

GABRIEL OCTÁVIO DE MELLO CUNHA

**FORMAS DE ALUMÍNIO EM SOLOS COM ALTOS TEORES TROCÁVEIS E
TOXIDEZ NA SOJA E NO MILHO**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, da Universidade do Estado de Santa Catarina, como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Ciência do Solo.

Orientador: Dr. Jaime Antonio de Almeida
Coorientador: Dr. Luciano Colpo Gatiboni

LAGES, SC

2017

Cunha, Gabriel Octávio de Mello
Formas de alumínio em solos com altos teores
troçáveis e toxidez na soja e no milho / Gabriel Octávio de
Mello Cunha. - Lages, 2017.
162 p.

Orientador: Jaime Antonio de Almeida
Inclui bibliografia
Tese (doutorado) - Universidade do Estado de Santa
Catarina, Centro de Ciências Agroveterinárias, Programa de
Pós-Graduação em Ciência do Solo, Lages, 2017.

1.Alumínio troçável. 2.Solos ácidos. 3. Especificação
química do alumínio. 4. Toxidez do alumínio. 5.Nutrição de
plantas. I. Cunha, Gabriel Octávio de Mello. II. Almeida,
Jaime Antonio de. III. Universidade do Estado de Santa
Catarina. Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo. IV.
Título

Ficha catalográfica elaborada pelo autor, com auxílio do programa de geração
automática da Biblioteca Setorial do CAV/UDESC

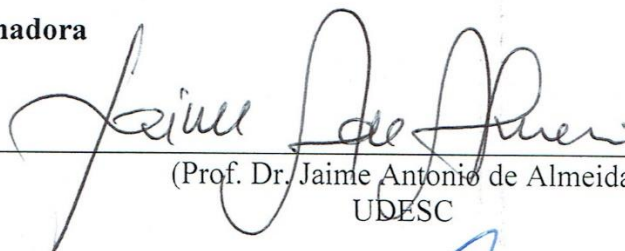
GABRIEL OCTÁVIO DE MELLO CUNHA

**FORMAS DE ALUMÍNIO EM SOLOS COM ALTOS TEORES TROCÁVEIS E
TOXIDEZ NA SOJA E NO MILHO**


Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciência do Solo do Centro de Ciências Agroveterinárias, da Universidade do Estado de Santa Catarina, como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Ciência do Solo.

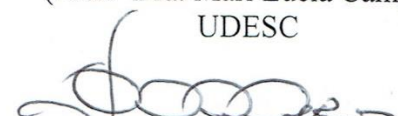
Banca Examinadora


Orientador:

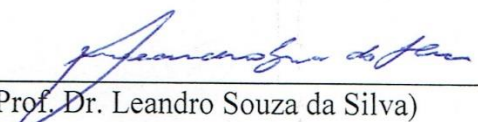

(Prof. Dr. Jaime Antonio de Almeida)
UDESC

Membros:


(Prof.ª Dra. Mari Lúcia Campos)
UDESC


(Prof. Dr. Paulo Roberto Ernani)
UDESC


(Prof.ª Dra. Analu Mantovani)
UNOESC


(Prof. Dr. Leandro Souza da Silva)
UFSM

LAGES, 29/09/2017.

À minha mãe, Joamar Cunha, avó, Maria José, meu avô (Álvaro Villaça, “*in memorian*”), aos meus irmãos (Bianca, Raquel, Alice, Pedro, João Paulo) e ao professor e orientador Jaime Antonio de Almeida.

Dedico.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiro a Deus e todas suas Legiões pelos ensinamentos e, principalmente pela força nas horas difíceis e pela vitória de realizar mais uma conquista em minha vida.

À minha família, minha mãe Joamar Cunha, meus avós Maria José e Álvaro Villaça (“*in memoriam*”), pela educação, pela oportunidade de ter uma família, o amor e a dedicação que sempre tiveram para comigo e meus irmãos nessa longa caminhada e, principalmente, o exemplo de vida que cada um representa. Pelo apoio dado, pelas palavras na hora certa no momento certo, pela preocupação no meu bem-estar, tanto material como espiritual. Com certeza conheci em vida três guerreiros, que apesar das adversidades da vida, conseguem se manter fortes, não se desanimam e sempre estão dispostas ajudar a todos que precisam sem hesitar. O meu muito obrigado e, sem dúvida nenhuma, exemplos a serem seguidos.

Aos meus irmãos Bianca, Raquel, Alice, Pedro, André e João Paulo Cunha pela companhia, pela torcida, pelo amor que todos transmitem e pela ajuda concedida nas horas difíceis.

À Bruna pelo companheirismo, pela força, pelo auxílio nos momentos mais difíceis e, principalmente tudo o que ela representa na minha vida.

Ao professor Jaime Antonio de Almeida pela oportunidade concedida para realização do mestrado e do doutorado, pela confiança depositada na condução dos projetos. Pela amizade, pelo empenho na realização da dissertação e, atualmente, da presente tese (desde a coleta dos solos a serem analisados até a confecção do presente trabalho), pela sabedoria e, sobretudo, pela paciência em mostrar da melhor forma possível o caminho mais certo para o conhecimento. Pelo apoio, pelo incentivo em mostrar que, apesar das limitações, qualquer pessoa é capaz, desde que tenha força de vontade e comprometimento. Deixo de forma clara a honra de trabalhar com o profissional que considero um ícone e um grande mestre, com certeza um profissional sem igual.

Ao professor Paulo Roberto Ernani pelo auxílio na condução dos experimentos, na análise dos resultados, por estar sempre presente e disponível para o esclarecimento das dúvidas que surgiram durante o período do mestrado e doutorado e, principalmente pela amizade.

Às professoras Mari Lúcia Campos e Letícia Sequinatto, pela ajuda concedida nas análises laboratoriais, pela disposição em ajudar sempre quando solicitadas e pela amizade.

Aos professores Luciano Colpo Gatiboni e Paulo César Cassol por aceitarem fazer parte do comitê de orientação e, também, no auxílio durante a condução das análises.

Ao professor Éverton Skoronski por disponibilizar tempo para me orientar, esclarecer dúvidas e, principalmente, ceder espaço do Laboratório de Tratamento de Águas e Resíduos para a condução das análises que foram imprescindíveis para a realização deste trabalho.

Ao professor Gustavo Brunetto pelas contribuições feitas na banca de qualificação imprescindíveis para a melhoria deste trabalho.

Aos técnicos de laboratório Matheus Rodrigo Machado e Éderson Rodrigues Pereira, pela paciência, amizade e, sobretudo, no auxílio diário nas análises que deram origem a este trabalho.

Aos colegas e amigos de laboratório (Francisco Alexandre, Pablo Santos, Fagner Taiano Diou Roger e Daniel Heberle) pela amizade, convivência, troca de conhecimento e no auxílio durante as análises. Aos demais amigos da pós-graduação Eduardo Daniel, Cléber Rech, Gregory, entre outros.

À Melissa Casa, Leandro Hoffmann e Éderson Padilha pela paciência e pelo auxílio nos trâmites burocráticos que viabilizaram minha permanência no curso de Pós-Graduação em Ciência do Solo.

À Universidade do Estado de Santa Catarina (UDESC/CAV) pela infraestrutura oferecida que possibilitaram a condução dos experimentos e posterior realização das análises que deram origem ao presente estudo.

À CAPES-FAPESC pela concessão da bolsa e aos pesquisadores das unidades da Embrapa Rio Branco e Recife, pela disponibilidade, pela coleta e, posterior envio das amostras de solo dos Estados do Acre e Pernambuco, imprescindíveis para a realização deste estudo.

E, finalmente, a todos os professores da UDESC/CAV, que de alguma forma contribuíram para minha formação tanto teórica como prática e também aos funcionários em geral.

RESUMO

CUNHA, Gabriel Octávio de Mello. **Formas de alumínio em solos com altos teores trocáveis e toxidez na soja e no milho**. 2017. 162pg. Tese (Doutorado em Ciência do Solo - Área: Química e Mineralogia do Solo) - Universidade do Estado de Santa Catarina. Programa de Pós-graduação em Ciência do Solo, Lages, SC, 2017.

Em muitos solos ácidos brasileiros o alumínio quantificado no extrato de KCl 1 mol L^{-1} (Al-KCl) pode exceder a $10 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$, mas em alguns casos as plantas não manifestam sintomas de toxidez por esse elemento. O estudo objetivou avaliar se as elevadas quantidades de Al-KCl existentes em solos ácidos de diferentes regiões brasileiras (AC, PE, RS e SC) com características físicas, químicas e mineralógicas distintas, estão relacionadas com a atividade do Al na solução do solo e com a manifestação de toxidez pelas plantas de soja e de milho cultivadas nesses solos. Além disso, quantificar por meio de extrações químicas sequenciais (ES) e não sequenciais (ENS), as possíveis formas de Al que contribuem para a superestimação do Al-KCl nesses solos. Para isso, foram implantados dois experimentos, em casa de vegetação, na Universidade do Estado de Santa Catarina, em Lages-SC, com amostras de horizontes subsuperficiais (B), todos muito ácidos e a maioria com teores de Al superiores a $4 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$. Os solos foram incubados durante 98 dias com doses de calcário equivalentes ao necessário para neutralizar 0; 0,25; 0,5 e 1,00 vez os teores de H+Al. Depois da incubação, foram adubados com N (ureia), P (superfosfato triplo) e K (cloreto de potássio) e cultivados com soja (maio-junho) e milho (outubro-novembro), em casa de vegetação, em vasos de 8 L com 5 kg de solo (base seca) cada, durante, respectivamente, 60 e 45 dias, no ano de 2015. As plantas foram coletadas para a determinação da matéria seca de folhas, caules, raízes e a total. No tecido vegetal (folhas, caules e raízes) foram determinados, separadamente, os teores de N, P, K, Ca, Mg e Al. Em seguida, foram calculados os índices: eficiência de absorção, transporte e de utilização, bem como o acúmulo de nutrientes nos tecidos vegetais das plantas de soja e de milho. Os solos foram coletados após os dois cultivos em casa de vegetação para a determinação do pH em água, em CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ e em KCl 1 mol L^{-1} , bem como do Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , P, Al^{3+} e do H+Al e para a extração da solução. Na solução do solo, foram determinados o pH, a condutividade elétrica, a força iônica, a concentração de Ca^{2+} , Mg^{2+} , P, K^+ , Al^{3+} , dos ânions sulfato, cloreto, nitrato e fosfato e do carbono orgânico dissolvido para, posteriormente realizar a especiação química das diferentes espécies de Al presentes na solução do solo pelo programa Visual Minteq A2 versão 4.0. Nas mesmas amostras de solo, foram realizadas ES utilizando-se CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, KCl 0,1 e 1 mol L^{-1} e oxalato de amônio $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ e ENS com os dois últimos extratores. Para a maioria dos solos fortemente lixiviados, ácidos e intemperizados, o KCl 1 mol L^{-1} , foi eficaz na estimativa do Al “trocável” e do seu potencial efeito tóxico. Entretanto, para os solos ácidos com predomínio de esmectitas do Acre e Rosário do Sul, RS, ambos com elevados teores de Al-KCl, concomitantes com elevados teores de Ca^{2+} e Mg^{2+} trocáveis, não houve resposta à calagem e tampouco manifestação expressiva de toxidez nas plantas avaliadas. A espécie química Al^{3+} predominou em todos os solos, principalmente nos tratamentos sem aplicação de calcário. Entretanto, a atividade de Al^{3+} na solução dos solos diminuiu a valores considerados não tóxicos às plantas já na primeira dose de calcário ($0,25 \times \text{H+Al}$). Os métodos da ES e ENS indicaram que a superestimação do Al-KCl ocorreu devido à dissolução, além das formas trocáveis, as não trocáveis, bem como das formas amorfas e de baixa cristalinidade desse elemento nos solos estudados.

