de cinzas do ácido húmico (AH). Após isso o AH foi novamente precipitado com acidificação do sobrenadante até pH 1 com HCl 6 mol L⁻¹, deixando a suspensão em descanso por 12 h e, após isso, centrifugado a 15000 g por 5 min.. O AH foi acondicionado em um saco de papel celofane e deixado em diálise até a condutividade elétrica da água atingir leitura menor do que 5 S cm⁻¹. Esse material foi congelado e liofilizado para análise em ressonância paramagnética eletrônica (RPE).

O fracionamento físico (granulométrico) foi realizado nas frações > 53, 53 – 20, 20 – 2 e < 2 µm, segundo método empregado por Bayer et al. (2003). A amostra foi dispersa com uma esfera de vidro sob agitação horizontal, durante 15 h, em uma suspensão de 70 mL de água destilada e 20 g de solo, em frasco de 100 mL. Após a dispersão, a fração < 53 µm foi separada com auxílio de peneira, e as demais frações por sedimentação em água, assumindo-se como densidade de partícula 2,65 kg m⁻³, e o tempo de sedimentação utilizado calculado pela Lei de Stockes. Para minimizar a floculação das

amostras durante a sedimentação, foi adicionado 0,28 g de NaOH por litro de suspensão. Após a separação das frações granulométricas, adicionaram-se 0,77 g de CaCl_2 por litro de suspensão de cada fração, para promover a floculação da amostra. O excesso de água foi retirado com auxílio de sifão, e as amostras foram secas em estufa a 60°C , quantificadas e moídas em almofariz de porcelana. Cada fração foi tratada com ditionito-citrato-bicarbonato (Camargo et al., 1986) para eliminar o Fe das amostras, tentando-se minimizar a interferência deste nas análises espectroscópicas.

As análises espectroscópicas foram realizadas no Laboratório de Espectroscopia e Ressonância Magnética da EMBRAPA/Instrumentação Agropecuária de São Carlos. As amostras de AH e das frações granulométricas foram submetidas a RPE, obtendo-se a concentração dos radicais livres semiquinona, os quais refletem o grau de humificação da MO do solo.

3.7 Extração e análise da solução do solo

A solução do solo foi coletada nas amostras pelo método do extrato aquoso (Wolt, 1994), utilizando-se uma relação solo:água 1:1. As amostras foram descongeladas, secas em estufa a 45°C por 48 h e peneiradas em malha de 2 mm. Uma porção de cada amostra foi retirada para a determinação da umidade. Tomaram-se 20 g de terra em tubo de centrífuga de 50 mL, aos quais foi adicionada uma massa de água, descontando-se a umidade inicial do solo, para se obter a relação solo:água 1:1. A água utilizada foi destilada, deionizada e passada previamente num sistema de ultrapurificação. A solução foi agitada por 15 minutos a 200 rpm, deixada em descanso por 1 h, agitada novamente por mais 5 minutos e centrifugada por 30 minutos a 5000 g, a 25°C .

Parte da solução extraída (cerca de 20 mL) foi passada em membrana de celulose de $0,45\ \mu\text{m}$ para análise dos cátions. A solução foi acidificada com uma gota de HNO_3 concentrado e conservada em geladeira até ser efetuada a leitura. Outra parte da solução (30 mL) foi passada em membrana de celulose de $0,22\ \mu\text{m}$ para análise dos

ânions e preservada em geladeira. Tomou-se cuidado em preencher totalmente os frascos com a solução para evitar que bolhas de ar ficassem no frasco, o que diminui a chance de ocorrerem reações de oxidação-redução durante a armazenagem. Outra parte da solução (20 mL) foi passada em filtro de microfibras de vidro GF/F de 0,7 μm , previamente calcinado a 500°C por seis horas. Essa solução foi armazenada em frascos de cintilação, também previamente calcinados, preservada com 0,3 mL de HgCl_2 30 mmol L^{-1} e conservada em geladeira para evitar a alteração da concentração de carbono orgânico dissolvido (COD) pelo crescimento de microrganismos na solução.

Nas soluções foram determinados o pH e a condutividade elétrica (CE), os teores dos cátions (Ca, Mg, Al, Cu, Fe, Mn e Zn) por espectrômetro de emissão atômica por plasma de argônio (ICP-AES) e os teores de K e Na por espectrofotômetro de emissão de chama. Os ânions (NO_3^- , SO_4^{2-} , HPO_4^{2-} , Cl^- e F^-) foram determinados por cromatografia de íons; e o carbono orgânico dissolvido (COD) pelo autoanalisador TOC 5000. A força iônica (I) da solução foi obtida pelos teores dos elementos determinados na solução (Eq. 13) (Sposito, 1989).

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n C_i \cdot (Z_i)^2 \quad (13)$$

em que: C_i é a concentração (mol L^{-1}) de cada íon da solução e Z_i sua carga.

3.8 Especiação iônica do alumínio

A especiação iônica do alumínio na solução do solo foi realizada a partir das concentrações dos cátions e dos ânions inorgânicos e orgânicos, com auxílio do programa Visual MINTEQ (Gustafsson, 2003), estimando-se assim as espécies livres e complexadas e a atividade dos elementos na solução. As espécies ligadas aos ânions orgânicos foram estimadas com base no teor de carbono orgânico dissolvido (COD) pelo modelo “Gaussian DOM” (Grim et al., 1991).

Para a identificação dos ligantes orgânicos de maior efeito na redução da toxidez por alumínio, que são os ácidos fúlvicos (alta massa molecular, > 1 kDa) ou os ácidos orgânicos de baixa massa molecular (< 1 kDa), foi utilizado o método de separação por ultrafiltração com base no tamanho molecular (Rocha et al., 2000). Este método consiste da separação dos complexos de alumínio por membranas de *polyethersulfone* nas frações maiores e menores que 1 kDa. Em cada fração extraída, o alumínio foi determinado por ICP-AES, e com os resultados da concentração do Al na solução do solo e nas diferentes frações coletadas, foi avaliada a participação relativa dos ligantes orgânicos.

3.9 Adsorção do alumínio pela matéria orgânica do solo

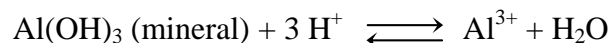
Foi realizada com a comparação entre os teores de alumínio em diferentes extrações. Para esta determinação, as amostras de solo foram secas, moídas e passadas em peneira de malha 0,5 mm. Em seguida, foram divididas em cinco partes: uma para extração do Al com KCl 1 mol L⁻¹ (Raj et al., 2001), outra para extração com CuCl₂ 0,5 mol L⁻¹ (Mendonça & Rowell, 1994; Oliveira et al., 1997), outra para queima da matéria orgânica, em mufla a 400°C por 2 h, e posterior extração com KCl 1 mol L⁻¹, outra para queima da matéria orgânica com peróxido de hidrogênio e posterior extração com KCl 1 mol L⁻¹, e uma última para queima da matéria orgânica com hipoclorito de sódio a pH 9,5 (Lavkulich & Wiens, 1970). As soluções obtidas foram centrifugadas a 2000 rpm por 5 minutos e, em seguida, os teores de alumínio foram determinados por ICP-AES. Nos tratamentos com queima da matéria orgânica, o conteúdo de carbono orgânico remanescente em cada amostra foi determinado em analisador de carbono – LECO® CR-412, em amostra moídas e passadas em peneira de malha 0,1 mm.

A extração do alumínio com CuCl₂ 0,5 mol L⁻¹ corresponde às formas do elemento fortemente complexadas com a fração orgânica do solo (Mendonça & Rowell, 1994). Nas extrações realizadas após tratamento de queima da matéria orgânica das amostras, pode-se quantificar o alumínio ligado fortemente a ela, cujo teor a extração

com KCl 1 mol L⁻¹ não quantifica. Foram utilizadas diferentes formas de queima da matéria orgânica devido à possibilidade de erros destes métodos. O método do peróxido de hidrogênio pode extrair formas de alumínio inorgânico do solo pela formação de oxalato (Farmer & Mitchell, 1963); a queima com mufla pode promover alterações mineralógicas no solo, possibilitando a formação de hidróxido de alumínio nas entrecamadas de minerais 2:1 (Barnhisel & Rich, 1963).

3.10 Relação pAl^{3+} x pH, produto de atividade iônica (PAI) e índice de saturação (IS)

O equilíbrio do Al^{3+} em solução com o alumínio dos minerais de argila segue a reação:



Sendo a equação de equilíbrio:

$$pAl^{3+} = 3 \text{ pH} - \log K_{eq}, \text{ em que:} \quad (14)$$

$\log K_{eq}$ – constante de equilíbrio da reação de dissolução do mineral. Os valores utilizados foram: 5,45 (caulinita); 8,04 (gibbsita) e 9,66 (óxido de Al mal cristalizado) (Lindsay & Walthall, 1995).

Foram construídos gráficos de pH vs pAl^{3+} com os resultados da solução do solo dos três locais, e as equações lineares obtidas foram comparadas com a equação 14.

O produto de atividade iônica (PAI) dos íons Al^{3+} e OH^- foi calculado, com os resultados de solução do solo de cada local, de acordo com a equação:

$$PAI = (Al^{3+}) \times (OH^-)^n, \text{ em que:} \quad (15)$$

(Al^{3+}) – atividade do Al^{3+} na solução do solo; (OH^-) (atividade do OH^-) = $14 - (\text{H}^+)$ (atividade do íon H^+);

O índice de saturação (IS) foi calculado para os minerais caulinita, gibbsita e óxido de Al mal cristalizado pela equação:

$$\text{IS} = \log (\text{PAI}/K_{\text{eq}}), \text{ em que:} \quad (16)$$

valor igual a 1 demonstra a condição de equilíbrio, enquanto valores < 1 e > 1 , denotam condições de não saturação e saturação, respectivamente.

3.11 Produção das culturas

Para a determinação da produção das culturas foram colhidas as cinco linhas centrais, tanto da soja quanto do arroz, e medida a massa de grãos de cada parcela. Com o valor obtido por parcela foi extrapolada a produção para kg ha^{-1} , corrigindo-se a umidade para 13%. A produção foi determinada nos anos agrícolas de 2001/2002 e 2002/2003.

3.12 Análise dos resultados

Análise de variância e regressão polinomial simples foram feitas em cada local (experimento), para verificar se a variação da V% e do pH afeta as diferentes formas de alumínio na solução do solo e a produção das culturas.

Através de correlações foram identificados quais os atributos, dentro de cada experimento, que melhor se correlacionaram com o comportamento químico do alumínio. Os atributos avaliados foram pH e conteúdo de matéria orgânica do solo; pH, força iônica e carbono orgânico dissolvido (COD) da solução do solo; teores de ferro e

alumínio (ataque sulfúrico, livre e mal cristalizado), argilominerais e óxidos e hidróxidos de ferro e de alumínio. Também foi feita correlação entre a concentração e a atividade das formas de alumínio em solução, atributos químicos do solo e da solução do solo e as produções das culturas.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Atributos dos solos

Com base nos limites de interpretação da Embrapa (2002), o pH e o teor de Al trocável foram baixos no Latossolo Vermelho distrófico (LVd) de Rondonópolis/MT, enquanto no LVd de Ponta Grossa/PR observou-se pH baixo e teor de Al médio, e no Nitossolo Vermelho distroférico (NVdf) de Botucatu/SP obteve-se pH médio e Al baixo (Tabela 1). O efeito das doses de calcário em superfície somente foi significativo no experimento de Ponta Grossa/PR, em que houve aumento linear dos valores de pH e V% e dos teores de Ca e de Mg, e diminuição da acidez potencial (H + Al) e dos teores de Al trocável. Em Rondonópolis/MT, seis meses após a aplicação do calcário em superfície, as modificações nesses atributos ficaram restritas à camada de 0-5 cm, enquanto aos 18 e 30 meses após a calagem os efeitos foram observados até 10 cm de profundidade (Figura 3 e 4). Como a coleta de amostras em Rondonópolis/MT e em Botucatu/SP foi realizada, respectivamente, aos 28 e aos 18 meses após a aplicação do calcário em superfície, e a amostragem foi realizada na camada de 0-20 cm, não foi possível detectar o efeito do calcário nos teores de Ca, Mg e Al trocáveis e nos valores de pH, H+Al e V%, que estava restrito às camadas mais superficiais. Caires et al. (1998), em um Latossolo Vermelho distrófico textura média, obteve aumento do pH e diminuição da acidez trocável até 20 cm, após 12 meses da calagem, chegando até 60 cm após 68 meses (Caires et al., 2001). Em um Latossolo Vermelho distrófico argiloso, Caires et al. (2002) observaram neutralização da acidez até 20 cm de profundidade, 23 meses após a calagem. Resultados semelhantes foram obtidos por Oliveira & Pavan (1996) com aumento de pH e diminuição da acidez trocável até 40 cm de profundidade, após 32 meses da calagem superficial em um Latossolo Vermelho-Escuro argiloso.

Tabela 1. Atributos químicos dos solos estudados de acordo com as doses de calcário aplicadas em superfície

Dose de Calcário	pH CaCl ₂ 0,01 mol L ⁻¹	C org.	P	Ca	Mg	K	Al	H+Al	CTC	V	m	
t ha ⁻¹		g kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	----- mmol _c kg ⁻¹ -----							----- % -----	
Latossolo Vermelho distrófico - Rondonópolis / MT												
0,0	4,8 ± 0,1*	24 ± 1	17 ± 3	30 ± 5	10 ± 1	0,6 ± 0,2	1,9 ± 0,8	73,4 ± 5,4	113,3 ± 3,9	35 ± 3	5 ± 2	
2,0	4,8 ± 0,2	24 ± 1	18 ± 6	25 ± 4	11 ± 3	0,5 ± 0,1	2,0 ± 1,1	76,3 ± 8,4	112,5 ± 3,1	32 ± 6	6 ± 4	
4,9	5,1 ± 0,3	26 ± 3	27 ± 5	35 ± 7	20 ± 9	0,5 ± 0,4	0,9 ± 0,4	62,4 ± 8,0	117,4 ± 12,3	43 ± 10	2 ± 1	
7,8	5,0 ± 0,2	24 ± 1	18 ± 6	27 ± 2	15 ± 5	0,6 ± 0,3	0,9 ± 0,4	63,9 ± 6,4	106,7 ± 1,9	40 ± 6	2 ± 1	
Latossolo Vermelho distrófico - Ponta Grossa / PR												
0,0	4,2 ± 0,2	17 ± 1	11 ± 5	12 ± 7	4 ± 2	1,0 ± 0,1	9,1 ± 2,9	86,0 ± 7,2	102,8 ± 7,7	16 ± 9	38 ± 20	
2,0	4,5 ± 0,1	20 ± 0	15 ± 2	17 ± 2	6 ± 1	1,0 ± 0,2	3,9 ± 0,7	75,6 ± 4,3	98,9 ± 4,9	24 ± 3	14 ± 4	
4,0	4,8 ± 0,3	18 ± 2	8 ± 1	20 ± 6	10 ± 3	1,0 ± 0,6	2,4 ± 2,1	64,6 ± 7,8	95,6 ± 5,1	32 ± 10	9 ± 9	
6,0	4,8 ± 0,2	18 ± 2	12 ± 8	23 ± 4	12 ± 3	1,0 ± 0,3	1,4 ± 0,8	57,6 ± 11,1	93,3 ± 16,7	38 ± 3	4 ± 2	
Nitossolo Vermelho distroférico - Botucatu / SP												
0,0	5,4 ± 0,2	17 ± 2	11 ± 3	27 ± 4	14 ± 1	13,1 ± 7,6	0,3 ± 0,1	43,0 ± 5,3	97,2 ± 8,0	56 ± 7	0,6 ± 0,2	
1,0	5,8 ± 0,3	15 ± 1	12 ± 1	27 ± 6	16 ± 5	3,9 ± 3,9	0,2 ± 0,2	32,9 ± 7,2	79,9 ± 9,4	59 ± 7	0,5 ± 0,3	
2,6	5,9 ± 0,5	15 ± 1	12 ± 3	27 ± 7	13 ± 2	9,6 ± 2,4	0,3 ± 0,2	32,9 ± 9,4	82,9 ± 12,2	60 ± 14	0,6 ± 0,2	
6,8	5,9 ± 0,2	16 ± 2	14 ± 7	30 ± 6	14 ± 2	6,7 ± 5,6	0,2 ± 0,1	32,6 ± 5,0	83,2 ± 8,0	61 ± 6	0,3 ± 0,2	

* média aritmética (n = 4) ± desvio padrão

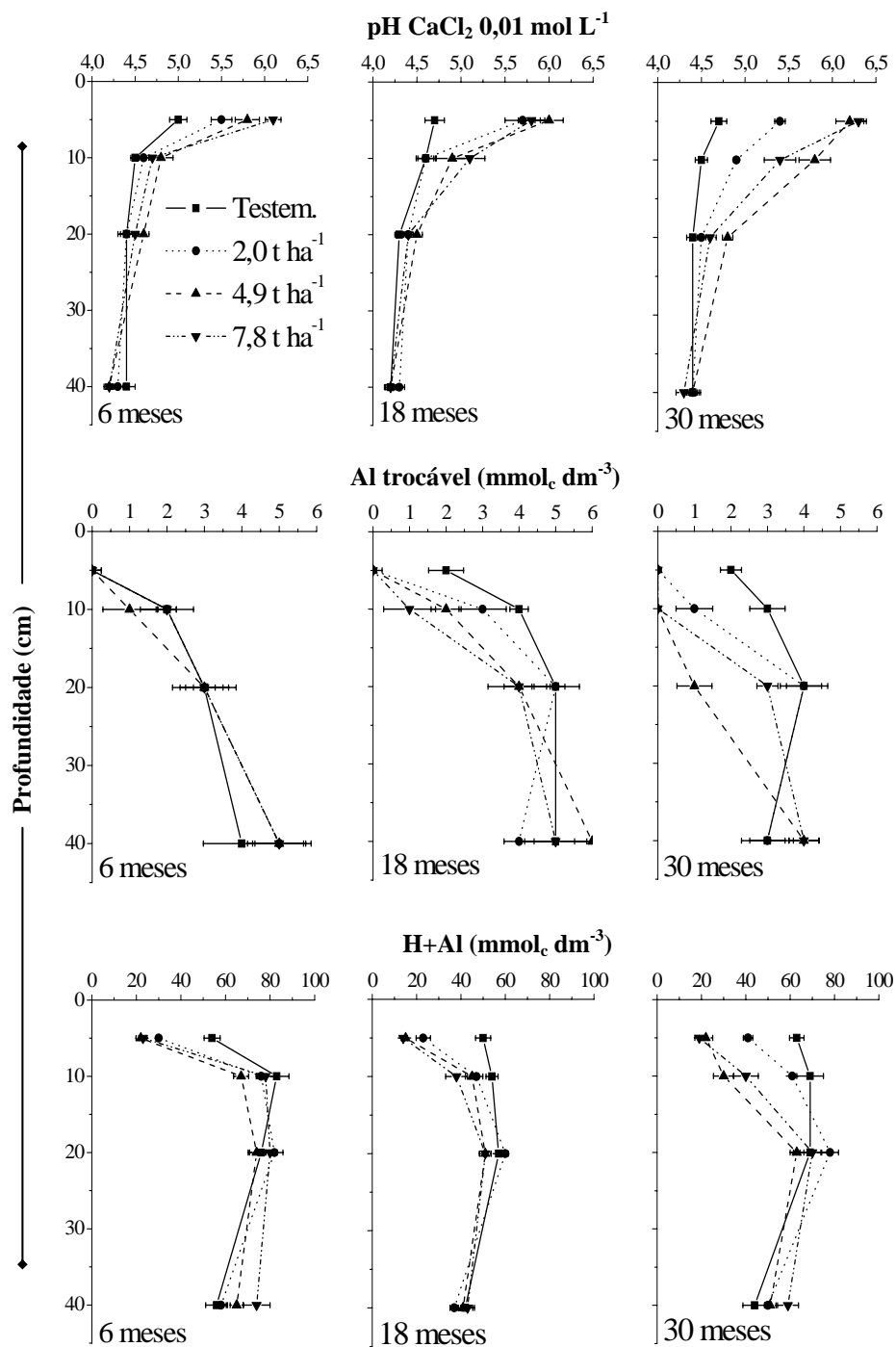


Figura 3 – Efeito das doses de calcário aplicado em superfície nos valores de pH em CaCl₂, Al trocável e acidez potencial (H+Al) de um Latosolo Vermelho distrófico de Rondonópolis/MT, sob sistema de plantio direto, aos seis, 18 e 30 meses após a aplicação do calcário, em diferentes profundidades. (Barras horizontais referem-se ao erro padrão das médias)