Palavras-chave: Alumínio “trocável”. Solos ácidos. Especiação química do alumínio. Toxidez de alumínio. Nutrição de plantas.

ABSTRACT

CUNHA, Gabriel Octávio de Mello. **Aluminum forms in soils with high exchangeable contents and toxicity in soybean and corn.** 2017. 162pg. Thesis (Doctorate in Soil Science) – Area: Soil Chemistry and Mineralogy) – State University of Santa Catarina. Postgraduate Program in Soil Science, Lages-SC, 2017.

In many Brazilian acid soils, the aluminum quantified in the extract of KCl 1 mol L⁻¹ (Al-KCl) may exceed 10-cmolc kg⁻¹, but in some cases, the plants do not manifest symptoms of toxicity by this element. The objective of this study was to evaluate if the high amounts of Al-KCl existing in Brazilian acid soils with distinct physical, chemical and mineralogical characteristics are related with the Al activity in soil solution and with the manifestation of toxicity by soybean and corn plants cultivated in these soils. Besides to quantifying, by means of sequential chemical extractions (ES) and non-sequential (ENS), the possible forms of Al that contribute to the overestimation of Al-KCl in these soils. For this, two experiments were implanted in greenhouse conditions, at the State University of Santa Catarina, in Lages-SC, with samples of subsurface horizon (B), all very acids and most with Al level higher than 4-cmolc kg⁻¹. The soils were incubated for 98 days with limestone doses equivalent to the necessary to neutralize 0; 0.25; 0.50; 1.00 times the levels of H+Al. After incubation were fertilized with N (urea), P (triple superphosphate) and K (potassium chloride) and cultivated with soybean (may-june) and corn (october-november), in greenhouse, in 8 L pots with 5 kg of soil (dry base) each, during, respectively, 60 and 45 days in the year 2015. The plants were collected to determine the dry matter of leaves, stems, roots e total. In the plant tissues (leaves, stems and roots) were determined, separately, the contents of N, P, K, Ca, Mg and Al. Then, the indices were calculated: absorption, transport and utilization efficiency, as well as the accumulation of nutrients in the plant tissues of soybean and corn plants. The soils were collected after two crops in greenhouse conditions for determination of pH in water, in CaCl₂ 0.01mol L⁻¹ and in KCl 1 mol L⁻¹, as well as Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺, P, Al³⁺ and H+Al e for extraction of the solution. In the soil solution, were determined the pH, electrical conductivity, ionic strength and the concentration of Ca²⁺, Mg²⁺, P, K⁺, Al³⁺ of the sulfate, chloride, nitrate and phosphate anions and dissolved organic carbon, to later carry out the chemical speciation of the different species of Al present in the soil solution by the program Visual Minteq A2 version 4.0. In the same samples, were performed ES using CaCl₂ 0.01mol L⁻¹, KCl 0.1 and 1 mol L⁻¹ and ammonium oxalate and ENS with the last two extractors. For most of strongly leached soils, acids and weathered, o KCl 1 mol L⁻¹ was effective in estimating the “exchangeable” Al and its potential toxic effect. However, for acidic soils with predominance of smectites from Acre and Rosario do Sul, RS, both with high contents of Al-KCl, concomitants with high levels of exchangeable Ca²⁺ and Mg²⁺, there was no response to liming and no expressive manifestation of toxicity in the evaluated plants. The chemical specie Al³⁺ predominated in all the soils, mainly in the treatments without limestone application. However, Al³⁺ activity in the soil solution decreased to values considered non-toxic to plants already in the first dose of applied limestone (0.25 x H+Al). The ES and ENS methods indicated that Al-KCl overestimation occurred due to the dissolution, besides the exchangeable forms, the non-exchangeable forms, as well as the amorphous and low crystallinity forms of this element in the studies soils.

Keywords: “Exchangeable” aluminum. Acid Soils. Chemical speciation aluminum. Aluminum toxicity. Nutrition of Plants.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Capítulo 1

Figura 1- Relação entre a produção de matéria seca da parte aérea (MSPA), raízes (MSR) e total (MST) das plantas de soja (a) (b) e (c) e; do milho (d) (e) e (f), cultivadas em casa de vegetação durante 60 e 45 dias, respectivamente, e as doses de calcário aplicadas nos solos do Acre (AC9), Pernambuco (PE), Rosário do Sul (RSRS), Bom Retiro (SCBR) e Curitiba (SCCB).65

Figura 2- Relação entre os teores dos nutrientes nas folhas (TNF) das plantas de soja cultivadas nos solos do Acre; AC9 (a), Pernambuco; PE (b), Rosário do Sul; RSRS (c), Bom Retiro; SCBR (d) e de Curitiba; SCCB (e), em casa de vegetação, durante 60 dias, com as doses de calcário aplicadas aos mesmos. (Continua).....68

Figura 2- Relação entre os teores dos nutrientes nos caules (TNC) das plantas de soja cultivadas nos solos do Acre; AC9 (f), Pernambuco; PE (g), Rosário do Sul; RSRS (h), Bom Retiro; SCBR (i) e de Curitiba; SCCB (j), em casa de vegetação, durante 60 dias, com as doses de calcário aplicadas aos mesmos. (Continua).....69

Figura 2- Relação entre os teores dos nutrientes nas raízes (TNR) das plantas de soja cultivadas nos solos do Acre; AC9 (l), Pernambuco; PE (m), Rosário do Sul; RSRS (n), Bom Retiro; SCBR (o) e de Curitiba; SCCB (p), em casa de vegetação, durante 60 dias, com as doses de calcário aplicadas aos mesmos. (Conclusão)70

Figura 3- Relação entre os teores dos nutrientes nas folhas (TNF) das plantas de milho cultivadas nos solos do Acre; AC9 (a), Pernambuco; PE (b), Rosário do Sul; RSRS (c), Bom Retiro; SCBR (d) e de Curitiba; SCCB (e), em casa de vegetação, durante 45 dias, com as doses de calcário aplicadas aos mesmos. (Continua)71

Figura 3- Relação entre os teores dos nutrientes nos caules (TNC) das plantas de milho cultivadas nos solos do Acre; AC9 (f), Pernambuco; PE (g), Rosário do Sul; RSRS (h), Bom Retiro; SCBR (i) e de Curitiba; SCCB (j), em casa de vegetação, durante 45 dias, com as doses de calcário aplicadas aos mesmos. (Continua)72

Figura 3- Relação entre os teores dos nutrientes nas raízes (TNR) das plantas de milho cultivadas nos solos do Acre; AC9 (l), Pernambuco; PE (m), Rosário do Sul; RSRS (n), Bom Retiro; SCBR (o) e de Curitiba; SCCB (p), em casa de vegetação, durante 45 dias, com as doses de calcário aplicadas aos mesmos. (Conclusão)73

Figura 4- Relação entre eficiência de absorção de cada nutriente (EFA_{NP}) e acúmulo dos nutrientes nos tecidos vegetais das plantas de soja ($ANTV_{PS}$), cultivadas nos solos do AC9 (a) e (b), de PE (c e d) e SCCB (e e f) em casa de vegetação durante 60 dias, com as doses de calcário aplicadas aos mesmos. (Continua).....74

Figura 4- Relação entre a eficiência de transporte e de utilização de cada nutriente (EFT_{NP} e EU_{NP} , respectivamente) nos tecidos vegetais das plantas de soja cultivadas nos solos do Acre;

AC9 (g e h), de Pernambuco; PE (i e j) e Curitibanos; SCCB (l e m), em casa de vegetação, durante 60 dias, com as doses de calcário aplicadas aos mesmos. (Continua)..... 75

Figura 4- Relação entre a eficiência de absorção, transporte, utilização de cada nutriente (EFA_{NP} , EFT_{NP} e EU_{NP} , respectivamente) e acúmulo nos tecidos vegetais das plantas de soja ($ANTV_{PS}$), cultivadas nos solos de Rosário do Sul; RSRS (n, o, p, q), e de Bom Retiro; SCBR (r e s) em casa de vegetação durante 60 dias, com as doses de calcário aplicadas aos mesmos. (Continua)..... 76

Figura 4- Relação entre o acúmulo dos nutrientes nos tecidos vegetais das plantas de soja ($ANTV_{PS}$) e a eficiência de utilização com as doses de calcário aplicadas no solo de Bom Retiro; SCBR (t e u) após o cultivo de soja em casa de vegetação, durante 60 dias. (Conclusão) 77

Figura 5- Relação entre a eficiência de absorção e de utilização de cada nutriente (EFA_{NP} e EU_{NP}) e acúmulo dos nutrientes nos tecidos vegetais das plantas de milho ($ANTV_{PM}$), cultivadas nos solos do Acre; AC9 (a e b), de Pernambuco; PE (c e d) e Curitibanos; SCCB (e e f), em casa de vegetação, durante 45 dias, com as doses de calcário aplicadas aos mesmos. (Continua)..... 78

Figura 5- Relação entre eficiência de transporte de cada nutriente (EFT_{NP}) e acúmulo dos nutrientes nos tecidos vegetais das plantas de milho ($ANTV_{PM}$), cultivadas nos solos do AC9 (g e h), de PE (i e j) e SCCB (l e m) em casa de vegetação durante 45 dias, com as doses de calcário aplicadas aos mesmos. (Continua)..... 79

Figura 5- Relação entre a eficiência de absorção, transporte, utilização de cada nutriente (EFA_{NP} , EFT_{NP} e EU_{NP} , respectivamente) e acúmulo nos tecidos vegetais das plantas de milho ($ANTV_{PM}$), cultivadas nos solos de Rosário do Sul; RSRS (n, o, p e q), e de Bom Retiro; SCBR (r e s), em casa de vegetação, durante 45 dias, com as doses de calcário aplicadas aos mesmos. (Continua)..... 80

Figura 5- Relação entre a eficiência de utilização de cada nutriente (EU_{NP}) e acúmulo nos tecidos vegetais das plantas de milho ($ANTV_{PM}$), cultivadas no solo de Bom Retiro; SCBR (t e u), em casa de vegetação, durante 45 dias, com as doses de calcário aplicadas aos mesmos. (Conclusão)..... 81

Figura 6- Relação entre o comprimento do sistema radicular (CSR), e a área superficial de raízes (ASR) das plantas de soja e milho (a e c) e do milho (b e d) cultivadas nos solos do AC9, de PE e SCCB em casa de vegetação durante 60 e 45 dias, respectivamente, com as doses de calcário aplicadas aos mesmos..... 85

Capítulo 2

Figura 7 - Percentagem das espécies químicas de alumínio na solução do solo e as doses de calcário aplicadas nos solos do: a) Acre (AC9); b) Pernambuco (PE); c) Rosário do Sul (RSRS); d) Bom Retiro (SCBR) e; e) de Curitibanos (SCCB) após 60 dias do cultivo de soja em casa de vegetação. 108

Figura 8 - Atividade das espécies químicas de alumínio na solução do solo e as doses de calcário aplicadas nos solos do: a) Acre (AC9); b) Pernambuco (PE); c) Rosário do Sul (RSRS); d) Bom Retiro (SCBR) e; e) de Curitiba (SCCB) após 60 dias do cultivo de soja em casa de vegetação. 109

Figura 9 - Percentagem das espécies químicas de alumínio na solução do solo e as doses de calcário aplicadas nos solos do: a) Acre (AC9); b) Pernambuco (PE); c) Rosário do Sul (RSRS); d) Bom Retiro (SCBR) e; e) de Curitiba (SCCB) após 45 dias do cultivo de milho em casa de vegetação. 110

Figura 10- Atividade das espécies químicas de alumínio na solução do solo e as doses de calcário aplicadas nos solos do: a) Acre (AC9); b) Pernambuco (PE); c) Rosário do Sul (RSRS); d) Bom Retiro (SCBR) e; e) de Curitiba (SCCB) após 45 dias do cultivo de milho em casa de vegetação. 111

Figura 11- Atividade das espécies químicas de alumínio e do somatório das formas tóxicas do Al (SFTAl) na solução do solo e as doses de calcário aplicadas nos solos do: a) Acre (AC9); b) Pernambuco (PE) após 60 dias do cultivo de soja em casa de vegetação. 114

Figura 12- Atividade das espécies químicas de alumínio e do somatório das formas tóxicas do Al (SFTAl) na solução do solo e as doses de calcário aplicadas nos solos do: a) Acre (AC9); b) Pernambuco (PE); c) Rosário do Sul (RSRS); d) Bom Retiro (SCBR) e; e) de Curitiba (SCCB) após 45 dias do cultivo de milho em casa de vegetação. 115

Figura 13- Produção de matéria seca total (MST) de plantas de soja (a) e milho (b) cultivadas em solos do Acre (AC9), Pernambuco (PE), Rosário do Sul (RSRS), Bom Retiro (SCBR) e Curitiba (SCCB), submetidos a aplicação de calcário. 117

Capítulo 3

Figura 14- Relação entre o: a) pH em água (1:2,5), b) em CaCl_2 0,01 mol L⁻¹ ($\text{pH}_{\text{CaCl}_2\text{ES}}$) (1:2,5) c) em KCl 0,1 mol L⁻¹ ($\text{pH}_{\text{KCl}0,1\text{ES}}$) (1:10), d) em KCl 1 mol L⁻¹ ($\text{pH}_{\text{KCl}1\text{ES}}$) (1:10), e) pH em oxalato de amônio 0,2 mol L⁻¹ (pH_{OES}) (1:10) e, f) KCl 0,1 mol L⁻¹ ($\text{pH}_{\text{KCl}0,1\text{ES}}$) (1:10) com as doses de calcário aplicadas nos solos do Acre (AC9), Pernambuco (PE), Rosário do Sul (RSRS), Bom retiro (SCBR) e de Curitiba (SCCB) após cultivo de soja, durante 60 dias, em casa de vegetação. (Continua)..... 134

Figura 14- Relação entre o: g) pH em KCl 1 mol L⁻¹ ($\text{pH}_{\text{KCl}1\text{ENS}}$) (1:10), h) pH em oxalato de amônio 0,2 mol L⁻¹ (pH_{OENS}) (1:10) e i) correlação entre os valores de pH em KCl 1 mol L⁻¹ com os medidos na solução de CaCl_2 0,01 mol L⁻¹, nas relações solo:solução de 1:10 e 1:2,5, respectivamente. com as doses de calcário aplicadas nos solos do Acre (AC9), Pernambuco (PE), Rosário do Sul (RSRS), Bom retiro (SCBR) e de Curitiba (SCCB) após cultivo de soja, durante 60 dias, em casa de vegetação. (Conclusão). 135

Figura 15- Correlação entre o alumínio extraído pelos diferentes extratores com as doses de calcário aplicadas nos solos do: a) Acre (AC9); b) Pernambuco (PE); c) Rosário do Sul (RSRS); d) Bom Retiro (SCBR) e; e) Curitiba (SCCB), ambos na relação solo:solução 1:10 obtidos

pelos métodos de extração química sequencial (ES) e não sequencial (ENS), quantificados por titulação (Tit), exceto para o oxalato de amônio em ambos os métodos ($Al_{O}ESEAA$ e $Al_{O}ENSEAA$). 138

Figura 16- Relação entre o alumínio extraído pelos diferentes extratores e métodos de extração de com as doses de calcário aplicadas nos solos do: a) Acre (AC9); b) Pernambuco (PE); c) Rosário do Sul (RSRS); d) Bom Retiro (SCBR) e; e) Curitiba (SCCB) obtidos pelos sequencial (ES) e não sequencial (ENS), quantificados por espectrofotometria de absorção atômica (EAA). 139

Figura 17- Relação entre o: a) $Al_{CaCl_2}ES$ – Titulação x $Al_{CaCl_2}ES$ – EAA; b) $Al_{KClO_4}ES$ – Titulação x $Al_{KClO_4}ES$ – EAA; c) $Al_{KCl}ES$ – Titulação x $Al_{KCl}ES$ – EAA e; d) $Al_{KCl}EN$ – Titulação x $Al_{KCl}EN$ – EAA extraídos dos solos estudados, após 98 dias de incubação e 60 dias de cultivo da soja em casa de vegetação. 140

Figura 18- Correlação entre doses de calcário aplicadas nos solos com a (o): a) matéria seca total (MST), b) acúmulo de nutrientes nas plantas de soja ($ANTV_{PS}$) cultivadas nos solos do Acre (AC9), Pernambuco (PE), Rosário do Sul (RSRS), Bom Retiro (SCBR) e Curitiba (SCCB). 144

Figura 19- Relação entre os teores de alumínio extraídos pela solução de cloreto de cálcio $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ com a matéria seca total (MST) produzida pelas plantas de soja, cultivadas nos solos do Acre; AC9 (a), Pernambuco; PE (b), Rosário do Sul; RSRS (c), Bom Retiro; SCBR (d) e de Curitiba; SCCB (e), em casa de vegetação, durante 60 dias. 149

Figura 20 - Relação entre os teores de alumínio extraídos pela solução de cloreto de cálcio $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ com o acúmulo dos nutrientes nos tecidos vegetais das plantas de soja ($ANTV_{PS}$), cultivadas nos solos do Acre; AC9 (a), Pernambuco; PE (b), Rosário do Sul; RSRS (c), Bom Retiro; SCBR (d) e de Curitiba; SCCB (e), em casa de vegetação, durante 60 dias. 150

Figura 21- Relação entre os teores de alumínio extraídos pela solução de oxalato de amônio $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ com a matéria seca total (MST) produzida pelas plantas de soja, cultivadas nos solos Acre; AC9 (a), Pernambuco; PE (b), Rosário do Sul; RSRS (c), Bom Retiro; SCBR (d) e de Curitiba; SCCB (e), em casa de vegetação, durante 60 dias. 151

Figura 22- Relação entre os teores de alumínio extraídos pela solução de oxalato de amônio $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ com o acúmulo de nutrientes pelos tecidos vegetais das plantas de soja ($ANTV_{PS}$), cultivadas nos solos do Acre; AC9 (a), Pernambuco; PE (b), Rosário do Sul; RSRS (c), Bom Retiro; SCBR (d) e de Curitiba; SCCB (e), em casa de vegetação, durante 60 dias. 152

LISTA DE TABELAS

Capítulo 1

Tabela 1- Classificação dos solos, fontes de referência e atributos químicos e físicos dos perfis de cinco solos ácidos coletados em diferentes regiões brasileiras.....56

Tabela 2- Valores de pH em água e KCl 1 mol L⁻¹ (solo: líquido 1:2,5), dos teores de H +Al de cinco perfis de solos ácidos coletados em condições naturais antes da incubação.58

Tabela 3- Atributos químicos de cinco perfis de solos ácidos brasileiros cultivados com soja e milho em casa de vegetação durante 60 e 45 dias, respectivamente.64

Capítulo 2

Tabela 4- Atributos químicos da solução do solo de cinco perfis de solos ácidos após, respectivamente 60 e 45 dias do cultivo da soja e do milho em casa de vegetação.106

Tabela 5- Valores da força iônica (I), condutividade elétrica (CE), do carbono orgânico dissolvido (COD) e dos ânions sulfato (SO₄²⁻), nitrato (NO₃⁻), cloreto (Cl⁻) e fosfato (PO₄³⁻) nas amostras de cinco perfis de solos ácidos após, respectivamente, 60 e 45 dias do cultivo de soja e do milho, em casa de vegetação.....107