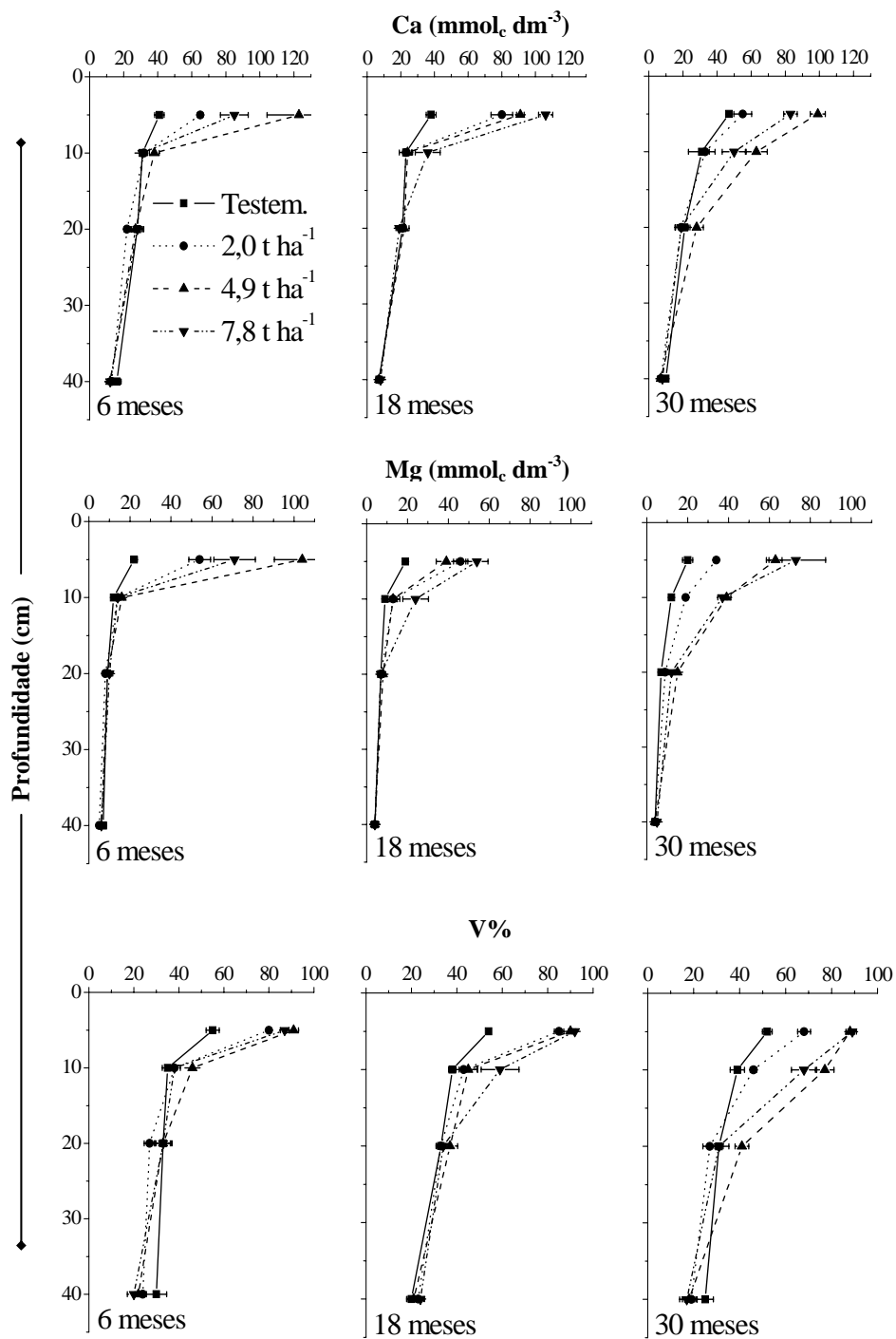


Figura 4 – Efeito das doses de calcário aplicado em superfície nos teores de Ca e Mg e nos valores de saturação por bases (V%) de um Latossolo Vermelho distrófico de Rondonópolis/MT, sob sistema de plantio direto, aos seis, 18 e 30 meses após a aplicação do calcário, em diferentes profundidades. (Barras horizontais referem-se ao erro padrão das médias)

Apesar da precipitação pluvial das regiões de Rondonópolis/MT e Botucatu/SP ter sido semelhante às dos locais onde se desenvolveram os trabalhos do sul do país (cerca de 1500 mm ao ano), deve-se considerar que os solos eram de textura argilosa a muito argilosa (Tabela 2), o que poderia explicar a menor movimentação do calcário aplicado em superfície.

Tabela 2. Distribuição granulométrica e classe textural, nos horizontes A e B, dos solos estudados

Horizonte	Areia	Silte	Argila	Classe Textural
----- g kg ⁻¹ -----				
Latossolo Vermelho distrófico – Rondonópolis/MT				
A	161	117	722	m.argilosa ¹
B	130	112	758	m.argilosa
Latossolo Vermelho distrófico – Ponta Grossa/PR				
A	465	240	295	Média
B	393	236	371	Média
Nitossolo Vermelho distroférico – Botucatu/SP				
A	343	212	445	argilosa
B	298	198	504	argilosa

¹ m. argilosa: classe textural muito argilosa (Embrapa, 1999).

Os solos apresentaram variabilidade do grau de intemperismo, sendo observadas diferenças nos óxidos extraídos pelo ácido sulfúrico. Os teores de Al₂O₃ foram mais elevados do que os de SiO₂ nos horizontes A e B do Latossolo de Rondonópolis/MT, enquanto foram próximos no Nitossolo de Botucatu/SP e menores no Latossolo de Ponta Grossa/PR (Tabela 3). A maior predominância de Al₂O₃ em relação ao SiO₂ reflete o aumento na quantidade de óxidos de Al no solo em detrimento dos minerais silicatos de argila. O maior grau de intemperismo do Latossolo de Rondonópolis/MT pode ser observado também pelos valores de Ki mais baixos (Tabela 3). Nos três locais o Fe mal cristalizado representou cerca de 4 a 8% do conteúdo de Fe obtido após ataque sulfúrico, enquanto o Fe cristalino representou em torno de 60 a 80%

(Tabela 4). Os óxidos de Al também se apresentaram na maior parte na forma cristalina, sendo que o Al mal cristalizado representou cerca de 1,6 a 4,3% do Al extraído pelo ataque sulfúrico (Tabela 4).

Tabela 3. Teores de óxidos após o ataque sulfúrico e alcalino e índices Ki e Kr, nos horizontes A e B, dos solos estudados

Horizonte	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	TiO ₂	Ki	Kr
----- g kg ⁻¹ -----							
Latossolo Vermelho distrófico – Rondonópolis/MT							
A	209	271	108	0,2	8,2	1,3	2,0
B	191	294	118	0,2	9,9	1,1	1,8
Latossolo Vermelho distrófico – Ponta Grossa/PR							
A	162	136	46	0,1	4,9	2,0	2,3
B	185	168	56	0,1	5,5	1,9	2,2
Nitossolo Vermelho distroférico – Botucatu/SP							
A	138	138	171	1,2	30,4	1,7	2,8
B	151	152	176	1,1	34,2	1,7	2,8

Na fração argila deferrificada das amostras, notou-se a presença dos minerais caulinita, com picos nos difratogramas de raios-X a 0,72; 0,44 e 0,35 nm e a gibbsita, com difrações a 0,48; 0,43 e 0,24 nm (Figuras 5 e 6). No Latossolo de Ponta Grossa/PR foi identificada a presença de clorita/vermiculita, com pico a 1,4 nm (Figura 5). O alto grau de intemperismo dos solos também é observado pela relação silte/argila (Embrapa, 1999), sendo 0,6 no Latossolo de Ponta Grossa/PR, que possui textura média; e 0,1 para o Latossolo de Rondonópolis/MT e 0,4 para o Nitossolo de Botucatu/SP, de texturas argilosas.

Tabela 4. Teores de ferro, alumínio e manganês cristalino (dicionito) e mal-cristalizados (oxalato), nos horizontes A e B, dos solos estudados. Os valores entre parênteses correspondem à porcentagem em relação ao teor extraído pelo ataque sulfúrico

Horiz.	Fe		Al		Mn			
	Cristalino	Mal Cristalizado	Mal Cristalizado	Mal Cristalizado	Mal Cristalizado	Mal Cristalizado		
	g kg ⁻¹	%	g kg ⁻¹	%	g kg ⁻¹	%		
Latossolo Vermelho distrófico – Rondonópolis/MT								
A	92,5	(85,6)	7,1	(6,5)	5,6	(2,1)	0,01	(5,0)
B	96,2	(81,5)	5,0	(4,2)	4,6	(1,6)	0,01	(5,0)
Latossolo Vermelho distrófico – Ponta Grossa/PR								
A	29,1	(63,2)	4,0	(8,6)	4,5	(3,3)	0,06	(60,0)
B	21,4	(38,2)	4,0	(7,1)	5,8	(4,3)	0,07	(70,0)
Nitossolo Vermelho distroférico – Botucatu/SP								
A	127,1	(74,3)	9,5	(5,5)	3,8	(2,8)	0,26	(21,7)
B	128,4	(72,9)	9,6	(5,4)	5,9	(3,9)	0,11	(10,0)

O LVd de Rondonópolis/MT é o mais intemperizado dos três solos por apresentar maior relação Gb/Gb+K, o que reflete um maior conteúdo de gibbsita em relação a caulinita (Tabela 5). Não foi possível estimar o teor de gibbsita do horizonte A do LVd de Ponta Grossa/PR, já que o índice Ki da amostra ficou acima do limite máximo de 2,0 que o modelo exige como pré-requisito (Kämpf & Schwertmann, 1983).

4.2 Precipitações pluviométricas e temperaturas no período experimental

As precipitações totais medidas, no primeiro e no segundo ano agrícola foram, respectivamente: em Rondonópolis/MT de 1920 e 1583 mm; em Ponta Grossa/PR de 1690 e 1416 mm; e em Botucatu/SP de 1463 e 1672 mm (Figura 5). As chuvas são mais concentradas no período de outubro a março em Rondonópolis/MT e Botucatu/SP, enquanto são mais bem distribuídas ao longo do ano em Ponta Grossa/PR.

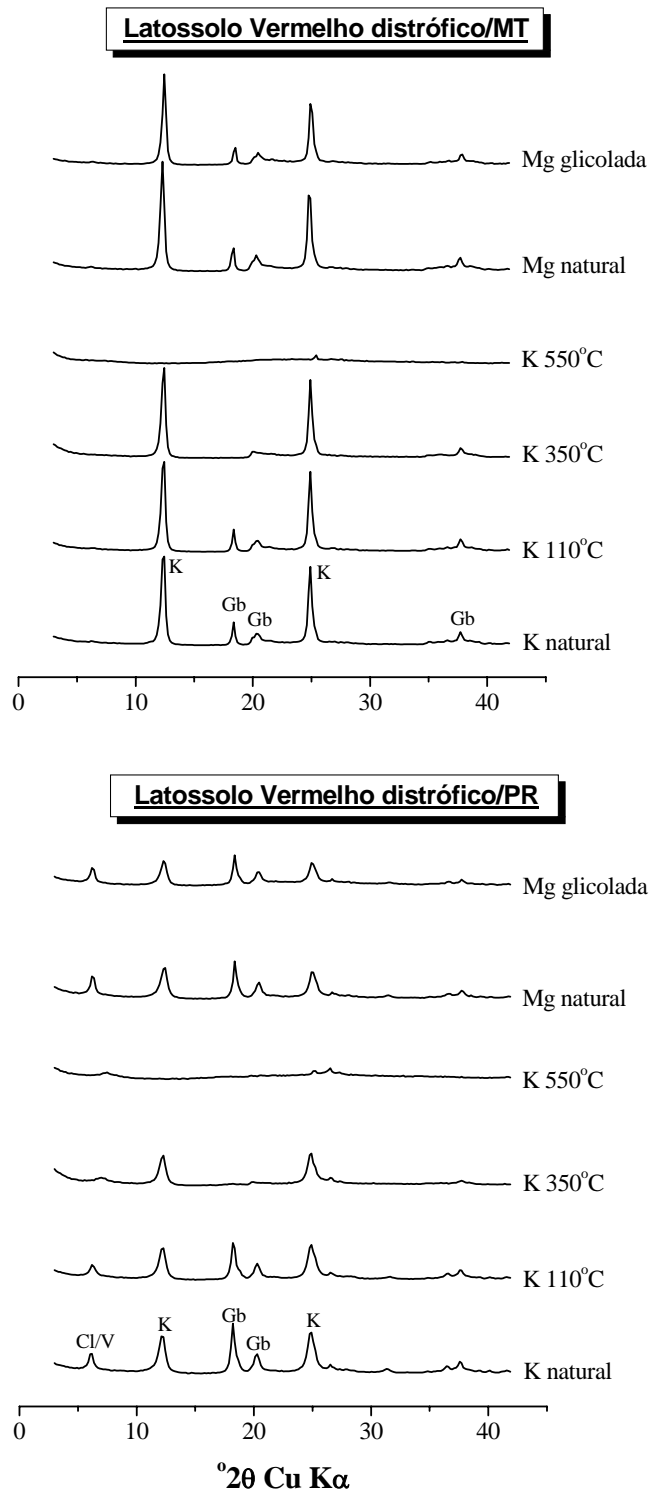


Figura 5 – Difratoogramas de raios-X da fração argila deferrificada do horizonte A dos Latossolos Vermelho distróficos de Rondonópolis/MT e Ponta Grossa/PR

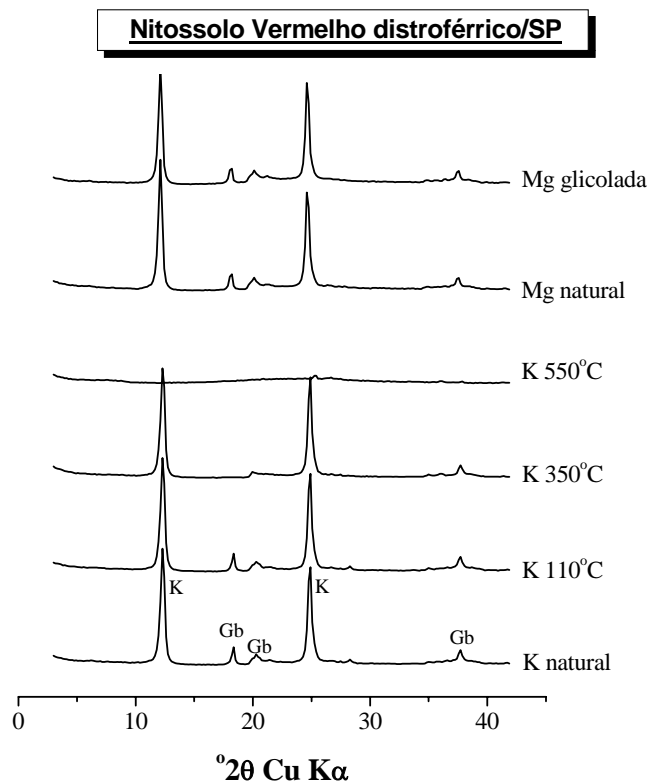


Figura 6 – Difractogramas de raios-X da fração argila deferrificada do horizonte A do Nitossolo Vermelho distroférico de Botucatu/SP

A melhor distribuição da precipitação auxilia no desenvolvimento das culturas de inverno e maior produção de resíduos vegetais.

A precipitação medida durante o ciclo das culturas, no primeiro e segundo ano agrícola foram, respectivamente: de 1168 e 981 mm em Rondonópolis/MT; de 663 e 548 mm em Ponta Grossa/PR; e de 852 e 911 mm em Botucatu/SP. Estão, portanto, dentro da faixa de consumo de água pela cultura da soja, que oscila de 450 a 825 mm, dependendo do ciclo da variedade (Fageria et al., 1997). Por sua vez, o arroz é uma planta semiaquática, porém cerca de metade do arroz cultivado no mundo vem de locais de “sequeiro”, onde o déficit hídrico é o principal fator limitante à produção em grande parte das áreas cultivadas com a cultura. Variedades de ciclo mais curto são menos susceptíveis ao déficit hídrico por possuírem um período de florescimento-

Tabela 5. Cor do solo e quantidades estimadas dos minerais, nos horizontes A e B, dos solos estudados

Horiz.	Cor do solo ¹	Caulinita	Gibbsite	Hematita	Goethita	Gb/Gb+K
----- g kg ⁻¹ -----						
Latossolo Vermelho distrófico – Rondonópolis/MT						
A	3,0 YR 4,1/2,7	478,3	151,2	29,8	62,7	0,24
B	1,4 YR 4,2/3,5	445,1	216,7	50,7	45,6	0,33
Latossolo Vermelho distrófico – Ponta Grossa/PR						
A	6,7 YR 4,3/2,1	268,3	-	2,4	26,7	-
B	5,0 YR 4,4/3,0	335,6	14,0	4,8	16,6	0,04
Nitossolo Vermelho distroférico – Botucatu/SP						
A	2,5 YR 3,8/2,0	287,7	30,2	34,2	92,9	0,09
B	2,5 YR 3,6/1,7	338,4	37,3	30,4	90,8	0,10

¹ Obtida pelo colorímetro MINOLTA CR-300 ajustado para a escala Munsell.

maturação menor (Fageria et al., 1997), como é o caso da IAC 202 cultivada em Botucatu/SP, com ciclo de 87 dias (O Agrônomo, 2000). Desta forma, com o volume precipitado durante o ciclo da cultura (Figura 7), e devido à inexistência de veranicos neste período, acredita-se que o fator água não tenha sido limitante as culturas nos experimentos.

As temperaturas médias mensais foram maiores na região de Rondonópolis/MT, seguidas das de Botucatu/SP e Ponta Grossa/PR (Figura 7). As temperaturas durante o ano tiveram menor variação em Rondonópolis/MT, com temperaturas mínimas de 14,7 e 14,1°C, e máximas de 32,3 e 32,2°C nos anos agrícolas de 2001/02 e 2002/03, respectivamente. Ponta Grossa/PR apresentou temperaturas mínimas de 11,0 e 8,7°C, e máximas de 20,3 e 29,1°C, e Botucatu/SP temperaturas mínimas de 12,8 e 12,6°C, e máximas de 29,5 e 31,6°C, nos anos agrícolas de 2001/02 e 2002/03, respectivamente. Durante o período de desenvolvimento das culturas (de outubro a fevereiro em Rondonópolis/MT, e novembro a março em Ponta Grossa/PR e Botucatu/SP) as temperaturas observadas estiveram dentro da faixa ótima da soja e do arroz de 20 a 30°C (Fageria et al., 1997).