Capítulo 3

Tabela 6- Valores de pH em CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹ (relação solo:solução de 1:10) obtidos após a extração química sequencial em cinco perfis de solos ácidos brasileiros.135

Tabela 7- Correlações entre o Al extraído com diferentes extratores, métodos de extração e quantificação em amostras de cinco perfis de solos ácidos brasileiros, previamente incubados por 98 dias e cultivados com soja durante 60 dias, ambos em casa de vegetação.148

Tabela 8- Correlações entre o os teores de cálcio e magnésio extraídos com as soluções de KCl 0,1 e 1 mol L⁻¹ e com a água ultrapura (AU) em amostras de cinco perfis de solos ácidos brasileiros, incubados por 98 dias e cultivados com soja durante 60 dias, ambos em casa de vegetação.154

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO GERAL	29
1.1 OBJETIVOS	31
1.1.1 Objetivo geral.....	31
1.1.2 Objetivos específicos.....	32
1.2 HIPÓTESES	32
2 DESENVOLVIMENTO.....	32
REFERÊNCIAS	40
3 Capítulo 1: CALAGEM, ABSORÇÃO, TRANSPORTE, UTILIZAÇÃO E ACÚMULO DE NUTRIENTES EM PLANTAS DE SOJA e MILHO CULTIVADAS EM SOLOS COM TEORES MUITO ELEVADOS DE Al-KCl	52
ABSTRACT.....	53
3.1 INTRODUÇÃO.....	54
3.2 MATERIAL E MÉTODOS	56
3.2.1 Seleção dos solos.....	56
3.2.2 Preparo das amostras	57
3.2.3 Análises químicas e físicas antes da incubação dos solos com calcário	57
3.2.4 Incubação dos solos.....	58
3.2.5 Implantação, condução, coleta dos experimentos e processamento das amostras do tecido vegetal das plantas de soja e milho	58
3.2.6 Análises químicas do tecido vegetal das plantas de soja e milho.....	60
3.2.7 Cálculos dos nutrientes acumulados, das eficiências de absorção (EA), transporte (ET) e utilização (EU) dos macronutrientes e dos teores de Al absorvido pelas plantas de soja e milho.....	60
3.2.8 Análises químicas dos solos.....	61
3.2.9 Análise estatística.....	62
3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	62
3.3.1 Calagem, produção de matéria seca da parte aérea (MSPA), de raiz (MSR) e total (MST) das plantas de soja e milho	62
3.3.2 Teores de macronutrientes e do Al absorvidos, transportados e acumulados nos tecidos vegetais das plantas de soja (ANTV _{PS}) e de milho (ANTV _{PM}).....	67
3.3.3 Comprimento radicular e área superficial de raízes das plantas de soja e milho ...	84
3.4 CONCLUSÕES	86
REFERÊNCIAS	86
4 CAPÍTULO 2: CALAGEM E ESPECIAÇÃO QUÍMICA DO ALUMÍNIO EM SOLOS ÁCIDOS BRASILEIROS COM TEORES DE Al-KCl muito ELEVADOS	96
RESUMO.....	96
ABSTRACT.....	97
4.1 INTRODUÇÃO.....	98
4.2 MATERIAL E MÉTODOS	100
4.2.1 Análises químicas dos atributos químicos do solo, extração da solução do solo e determinação de cátions e ânions.....	100
4.2.2 Especificação Química.....	102
4.2.3 Análise estatística.....	103
4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	103
4.3.1 Atributos químicos dos solos.....	103
4.3.2 Especificação química do Al na solução do solo.....	105
4.3.3 Matéria seca total (MST) das plantas de soja e milho.....	116

4.4 CONCLUSÕES	119
REFERÊNCIAS	119
5 CAPÍTULO 3: CALAGEM, MÉTODOS DE EXTRAÇÃO E TOXIDEZ DE ALUMÍNIO EM PLANTAS DE SOJA CULTIVADAS EM SOLOS ÁCIDOS BRASILEIROS.....	127
RESUMO.....	127
ABSTRACT.....	128
5.1 INTRODUÇÃO.....	129
5.2 MATERIAL E MÉTODOS.....	131
5.2.1 Procedimento para a obtenção dos extratos e determinação do alumínio pelos métodos da extração química sequencial (ES) e não sequencial (ENS).....	131
5.2.2 Análise estatística.....	132
5.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	133
5.3.1 Valores de pH em água, pH após extração química sequencial e após extração não sequencial.....	133
5.3.2 Extração química sequencial (Al _{ES}) e não sequencial (Al _{ENS}) do alumínio	136
5.3.3 Alumínio extraído com diferentes extratores e toxidez às plantas de soja.....	142
5.3.4 Correlações entre o alumínio extraído com diferentes extratores, métodos de extração, quantificação e atividade do somatório das formas tóxicas de alumínio na solução do solo.....	146
5.3.5 Considerações sobre os extratores utilizados para a extração do Al	153
5.3.6 Extrator que melhor identificou o potencial tóxico do Al às plantas.....	154
5.4 CONCLUSÕES	155
REFERÊNCIAS	155
APÊNDICE	161

1 INTRODUÇÃO GERAL

A toxicidade do alumínio (Al) é uma das principais preocupações em áreas agrícolas com baixo pH do solo (ANIOL, 1990; BENNET e BREEN, 1991; CAIRES et al., 2006; CRISTANCHO et al., 2014) e os efeitos desse elemento no crescimento dependem da atividade das espécies que estão presentes na solução do solo (BARBER, 1984; ECHART e CAVALLI-MOLINA, 2001; RYAN et al., 2009; RUTKOWSKA et al., 2015). Essa situação é agravada pela sensibilidade de muitas culturas à concentração micromolar do Al na solução do solo e a variação da tolerância ao Al entre as espécies de plantas (DELHAIZE e RYAN, 1995; REDDY et al., 1995; MIGUEL et al., 2010). O efeito mais visível da presença desse elemento, associados com a deficiência de Ca^{2+} , Mg^{2+} , P e Mo nos solos, segundo Wright (1989) e Delhaize et al. (2007), é a inibição do crescimento de raízes, prejudicando a absorção de água e nutrientes e, conseqüentemente, a produção das culturas (HUE e LICUDINE, 1999; MATÚŠ, 2007; MIGUEL et al., 2010; ZANDONÁ et al., 2015).

Entretanto, em vários solos ácidos brasileiros, o Al extraível com a solução de KCl 1 mol L⁻¹ (Al-KCl) pode exceder a 10 cmol_c kg⁻¹ e as plantas não manifestam os sintomas de toxidez por Al ou esse efeito é pequeno, uma vez que a presença desse elemento em níveis considerados tóxicos às plantas parece exercer pouca ou nenhuma interferência na absorção e posterior acúmulo dos nutrientes nos tecidos vegetais das plantas, sobretudo em solos calcariados. Muitos desses solos vêm sendo classificados como alíticos ou alumínicos no Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (Embrapa, 2013), mas a origem desse Al, assim como suas relações com eventuais efeitos de toxidez, ainda não é suficientemente esclarecida (CUNHA et al., 2014). Tais solos podem estar sendo inadequadamente qualificados como sendo de baixo potencial agrícola em condições naturais, uma vez que respondem pouco à calagem, levando a crer que parte deste Al não esteja representando adequadamente as formas tóxicas do elemento (WADT, 2002).

Os solos brasileiros, na sua maioria, são muito intemperizados e ácidos, com elevados teores de Al-KCl, podendo variar, quantitativamente, para cada tipo de solo em função da sua composição química e mineralógica e estágio de intemperização. Em vários solos ácidos brasileiros, notadamente naqueles em que há o predomínio de argilominerais 2:1 do grupo das esmectitas, concomitantes com elevados teores de Ca^{2+} e Mg^{2+} ou naqueles com elevados teores de matéria orgânica (MO), as plantas não apresentam respostas ou respondem pouco à calagem (WADT, 2002; ARAÚJO et al., 2005; FONTANA et al., 2017), apesar dos elevados teores de Al-KCl indicados nas análises químicas. Desse modo, o Al-KCl pode não estar representando adequadamente o potencial tóxico do elemento às plantas (ALMEIDA et al., 2010; BERNINI

et al., 2013; CUNHA et al., 2014; 2015). De modo similar, tem sido constatado que em solos altamente tamponados do Planalto Sul brasileiro, com teores muito elevados de Al-KCl, a correção da acidez com doses de calcário está muito aquém daquelas recomendadas pelos métodos tradicionais, tem resultado em produtividades satisfatórias, mesmo quando as quantidades de Al-KCl e, conseqüentemente, a saturação por Al ainda se encontram em patamares elevados (Cunha et al., 2014). Enquanto os teores de Al-KCl nos solos mais intemperizados e caulíníticos parecem corresponder realmente ao Al trocável em equilíbrio com as formas tóxicas presentes na solução do solo.

Embora as determinações do Al trocável do solo ou do Al total da solução do solo sejam úteis para avaliar o potencial de toxidez do Al às plantas, não são indicadores suficientes para avaliar seu real efeito tóxico. Desse modo, a especiação química constitui uma ferramenta interessante para o conhecimento das diferentes espécies de Al que podem estar causando ou não toxidez às plantas e, principalmente, da atividade química dessas espécies, as quais, segundo Salet et al. (1999), são de grande importância para os estudos de manejo ambiental, de fertilidade do solo e da nutrição de plantas.