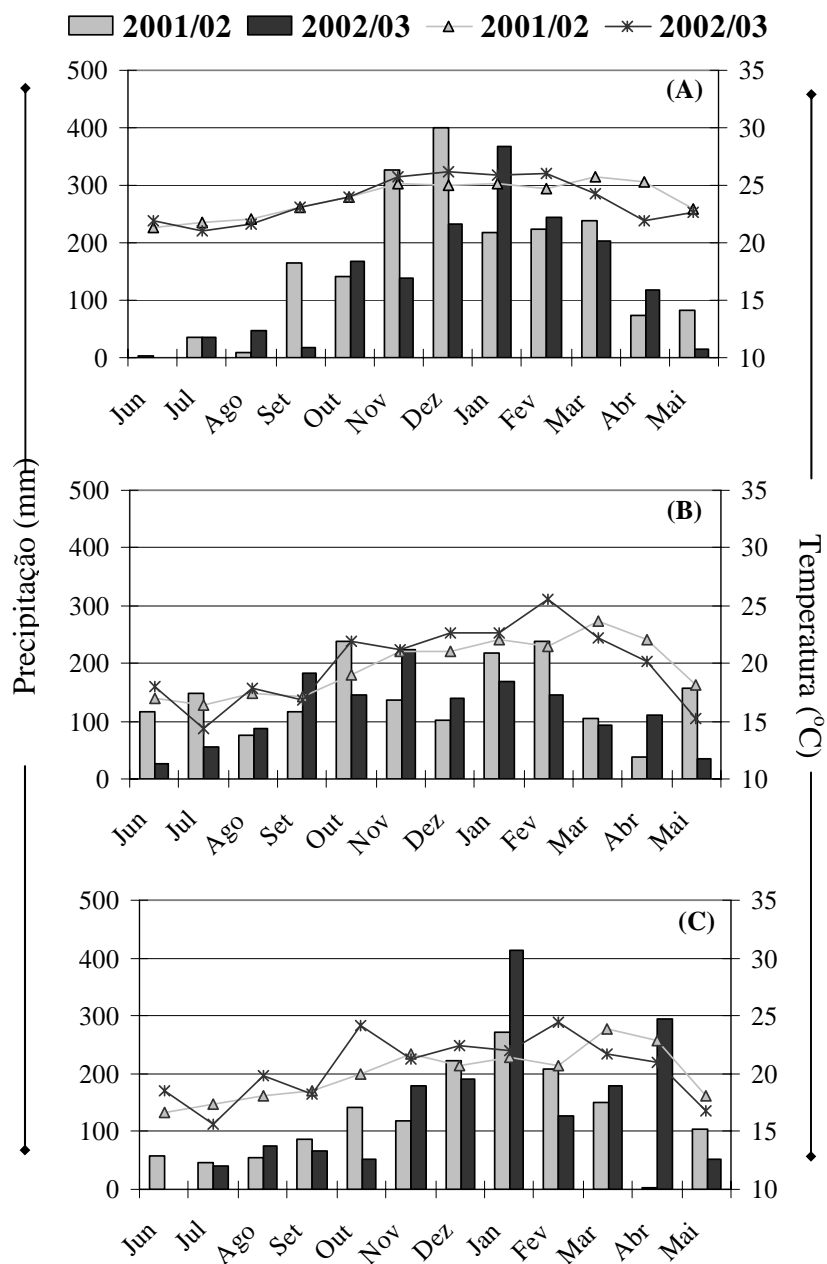


Figura 7 – Precipitações pluviiais das regiões de (A) Rondonópolis/MT, (B) Ponta Grossa/PR e (C) Botucatu/SP, dos anos agrícolas de 2001/2002 e 2002/2003

4.3 Alumínio na solução do solo sob sistema de plantio direto

Os teores dos cátions e ânions da solução do solo dos três locais apresentaram alta variação entre os tratamentos, sem diferenças em função das doses de calcário em superfície (Tabela 6). Apesar da importância do íon fluoreto na complexação do Al em solução, o alto teor do elemento presente na água ultrapura (branco) utilizada na extração da solução impossibilitou a obtenção do conteúdo na solução dos solos, ficando este de fora da especiação do Al. Houve correlação positiva entre o teor do elemento no solo e na solução do solo para o Ca ($r = 0,66^*$), Mg ($r = 0,70^*$), K ($r = 0,85^{**}$) e para o S ($r = 0,67^*$), demonstrando o equilíbrio existente entre a fase sólida e líquida do solo. Para os demais elementos, a correlação não foi significativa, sendo que os micronutrientes Fe, Mn e Cu apresentaram correlação negativa entre seus teores na solução e o C orgânico do solo ($r = -0,83^{**}$, $-0,76^{**}$ e $-0,79^{**}$, respectivamente). Tais resultados refletem uma possível complexação destes micronutrientes pela MO do solo, diminuindo sua disponibilidade na solução do solo. Alguns pesquisadores têm encontrado valores menores de Cu e Fe extraídos por DTPA em solos sob sistema de plantio direto (SPD) quando comparados a solos sob sistema de plantio convencional (Motta & Prevedello, 1995, Pauletti, 1998; Moreira, 2003). Essas variações vêm sendo atribuídas ao maior teor de MO nos solos sob SPD, que poderia complexar estes elementos.

Os teores dos elementos em solução foram menores do que os observados por Salet (1994 e 1998), obtidos em um Latossolo Vermelho-Escuro de PassoFundo/RS, sob sistema de plantio direto há oito e nove anos, respectivamente. Entretanto, nestes trabalhos, as amostras foram coletadas nas profundidades de 0-15 e 0-10, respectivamente. Como no SPD não há mobilização do solo, ocorre concentração dos íons nas camadas mais superficiais, onde são realizadas as fertilizações e se encontram os resíduos orgânicos (Sdiras & Pavan, 1985; Sá, 1995; Santos et al., 1995). Ao se coletarem amostras em camadas mais profundas (0-20 cm), pode haver diluição do conteúdo dos elementos que estão concentrados na superfície.

Tabela 6. Teores dos cátions e ânions determinados na solução do solo de dois Latossolos Vermelho distróficos, de Rondonópolis/MT e Ponta Grossa/PR, e de um Nitossolo Vermelho distroférico de Botucatu/SP, sob sistema de plantio direto. Os valores correspondem à média e erro padrão da média dos tratamentos dentro de cada local (n = 16)

Local	Ca		Mg		K		Na	
	----- mmol kg ⁻¹ -----							
Rondonópolis – MT	0,36	± 0,09	0,29	± 0,07	0,12	± 0,07	0,44	± 0,28
Ponta Grossa – PR	0,16	± 0,03	0,14	± 0,08	0,26	± 0,15	0,26	± 0,08
Botucatu – SP	0,27	± 0,06	0,21	± 0,04	0,50	± 0,15	0,13	± 0,04
	Mn		Zn		Fe			
	----- μmol kg ⁻¹ -----							
Rondonópolis – MT	0,34	± 0,15	2,92	± 0,89	0,70	± 0,35		
Ponta Grossa – PR	1,31	± 0,98	4,12	± 1,75	2,13	± 1,63		
Botucatu – SP	0,46	± 0,37	1,96	± 0,93	2,80	± 1,95		
	NO ₃		SO ₄		PO ₄		Cl	
	----- mmol kg ⁻¹ -----							
Rondonópolis – MT	0,05	± 0,02	0,51	± 0,15	< 0,01		1,14	± 0,46
Ponta Grossa – PR	0,04	± 0,02	0,30	± 0,08	n.d. ¹		0,63	± 0,13
Botucatu – SP	0,10	± 0,04	0,54	± 0,15	< 0,01		0,42	± 0,14

¹ n.d. - não detectado

As doses de calcário em superfície não influenciaram os valores de pH, carbono orgânico dissolvido (COD) e força iônica (I) da solução do solo, nos três locais (Figuras 8 a 10). Os valores de I obtidos nos experimentos encontram-se abaixo do observado por Salet (1994) (I = 5,5 mmol kg⁻¹) e por Salet (1998) (I = 6,0 mmol kg⁻¹), o que pode ser explicado também pela diferenças entre as profundidades de amostragens entre os trabalhos.

Não houve correlação entre os teores de MO do solo e COD da solução do solo (r = 0,3 e P = 0,35). Um atributo que altera o teor de COD da solução é a umidade do solo na amostragem, a qual não foi medida. Porém, a amostragem dos três locais foi realizada no início do período chuvoso, estando o solo com alta umidade. Outro fator importante é a quantidade de argila e o tipo de argila dos solos, pois a sorção dos compostos orgânicos à fase sólida do solo, especialmente aos óxidos e hidróxidos de

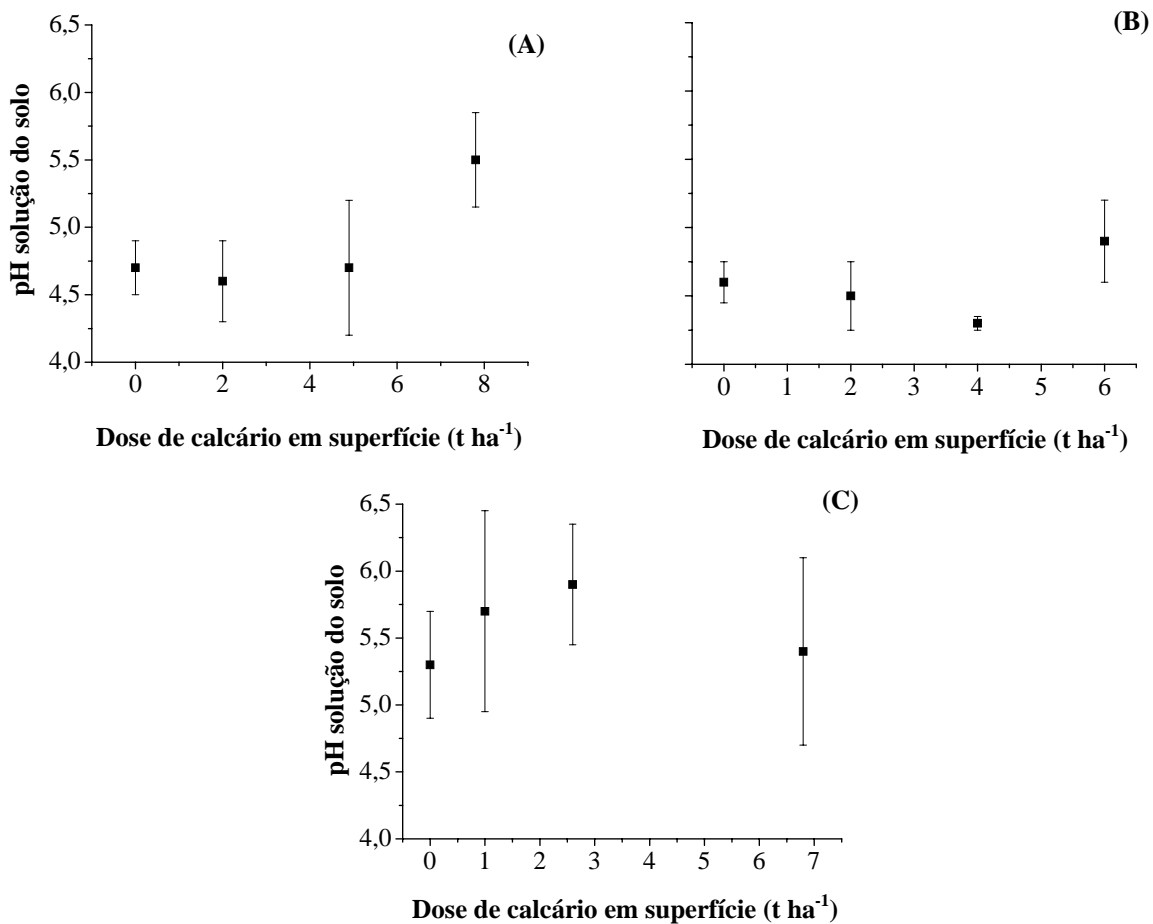


Figura 8 – Valores de pH da solução do solo, em função da calagem, dos Latossolos Vermelho distróficos de A) Rondonópolis/MT e de (B) Ponta Grossa/PR, e do Nitossolo Vermelho distroférico de (C) Botucatu/SP, sob sistema de plantio direto. Os pontos representam a média do tratamento ($n = 4$) e as barras o erro padrão

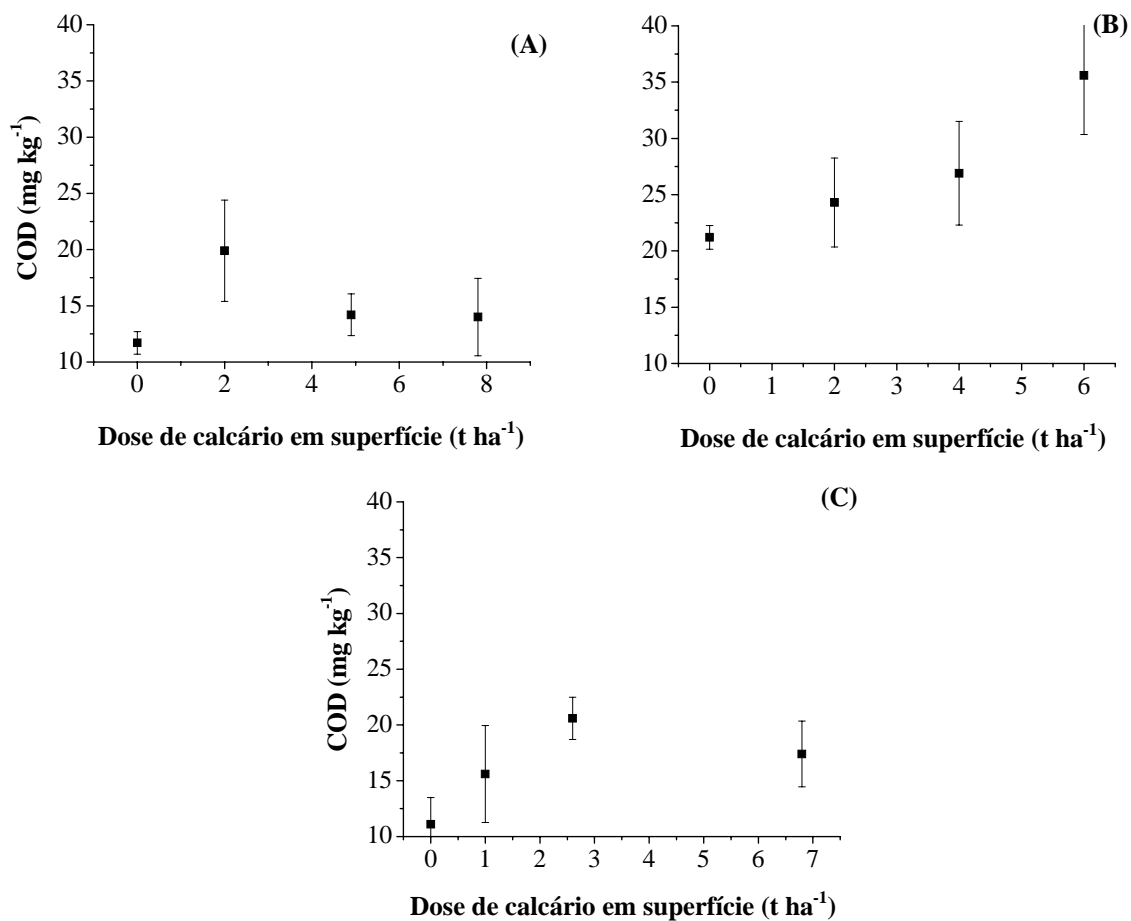


Figura 9 – Teores de carbono orgânico dissolvido (COD) da solução do solo, em função da calagem, dos Latossolos Vermelho distrófico de A) Rondonópolis/MT e de (B) Ponta Grossa/PR, e do Nitossolo Vermelho distroférico de (C) Botucatu/SP, sob sistema de plantio direto. Os pontos representam a média do tratamento (n = 4) e as barras o erro padrão

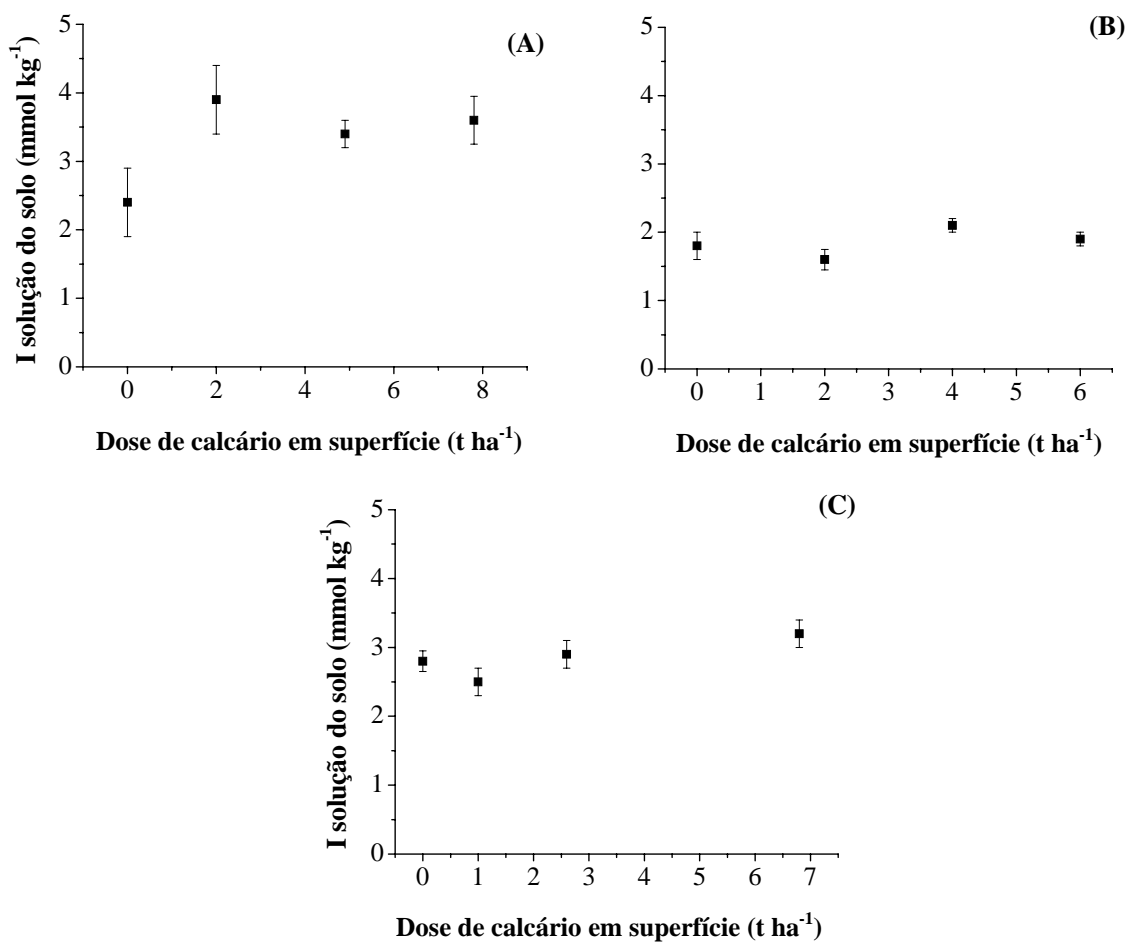
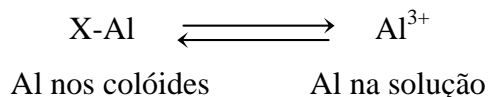


Figura 10 – Valores de força iônica (I) da solução do solo, em função da calagem, dos Latossolos Vermelho distróficos de A) Rondonópolis/MT e de (B) Ponta Grossa/PR, e do Nitossolo Vermelho distroférico de (C) Botucatu/SP, sob sistema de plantio direto. Os pontos representam a média do tratamento ($n = 4$) e as barras o erro padrão

Fe e Al, pode diminuir o conteúdo de COD na solução do solo. Assim, apesar de o LVd de Rondonópolis/MT possuir maior conteúdo de MO no solo em relação a Ponta Grossa/PR, seu teor de COD na solução do solo foi menor, o que pode ter sido um reflexo da textura mais argilosa e do maior conteúdo de óxidos de Fe e Al neste local. O menor conteúdo de COD na solução do solo de Botucatu/SP em relação aos demais locais pode ser reflexo da cultura utilizada no experimento, além do menor tempo de uso do SPD. Chantigny et al. (1997), em um estudo de COD com diferentes espécies de plantas, observaram que em solos cultivado com leguminosas o teor de COD na solução do solo era maior (71 mg kg^{-1}) do que em solos cultivados com gramíneas (62 mg kg^{-1}). Essa diferenciação estaria relacionada com a maior liberação de exsudatos radiculares pelas leguminosas, devido à nodulação das raízes.

A calagem não influenciou a concentração e a atividade do Al total e do Al^{3+} na solução do solo dos três locais (Figuras 11 e 12). A diferença entre a concentração e a atividade do Al total da solução do solo foi pequena, porém a atividade do íon de maior toxicidade (Al^{3+}) foi cerca de 40% menor do que a concentração. Devido à interação entre os íons na solução, na maioria das vezes, é como se existisse uma concentração efetiva menor que a concentração analítica, o que determina um menor potencial químico do elemento e se reflete numa menor toxidez para as plantas. Desta forma, a utilização da atividade do elemento, no lugar da concentração, tem melhor correlação com a resposta das plantas.

A concentração e a atividade do Al total e do Al^{3+} na solução dos solos não tiveram correlação com o pH da solução (Tabela 7). Com a I foi observada correlação negativa, enquanto para o COD a correlação foi positiva, exceto para a atividade de Al^{3+} (Tabela 7). Tais resultados demonstram o efeito ambíguo dos ânions orgânicos presentes na solução do solo; por um lado, complexam o Al solúvel e diminuem sua toxicidade às plantas, e por outro podem aumentar o teor do Al em solução. Tal fato pode ser explicado por meio do equilíbrio existente entre o Al livre na solução do solo e o adsorvido no sistema de troca.



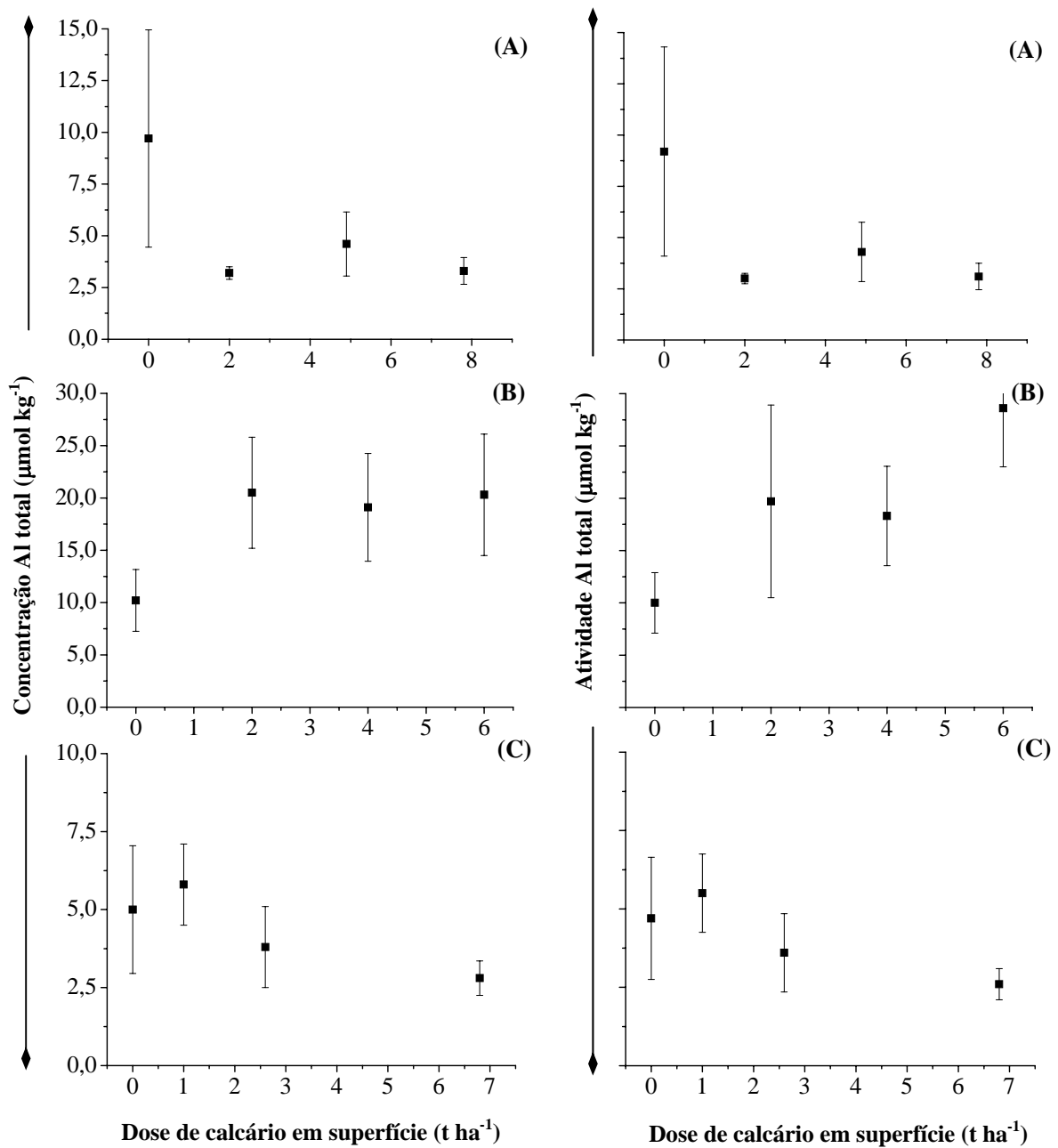


Figura 11 – Concentração e atividade do Al total na solução do solo, em função da calagem, nos Latossolos Vermelho distróficos de (A) Rondonópolis/MT e de (B) Ponta Grossa/PR, e no Nitossolo Vermelho distroférrico de (C) Botucatu/SP, sob sistema de plantio direto. Os pontos representam a média do tratamento (n = 4) e as barras o erro padrão

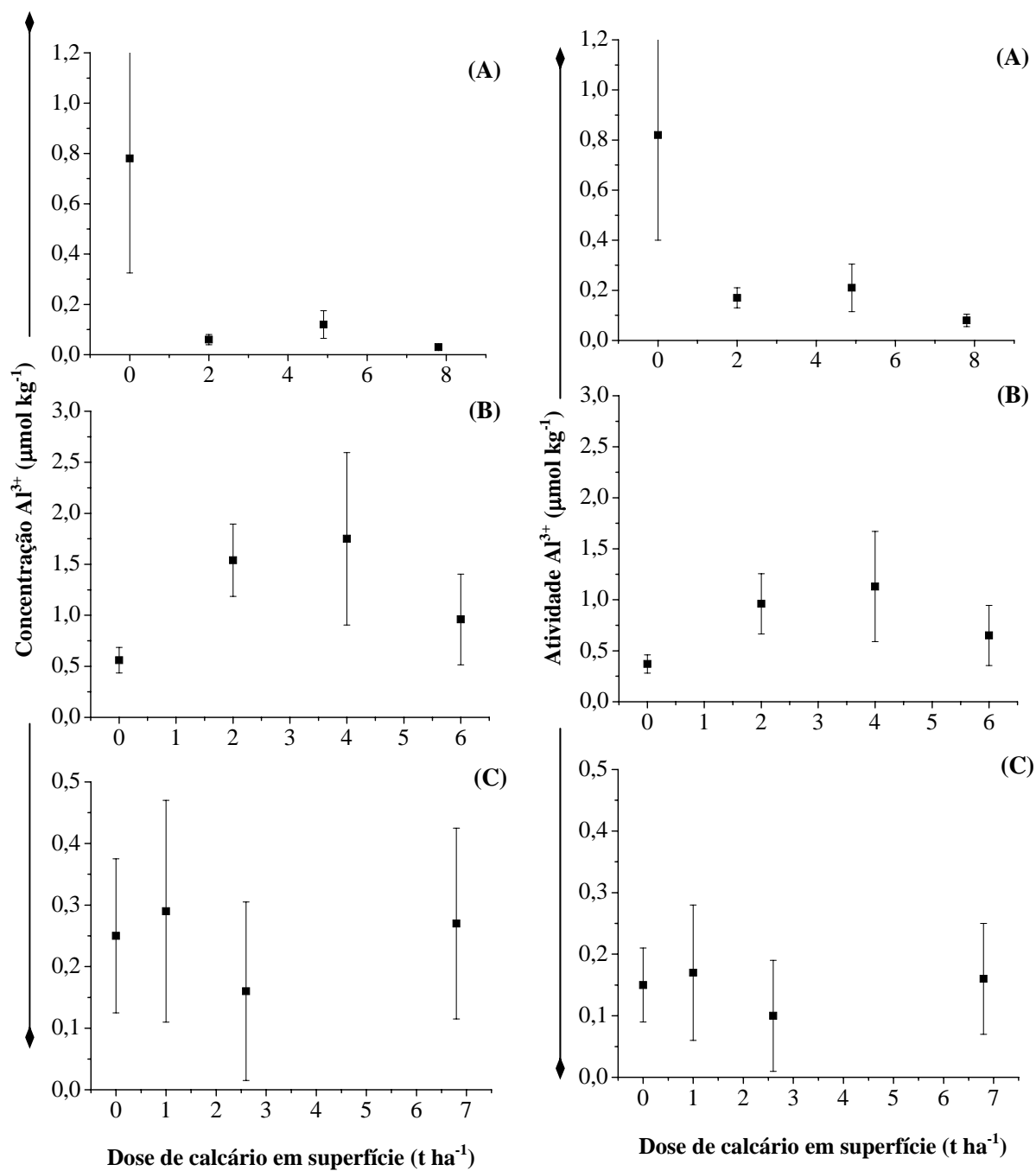


Figura 12 – Concentração e atividade do Al total da solução do solo, em função da calagem, dos Latossolos Vermelho distrófico de (A) Rondonópolis/MT e de (B) Ponta Grossa/PR, e do Nitossolo Vermelho distroférrico de (C) Botucatu/SP, sob sistema de plantio direto. Os pontos representam a média do tratamento (n = 4) e as barras o erro padrão

Tabela 7. Coeficientes de correlação linear (r) entre o pH, carbono orgânico dissolvido (COD) e força iônica (I) e a concentração e a atividade do Al total e Al^{3+} na solução do solo sob sistema de plantio direto. Resultados referentes aos quatro tratamentos e suas repetições e aos três locais do estudo (n = 44)

Atributos	Concentração		Atividade	
	Al total	Al^{3+}	Al total	Al^{3+}
pH	-0,31	-0,25	-0,32	-0,20
COD	0,67*	0,84**	0,60*	0,50
I	-0,75**	-0,77**	-0,78**	-0,71*

* significativo a 5%; ** significativo a 1%.

Com a complexação do Al da solução pelos ânions orgânicos a reação tende para a direita, liberando mais Al na solução. Aumento do teor de Al na solução, com o aumento do COD, foi obtido por Salet (1998), em solo sob sistema de plantio direto, e por Dijkstra & Fitzhugh (2003) em solo sob floresta.

As adubações e os resíduos culturais depositados na camada superficial do SPD, aliados à não mobilização do solo, determinam uma maior concentração de nutrientes nas camadas mais superficiais e, conseqüentemente, aumentam a força iônica da solução do solo. Essa maior força iônica pode ocasionar diminuição na toxidez do Al em solução, porém esse efeito parece ser limitado quando comparado à complexação do Al pelos ânions orgânicos. Com o intuito de estudar os dois fatores isoladamente, Salet (1998) promoveu o crescimento de plântulas de soja em duas soluções: uma somente com ligantes orgânicos (solução orgânica), que apresentava uma condutividade elétrica (CE) de $0,28 \text{ dS m}^{-1}$ e concentração de COD de $2,1 \text{ mol L}^{-1}$, e outra somente com sais inorgânicos (solução inorgânica), que não continha COD e apresentava uma CE de $0,45 \text{ dS m}^{-1}$. Após aplicar doses de Al nas duas soluções, foi observado que o crescimento radicular da soja na solução inorgânica diminuiu com $75 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ de Al, enquanto na solução orgânica, a diminuição ocorreu somente com a aplicação de $300 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ de Al,

demonstrando que os ânions orgânicos foram mais efetivos em diminuir a toxidez do Al do que a competição com os demais íons da solução.

A maior parte do Al em solução está numa forma complexada com os ânions orgânicos da solução (Al-COD) (Figura 13), o que confirma a hipótese do trabalho. O Al-COD representou cerca de 80 a 70% do Al total na solução, nos valores de $\text{pH} < 5,0$, e cerca de 30 a 40% nos valores de $\text{pH} > 5,0$. Mesmo em Botucatu, onde o pH da solução do solo estava próximo de 6,0, nas doses mais altas de calcário, cerca de 30% do Al estava na forma de Al-COD. Em Rondonópolis, no tratamento que não recebeu calcário, cerca de 70% do Al em solução estava ligado ao COD, enquanto no tratamento com pH 5,5 (maior dose de calcário), a forma complexada pelo COD representou cerca de 40%. Por sua vez, as formas hidroxiladas (Al-OH) corresponderam a 46% do Al total em solução (Figura 13). Nos experimentos de Ponta Grossa e Botucatu, a mudança de predomínio das espécies entre os tratamentos não ocorreu como em Rondonópolis, onde a faixa de pH da solução do solo entre os tratamentos foi de 4,6 a 5,5. Abaixo do pH 5,0 o Al^{3+} tem predomínio sobre as formas hidroxiladas, e acima ocorre o inverso (Lindsay & Walthall, 1995). Em Ponta Grossa, a faixa de pH esteve abaixo de 5,0 (4,3 e 4,9) e em Botucatu foi acima de 5,0 (5,3 a 5,9).

Em ambientes com maior quantidade de ânions orgânicos na solução do solo, como o SPD, o Al pode permanecer em solução mesmo quando o pH é aumentado por práticas agrícolas como a calagem. As hidroxilas liberadas na reação de dissolução do calcário competem com os ânions orgânicos pelas posições coordenadas do Al, diminuindo assim a formação de espécies de Al-OH, bem com a precipitação na forma hidroxilada $\text{Al}(\text{OH})_3$. Kwong & Huang (1979), estudando a precipitação do Al na forma hidroxilada, numa solução com pH próximo de 10, contendo $1,1 \text{ mmol L}^{-1}$ de Al e relação molar OH/Al de 2, observaram que 36,9% do Al era precipitado na ausência dos ânions orgânicos na solução. Com a adição de 1 e $100 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ de ácido málico, a precipitação diminuiu para 30,6% e 20,5%, respectivamente; enquanto com a adição de 1 e $100 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ de ácido cítrico a precipitação foi de 12,4% e 11,0%, respectivamente. A maior ou menor permanência do Al em solução, com o aumento do pH , deverá ser

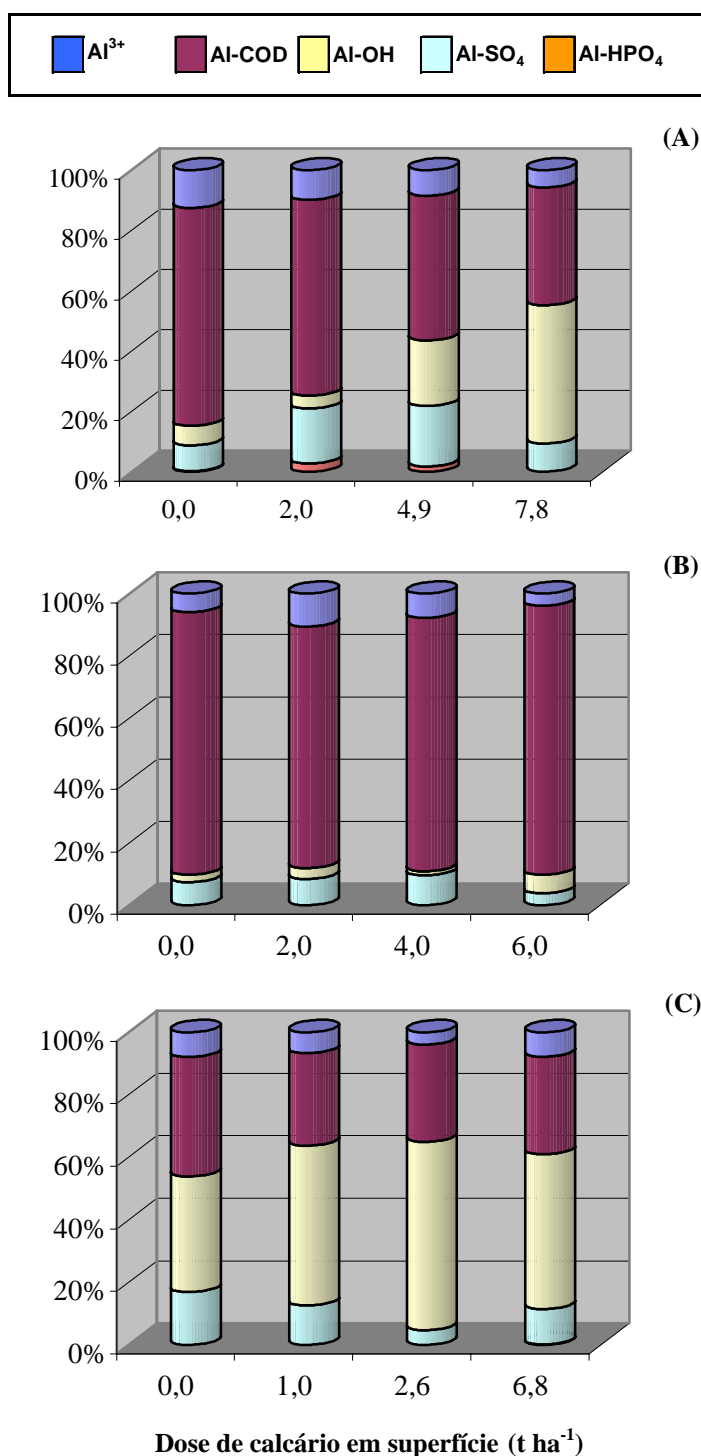


Figura 13 – Espécies de Al na solução, em função da calagem superficial em sistema de plantio direto de dois Latossolos Vermelho distróficos de (A) Rondonópolis/MT e de (B) Ponta Grossa/PR; e (C) de um Nitossolo Vermelho distroférico de Botucatu/SP

controlada pelos tipos de ânions orgânicos presentes em solução e pelas suas constantes de estabilidade termodinâmica com o Al (Huang, 1988).