A toxicidade do Al em solos ácidos depende da (o): 1) atividade das formas tóxicas do Al na solução do solo (BARBER, 1984; DELHAIZE et al., 2007; ZHOU et al., 2011); 2) complexação do Al (LIN e SU, 2010; QUIN et al., 2010); 3) controle da solubilidade do Al na fase sólida do solo e; 4) ambiente edáfico (KINRAIDE, 1997). As espécies consideradas mais tóxicas são as monoméricas: Al^{3+} , AlOH^{2+} e $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ (PAVAN e BINGHAM, 1982; TANAKA et al., 1987; KINRAIDE e PARKER, 1987; NOLLA E ANGHINONI, 2006; ZAMBROSI et al., 2008; SPERA et al., 2014; RUTKOWSKA et al., 2015). O somatório do Al nessas formas químicas representa a concentração total do Al na solução do solo (BLOOM e ERICH, 1995; CRISTANCHO et al., 2014; SPERA et al., 2014), enquanto o somatório do potencial químico dessas representa a atividade total do Al (SALET, 1994). Além da atividade do Al e do H^+ na solução, os efeitos da acidez para as plantas também estão relacionados com as atividades e teores trocáveis dos cátions: Ca^{2+} , Mg^{2+} e K^+ , dos ânions ortofosfato (H_2PO_4^-), nitrato (NO_3^-) e sulfato (SO_4^{2-}) e com o teor de matéria orgânica (MO) (PAVAN, 1983; THOMAS e HARGROVE, 1984; NOLLA e ANGHINONI, 2006; NOLLA et al., 2007; ALLEONI et al., 2010; HERNÁNDEZ-SORIANO, 2012). Para que as atividades das espécies tóxicas de Al possam ser quantificadas, através de programas computacionais, é necessário conhecer a concentração total dos cátions e ânions na solução do solo, bem como seu pH, condutividade elétrica e conteúdo de carbono solúvel. O “software” Minteq A2 tem sido bastante utilizado para esta finalidade, permitindo obter, em poucos minutos, a estimativa das

espécies e as respectivas atividades dos íons na solução do solo (MEURER e ANGHINONI, 2012; RUTKOWSKA et al., 2015).

Deste modo, o estudo detalhado das diferentes frações e espécies de Al no solo é fundamental para não só entender a dinâmica desse elemento no solo, como também das principais formas que podem estar em equilíbrio mais imediato com o Al da solução. Portanto, estudar as causas destes comportamentos, através da quantificação das várias formas de Al, bem como identificar a atividade do Al em vários tipos de solos onde este problema se manifesta, pode contribuir significativamente para um melhor entendimento do seu comportamento no solo.

Tendo em vista a existência de solos ácidos com propriedades químicas e mineralógicas muito variáveis no Brasil, muitos dos quais apresentam teores extraordinariamente elevados de Al-KCl, porém apresentam pouca ou nenhuma resposta à calagem, o presente estudo objetivou avaliar o efeito da aplicação de doses crescentes de calcário sobre o desenvolvimento das plantas de soja e milho, o eventual efeito tóxico do Al sobre as mesmas nas diferentes doses, determinar a atividade das espécies químicas do Al, bem como estudar as relações entre as formas de Al extraídas por diferentes métodos químicos com atributos das plantas e atividades das espécies químicas do elemento. Para tanto a presente tese foi estruturada em 3 capítulos, nos quais, sobre cinco solos ácidos brasileiros coletados em distintas regiões do país, se discorre sobre: 1) os efeitos da calagem na absorção, transporte, utilização e acúmulo de nutrientes nas plantas; 2) a especiação química do alumínio e suas relações com a manifestação da toxidez do elemento às plantas e; 3) a relação entre as formas de Al, trocáveis e não trocáveis, com o desenvolvimento das plantas e a atividades das espécies tóxicas de Al.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo geral

Avaliar se os elevados teores de Al-KCl em solos ácidos de diferentes regiões brasileiras (AC, PE, RS e SC) com características físicas, químicas e mineralógicas distintas, a maioria com teores de Al-KCl acima de $4 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ no horizonte subsuperficial (B), estão relacionados com a atividade do Al na solução do solo e com a toxidez desse elemento nas plantas de soja e de milho cultivadas nos mesmos em condições naturais (sem aplicação de calcário) e previamente corrigidos com doses crescentes ($0; 0,25; 0,50$ e $1,00 \times \text{H+Al t ha}^{-1}$) de calcário.

1.1.2 Objetivos específicos

- Quantificar e correlacionar os teores de N, P, K, Ca, Mg e de Al absorvidos, transportados, utilizados para a produção de matéria seca (MS) e acumulados pelas plantas de soja e de milho com as doses crescentes de calcário. Avaliar se os elevados teores de Al-KCl interferem na produção de matéria seca (MS) e na dinâmica dos nutrientes nessas plantas;
- Quantificar, por meio da especiação química, as espécies de Al e, principalmente, a atividade dessas espécies na solução do solo que podem estar causando toxidez às plantas de soja e do milho cultivadas em solos ácidos coletados em diferentes regiões brasileiras;
- Quantificar, por meio de extrações químicas sequenciais (ES) e não sequenciais (ENS), as possíveis formas de Al que contribuem para a superestimação do Al-KCl em solos ácidos de diferentes regiões brasileiras.

1.2 HIPÓTESES

- Os elevados teores de Al-KCl influenciam na dinâmica dos nutrientes absorvidos, translocados utilizados para a produção de matéria seca e acumulado nos tecidos vegetais das plantas de soja e de milho cultivadas em solos ácidos de diferentes regiões brasileiras, em casa de vegetação;
- A atividade dos íons Al^{3+} na solução do solo se correlaciona positivamente com as quantidades de Al extraível com solução de KCl 1 mol L⁻¹ e com a manifestação da toxidez do Al em plantas cultivadas em casa de vegetação;
- Métodos de extração química sequencial de alumínio permitem estimar de forma mais adequada as diferentes frações do Al no solo, bem como suas relações com a atividade das espécies tóxicas do Al em solução.

2 DESENVOLVIMENTO

O Al é o metal em maior abundância (7,1%, na média das rochas da litosfera) na crosta terrestre (MATSUMOTO, 2000; ROUT et al. 2001; MATSUMOTO e MOTADA, 2012; MATSUMOTO et al., 2015). No solo, o íon alumínio provém da decomposição de minerais primários como feldspatos, micas, anfibólios, piroxênios e de minerais secundários (argilominerais e oxi-óxidos de Al, entre outros) (WALNA et al., 2005; CUNHA, 2013; OLATUNJI et al., 2015). 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 MO (LINDSAY e WALTHALL, 1995; ZAMBROSI et al.,

2007; CUNHA, 2013; ÁLVAREZ et al., 2012; FERRO-VÁSQUEZ et al., 2014; CABALLERO et al., 2015). Este metal contido na estrutura cristalina destes minerais, quando liberado por processos de intemperismo, pode ter vários destinos, sendo estes, combinar-se com a sílica formando minerais secundários, ser complexado por compostos orgânicos ou precipitar sob a forma de hidróxido de alumínio, sendo os polimorfos mais comuns: gibbsita – $\text{Al}(\text{OH})_3$, bayerita e nordstrandita (VIOLANTE e VIOLANTE, 1980; BOYER, 1985; WALNA et al., 2005; CHURCHAM e LOWE, 2012; HAGVALL et al., 2015).

A acidez do solo limita a produção agrícola em extensas áreas no mundo. A deficiência de Ca, Mg, P e Mo (RITCHEY et al., 1982; WRIGHT, 1989; CAIRES et al., 2002; CRISTANCHO et al., 2014; CASTRO e CRUSCIOL, 2013; CASTRO et al., 2015) e a toxicidade de Al e Mn (PAVAN et al., 1982; WRIGHT, 1989; KOCHIAN et al., 2004; HIRADATE, 2004; CAIRES et al., 2008; JORIS et al., 2013) são considerados os fatores limitantes para o crescimento das principais culturas agrícolas em solos ácidos tropicais e subtropicais. Porém, em valores de pH menores do que 5, normalmente o Al, é considerado com o principal fator limitante (FOY, 1988; KOCHIAN et al., 2004;2005; DONCHEVEA et al., 2005; YANG et al., 2009; GORDIM et al., 2013; MORENO-ALVARADA et al., 2017).

Teores elevados desse elemento são variáveis para cada tipo de solo, em função da sua composição química e mineralógica e estágio de intemperização. Entretanto, teores de Al trocável acima de $0,5 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ já podem resultar efeitos tóxicos às plantas em solos altamente intemperizados e de baixa capacidade de troca de cátions (CTC), enquanto que níveis acima de $4,0 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ podem não resultar em efeitos tóxicos, quando a quantidade de bases presente no solo supera esses valores. Considera-se que quando a saturação por Al (m%) é superior a 20-30%, os teores encontrados no solo já podem exercer efeitos tóxicos (ERNANI, 2008; SMYTH e CRAVO, 1992; HASHIMOTO et al., 2010). Assim, quando a CTC efetiva do solo e a soma de bases (S) são elevados (situação de alguns solos com maior proporção de argilominerais 2:1, ou de MO), mas o pH é inferior a 5,5, os teores de Al necessários para que o efeito de toxidez se manifeste podem ser surpreendentemente elevados. Existem casos, em solos do Acre e do Rio Grande do Sul (RS), onde valores de m% são inferiores a 50%, mesmo quando os teores absolutos do elemento na forma trocável são superiores a $5 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ (EMBRAPA, 2013, ALMEIDA et al., 2010; BERNINI et al., 2013; SANTOS et al., 2017; CUNHA et al., 2014; 2015).

O Al é tradicionalmente determinado a partir da extração com soluções de sais não tamponados, sendo o KCl 1 mol L^{-1} o sal mais utilizado, e sua quantificação geralmente é feita por titulometria de neutralização com solução de NaOH padronizado. Mohr (1960) foi pioneiro

no Brasil na identificação do Al como principal causa da acidez de solos do Sul do Brasil, à qual denominava de “acidez nociva”. Na década de 1950, já propunha a determinação do Al-KCl nas análises de solos, para avaliar, dentre outros parâmetros, o grau de saturação por alumínio do solo (m%). Este critério foi posteriormente utilizado para estimar a necessidade de calcário (NC) para correção da acidez (KAMINSKI et al., 2007; NICOLODI et al., 2008). Nas décadas de 1960 e 1970, Brauner et al. (1966), Pratt e Bair (1961), Coleman e Thomas (1967), Zuniga e Catani (1967), Kamprath (1970) também utilizaram soluções neutras de sais não tamponados para extração de Al^{3+} em amostras de solo. Desde então a solução de KCl 1 mol L^{-1} tem sido considerada o extrator mais adequado (RAIJ et al., 1987; HIRADATE et al., 1998), além do fato desta solução ser menos susceptível a interferência de íons (COSCIONE et al., 1998).