Na ultrafiltração com membrana de 1 kDa as espécies de Al que passam pela membrana são a livre (Al^{3+}), as ligadas com ânions inorgânicos (ex. Al-SO_4) e o Al ligado aos ânions orgânicos de baixa massa molecular (biomoléculas), enquanto o Al retido pela membrana representa as espécies ligadas aos ânions orgânicos de alta massa molecular (ex. ác. fúlvico). Cerca de 80% do Al complexado com os ânions orgânicos (Al-COD) estava ligado aos compostos orgânicos de alta massa molecular em Rondonópolis/MT e Ponta Grossa/PR, enquanto cerca de 75% do Al não passou pela membrana em Botucatu/SP (Figura 14).

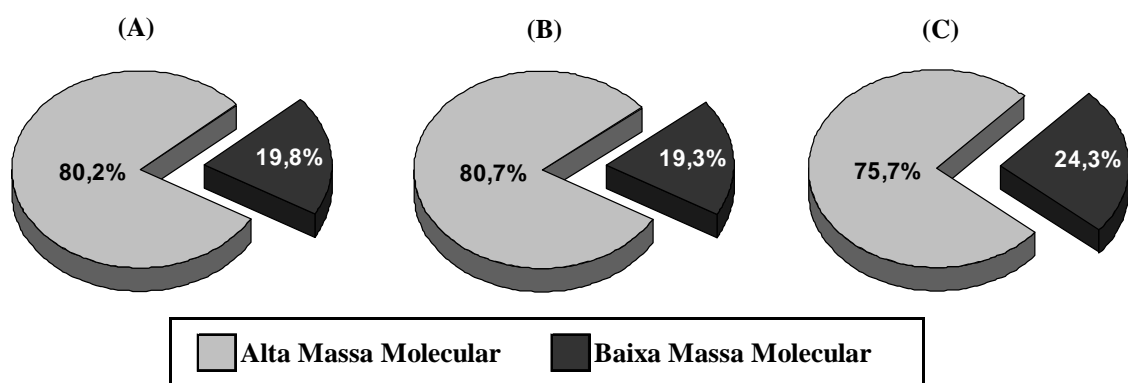


Figura 14 – Distribuição relativa do Al complexado com ânions orgânicos de alta massa molecular (> 1kDa) e de baixa massa molecular (<1kDa) na solução do solo sob sistema de plantio direto, de dois Latossolos Vermelho distróficos de (A) Rondonópolis/MT e de (B) Ponta Grossa/PR, e de um Nitossolo Vermelho distroférico de (C) Botucatu/SP, sob sistema de plantio direto

Os ânions orgânicos de alta massa molecular possuem uma maior cadeia de carbono do que a de ácidos orgânicos simples (ácidos oxálico, málico etc.), o que torna sua decomposição pelos microrganismos mais dificultadas, aumentando sua permanência na solução do solo. Além de o Al estar numa forma menos tóxica as

plantas (complexos orgânicos), estes complexos são mais estáveis na solução do solo. Salet (1998) realizou a separação do Al complexado aos ânions orgânicos em um Latossolo Roxo (LR), de textura muito argilosa, e em um Latossolo Vermelho-Escuro (LE), textura argilosa, ambos do RS, e observou que a maior parte do Al estava complexado a ânions de alta massa molecular. O valor foi de 46 a 68% para o LR e de 61% para o LE, utilizando a técnica de ultrafiltração, e foi de 56 a 92% para o LR e de 63% para o LE, utilizando membrana de diálise.

Em solos sob floresta, Hees et al. (1996), estudando três Spodosols da Suécia, observaram que cerca de 80% do Al presente na solução do solo estavam complexados com compostos orgânicos, sendo apenas 5 a 29% ligado aos ânions de baixa massa molecular. Em Spodosols sob floresta nos EUA, Fox & Comerford (1990) encontraram em média 86% do Al complexado na forma orgânica nos horizontes E, 77% nos horizontes B1 e 54% nos horizontes B2, sendo a fração ligada aos ânions de baixa massa molecular de 12 a 37% do Al-COD. A participação dos ânions orgânicos de baixa massa molecular é maior nos horizontes orgânicos de solos sob floresta. Hees & Lundström (2000) observaram no horizonte O de Spodosols que os complexos de Al com ânions de baixa massa molecular representavam de 38 a 49% dos complexos orgânicos, enquanto no horizonte E essa participação baixou para 11 a 29%.

O teor dos ânions orgânicos de alta massa molecular deve estar em equilíbrio com o teor de MO do solo, o qual possui pouca variação ao longo de um ciclo agrícola. Por sua vez, os ânions orgânicos de baixa massa molecular (biomoléculas) apresentam maiores variações, pois dependem da adição dos resíduos orgânicos no solo e da atividade microbiana (Salet 1998). Desta forma, deve se esperar que a complexação do Al pelas biomoléculas seja maior logo após a adição de um resíduo no solo, o que aumenta a importância dos ânions de alta massa molecular, conforme as biomoléculas são utilizadas pelos microrganismos.

Um dos primeiros mecanismos pelos quais os ânions orgânicos de baixa massa molecular são removidos da solução do solo é pela absorção pelos microrganismos, por serem uma das fontes mais lábeis de C no solo (Jones & Edwards, 1998). A taxa de decomposição desses compostos é rápida, apresentando meia-vida de

1-5 h nas camadas mais superficiais no solo, chegando a 5-12 h no subsolo (Jones, 1998). A meia-vida dos ânions orgânicos de baixa massa molecular é menor do que duas semanas em solução, após o início da decomposição dos resíduos (Miyasawa et al., 1993; Franchini et al., 2001).

A sorção dos ânions orgânicos de baixa massa molecular também é um importante fator que controla a reatividade desses compostos, principalmente em solos com óxidos e hidróxidos de Fe e Al. Hees et al. (2003), em dois Spodosols sob floresta, observaram maior sorção de oxalato, citrato e acetato, no horizonte B (maior conteúdo de óxidos de Fe e Al), em relação aos horizontes O e E. Neste trabalho, de 65 a 95% do oxalato e de 50 a 65% do citrato foram adsorvidos aos colóides dos solos. Considerando-se que a sorção é um fenômeno rápido, em que mais de 70% ocorre dentro de um minuto (Hees et al., 2003), é provável que ela seja mais importante que a biodegradação no controle da atividade dos ânions orgânicos de baixa massa molecular nos solos com alto conteúdo de óxidos de Fe e Al.

Utilizando amostras indeformadas de Cambissolo Húmico Alumínico Léptico argiloso do RS, após adição de resíduos vegetais de aveia, ervilhaca e nabo-forrageiro, Amaral et al. (2004) não detectaram a presença de ácidos orgânicos de baixa massa molecular na solução do solo, apesar das quantidades altas dos ácidos orgânicos nos resíduos, em especial os ácidos cítrico, málico e transaconítico. A não detecção, em parte, foi explicada pelo procedimento analítico utilizado, em que a secagem do solo pode ter promovido a decomposição dos compostos. Além disso, especulou-se que a argila do solo pode adsorver esses ácidos e que houve facilidade de decomposição microbiana deste compostos.

A magnitude da complexação do Al pelos ânions orgânicos de baixa massa molecular obtida por Miyazawa et al. (1993), Franchini et al. (1999a, b), Ziglio et al. (1999) e Franchini et al. (2001), utilizando quantidades elevadas de resíduos (até 80 t ha⁻¹) ou a utilização direta de extratos vegetais, em solos com teores de MO (7,1 g kg⁻¹) e argila (219 g kg⁻¹) baixos, nem sempre deverá ser observada em solos sob SPD, em que a adição de resíduos é de aproximadamente 6 t ha⁻¹ ano⁻¹ de matéria seca (Amaral et al., 2004).

Nas condições de pH da solução, teor de alumínio solúvel, teor dos ligantes orgânicos e inorgânicos e força iônica dos três experimentos, o alumínio não deve limitar o crescimento radicular das culturas, pois os níveis críticos estimados de atividade na literatura são mais altos do que os valores estimados. O nível crítico está associado a uma redução de 10% no crescimento radicular e foi estimado em $12 \mu\text{mol dm}^{-3}$ para plântulas de café (Pavan et al., 1982); $2 \mu\text{mol dm}^{-3}$ para algodão (Adams & Lund, 1966); $10 \mu\text{mol dm}^{-3}$ (Brenes & Pearson, 1973), $18-19 \mu\text{mol dm}^{-3}$ (Harper et al., 1995) e $24-27 \mu\text{mol dm}^{-3}$ (Diatloff et al., 1998) para milho, $4 \mu\text{mol dm}^{-3}$ para soja (Bruce et al., 1988), e $1,5 \mu\text{mol dm}^{-3}$ para cevada (Cameron et al., 1986). Tais valores variam entre espécies e entre variedades, dependendo de sua tolerância. Silva et al. (2001), estudando a tolerância da soja ao Al, em quatro variedades americanas, observaram que $0,6 \mu\text{mol L}^{-1}$ de Al reduziu em quase 50% o crescimento radicular das variedades susceptíveis, enquanto nas tolerantes, essa diminuição ocorreu somente acima de $3 \mu\text{mol L}^{-1}$.

4.4 Alumínio complexado pela MO do solo

Em Rondonópolis/MT observou-se que apesar do pH ser baixo ($< 5,5$), o teor de Al trocável também é baixo (Tabela 1), o que não está de acordo com o conhecimento gerado no sistema de preparo convencional, em que um pH baixo deveria estar associado a teor de Al trocável alto. Essa diferença no comportamento químico do Al entre sistemas de plantio deve estar ligada à MO do solo.

Na tentativa de eliminar o efeito da MO na extração do Al, as amostras foram queimadas em mufla e tratadas com hipoclorito de sódio e com peróxido de hidrogênio. A melhor eficiência na oxidação do C foi obtida pela queima por mufla, que eliminou cerca de 87% do C do solo, enquanto o peróxido eliminou cerca de 74% e o hipoclorito 65% do C do solo. Estes resultados não estão de acordo com os obtidos por Anderson (1961) e Lavkulich & Wiens (1970), que obtiveram cerca de 98% de

eficiência na eliminação do C das amostras com o hipoclorito de sódio. Talvez a baixa eficiência do hipoclorito neste trabalho possa ter ocorrido por problemas no reagente. A eliminação da MO pelo tratamento com hipoclorito de sódio possui algumas vantagens em comparação aos demais tratamentos, como menor alteração dos óxidos de Fe e Al, sílica e componentes de argila cristalina (Anderson, 1961; Lavkulich & Wiens, 1970). Entretanto, este tratamento eleva a concentração de sódio no extrato, o qual promoveu interferência na determinação do Al, impossibilitando sua determinação. Para que as determinações pudessem ser realizadas no ICP-AES, a concentração salina dos extratos deveria ter um limite máximo de 10.000 mg L^{-1} (Boss & Fredeen, 1997; Brenner et al., 1997; Stepan et al., 2001), o que foi possível somente com altas diluições (100 vezes) do extrato. Tal diluição fez com que os teores de Al ficassem abaixo do limite de detecção de 4 g L^{-1} obtido nas determinações.

A queima em mufla não foi adequada devido aos baixos teores de Al obtidos após o tratamento (Tabela 8) e ao alto coeficiente de variação (90% em Rondonópolis; 77% em Ponta Grossa e 45% em Botucatu). Provavelmente, ocorreram alterações mineralógicas no solo na temperatura utilizada (400°C), como por exemplo, a formação de hidróxido de alumínio nas entrecamadas de minerais 2:1 (Barnhisel & Rich, 1963).

Não houve diferença no teor de Al extraído com $\text{KCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$, após o tratamento das amostras com peróxido de hidrogênio, em função das doses de calcário aplicadas em superfície, nos três locais de estudo. Os teores de Al extraídos aumentaram em cerca de 60 vezes em Rondonópolis/MT e Botucatu/SP, e em torno de 13 vezes em Ponta Grossa/PR (Tabela 8). A diferença na extração do Al, antes e depois do tratamento com peróxido, é indicativo que parte do Al estava adsorvido de forma específica com a MO do solo, o que é reforçado pela correlação positiva entre o teor de Al e o C do solo (Figura 15).

Devem existir diferenças na qualidade da MO entre os locais, sendo esta mais reativa em Rondonópolis/MT e Botucatu/SP, devido à maior quantidade de Al complexado nestes locais. Outro fator é a diferença na resistência à oxidação pelo peróxido entre os ácidos húmico (AH) e fúlvico (AF). Em um Latossolo Vermelho-

Tabela 8. Teores de Al extraído por KCl 1 mol L⁻¹, antes e após os tratamentos para eliminação da MO, de acordo com as doses de calcário aplicadas em superfície, em dois Latossolos Vermelho distróficos de Rondonópolis/MT e Ponta Grossa/PR, e em um Nitossolo Vermelho distroférico de Botucatu/SP, sob sistema de plantio direto

Local	Dose de Calcário	Natural ¹	Mufla ²	Peróxido ³
	t ha ⁻¹	-----	mmol _c kg ⁻¹ -----	
Rondonópolis MT	0,0	1,9 ^{ns}	0,2 ^{ns}	75,6 ^{ns}
	2,0	2,0	0,2	72,2
	4,9	0,9	0,5	71,4
	7,8	0,9	0,3	69,9
Ponta Grossa PR	0,0	9,1*	0,2 ^{ns}	35,0 ^{ns}
	2,0	3,9	0,2	37,2
	4,0	2,4	0,2	34,4
	6,0	1,4	0,3	31,3
Botucatu SP	0,0	0,3 ^{ns}	0,4 ^{ns}	22,5 ^{ns}
	1,0	0,2	0,3	9,9
	2,6	0,2	0,3	13,3
	6,8	0,1	0,3	14,0

¹ teor de Al em KCl 1 mol L⁻¹ no solo natural.

² teor de Al em KCl 1 mol L⁻¹ após queima da MO por mufla – 400°C por 2h.

³ teor de Al em KCl 1 mol L⁻¹ após queima da MO pelo tratamento com peróxido de hidrogênio.

^{ns} – variação entre tratamentos não foi significativa, * - variação significativa a 5%.

Amarelo textura argilosa, e um Latossolo Vermelho-Escuro textura média, de Brasília/DF, Mendonça (1995) observou que a oxidação do AH foi maior do que do AF.

Essa diferença de resistência estaria ligada à proteção física que a argila dá a MO, a qual é influenciada pela densidade de grupos carboxílicos da molécula orgânica (Oades et al., 1989). Como os ácidos fúlvicos possuem maior quantidade de grupos carboxílicos do que os ácidos húmicos (Schnitzer, 1986; Camargo et al., 1999), sua ligação com os óxidos e hidróxidos do solo seria maior, aumentando sua proteção à oxidação.

Em um Latossolo Vermelho-Escuro de Passo Fundo/RS (LE) e um Latossolo Roxo de Coxilha/RS (LR), ambos cultivados sob SPD, Salet (1998) encontrou

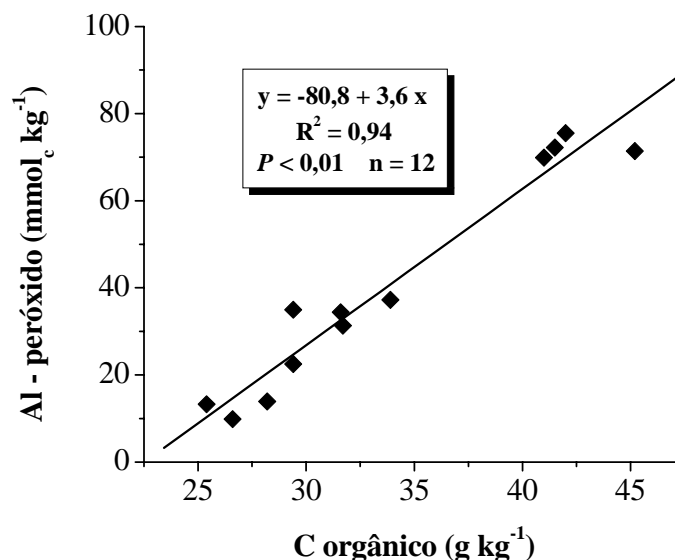


Figura 15 – Correlação entre os teores de Al extraído por KCl 1 mol L⁻¹, após tratamento das amostras com peróxido de hidrogênio, e o C orgânico do solo

que o Al extraído com KCl após o tratamento com peróxido foi 75 e 114 vezes maior que o teor na amostra natural para o LE e LR, respectivamente, na camada de 0-3 cm. Na camada de 0-10 cm, a diferença entre extrações foi de 32 e 86 vezes para o LE e o LR, respectivamente. Apesar da diferença entre as extrações com KCl, os valores absolutos da extração após a queima da MO devem ser vistos com cautela, pois existe a possibilidade de produção de oxalato durante a oxidação da MO pelo peróxido de hidrogênio, o qual pode solubilizar parte do Al inorgânico do solo, especialmente aqueles que possuem alto conteúdo de óxidos de Al mal cristalizados (Farmer & Mitchell, 1963).

Os teores de Al extraído com CuCl₂ (extração do Al ligado à MO) foram maiores do que os de Al trocável, nos três locais de estudo, o que demonstra que parte do Al do solo ligou-se de forma específica com a superfície orgânica que o KCl não extraiu. A calagem não afetou o conteúdo de Al extraído da MO pelo CuCl₂, com exceção nas amostras de Ponta Grossa/SP, nas quais as doses de calcário diminuíram o

teor de Al extraído (Tabela 9). Apesar de a ligação do Al com a MO não poder ser quebrada pelo KCl 1 mol L⁻¹, a calagem, neste local, retirou parte do Al e o precipitou na forma hidroxilada. Em média, o Al extraído com CuCl₂ foi 35 vezes maior do que o extraído com KCl em Rondonópolis, enquanto em Ponta Grossa essa relação foi de 13 vezes (Tabela 9). Em Botucatu, o Al extraído por CuCl₂ foi cerca de 87 vezes maior que o extraído por KCl. Apesar de parte do Al estar possivelmente ligado à MO do SPD de Botucatu, é provável que o Al extraído com CuCl₂ esteja superestimado. Como o pH das amostras de Botucatu é relativamente alto, espera-se que parte do Al esteja precipitado na forma hidroxilada (Al(OH)₃). Na extração com CuCl₂, parte deste Al hidroxilado pode ter sido solubilizado devido ao baixo pH (em torno de 3) da solução extratora.

Tabela 9. Teores de Al extraído com KCl e CuCl₂, de acordo com as doses de calcário aplicadas em superfície, em dois Latossolos Vermelho distróficos de Rondonópolis/MT e Ponta Grossa/PR, e em um Nitossolo Vermelho distroférico de Botucatu/SP, sob sistema de plantio direto

Local	Dose de Calcário	KCl	CuCl ₂	Orgânico ¹
	t ha ⁻¹	-----	mmol _c kg ⁻¹	-----
Rondonópolis MT	0,0	1,9 ^{ns}	44,9 ^{ns}	43,0 ^{ns}
	2,0	2,0	44,4	42,4
	4,9	0,9	41,5	40,6
	7,8	0,9	41,3	40,4
Ponta Grossa PR	0,0	9,1*	43,3**	34,2 ^{ns}
	2,0	3,9	38,6	34,7
	4,0	2,4	32,1	29,7
	6,0	1,4	30,3	28,9
Botucatu SP	0,0	0,3 ^{ns}	24,1 ^{ns}	23,8 ^{ns}
	1,0	0,2	17,4	17,2
	2,6	0,2	18,5	18,3
	6,8	0,1	18,6	18,5

¹ Al-orgânico = Al-KCl – Al-CuCl₂.

^{ns} – variação entre tratamentos não foi significativa, * - variação significativa a 5%.

Os teores de Al extraído com CuCl_2 (Tabela 9) foram menores e apresentaram menor variação entre as repetições em relação à extração com KCl após tratamento com peróxido (Tabela 8). Entretanto, os valores absolutos obtidos pela extração com CuCl_2 também devem ser vistos com cautela, pois a solução extratora possui um pH baixo, o qual pode solubilizar formas inorgânicas de Al, principalmente em solos com alto conteúdo de óxidos de Al mal cristalizados (Bertsch & Bloom, 1996).

Em média, as amostras de Rondonópolis possuem 96% do Al na forma complexada com MO ($\text{Al-MO} = \text{Al CuCl}_2 - \text{Al KCl}$), enquanto as de Ponta Grossa apresentaram 79% (Figura 16). Tal diferença pode ser explicada pelo maior teor de MO em Rondonópolis. Mendonça & Rowell (1994) estudaram um Latossolo Vermelho-Amarelo sob cerrado natural e cultivado com preparo convencional durante seis e quatorze anos e observaram aumento da complexação do Al pela MO com o aumento do teor de MO do solo, sendo maior para o cerrado natural em relação à área cultivada. Salet (1998), comparando amostras de um Latossolo Vermelho-Escuro de Passo Fundo/RS, coletados em diferentes profundidades, constatou que na camada de 0-3 cm,

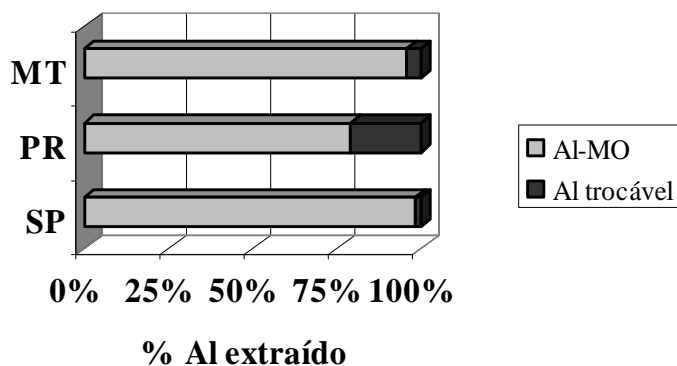


Figura 16 – Porcentagem de Al na forma trocável (Al trocável) e na forma complexada com a MO ($\text{Al-MO} = \text{Al extraído por CuCl}_2 - \text{Al extraído por KCl}$) do extraído com CuCl_2 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, nos dois Latossolos Vermelho distróficos de Rondonópolis/MT e de Ponta Grossa/PR, e de um Nitossolo Vermelho distroférico/SP, sob sistema de plantio direto. Valores referente a média dos quatro tratamentos de cada local

em que o teor de MO era maior ($46,4 \text{ g kg}^{-1}$), o teor de Al trocável era menor ($0,8 \text{ mmol}_c \text{ kg}^{-1}$) em relação à camada de 0-10 cm (MO $41,2 \text{ g kg}^{-1}$; Al trocável $1,8 \text{ mmol}_c \text{ kg}^{-1}$), tendo ambas as camadas pHs semelhantes (4,8 e 4,9 para 0-3 e 0-10 cm, respectivamente).

Os teores de Al trocável tiveram correlação negativa com o pH do solo (Figura 17A). Apesar de parte do Al estar ligado a MO do solo, a correlação entre o Al trocável e o C orgânico do solo não foi significativa (Figura 17B). Mesmo a correlação dentro de cada experimento não foi observada ($R^2 = 0,20$, $P = 55,2\%$ para Rondonópolis, $R^2 = 0,39$, $P = 37,5\%$ para Ponta Grossa, e $R^2 = 0,06$, $P = 75,4\%$ para Botucatu). Entretanto, correlação positiva foi encontrada entre os teores de C do solo e o Al extraído com CuCl_2 (Figura 17C) e Al-orgânico (Figura 17D). Correlação negativa entre o teor de Al trocável e a MO foi observada por Salet (1998), que estudou amostras de um Latossolo Vermelho-Escuro do RS, com valores de pH próximos e com variação no teor de MO. A falta de correlação entre os resultados deste trabalho pode ser explicada pela diferença entre solos e pela variação de pH entre as amostras do mesmo solo.

A fração do Al adsorvida especificamente ou formando complexo de esfera interna com a MO do solo apresenta uma dessorção muito lenta, o que dificulta seu equilíbrio com o Al da solução do solo (Salet, 1998). Deste modo, no SPD, em que o acúmulo de MO propicia condições ideais para que o Al seja adsorvido especificamente, o Al pode apresentar menor toxidez às plantas, mesmo em ambientes com condições favoráveis à ocorrência da toxidez (baixo pH). O Al está ligado, principalmente, aos grupos carboxílicos da MO e fica numa forma menos reativa do que o Al adsorvido aos sítios trocáveis das argilas (Bertsch & Bloom, 1996). Esta fração do Al não é extraída com sais não tamponados como o $\text{KCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$, que extraí menos do que 10% do Al ligado a MO (Bloom et al, 1979). Desta forma, é interessante a utilização de extratores específicos para a determinação do Al adsorvido à MO do solo, que apesar de não estar em equilíbrio direto com a solução do solo e, assim, não causar toxidez às plantas, é passível de ser liberado pelo uso após algumas práticas agrícolas que possam acelerar a decomposição da MO do solo, como a incorporação do calcário, por exemplo.

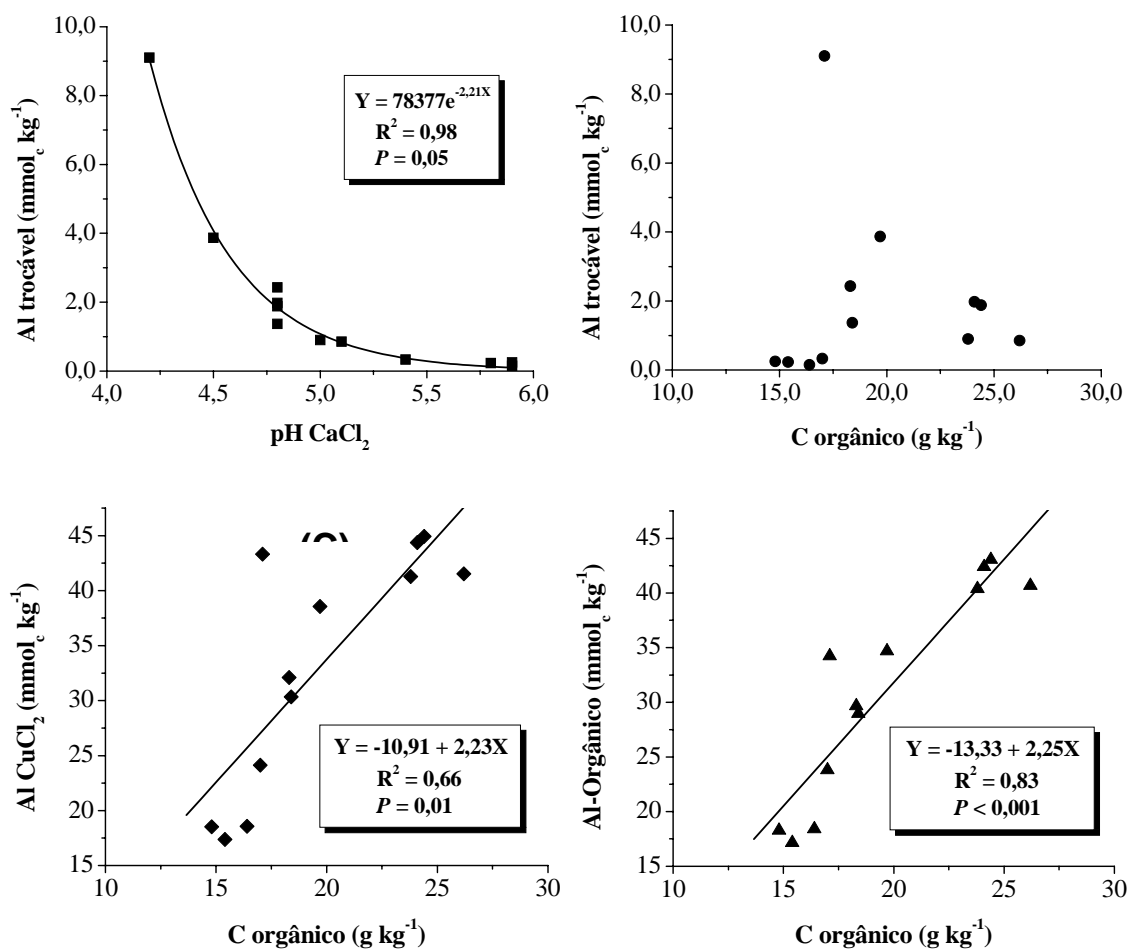


Figura 17 – Correlações entre: (A) Al trocável e pH; (B) Al trocável e MO; (C) Al extraído por CuCl₂ e MO; e (D) Al-orgânico e MO. Valores referentes aos quatro tratamentos e três locais (n = 12)

4.5 Grau de humificação da matéria orgânica do solo

Embora haja vantagens do fracionamento físico em relação ao fracionamento químico da MO, não foi possível realizar as análises dos radicais livres semiquinona (RLS) nas amostras. Nas amostras de Botucatu/SP, o alto teor de Fe,

mesmo após o tratamento com ditonito, não possibilitou as determinações por ressonância paramagnética eletrônica (RPE), devido à interferência deste elemento nos espectros. Nas amostras de Ponta Grossa/PR, a interferência da fração mineral não pode ser minimizada pela técnica de subtração de espectros, pois o tratamento para eliminar a MO por aquecimento na mufla fez com que o sinal do quartzo sumisse, não sendo possível eliminar sua interferência (Figura 18). Desta forma, o estudo do grau de humificação da MO das amostras será discutido com base nos resultados do fracionamento químico e da análise elementar dos ácidos húmicos (AH).

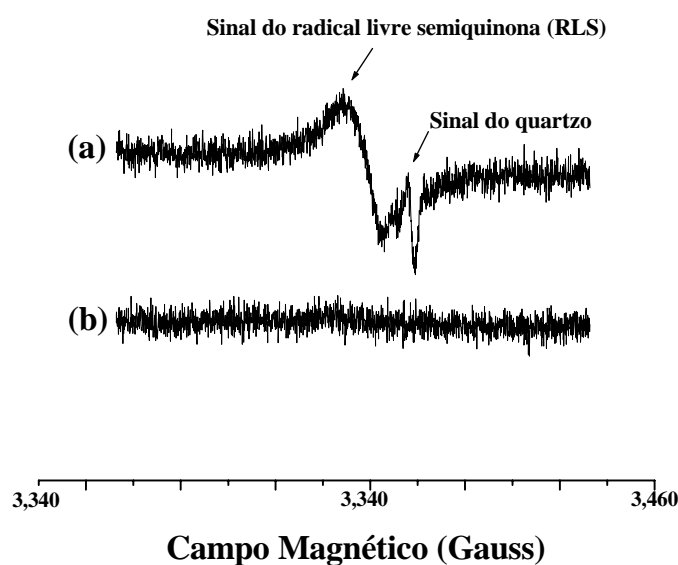


Figura 18 – Espectro de ressonância paramagnética eletrônica do Latossolo Vermelho distrófico de Ponta Grossa/PR na (a) amostra natural e (b) após queima em mufla, para eliminação da interferência da fração mineral

As amostras de AH de Rondonópolis/MT e de Botucatu/SP possuem valores mais altos de C, H e S, e menores de O do que em Ponta Grossa/PR. Por outro lado, os teores de N seguiram a seqüência $SP > MT > PR$ (Tabela 10). Os valores dos elementos estão próximos à média e dentro da faixa dos teores comumente encontrados em AH do solo (Schnitzer & Kan, 1978), exceto o teor de O na amostra de Ponta

Tabela 10. Composição elementar e relações atômicas moleculares das amostras dos ácidos húmicos de dois Latossolos Vermelho distróficos de Rondonópolis/MT e de Ponta Grossa/PR, e de um Nitossolo Vermelho distroférico de Botucatu/SP

Local	C	N	H	O	S	C/N	H/C	O/C
	----- % -----							
Rondonópolis/MT	52,6	2,7	4,0	39,9	0,7	22,5	0,9	0,6
Ponta Grossa/PR	34,2	2,1	3,3	59,9	0,5	18,9	1,2	1,3
Botucatu/SP	52,5	3,7	4,0	39,1	0,7	16,7	0,9	0,6

Grossa/PR, que ficou acima do valor médio de 35,5%. Pelos valores de relação C/N das amostras, observou-se que o grau de humificação do AH de Rondonópolis/MT é maior do que nos outros dois locais, tendo o AH de Botucatu/SP a menor relação C/N (Tabela 10). A relação C/N dos solos segue a mesma ordem, sendo de 23,8 para o Latossolo de Rondonópolis/MT, 19,0 para o Latossolo de Ponta Grossa/PR, e 14,5 para o Nitossolo de Botucatu/SP.

A relação H/C é considerada um índice de aromaticidade do composto, em que quanto menor o valor desta relação, maior é o grau de aromaticidade, enquanto a relação O/C estima a abundância de grupos funcionais que contêm oxigênio (Canellas et al., 1999). Os AHs de Rondonópolis/MT e Botucatu/SP possuem maior quantidade de macromoléculas aromáticas e menor quantidade de grupos funcionais com O em suas estruturas, em relação ao AH de Ponta Grossa/PR (Tabela 10). A maior aromaticidade dos AHs de Rondonópolis/MT e Botucatu/SP correlacionam-se com o maior grau de humificação destes locais, porém a possibilidade de menor conteúdo de grupos funcionais com O não está de acordo com os resultados de concentração de Al extraído por CuCl_2 (Tabela 9) e por queima da MO por peróxido de hidrogênio (Tabela 8). O Al possui maior afinidade de ligação com grupos funcionais da MO que contenham oxigênio, como o carboxílico, o fenólico e o enólico, em relação a grupos funcionais com N (ex.: amídico e aminoácidos) (Vance et al., 1995). Vale lembrar que a relação

O/C foi determinada somente nos AHs da matéria orgânica, podendo a maior parte do Al estar complexada nos AFs e, além disso, Rondonópolis/MT possui maior conteúdo de C em relação a Ponta Grossa/PR. Donisa et al. 2003, estudando a distribuição de metais entre os ácidos húmicos e fúlvico, de 22 solos da Romênia, observaram que 74 a 79% do Al complexado a MO do solo estava ligado ao AF, enquanto no AH o conteúdo variou de 21 a 26%. A maior proporção de Al ligado ao AF ocorreu pela maior quantidade de grupos carboxílicos no AF em relação ao AH.

A concentração de RLS, obtida por ressonância paramagnética eletrônica (RPE), expressa o grau de humificação dos AH, sendo maior o grau de humificação, quanto maior for a concentração dos RLS (Martin-Neto et al., 1998; Bayer et al., 2000). O Latossolo de Rondonópolis/MT apresentou maior grau de humificação do ácido húmico (AH), seguido pelo Nitossolo (Botucatu/SP), tendo o Latossolo de Ponta Grossa/PR apresentado o menor grau de humificação (Figura 19). Essa diferença encontrada nos teores de C e no grau de humificação da MO está relacionada às condições climáticas das regiões, ao sistema de rotação de culturas utilizado e à diferença textural e mineralógica dos solos.

O estoque de C orgânico no solo é razão entre a taxa de adição (A) de resíduos vegetais ou esterco animais ao solo e a porcentagem de permanência do C adicionado como MO (coeficiente de humificação – k_1) e da taxa de perdas por erosão e oxidação microbiana (k_2). A relação entre estas variáveis é equacionada da seguinte forma (Dalal & Mayer, 1986):

$$CO = \frac{A \times k_1}{k_2}$$

A taxa de adição de C orgânico está diretamente relacionada com o sistema de rotação de culturas utilizado no SPD de cada região. Em Ponta Grossa/PR, onde ocorre melhor distribuição de chuvas durante o ano todo, existe a possibilidade de maior produção de massa vegetal, principalmente no inverno, o que faz com que a adição de resíduos vegetais seja maior do que em regiões em que há um déficit hídrico

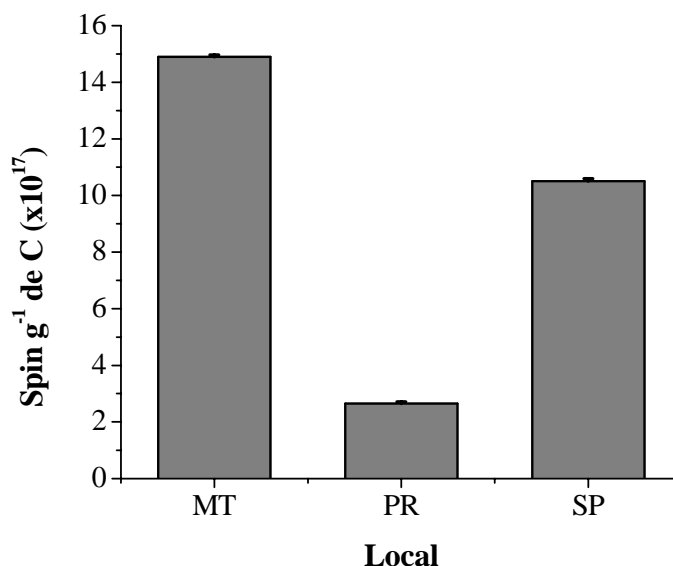


Figura 19 – Concentração dos radicais livres semiquinona dos ácidos húmicos dos dois Latossolos Vermelho distróficos de Rondonópolis/MT e de Ponta Grossa/PR, e do Nitossolo Vermelho distroférico/SP, sob sistema de plantio direto

neste período (Rondonópolis/MT e Botucatu/SP). Além da maior taxa de adição de C orgânico em Ponta Grossa/PR, as temperaturas menores durante o ano fazem com que a taxa de perda de C seja menor em relação a Botucatu/SP e Rondonópolis/MT, o que reflete o menor grau de humificação da MO neste local.

A diferença no grau de humificação entre os locais poderia ser até maior, caso não houvesse diferença textural entre solos. A ligação da MO com a fração mineral dos solos aumenta sua resistência à decomposição microbiana. Um mecanismo de proteção direta é a sorção de moléculas orgânicas na superfície dos minerais de argila, principalmente por meio dos grupos carboxílicos (Bayer et al., 1999). Solos com maior conteúdo de argila e concentração maior de óxidos de Fe e Al, os quais apresentam alta superfície específica, oferecem maior estabilidade à MO, não sendo afetada pelo manejo do solo (Duxbury et al., 1989). Outro mecanismo de proteção física da MO no solo é sua localização no interior de macro e microagregados, o que torna as SHs menos acessíveis

ao ataque de microrganismos e suas enzimas, e aumenta sua resistência à decomposição (Balesdent et al., 2000). Bayer et al. (1999) observaram que as taxas de perda da MO, no SPD, foram maiores num Argissolo Vermelho (2,5%) em relação a um Latossolo Vermelho (1,2%) devido ao menor conteúdo de argila e de óxidos de Fe do Argissolo (argila de 220 e 620 g kg⁻¹, e conteúdo de Fe₂O₃ de 103 e 212 g kg⁻¹ no Argissolo e Latossolo, respectivamente).

Os resultados de RLS foram relativamente altos em Rondonópolis/MT e Botucatu/SP ($\times 10^{18}$ spins g⁻¹ de C). Em amostras de AH de um Podzólico Vermelho do RS sob SPD, Bayer et al. (2000) observaram valores de RLS na ordem de $2,7 \times 10^{17}$ spin g⁻¹ de C no solo descoberto e $1,7 \times 10^{17}$ spin g⁻¹ de C no solo cultivado. Valores próximos aos encontrados nestas amostras foram observados por Martin-Neto et al. (1998) em solos do Pampa Argentino e por Moreira (2003) em SPD no PR.