No entanto, para os solos do Estado do Acre (AC), o emprego dessa solução está sendo utilizada com cautela, pois esses solos apresentam características químicas peculiares, tendo reação ácida e elevados teores de Al trocável, associados a elevados teores de Ca^{2+} e Mg^{2+} , que os tornam diferentes dos demais solos brasileiros (ALMEIDA et al., 2010; CUNHA et al., 2014; 2015; BERNINI et al., 2013). Apesar dos altos níveis de Al trocável, que podem superar os 10 $\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$, esse elemento normalmente não exerce efeitos tóxicos, mesmo para plantas sensíveis (GAMA e KIEHL, 1999; WADT, 2002), ou este efeito é pequeno (ARAÚJO et al., 2005; CUNHA et al., 2015). Grande parte destes solos tem argila de atividade alta, com participação de esmectitas (incluindo beidelitas) e vermiculitas com polímeros de hidróxi-Al entrecamadas (EHE e VHE, respectivamente) e quantidades variáveis de compostos amorfo de Al (MARQUES et al., 2002; AMARAL, 2003; ALMEIDA et al., 2010; INDA et al., 2010; CUNHA, 2013; CUNHA et al., 2014; 2015). O conteúdo de óxidos de ferro (Fe) e de Al (gibbsita) geralmente é baixo e, por esta razão, suas demais propriedades químicas assemelham-se às de solos de regiões temperadas (WADT, 2002). Situações de solos com teores excepcionalmente altos de Al-KCl também são encontradas em muitos solos na zona mais úmida do Nordeste (Bahia - BA e Pernambuco - PE), assim como em outros estados brasileiros (EMBRAPA, 2011; CUNHA et al., 2015).

O mecanismo para explicar a baixa toxicidade do Al, segundo alguns autores, estaria relacionado à força de retenção dos polímeros de alumínio interestratificados e do Al amorfo nas superfícies de troca catiônica: como a força de atração da superfície pelos íons Al^{3+} seria superior à exercida pelos demais cátions, como o Ca^{2+} e o Mg^{2+} , esses íons de menor valência ficariam mais livres na solução, reduzindo a atividade do Al (WADT, 2002; ARAÚJO et al., 2005). Mesmo não tendo ocorrido efeito tóxico do Al para as plantas de arroz, milho e feijão,

Gama e Kiehl (1999) encontraram valores muito altos de Al na solução de um Argissolo Vermelho-Amarelo de Sena Madureira, no AC. Os autores atribuem à elevada relação Ca/Al, superior a 14 no horizonte A e de 0,48 no horizonte B, à ausência de toxidez para estas culturas.

Araújo et al. (2005) sugerem que grande parte dos elevados teores de Al-KCl nestes solos seriam originados da desestabilização das esmectitas (montmorilonita e, ou, beidelita). Já Marques et al. (2002), trabalhando com solos similares do estado do Amazonas, atribuem estes altos valores aos polímeros de hidróxi-Al presentes nas entrecamadas dos argilominerais 2:1, embora este trabalho tenha focado mais os aspectos da mineralogia da fração argila.

Grande parte dos solos do extremo sul do Brasil são muito ácidos, deficientes em P e apresentam elevados teores de Al, em níveis geralmente tóxicos aos vegetais (ALMEIDA, 1999). Em Cambissolos, Neossolos Litólicos e Gleissolos de regiões de altitude elevada do Sul do Brasil, os níveis de Al-KCl têm-se mostrado bastante elevados (ALMEIDA et al., 1997), superando, em muitos casos $10 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$. Tais solos apresentam normalmente argilominerais 2:1 do grupo da vermiculita com polímeros de hidróxi-Al entrecamadas (VHE), associados ou não com teores muito elevados de MO. Já em solos ácidos com condições de hidromorfismo temporário da Depressão Central do RS, notadamente os da classe dos Argissolos Bruno-Acinzentados, constata-se teores de Al-KCl muito elevados, em concomitância com valores de S também elevados e valores de pH ligeiramente abaixo ou mesmo acima de 5,5, situação em que os teores de Al trocável na maioria dos solos já são nulos ou muito baixos. Este comportamento diferenciado parece estar relacionado à liberação de grandes quantidades de Al decorrentes da oscilação do lençol freático, promovendo destruição de argilominerais do grupo das esmectitas, e, ou à contribuição de Al proveniente de hidrólise de polímeros de Al entrecamadas presentes nestes solos (ALMEIDA, 2000; CUNHA et al., 2014; SANTOS et al., 2017).

Entretanto, em solos ácidos subtropicais do Brasil, com participação expressiva de argilominerais 2:1 com polímeros de Al entrecamadas, assim como naqueles com níveis altos de MO, os teores de Al trocável podem facilmente superar os $4 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$, podendo ser alumínicos ou alíticos (EMBRAPA, 2013). Em parcela expressiva de solos relativamente férteis de outras regiões brasileiras, como no AC, BA, PE e RS, com participação expressiva de esmectitas que se encontram em processo de destruição pelo clima úmido e, ou, pela drenagem ineficiente, os solos são ácidos, relativamente férteis, mas apresentam quantidades muito elevadas de Al-KCl (EMBRAPA, 2011; RIBEIRO et al., 1990; TESKE, 2010; CUNHA, 2013, CUNHA et al., 2014; 2015). Tais solos são também classificados como alumínicos ou alíticos, mas geralmente os sintomas de toxidez são pouco manifestados (EMBRAPA, 2013). Pode-se

então, estar havendo uma inadequada qualificação destes solos como sendo de baixo potencial agrícola em condições naturais, já que muitas vezes respondem pouco à calagem, levando a crer que grande parte deste alumínio não esteja representando adequadamente as formas tóxicas do elemento (WADT, 2002).

Apesar dos altos teores de Al-KCl quantificados nas análises químicas, tem sido constatado a ausência de sintomas de toxidez pelo Al^{3+} em solos de várias regiões brasileiras, os quais tem apresentado produtividades satisfatórias, mesmo quando, após a calagem, as quantidades de Al-KCl ainda se encontram em patamares elevados. As doses de calcário recomendadas para a correção do pH desses solos são muito altas e, muitas vezes, mesmo com o emprego de baixas doses desse corretivo, as plantas produzem de forma satisfatória, o que leva ao questionamento se todo esse Al, indicado na análise química do solo como sendo trocável, estima de forma adequada a m% e uma condição de toxidez às plantas.

Os elevados teores de Al-KCl causados pela alta concentração salina, principalmente nos solos do Acre e de Rosário do Sul, não mostrou-se adequada para a determinação das formas trocáveis desse elemento, pois não dissolve somente as formas monoméricas dos compostos de Al, como também dos polímeros de Al inorgânicos de fases discretas, polímeros de hidróxi-Al de entrecamadas de argilominerais 2:1 e provavelmente também de parcela do Al ligado a compostos orgânicos, formas que podem não estar em equilíbrio imediato com o Al presente na solução dos solos (ALMEIDA et al., 2010; BERNINI et al., 2013; CUNHA, 2013; CUNHA et al., 2014; 2015; SANTOS et al., 2017).

O uso dessa solução, porém, mais diluída (KCl 0,1 mol L⁻¹), segundo Cunha (2013) e Cunha et al. (2015), mostrou-se promissora para a determinação de Al, pois os valores de pH foram cerca de 0,5 unidades superior ao pH do extrato da solução mais concentrada (KCl 1 mol L⁻¹) resultando, em teores mais baixos de Al, podendo, assim, estar extraíndo mais realisticamente as formas trocáveis do Al, por reações simples de troca iônica do Al pelo K⁺ (CUNHA et al., 2015). Porém, necessita de calibração para outras classes de solo. Os mesmos autores sugeriram que, isso pode ter ocorrido pela mais baixa concentração do sal utilizado, promovendo assim menor hidrólise de compostos inorgânicos amorfos e, ou, de compostos orgânicos de Al. Esses resultados são amparados com os obtidos por Amedee e Peech (1976), por Skeen e Summer (1967), que atribuíram as altas quantidades de Al-KCl em solos ácidos à elevada concentração salina, que aumenta a quantidade de Al extraído, devido à dissolução de formas de Al não trocável.

Outros métodos de extração e quantificação também são utilizados para a determinação do Al em solos, além do KCl 0,1 e 1 mol L⁻¹, tais como o cloreto de cálcio (CaCl_2) 0,01 mol L⁻¹

¹, segundo Lee e Sharp (1985), Shuman (1990), Houba et al., (1996; 2000) e o oxalato de amônio 0,2 mol L⁻¹ tamponado a pH 3, segundo McKeague e Day (1966).

Considerando as particularidades de cada extrator e, principalmente, a concentração salina dos mesmos, cabe salientar que, no presente estudo foi determinado que: o CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹ extrai o Al lábil, ou seja, o Al que está em equilíbrio mais imediato com o da solução do solo, o KCl 0,1 mol L⁻¹ o Al fracamente adsorvido nas cargas elétricas negativas dos solos, o KCl 1 mol L⁻¹ o Al trocável mais fortemente adsorvido nas cargas elétricas do solo (soma do Al extraído sequencialmente pelo: CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹ + KCl 0,1 mol L⁻¹ + KCl 1 mol L⁻¹) e o oxalato de amônio 0,2 mol L⁻¹ tamponado a pH 3 as formas trocáveis, não trocáveis, incluindo formas amorfas, de baixa cristalinidade e, em parte também, de Al complexado à matéria orgânica desse elemento nos solos (soma do Al extraído sequencialmente pelo: CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹ + KCl 0,1 mol L⁻¹ + KCl 1 mol L⁻¹ + oxalato de amônio 0,2 mol L⁻¹).

O cloreto de cálcio (CaCl₂) 0,01 mol L⁻¹ é utilizado em alguns países, como o Canadá e a Nova Zelândia. A baixa concentração do sal simularia melhor as condições da solução dos solos e, por isso, o Al extraído poderia representar mais realisticamente o Al em equilíbrio mais imediato com o da solução do solo. Cunha et al. (2015), avaliando solos de diferentes regiões brasileiras (AC, BA, PE, RS e SC), tanto no horizonte superficial (A) como no subsuperficial (B) encontraram baixos teores de Al extraídos pelo CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹ (Al_{CaCl2}) relacionando-os com a baixa concentração salina do sal que promoveu menor hidrólise dos compostos de Al. Os mesmos autores sugeriram que essa solução poderia ser considerada como promissora para a determinação de Al nos solos. Entretanto, haveria a necessidade de calibrar esse método para diferentes tipos de solo, definindo os intervalos de teores nos solos que podem ser considerados tóxicos às culturas com base em experimentos de campo e em casa de vegetação. Além desses autores, Edmeades et al. (1983), Hume et al. (1988), Shuman et al. (1990) e Houba et al. (2000) também encontraram baixas quantidades de Al_{CaCl2}, porém, elevada correlação entre o Al_{CaCl2} com a produção das plantas avaliadas nos respectivos estudos, com Al extraído da solução do solo e com a atividade desse elemento na solução. Para Houba et al. (1996), essa solução deveria ser utilizada como extrator universal para a extração de outros cátions, além do Al.