4.6 Equilíbrio do Al com a fase sólida

Foi observado, por meio do valor do índice de saturação (IS), com base no produto de atividade dos íons Al³⁺ e OH⁻ e na constante termodinâmica do produto de solubilidade dos três minerais, que a condição dos três solos é de não saturação (Figura 20). Houve correlação entre o IS e o teor de COD da solução, sendo que o IS foi maior no LVd de Ponta Grossa/PR, em que o teor de COD foi maior (em média 27 mg kg⁻¹), enquanto no LVd de Rondonópolis/MT, que tem o menor teor de COD (15 mg kg⁻¹), apresentou o menor IS para os três minerais (Figura 20). O COD estaria aumentando o conteúdo de Al e OH na solução e, assim, aumentando o IS dos íons. O IS também teve correlação com o C orgânico do solo, que apresentou menor valor nas amostras com maior conteúdo de C (Rondonópolis/MT). Quanto maior o conteúdo de C, maior a adsorção do Al à MO e menor sua atividade na solução do solo. Wong et al. (1994), estudando um Oxisol e um Ultisol, observaram que a adição de AH nos solos diminuiu o IS, devido a complexação do Al e diminuição do seu teor em solução.

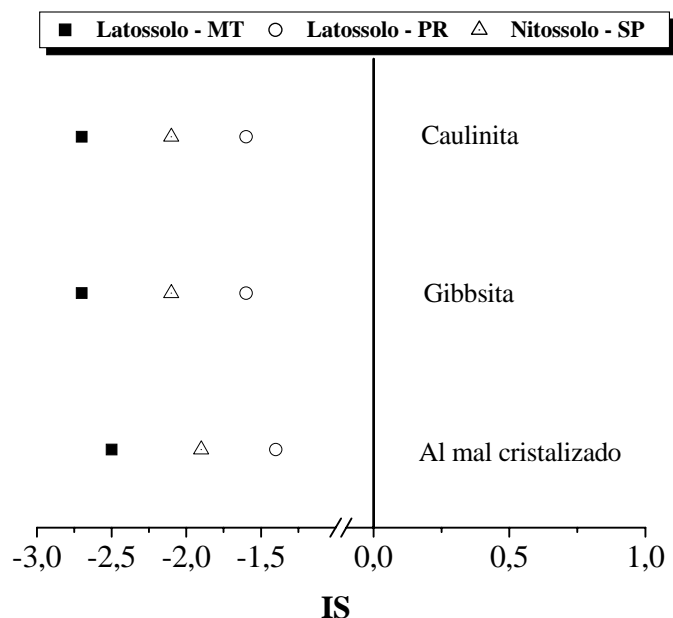


Figura 20 – Índice de Saturação, $IS = \log PAI/K_{eq}$ (PAI – Produto de Atividade dos Íons) da Caulinita, Gibbsita e Al amorfo nos dois Latossolos Vermelho distróficos de Rondonópolis/MT e Ponta Grossa/PR, e no Nitossolo Vermelho distroférico de Botucatu/SP, sob sistema de plantio direto

A atividade do Al^{3+} , expressa como pAl^{3+} , foi linearmente relacionada ao pH da solução do solo (Figura 21). Exceção ocorreu para o Latossolo de Ponta Grossa/PR, que não apresentou relação entre o Al^{3+} da solução do solo e o Al-OH da fase sólida, indicando que o pH não foi o principal atributo a afetar o Al em solução. Os resultados ficaram entre as linhas de equilíbrio de solubilidade da caulinita, gibbsita e óxidos de Al mal cristalizado, porém com coeficientes angulares menores do que 3, o qual é predito para solubilidade destes minerais. Isto demonstra que outros fatores, como a complexação orgânica, devem ter afetado a atividade do Al^{3+} . Em solução de solos sob floresta, em que o COD é um atributo importante na atividade do Al^{3+} , os coeficientes angulares encontrados da equação linear entre pH e pAl^{3+} tem ficado em torno de 1 (Hees et al., 2001). Simonsson & Berggren (1998), em experimentos tipo “batch” de solos sob floresta, encontraram coeficiente angular

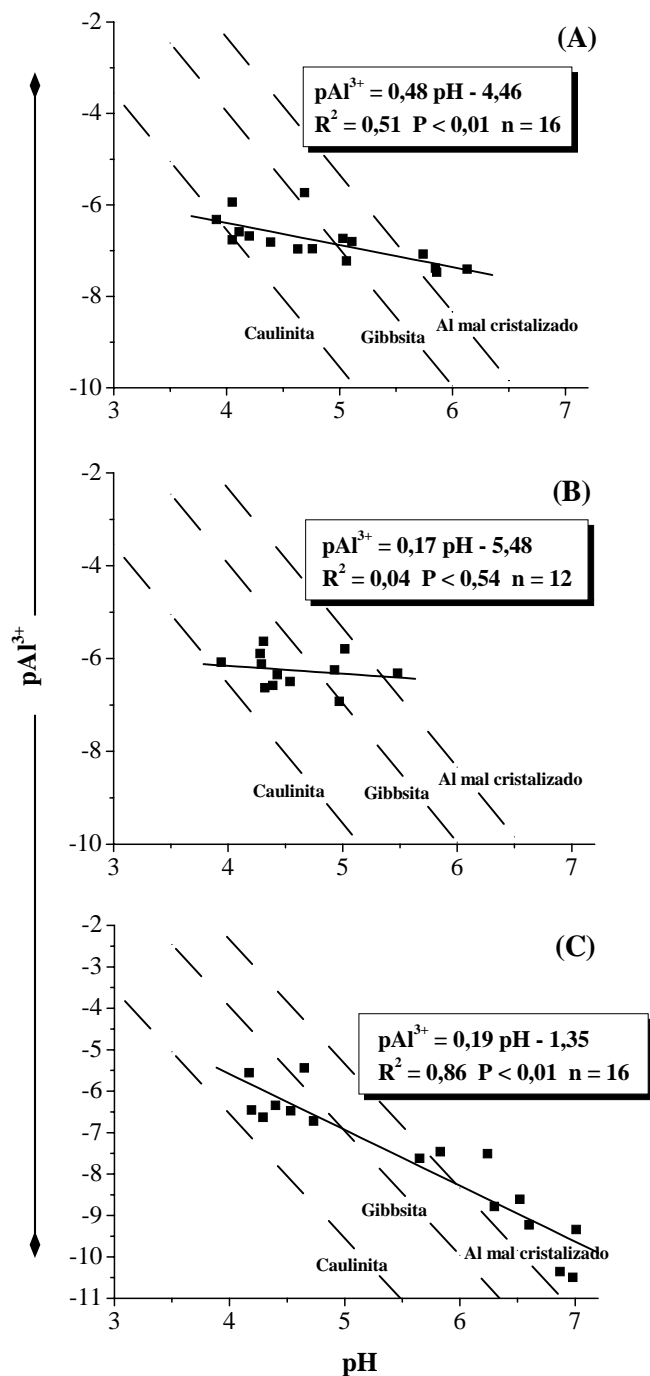


Figura 21 – Relação entre pH e pAl^{3+} na solução dos Latossolos de (A) Rondonópolis/MT e (B) Ponta Grossa/PR; e no Nitossolo (C) Botucatu/SP, sob sistema de plantio direto. Linha inteira representa a regressão linear do pAl^{3+} em relação ao pH. Linha tracejada indica o equilíbrio da Caulinita, Gibbsite e Al amorfo com $\text{Log } K_{eq}$ de 5,45, 8,04 e 9,66, respectivamente (Lindsay & Walthall, 1995)

de 1,65, o que indicou que a solubilidade do Al foi controlada pela complexação orgânica. Hees et al. (2001), com 180 Spodosols sob floresta, observaram valores de coeficiente angular variando de 0,94 a 1,31, na faixa de pH de 4,0 a 6,2. Wong et al. (1994) observaram que com a adição de ácido húmico (AH) em um Oxisol o coeficiente angular da equação linear passou de 2,74 no solo não tratado para 2,16 no solo tratado. Conclui-se, que assim como em solos sob floresta, a complexação orgânica tem papel fundamental no controle da atividade do Al em solos sob SPD.

4.7 Produção das culturas

Da mesma forma como ocorreu nos anos anteriores dos experimentos (Caires et al., 1999 e 2000; Cambri, 2000), bem como no experimento de Botucatu/SP, nos anos agrícolas de 2001/2002 e 2002/2003, não houve resposta das culturas aos tratamentos nos três locais de estudo (Tabela 11). A calagem é utilizada com intuito de corrigir a acidez do solo e fornecer Ca e Mg para as plantas. Desta forma, a falta de resposta das culturas a calagem está de acordo com a baixa atividade do Al^{3+} na solução do solo e a presença de teores de Ca, Mg e K em níveis médios a altos no solo.

A saturação por bases (V%) recomendada para a cultura da soja no estado do Paraná é 70%, enquanto para o Mato Grosso é 50% (EMBRAPA, 2002). Apesar do valor de V% abaixo do recomendado em Rondonópolis/MT (V% de 35% na testemunha) e Ponta Grossa/PR (V% de 16% na testemunha) observou-se alta produção da cultura (Tabela 11). A CTC dos solos é alta (113,3 e 102,8 $mmol_c\ dm^{-3}$, em Rondonópolis/MT e Ponta Grossa/PR, respectivamente), devido ao alto teor de matéria orgânica do sistema de plantio direto; com isso o valor de SB não é baixo, tendo concentrações adequadas dos cátions básicos para as culturas. Estes atributos, juntamente com o efeito menos tóxico do Al neste sistema, seja pelo Al na solução do solo estar complexado aos ligantes orgânicos, seja pelo fato de o Al estar fortemente ligado a MO do solo, fazem com que as culturas tenham condições adequadas de desenvolvimento mesmo com o pH e a V% baixos.

Tabela 11. Produção de soja em Rondonópolis – MT e Ponta Grossa – PR, e de arroz em Botucatu – SP, de acordo com as doses de calcário aplicadas em superfície, nos anos agrícolas de 2001/2002 e 2002/2003, sob sistema de plantio direto

Dose de Calcário	Soja				Arroz	
	Rondonópolis/MT		Ponta Grossa/PR		Botucatu/SP	
	2001/02	2002/03	2001/02	2002/03	2001/02	2002/03
t ha ⁻¹	----- kg ha ⁻¹ -----					
Testem.	3218,1 ^{ns}	2921,4 ^{ns}	3559,2 ^{ns}	3876,7 ^{ns}	3791,4 ^{ns}	2711,5 ^{ns}
Dose 1	3451,1	3279,6	3616,4	3759,3	3882,7	2861,8
Dose 2	3443,2	3251,6	3574,0	3822,3	4111,5	3474,5
Dose 3	3549,6	3272,3	3809,7	3644,0	3890,4	3216,0
CV (%)	8,4	13,5	5,8	7,2	9,6	9,4

¹ Doses para elevar a V% a 50, 70 e 90% em cada local.

^{ns} – variação entre tratamentos não foi significativa, para cada cultura e ano agrícola

A falta de resposta à calagem em sistema de plantio direto tem sido observada em outros trabalhos. Pöttker & Ben (1998), em dois Latossolos distróficos do RS com alta saturação por Al (44,7% no LEd e 33,7% no LRd), não observaram diferenças na produção de grãos das culturas de soja, trigo, milho e aveia, em função da aplicação de doses de calcário. Rheinheimer et al. (2000), em um Argissolo Vermelho distrófico do RS, não observaram respostas na produção de milho, soja e aveia-preta, com a aplicação de doses de calcário, incorporadas ou não. Resultados semelhantes foram obtidos por Alleoni et al. (2003), com soja e milho, em um Latossolo Vermelho distrófico do Paraná, e por Pires et al. (2003), com milho em um Argissolo Vermelho Amarelo de textura argilosa em Minas Gerais.

O modelo para recomendação de calagem, atualmente em uso no Brasil, foi desenvolvido a partir do conhecimento gerado no sistema convencional de manejo do solo. No SPD, a calagem realizada com bases nos índices de tomada de decisão deste modelo não tem tido resposta em todos os casos, sendo necessária a adequação de modelos para este sistema. Anghinoni & Salet (2000), com base no conhecimento da complexação do Al pela MO do solo, da forma de reaplicação de calcário no SPD

(calagem superficial) e da existência da interação de resposta das culturas em SPD ao calcário-fósforo, sugeriram a realização da calagem quando a saturação por Al (Al/CTCe) for maior que 10% ou o P disponível estiver abaixo da classe suficiente. Em Rondonópolis/MT, os níveis de fósforo no solo foram adequados (Tabela 1) e a saturação por Al (m%) variou de 5% na testemunha a 2% na dose mais alta de calcário (7,8 t ha⁻¹ de calcário), explicando assim, com base nos índices do modelo, a falta de resposta da cultura. Entretanto, para Ponta Grossa/PR e Botucatu/SP, os níveis de fósforo foram baixos (Tabela 1), e a m%, na testemunha de Ponta Grossa/PR, foi de 38%, condições estas que, segundo o modelo de Anghinoni & Salet (2000), levariam a resposta das culturas a calagem.

Tais resultados demonstram que são necessários mais estudos na busca de novos indicadores para tomada de decisão quanto à calagem superficial em sistema de plantio direto para correção da acidez, pois o pH, o teor de Al trocável e a V% do solo, isoladamente, não são bons parâmetros de predição da toxicidade do Al em solos que contenham acúmulo de MO.

5 CONCLUSÕES

- A maior parte do Al na solução dos solos sob SPD estava ligada aos ânions orgânicos (Al-COD), sendo esta forma não tóxica às plantas. Nos valores de pH menores que 5,0 o Al-COD representou cerca de 70 a 80% do Al total na solução, e cerca de 30 a 40% nos valores de pH superiores a 5,0;
- Cerca de 75 a 80% do Al-COD estava ligado aos ânions de alta massa molecular na solução do solo;
- No Latossolo Vermelho distrófico (LVd) de Rondonópolis, em que o pH e o teor de alumínio eram baixos, 96% do Al estava complexado com a MO, enquanto no LVd de Ponta Grossa/PR esse valor foi de 75%. O LVd de Rondonópolis/MT, em que o teor de Al extraído por CuCl_2 (complexado a MO) foi maior, apresentou o maior grau de humificação dos três locais, seguido do Nitossolo Vermelho distroférico de Botucatu/SP e do LVd de Ponta Grossa/PR;
- Não houve resposta da soja e do arroz a calagem, nos três locais, nos dois anos agrícolas (2001/2002 e 2002/2003), mesmo com o pH e a V% abaixo do recomendado para as culturas, o que demonstra que o Al estava numa forma não tóxica às plantas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADAMS, F.; LUND, Z.F. Effect of chemical activity of soil solution aluminum on cotton root penetration of acid subsoils. **Soil Science**, v.121, p.193-198, 1966.
- ALLEONI, L.R.F.; ZAMBROSI, F.C.B.; MOREIRA, S.G.; PROCHNOW, L.I.; PAULETTI, V. Liming and electrochemical attributes of an Oxisol under no tillage. **Scientia Agricola**, v.60, p.119-123, 2003.
- AMARAL, A.S.; ANGHINONI, I. Parâmetros químicos no perfil do solos após reaplicação de calcário, com e sem incorporação, em sistema de plantio direto estabelecido. (compact disc). In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 26., Rio de Janeiro, 1997. **Rio 1997 XXVI CBCS: trabalhos**. Rio de Janeiro: SBCS, 1997.
- AMARAL, A.S.; ANGHINONI, I.; DESCHAMPS, F.C. Resíduos de plantas de cobertura e mobilidade dos produtos da dissolução do calcário aplicado na superfície do solo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 28, p.115-123, 2004.
- ANDERSON, J.U. An improved pretreatment for mineralogical analysis of samples containing organic matter. **Clays and Clay Minerals**, v.10, p. 380-388, 1961.
- ANGHINONI, I.; SALET, R.L. Reaplicação de calcário no sistema de plantio direto consolidado. In: KAMINSKI, J. **Uso de corretivos da acidez do solo no plantio direto**. Pelotas: SBCS-Núcleo Regional Sul, 2000. p.41-60.

- BALESDENT, J.; CHENU, C.; BALABANE, M. Relationship of soil organic matter dynamics to physical protection and tillage. **Soil and Tillage Research**, v.53, p.215-230, 2000.
- BARNHISEL, R.I.; RICH, C.I. Gibbsite formation from aluminum-interlayers in montmorillonite. **Soil Science Society of America Journal**. v.27, p.632-635, 1963.
- BAYER, C.; MARTIN-NETO, L.; SAAB, S.C. Diminuição da humificação da matéria orgânica de um Cambissolo Húmico em plantio direto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.27, p.537-544, 2003.
- BAYER, C.; MIELNICZUK, J.; MARTIN-NETO, L. Alterações da matéria orgânica associada a frações minerais induzidas pelo manejo do solo no sul do Brasil. In: ENCONTRO BRASILEIRO SOBRE SUBSTÂNCIAS HÚMICAS, 3., Santa Maria, 1999. **Anais**. Santa Maria: IHSS, 1999. p.125-134.
- BAYER, C.; MARTIN-NETO, L.; MIELNICZUK, J.; SAAB, S.C.; MILORDI, D.M.P.; BAGNATO, V.S. Tillage and cropping system effects on soil humic acid characteristics as determined by electron spin resonance and fluorescence spectroscopies. **Geoderma**, v.105, p.81-92, 2002.
- BAYER, C.; MARTIN-NETO, L.; MIELNICZUK, J.; CERETTA, C.A. Effect of no-till cropping systems on soil organic matter in a sandy clay loam Acrisol from Southern Brazil monitored by electron spin resonance and nuclear magnetic resonance. **Soil & Tillage Research**, v.53, p.95-104, 2000.
- BERTSCH, P.M.; BLOOM, P.R. Aluminum. In: SPARKS, D. (Ed.). **Methods of soil analysis**. Part 3. Chemical methods. Madison: SSSA, 1996. p. 517-550. (Book Series, 5).
- BERTSCH, P.M.; PARKER, D.R. Aqueous polynuclear aluminum species. In: SPOSITO, G. (Ed.). **The environmental chemistry of aluminum**. Boca Raton: Lewis, 1995. p.117-168.

- BLAMEY, F.P.C.; EDWARDS, D.G.; ASHER, C.J. Effects of aluminum, OH:Al and P:Al molar ratios, and ionic strength on soybean root elongation in solution culture. **Soil Science**, v.136, p.197-207, 1983.
- BLOOM, P.R.; ERICH, M.S. The quantification of aqueous aluminum. In: SPOSITO, G. (Ed.). **The environmental chemistry of aluminum**. Boca Raton: Lewis, 1995. p.1-38.
- 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.488-493, 1979.
- BRENES, E.; PEARSON, R.W. Root responses of the gramineae species to soil acidity in on Oxisol and on Ultisol. **Soil Science**, v.116, p.295-302, 1973.
- BRENNER, I.B.; ZANDER, A.; COLE, M.; WISEMAN, A. Comparison of axially and radially viewed inductively coupled plasmas for multi-element analysis: effect of sodium and calcium. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v.12, p. 897-906, 1997.
- BRUCE, R.C.; WARRELL, L.A.; EDWARDS, D.G.; BELL, L.C. Effects of aluminum and calcium in the solution of acid soils on root elongation of *Glycine max* cv. Forest. **Australian Journal of Soil Research**. v.38, p.319-338, 1988.
- BOSS, C.B.; FREDEEN, K.J. **Concepts, instrumentation and techniques in inductively coupled plasma optical emission spectrometry**. The Perkin-Elmer Corporation. USA. 1997.
- CAIRES, E.F.; BANZATTO, D.A.; FONSECA, A.F. Calagem na superfície em sistema de plantio direto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 24, p.161-169, 2000.
- CAIRES, E.F.; CHUEIRI, W.A.; MADRUGA, E.F.; FIGUEIREDO, A. Alterações de características químicas do solo e resposta da soja ao calcário e gesso aplicados na superfície em sistema de cultivo sem preparo do solo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.22, p.27-34, 1998.

- CAIRES, E.F.; FELDHAUS, I.C.; BARTH, G.; GARBUIO, F.J. Lime and gypsum application on the wheat crop. **Scientia Agricola**, v.59, p.357-364, 2002.
- 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 de plantio direto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.23, p.315-327, 1999.
- CAMARGO, F.A.O.; SANTOS, G.A.; GUERRA, J.G.M. Macromoléculas e substâncias húmicas. In: SANTOS, G.A.; CAMARGO, F.A.O. **Fundamentos da matéria orgânica do solo: ecossistemas tropicais & subtropicais**. Porto Alegre: Gênese, 1999. p. 27-40.
- CAMARGO, O.A.; MONIZ, A.C.; JORGE, J.A.; VALADARES, J.M.A.S. **Métodos de análise química, mineralógica e física de solos do Instituto Agrônomo de Campinas**. Campinas: Instituto Agrônomo, 1986. 94p. (IAC. Boletim Técnico, 106).
- CAMBRI, M.A. Atributos químicos e produção de soja de um Latossolo de cerrado sob semeadura direta em função da calagem. Piracicaba, 2000. 104p. Dissertação (Mestrado) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo.
- CAMERON, R.S.; RITCHIE, G.S.P.; ROBSON, A.D. Relative toxicities of inorganic aluminum complexes to barley. **Soil Science Society of America Journal**, v.50, p.1231-1236, 1986.
- CANELLAS, L.P.; MORAES, A.A.; RUMJANEK, V.M.; SANTOS, G.A. Métodos complementares. In: SANTOS, G.A.; CAMARGO, F.A.O. **Fundamentos da matéria orgânica do solo: ecossistemas tropicais & subtropicais**. Porto Alegre: Gênese, 1999. p. 413-436.

- CHANTIGNY, M.H.; ANGERS, D.A.; PRÉVOST, D.; VÉZIMA, L.P.; CHALIFOUR, F.P. Soil aggregation and fungal and bacterial biomass under annual and perennial cropping systems. **Soil Science Society of America Journal**, v.61, p. 262-267, 1997.
- DALAL, R.C.; MAYER, R.J. Long-term trends in fertility of soils under continuous cultivation and cereal cropping in southern Queensland. II. Total organic carbon and its rate of loss from the soil profile. **Australian Journal of Soil Research**, v.24, p.281-292, 1986.
- DIATLOFF, E.; HARPER, S.M.; ASHER, C.; SMITH, F.W. Effects of humic and fúlvico acids on the rhizotoxicity of lanthanum and aluminum to corn. **Australian Journal of Soil Research**, v.36, 913-919, 1998.
- DIJKSTRA, F.A.; FITZHUGH, R.D. Aluminum solubility and mobility in relation to organic carbon in surface soils affected by six tree species of the northeastern United States. **Geoderma**, v.114, p.33-47, 2003.
- DONISA, C.; MOCANU, R.; STEINNES, E. Distribution of some major and minor elements between fulvic and humic acid fractions in natural soils. **Geoderma**, v.111, p.75-84, 2003.
- DUXBURY, J.M.; SMITH, M.S.; DORAN, J.M. Soil organic matter as a source and a sink of plant nutrients. In: COLEMAN, D.C.; OADES, J.M.; UEHARA, G. (Eds.). **Dynamics of soil organic matter in tropical ecosystems**. Honolulu: Universidade do Havaí, Projeto NifTAL, 1989. p.33-67.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. Centro Nacional de Pesquisa de Soja. **Tecnologias de produção de soja - região central do Brasil - 2003**. Londrina:Embrapa Soja; Brasília:Embrapa Cerrados; Dourados:Embrapa Agropecuária Oeste; Piracicaba:ESALQ, 2002. 199p.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. Brasília: Embrapa Produção de Informação; Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 1999. 412p.

- ESTADOS UNIDOS. Department of Agriculture. Soil Survey Division. Soil Conservation Service. Soil Survey Staff. **Soil taxonomy**: a basic system of soil classification for making and interpreting soil surveys. Washington, 1975. 754p. (USDA. Agriculture Handbook, 436).
- FAGERIA, N.K.; BALIGAR, V.C.; JONES, C.A. **Growth and mineral nutrition of field crops**. 2.ed. New York: Marcel Dekker, 1997. 624p.
- FARMER, V.C.; MITCHELL, B.D. Occurrence of oxalates in soil clays following hydrogen peroxide treatment. **Soil Science**. v.96, p.221-229, 1963.
- FEDERAÇÃO BRASILEIRA DE PLANTIO DIRETO NA PALHA. FEBRAPDP. **Evolução do plantio direto no Brasil – 72 a 99**. <http://www.agri.com.br/febrapdp> (15 set. 2003).
- FOX, T.R.; COMERFORD, N.B. Low-molecular-weight organic acids in selected forest soils of the southeastern USA. **Soil Science Society of America Journal**, v.54, p. 1139-1144, 1990.
- FOY, C.D. Plant adaptation to acid, aluminum-toxic soil. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v.19, p.959-987, 1988.
- FRANCHINI, J.C.; GONZALES-VILA, F.J.; CABRERA, F.; MIYAZAWA, M.; PAVAN, M.A. Rapid transformations of plant water-soluble organic compounds in relation to cation mobilization in an acid Oxisol. **Plant and Soil**, v.231, p.55-63, 2001.
- FRANCHINI, J.C.; MALAVOLTA, E.; MIYAZAWA, M.; PAVAN, M.A. Alterações químicas em solos ácidos após a aplicação de resíduos vegetais. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.23, p.533-542, 1999a.
- FRANCHINI, J.C.; MIYAZAWA, M.; PAVAN, M.A.; MALAVOLTA, E. Dinâmica de íons em solo ácido lixiviado com extratos de resíduos de adubos verdes e soluções puras de ácidos orgânicos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.34, p.2267-2276, 1999b.

- GEE, G.W.; OR, D. Particle-size analysis. In: DANE, J.H.; TOOP, G.C. (Ed.). **Methods of soil analysis: physical methods**. Madison: Soil Science Society of America, 2002. p.255-293. (Book Series, 5).
- GRIMM, D.M.; AZARRAGA, L.V.; CARREIRA, L.A.; SUSETYO, W. Continuous multiligant distribution model used to predict the stability constant of copper (II) metal complexation with humic material from fluorescence quenching data. **Environmental Science & Technology**, v.25, p.1427-1431, 1991.
- GUSTAFSSON, J.P. **Visual MINTEQ**. <http://www.lwr.kth.se/English/OurSoftware/Vminteq> (02 out. 2003).
- HARGROVE, W.L.; THOMAS, G.W. Extraction of aluminum from aluminum-organic matter complexes. **Soil Science Society of America Journal**, v.45, p.151-153, 1982.
- HARPER, S.M.; EDWARDS, D.G.; KERVEN, G.L.; ASHER, C.J. Effects of organic acid fractions extracted from *Eucalyptus camaldulensis* leaves on root elongation of maize (*Zea mays*) in the presence and absence of aluminum. **Plant and Soil**, v.171, p.189-192, 1995.
- HEES, P.A.W. van; LUNDSTRÖM, U.S. Equilibrium models of aluminum and iron complexation with different organic acids in soil. **Geoderma**, v.94, p, 201-221, 2000.
- HEES, P.A.W. van; ANDERSSON, A.M.T.; LUNDSTRÖM, U.S. Separation of organic low molecular weight aluminum complexes in soil solution by liquid chromatography. **Chemosphere**, v. 33, p. 1951-1966, 1996.
- HEES, P.A.W. van.; LUNDSTRÖM, U.; DANIELSSOM, R.; NIBERG, L. Controlling mechanisms of aluminum in soil solution – an evaluation of 180 podzolic forest soils. **Chemosphere**, v. 45, p.1091-1101, 2001.

- HEES, P.A.W. van; VINOGRADOFF, S.I.; EDWARDS, A.C.; GODBOLD, D.L.; JONES, D.L. Low molecular weight organic acid adsorption in forest soils: effects on soil solution concentrations and biodegradation rates. **Soil Biology & Biochemistry**, v.35, p.1015-1025, 2003.
- HUANG, P.M. Ionic factors affecting aluminum transformation and the impact on soil and environmental sciences. **Advances in Soil Science**, v.8, p.2-78, 1988.
- HUE, N.V.; AMIEN, I. Aluminum detoxification with green manures. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v.20, p.1499-1511, 1989.
- HUE, N.V.; LICUDINE, D.L. Amelioration of subsoil acidity through surface application of organic manures. **Journal of Environmental Quality**, v.28, p.623-632, 1999.
- JONES, D.L. Organic acids in the rizosphere – a critical review. **Plant and Soil**, v.205, p.25-44, 1998.
- JONES, D.L.; EDWARDS, A.C. Influence of sorption on the biological utilization of two simple carbon substrates. **Soil Biology & Biochemistry**, v.30, p.1895-1902, 1998.
- KÄMPF, N.; SCHWERTMANN, U. Relações entre óxidos de ferro e a cor em solos caulíníticos do Rio Grande do Sul. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.7, p.27-31, 1983.
- KINRAIDE, T.B. Identify of the rhizotoxic aluminum species. In: WRIGHT, R.J. et al. (Ed.). **Plant-soil interactions at low pH**. Netherland: Kluwer, 1991. p.717-728.
- KWONG, N.K.K.F.; HUANG, P.M. The relative influence of low-molecular-weight complexing organic acids on the hydrolysis and precipitation of aluminum. **Soil Science**, v.128, p.337-342, 1979.
- LAVKULICH, L.M.; WIENS, J.H. Comparison of organic matter destruction by hydrogen peroxide and sodium hypochlorite and its effects on selected mineral constituents. **Soil Science Society of America Proceedings**, v.34, p.755-758, 1970.

- LINDSAY, W.L.; WALTHALL, P.M. The solubility of aluminum in soils. In: SPOSITO, G. (Ed.). **The environmental chemistry of aluminum**. Boca Raton: Lewis, 1995. p.333-361.
- LOPES, A.S. **Solos sob “cerrado”: características, propriedades e manejo**. Piracicaba: POTAFOS, 1984. 162p.
- MA, J.F.; RYAN, P.R.; DELHAIZE, E. Aluminum tolerance in plants and the complexing role of organic acids. **Trends in Plant Science**, v.6, p.273-278, 2001.
- MARTIN-NETO, L.; ANDRIULO, A.E.; TRACHETTA, D.G. Effects of cultivation on ESR spectra of organic matter from soil size fractions of molisol. **Soil Science**, v.157, n.6, p.365-372, 1994.
- MARTIN-NETO, L.; RAMÓN ROSELL, SPOSITO, G. Correlation of spectroscopic indications of humification with mean annual rainfall along a temperature grassland climosequence. **Geoderma**, v.81, p.305-311, 1998.
- MARTIN-NETO, L.; NASCIMENTO, O.R.; TALAMONI, J.; POPPI, N.R. EPR of micronutrients-humic substances complexes extracted from a brazilian soil. **Soil Science**, v.151, n.5, p.369-377, 1991.
- MENDONÇA, E.S. Oxidação da matéria orgânica e sua relação com diferentes formas de alumínio de latossolos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 19, p.25-30, 1995.
- MENDONÇA, E.S.; ROWELL, D.L. Dinâmica do alumínio e de diferentes frações orgânicas de um latossolo argiloso sob Cerrado e soja. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.18, p.295-303, 1994.
- MIYAZAWA, M.; CHIERICE, G.O.; 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, 1992a.

- MIYAZAWA, M.; CHIERICE, G.O.; PAVAN, M.A. Determinação indireta de alumínio no solo com eletrodo seletivo de fluoreto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.16, p.133-138, 1992b.
- 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.
- MOREIRA, S.G. Formas químicas no solo e disponibilidade de micronutrientes à soja em sistema de semeadura direta. Piracicaba, 2003. 149p. Tese (Doutorado) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo.
- MOTTA, A.C.; PREVEDELLO, B.M.S. Micronutrientes: fatores que afetam a disponibilidade e respostas das culturas. In: SÁ, J.C.M. (coord.) **Curso sobre o manejo do solo no sistema de plantio direto**. Castro: Fundação ABC, 1995. p.302-327.
- NOVOTNY, E.H. Estudos espectroscópicos e cromatográficos de substâncias húmicas de solos sob diferentes sistemas de preparo. São Carlos, 2002. 215p. Tese (Doutorado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- OADES, J.M.; GILLMAN, G.P.; UEHARA, G. Interactions of soil organic matter and variable-charge clays. In: COLEMAN, D.C.; OADES, J.M.; UEHARA, G. (Eds.) **Dynamics of soil organic matter in tropical ecosystems: NifTAL project**. Honolulu: University of Hawaii, 1989. p.69-96.
- O AGRONÔMICO, IAC 202: arroz de alta produtividade e qualidade para cultura de sequeiro. Campinas, v. 52, n.1, p. 24-25, 2000.
- OLIVEIRA, E.L. de; PAVAN, M.A. Control of acidity in no-tillage system soybean production. **Soil and Tillage Research**, v.38, n.1-2, p.47-57, 1996.
- OLIVEIRA, C.C.; PAVAN, M.A.; MIYAZAWA, M.; FRANCHINI, J.C. Determinação de alumínio orgânico do solo extraído com CuCl_2 . **Arquivos de Biologia e Tecnologia**, v.40, p.213-223, 1997.

- PAULETTI, V. Disponibilidade e resposta de culturas a micronutrientes em solos arenosos. In: FRIES, M.R. (Coord.). **Plantio direto em solos arenosos: alternativas de manejo para a sustentabilidade agropecuária**. Santa Maria: UFSM, 1998. p.82-103.
- PAVAN, M.A.; BINGHAM, F.T.; PRATT, P.F. Toxicity of aluminum to coffee (*Coffea arabica* L.) in Ultisols and Oxisols amended with amended with CaCO_3 , MgCO_3 and $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. **Soil Science Society of America Journal**, v.46, p.1201-1207, 1982.
- PIRES, F.R.; SOUZA, C.M.; QUEIROZ, D.M.; MIRANDA, G.V.; GALVÃO, J.C.C. Alteração de atributos químicos do solo e estado nutricional e características agronômicas de plantas de milho, considerando as modalidades de calagem em plantio direto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.27, p.121-131, 2003.
- PÖTTKER, D.; BEN, J.R. Calagem para uma rotação de culturas no sistema de plantio direto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.22, p.675-684, 1998.
- QUAGGIO, J.A. **Acidez e calagem em solos tropicais**. Campinas: Instituto Agrônomo, 2000. 111p.
- RAIJ, B. van; ANDRADE, J.C. de; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J.A. **Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais**. Campinas: Instituto Agrônomo, 2001. 285p.
- RAIJ, B. van; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J.A.; FURLANI, A.M.C. **Recomendações de adubação e calagem para o estado de São Paulo**. Campinas: Instituto Agrônomo/Fundação IAC, 1996. 285p. (IAC. Boletim Técnico, 100).
- RHEINHEIMER, 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.
- ROCHA, J.C.; ZARA, L.F.; ROSA, A.H.; SARGENTINI Jr.; BURBA, P. Substâncias húmicas: sistema de fracionamento seqüencial por ultrafiltração com base no tamanho molecular. **Química Nova**, v.23, p.410-412, 2000.

- SÁ, J.C.M. Plantio direto: transformações e benefícios ao agroecossistema. In: SÁ, J.C.M. (coord.). **Curso sobre o manejo do solo no sistema de plantio direto**. Castro: Fundação ABC, 1995. p.1-13.
- SÁ, J.C.M. Dinâmica da matéria orgânica do solo em sistemas de manejo convencional e plantio direto. Piracicaba, 2001. 141p. Tese (Doutorado) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo.
- SALET, R.L. Dinâmica de íons na solução de um solo submetido ao sistema de plantio direto. Porto Alegre, 1994. 110p. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- SALET, R.L. Toxidez de alumínio no sistema de plantio direto. Porto Alegre, 1998. 109p. Tese (Doutorado) – Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- SANTOS, H.P.; 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.449-453, 1995.
- SCHNITZER, M. Binding of humic substances by soil mineral colloids. In: HUANG, P.M.; SCHNITZER, M. **Interactions of soil minerals with natural organics and microbes**. Madison: Soil Science Society of America, 1986. p.78-100.
- SCHNITZER, M.; KAN, S.U. **Soil organic matter**. Amsterdam: Elsevier, 1978. 319p.
- SIDIRAS, N.; PAVAN, M.A. Influência do sistema de manejo do solo no seu nível de fertilidade. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.9, p.249-254, 1985.
- SILVA, I.R.; SMYTH, T.J.; RAPER, C.D.; CARTER, T.E.; RUFTY, T.W. Differential aluminum tolerance in soybean: an evaluation of the role of organic acids. **Physiologia Plantarum**. v.112, p.200-210, 2001.
- SIMONSSON, M.; BERGGREN, D. Aluminum solubility related secondary solid phases in upper B horizons with spodic characteristics. **European Journal of Soil Science**, v.49, p.317-326, 1988.

- SOUSA, D.M.G. de; CARVALHO, L.J.C.B.; MIRANDA, L.N.de Correção da acidez do solo. In: GOEDERT, W.J. (Ed.) **Solos dos cerrados: tecnologias e estratégias de manejo**. São Paulo: Nobel; Brasília: EMBRAPA, Centro de Pesquisa Agropecuária dos Cerrados, 1985. cap. 4, p.90-127.
- SPOSITO, G. **The thermodynamics of soil solutions**. New York: Oxford University Press, 1981. 223p.
- SPOSITO, G. **The chemistry of soils**. New York: Oxford University Press, 1989. 277p.
- STEPAN, M.; MUSIL, P.; POUSSEL, E.; MERMET, J.M. Matrix-induced shift effects in axially viewed inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. **Spectrochimica Acta**, Part B, v. 56, p. 443-453, 2001.
- TORRENT, J.; SCHWERTMANN, U.; SCHULZE, D.G. Iron oxide mineralogy of some soils of two river terrace sequences in Spain. **Geoderma**, v.23, p.191-208, 1980.
- VANCE, G.F.; STEVENSON, F.J.; SIKORA, F.J. Environmental chemistry of aluminum-organic complexes. In: SPOSITO, G. (Ed.). **The environmental chemistry of aluminum**. Boca Raton: Lewis, 1995. p.169-220.
- WOLT, J.D. Obtaining soil solution: laboratory methods. In: WOLT, J.D. **Soil solution chemistry: applications to environmental science and agriculture**. New York: John Wiley & Sons, 1994. p. 95-120.
- WONG, M.T.F.; NORTCLIFF, S.; SWIFT, R.S. Role of organic matter-Al complexes in the amelioration of soil acidity. In: INTERNATIONAL CONGRESS OF SOIL SCIENCE, 15., Acapulco, 1994. **Soil ecology in sustainable agricultural systems**. Acapulco: Lewis Publishers, 1994. p. 593-609.

WRIGHT, R.J. Soil aluminum toxicity and plant growth. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v.20, p.1479-1497, 1989.

ZIGLIO, C.M.; MIYAZAWA, M.; PAVAN, M.A. Formas orgânicas e inorgânicas de mobilização do cálcio no solo. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v.42, p.257-262, 1999.