O método mais utilizado para a quantificação das formas de baixa cristalinidade e amorfas de compostos de Fe e de Al é o de Tamm modificado, que preconiza a utilização de solução de oxalato de amônio a pH 3, no escuro, para evitar a redução fotoquímica do Fe dos compostos cristalinos (SCHWERTMANN, 1964; McKEAGUE e DAY, 1966). O método, entretanto, não é totalmente seletivo, podendo também extrair Al ligado à MO (Al-MO) (SCHWERTMANN, 1973; CORNELL e SCHWERTMANN, 1996; ALMEIDA et al., 2010),

bem como o Al-KCl (CUNHA et al., 2015). A extração pelo oxalato de amônio pode exercer uma representatividade do Al na substituição da estrutura de óxidos de Fe de baixa cristalinidade, extraindo também uma pequena fração de Al da gibbsita (PARFITT e CHILDS, 1988) e do hidróxi-Al entrecamadas de argilominerais silicatados 2:1 (SHOJI e FUJIWARA, 1984; GARCÍA-RODEJA, 2004; VARADARACHI et al., 2006; CUNHA et al., 2014; 2015; OLATUNJI et al., 2015). Esse extrator, devido ao alto poder complexante do ânion oxalato e do efeito tamponante e fortemente ácido da solução de oxalato de amônio que em contato com o solo e após a agitação diminui o pH (pH 3,0) da mistura solo/solução e pela ação conjugada dos dois efeitos dissolve formas de Al não somente trocáveis como Al dos complexos orgânicos de baixa à média estabilidade, denominados de “Al não trocável potencialmente reativos” (JUO e KAMPRATH, 1979) incluindo as formas amorfas, de baixa cristalinidade (GARCÍA-RODEJA, 2004; CUNHA et al., 2014; 2015; ALMEIDA et al., 2010).

Embora as determinações do Al trocável do solo ou do Al total da solução do solo sejam mais utilizadas em laboratórios de rotina e em análises voltadas para pesquisa, não são indicadores suficientes para avaliar a real toxicidade do Al às plantas. É necessário, portanto, quantificar as espécies químicas de Al que podem ser tóxicas, principalmente as espécies de Al lábil, como Al^{3+} , $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, bem como as espécies não tóxicas, principalmente àquelas complexadas com moléculas orgânicas (BOUDT et al., 1994; BOUDT et al., 1995; VENDRAME et al., 2007; RYAN et al., 2009; ÁLVAREZ et al., 2012; HERNÁNDEZ-SORIANO, 2012; RUTKOWSKA et al., 2015) e também os elementos que podem reduzir sua toxicidade, como os cátions (Ca^{2+} e Mg^{2+}) (ALVA et al., 1986; KINRAIDE e PARKER, 1987; NOBLE et al., 1988; SILVA et al., 2008; ZHAO et al., 2009; HASHIMOTO et al., 2010), a fim de avaliar se os teores de Al determinados nas análises químicas estão relacionados com a concentração efetiva do Al na solução dos solos e, conseqüentemente, com a toxidez desse elemento às plantas.

Entretanto, a quantificação das formas de Al na solução do solo requer um estudo detalhado da solução do solo através da especiação química, que melhor contribui para o entendimento da mobilidade e disponibilidade de nutrientes ou toxicidade de metais (KRISHNAMURTIAND e NAIDU, 2002; HASHIMOTO et al., 2007; 2010; HAGVALL et al., 2015; RUTKOWSKA et al., 2015), principalmente do Al que são pouco conhecidas, sobretudo em áreas que receberam aplicação de calcário (ZAMBROSI et al., 2008). De modo geral, a especiação química da solução do solo vem sendo utilizada para determinar a concentração e distribuição dos elementos químicos em suas várias formas físicas e químicas e os seus possíveis estados de oxidação (VIERIA et al., 2009; SPERA et al., 2014;

RUTKOWSKA et al., 2015). Essa distribuição inclui íons livres, complexos, pares iônicos e quelatos em solução que influenciam a reatividade, a mobilidade e a disponibilidade dos elementos para as plantas (PEREIRA, 2005). Os programas computacionais, por exemplo, o Minteq A2, facilitam a obtenção dessas formas, fornecendo em minutos, a estimativa das espécies e as respectivas atividades dos íons na solução do solo (MEURER e ANGHINONI, 2012; RUTKOWSKA et al., 2015). Esses consideram simultaneamente os vários equilíbrios químicos envolvidos nas reações responsáveis pela formação de complexos e de dissolução e precipitação sólida, calculando os coeficientes de atividade e a distribuição das espécies livres, assim como seus complexos e precipitados (ROSSIELLO e NETTO, 2006).

A toxidez do Al nas plantas pode estar relacionada não somente com a concentração, mas também com a atividade das diferentes espécies tóxicas de Al na solução do solo (DELHAIZE et al., 2007; ZHOU et al., 2011; CRISTANCHO et al., 2014). Entretanto, cada espécie de Al tem diferente potencial tóxico às plantas. Geralmente, a toxidez do Al às plantas diminui quantitativamente na seguinte ordem: $\text{Al}^{3+} > \text{Al}(\text{OH})^{2+} > \text{Al}(\text{OH})_2^+ > \text{Al}(\text{OH})_4^- > \text{Al}(\text{SO}_4^+)$ (DRABEK et al., 2003; ALLEONI et al., 2010; RUTKOWSKA et al., 2015). Em contrapartida, os complexos com íons orgânicos e inorgânicos (fluoretos, fosfatos, carbonatos, silicatos) e o $\text{Al}(\text{OH})_3$ são considerados menos tóxicos às plantas (DRABEK et al., 2003; MATÚŠ, 2007; ZHOU et al., 2011). O efeito mais visível da presença desse elemento, associados com a deficiência de Ca, Mg, P e Mo nos solos, é a inibição do crescimento de raízes, prejudicando a absorção de água e nutrientes e, conseqüentemente, a produção das culturas (SILVA et al., 2001; MATÚŠ, 2007; ALLEONI et al., 2010; ZANDONÁ et al., 2015). A calagem é comumente aplicada para neutralizar as espécies tóxicas do Al no solo e na solução do solo, proporcionando o aumento da produtividade dos principais cultivos agrícolas (FLORA et al., 2007; ARAÚJO et al., 2009; CAIRES et al., 2008; ÁLVAREZ et al., 2012; AUXTERO et al., 2012; CASTRO e CRUSCIOL, 2013; CASTRO et al., 2015).

Além da calagem e da determinação das formas tóxicas de Al (FAHL et al., 1982; PAVAN et al., 1982; NOBLE et al., 1988; RAIJ, 1991; FRÁGUAS, 1993) predominantes nesses solos por meio da especiação química, deve-se também levar em consideração outros mecanismos de importância para as plantas que estão relacionados à eficiência nutricional que afetam diretamente a produção das principais culturas agrícolas. A eficiência nutricional é avaliada pelos índices: eficiência de absorção (EA), de transporte (ET) e de utilização (EU) dos nutrientes. A EA é definida como a relação entre o conteúdo do nutriente na parte aérea (CNPA) e a matéria seca de raiz (MSR) (SWIADER et al., 1994) e indica a capacidade da planta em extrair nutrientes do meio de cultivo, diferindo entre as espécies. Para Föshe et al. (1988)

algumas espécies produzem extenso sistema radicular, enquanto outras têm alta capacidade de absorção por unidade de raiz, ou seja, alta taxa de influxo de nutrientes; a eficiência de transporte (ET) é definida como a relação entre o total do nutriente na parte aérea e o conteúdo total do nutriente na planta multiplicado por 100 (LI et al., 1991). Este índice indica a capacidade da planta em transportar os nutrientes da raiz para a parte aérea; e a eficiência de utilização (EU), definida como a relação entre o quadrado da matéria seca total produzida (MST) e o conteúdo total do nutriente na planta (CTNP) (SIDDIQI e GLASS, 1981). Este índice indica a capacidade da planta em converter o nutriente absorvido em matéria seca total (MST). É também definida como a capacidade de uma planta redistribuir e reutilizar os minerais de um órgão mais velho e senescente, caracterizando a eficiência de uso no metabolismo do processo de crescimento (GERLOFF e GABELMAN, 1983).

O Al ocorre em diferentes formas no solo e parte da dificuldade em estudar os processos que ocorrem nas plantas, decorrentes da ação deste metal, pode ser atribuída à complexa química do mesmo. O Al se hidrolisa em solução, de tal modo que a espécie de Al trivalente, Al^{3+} , predomina em condições ácidas ($\text{pH} < 5,0$), enquanto que as espécies $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ e $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ são formadas quando o pH aumenta. Em pH próximos da neutralidade ocorre a fase sólida $\text{Al}(\text{OH})_3$ e o $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ predomina em condições alcalinas. Muitos destes cátions de Al monoméricos ligam-se a ligantes orgânicos e inorgânicos como PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , F^- , ácidos orgânicos, proteínas e lipídios (DELHAIZE e RYAN, 1995). Uma espécie de alumínio polinuclear, Al_{13} , pode também se formar quando soluções de Al são parcialmente neutralizadas com uma base forte (PARKER e BERTSCH, 1992), mas sua ocorrência natural é ainda desconhecida (DELHAIZE e RYAN, 1995). Já o Al^{3+} é comprovadamente tóxico, assim como outros policátions (KINRAIDE, 1991; YANG et al., 2005; ZAMBROSI et al., 2008; ZHAO et al., 2009; QUIN et al., 2010; CRISTANCHO et al., 2014).

Em decorrência dessa complexidade química, a toxidez das diferentes espécies de Al (presentes na solução dos solos) às plantas não está suficientemente esclarecida. Diante disso e dos fatos descritos anteriormente, é importante compreender a dinâmica do Al, bem como a atividade das diferentes espécies desse elemento na solução dos solos e averiguar se o Al-KCl determinado nas análises químicas é realmente o trocável, ou seja, tóxico às plantas.

REFERÊNCIAS

ALLEONI, L. R. F.; CAMBRI, M. A.; CAIRES, E. F.; GARBUIO, F. J. Acidity and aluminum speciation as affected by surface liming in tropical no-till soils. **Soil Science of America Journal**, v.74, n. 3, p.1010-1017, 2010.

ALMEIDA, J. A.; CAMPOS, M. L.; FERREIRA, E. R. N.; GATIBONI, L. C. Formas de alumínio nos solos do Acre. In: REUNIÃO BRASILEIRA DE CLASSIFICAÇÃO E CORRELAÇÃO DE SOLOS. SOLOS SEDIMENTARES EM SISTEMAS AMAZÔNICOS – POTENCIALIDADES E DEMANDAS DE PESQUISA, 10, Acre. Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, Pesquisas Coligadas. p. 38-50, 2010.

ALMEIDA, J. A.; ERNANI, P. R., MAÇANEIRO, K. C. Recomendação alternativa de calcário para solos do sul do Brasil. **Ciência Rural**, Santa Catarina, v.29, n.4, p. 651, 1999.

ALMEIDA, J. A.; MAÇANEIRO, K. C. & KLAMT, E. Mineralogia da fração argila de solos vermelhos com horizontes superficiais brunados do Planalto de Lages, **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.24 p.815-828, 2000.

ALMEIDA, J.A; KÄMPF, N & ALMEIDA, R. Caracterização mineralógica de Cambissolos originados de rochas pelíticas nos patamares do alto rio Itajaí e no planalto de Lages. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.21 p.181-190, 1997.

ALVA, A. K.; EDWARDS, D. G.; ASHER, C. J.; BLAMEY, F. P. C. Relationships between root length of soybeans and calculated activities of aluminum monomers in nutrient solutions. **Soil Science Society American Journal**, v.50, p.959-962, 1986.

ÁLVAREZ, E.; FERNÁNDEZ-SANJURJO, M. J.; NÚÑEZ, A.; SECO, N.; CORTI, G. Aluminum fractionation and speciation in bulk and rhizosphere of a grass soil amended with mussel shells or lime. **Geoderma**, v.173-174, n., p.322-329, 2012.

AMARAL, E. F. **Ambientes, com ênfase nos solos e indicadores ao uso agroflorestal das bacias dos rios Acre e Iaco**, 2003. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2003.

AMEDEE, G.; PEECH, M. The significance of KCl extractable Al (III) as an index to lime requirement of soils of the humid tropics. **Soil Science**, v.121, p.227-233, 1976.

ANIOL, A. Genetics of tolerance to aluminum in wheat (*Triticum aestivum* L. Thell). **Plant and Soil**, Netherlands, v.123, p.223-227, 1990.

ARAÚJO, E. A; AMARAL, E. F; WADT, P. G. S.; LANI, J. L. Aspectos gerais dos solos do Acre com ênfase no manejo sustentável. In: WADT, P. G. S. (Org.). **Manejo de solo e recomendação de adubação para o estado do Acre**. Rio Branco, EMBRAPA/CPAF-Acre, p.10-38, 2005.

ARAÚJO, S. R.; DEMATTÊ, J. A. M.; GARBUIO, F. J. Aplicação de calcário com diferentes graus de reatividade: alterações químicas no solo cultivado com milho. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.33, n.6, p.1755-1764, 2009.

AUXTERO E, MADEIRA M, PARKER D. Extractable Al and soil solution ionic concentration in strongly leached soils from Northwest Iberia: Effects of liming. **International Scholarly Research Notices Soil Science**, v.2012, p.1-15, 2012.

BARBER, S. A. **Soil nutrient bioavailability. A mechanistic approach**. New York: Wiley-Interscience, 1984. 398p.

BENNET, R. J.; BREEN, C. M. The aluminium signal: new dimensions to mechanisms of aluminium tolerance. **Plant and Soil**, Netherlands, v.134, n.1, p.153-166, 1991.

BERNINI, T. A.; PEREIRA, M. G.; FONTANA, A.; ANJOS, L. H. C.; CALDERANO, S. B.; WADT, P. G. S.; MORAES, A. G. L.; SANTOS, L. L. Taxonomia de solos desenvolvidos sobre depósitos sedimentares da Formação Solimões no Estado do Acre. **Bragantia**, v.72, p.71-80, 2013.

BLOOM, P. R.; ERICH, M. S. The quantification of aqueous aluminum. In: SPOSITO, G. (Ed.). The environmental chemistry of aluminum. Lewis Published, **Boca Raton**, FL. 1995.

BOUDT, J. P.; BECQUER, T.; MERLET, D.; ROUILLER, J. Aluminium toxicity in declining forests a general overview with a seasonal assessment in the Vosges mountain (France). **Annales des Sciences Forestières**, Versailles, v.51, p.27-51, 1994.

BOUDT, J. P.; BECQUER, T.; MERLET, D.; ROUILLER, J.; RANGER, J.; DAMBRINE, E.; MOHAMED, D. A. **potential role of aluminium toxicity in nutrient deficiencies as related to forest decline: an assessment of soil solution data from the Vosges mountains**. In: LADMANN, G.; BONNEAU, M. (Eds.). Forest decline and atmospheric deposition effects in the french mountains: Berlin: Springer, p. 270-285, 1995.

BOYER, J. **Dinâmica dos elementos químicos e fertilidade dos solos**. Salvador, Instituto de Geociências da Universidade Federal da Bahia. 1985. 311 p.

BRAUNER, J. L.; CATANI, R. A.; BITTENCOURT, V. C. Extração e determinação do alumínio trocável do solo. Anais da Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, v. 23 p. 54-73, 1966.

CABALLERO, E. C.; ÁLVAREZ V. V. H.; LIMA, N. J. C. Comparação de métodos químicos como extrator de alumínio em solos tiomórficos do Brasil e Colômbia. **Revista Facultad Nacional de Agronomía, Medellín**, v.68, n.1, p.7569-7579, 2015.

CAIRES, E. F.; BARTH, G.; GARBUIO, F. J.; CHURKA, S. Soil acidity and soybean performance under no-till. **Scientia Agricola**, v.65, n.5, p.532-540, 2008.

CAIRES, E. F.; BARTH, G.; GARBUIO, F. J.; KUSMAN, M. T. Correção da acidez do solo, crescimento radicular e nutrição do milho de acordo com a calagem na superfície em sistema plantio direto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.26, n.4, p.1011-1022, 2002.

CAIRES, E. F.; CORRÊA, J. C. L.; CHURKA, S.; BARTH, G.; GARBUIO, F. J. Surface application of lime ameliorates subsoil acidity and improves root growth and yield of wheat in an acid soil under no-till system. **Scientia Agricola**, v.63, n.5, p.502-509, 2006.

CASTRO, G. S. A.; CRUSCIOL, C. A. C. Effects of superficial liming and silicate application on soil fertility and crop yield under rotation. **Geoderma**, v.195-196, p.234-242, 2013.

CASTRO, G. S. A.; CRUSCIOL, C. A. C. Effects of surface application of dolomitic limestone and calcium-magnesium silicate on soybean and maize in rotation with green manure in a tropical region. **Bragantia**, v.74, n.3, p.311-321, 2015.

CHILDS, C.W.; PARFITT, R. L.; LEE, R. Movement of aluminum as an inorganic complex in some podzole soils, New Zealand. **Geoderma**, v.29, n.2, p.139-155, 1983.

CHURCHAM, G. J.; LOWE, D. J. Alteration, formation, and occurrence of minerals in soils. In: HUANG, P. M.; LI, Y.; SUMMER, M. E. (Eds.). "Handbook of soil sciences. 2. ed. v.1: Properties and Process. CRC Press (Taylor & Francis), 2012.

COLEMAN, N.T.; THOMAS, G. W. **The basic chemistry of soil acidity**. In: PEARSON, R. W.; ADAMS, F. (Eds.). Soil acidity and liming. 1. ed. Madison: American Society of Agronomy, 1967. p. 1-41.

CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U. **The iron oxides**. VCH Publishers, Weinheim: Germany. 1996.

COSCIONE, A. R.; ANDRADE, J. C.; RAIJ, B. van. Revisiting titration procedures for the determination of exchangeable acidity and exchangeable aluminum in soils. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v.29, n.11-14, p.1973-1982, 1998.

CRISTANCHO, R. J. A.; HANAFI, M. M.; SYED OMAR, S. R.; RAFII, M. Y. Aluminum speciation of amended acid tropical soil and its effects on plant root growth. **Journal of Plant Nutrition**, v.37, n.6, p.811-827, 2014.

CUNHA, G. O. M. **Mineralogia e formas de alumínio em solos ácidos brasileiros**, 2013. Dissertação (Mestrado em Manejo do Solo) - Universidade do Estado de Santa Catarina, Lages, 2013.

CUNHA, G. O. M.; ALMEIDA, J. A.; BARBOZA, B. B. Relação entre o alumínio extraível com KCl e oxalato de amônio e a mineralogia da fração argila, em solos ácidos brasileiros. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.38, n.5, p.1387-140, 2014.

CUNHA, G. O. M.; ALMEIDA, J. A.; TESTONI, S.; BARBOZA, B. B. Formas de alumínio em solos ácidos brasileiros com teores excepcionalmente altos de Al^{3+} extraível com KCl. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.39, n.5, p.1362-1377, 2015.

DELHAIZE, E.; GRUBER, B. D.; RYAN, P. R. The role of organic anion permeases in aluminium resistance and mineral nutrition. **FEBS Letters**, v.581, n.12, p.2255-2262, 2007.

DELHAIZE, E.; RYAN, P. R. Aluminum toxicity and tolerance in plants. **Plant Physiology**. v.107, 315-321, 1995.

DONCHIEVA, S.; AMENÓS, M.; POSCHENRIEDER, C.; BARCELÓ, J. Root cell patterning: a primary target for aluminum toxicity in maize. **Journal of Experimental Botany**, v.59, n.414, p.1213-1220, 2005.

ECHART, C. L.; CAVALLI-MOLINA, S. Fitotoxicidade do alumínio: efeitos, mecanismo de tolerância e seu controle genético. **Ciência Rural**, v.31, n.3, 2001.

EDMEADES, D. C.; SMART, C. E.; WHEELER, D. M. Aluminum Toxicity in New Zealand soils: preliminary results on the development of diagnostic criteria. **New Zealand Journal of Agricultural Research**, v.26, n.4, p.493-501, 1983.

EMBRAPA- Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. In: ANJOS, L. H. C.; SILVA, L. M.; WADT, P. G. S. (Eds.). **Solos sedimentares em sistemas amazônicos- potencialidades e demandas de pesquisas**. Brasília, Embrapa: 2013. 95p. (Guia de campo)

ERNANI, P. R. **Química do Solo e Disponibilidade de Nutrientes**. Santa Catarina: Lages, O autor, 2008. 230p.

FAHL, J. L.; CARELLI, M. L. C.; DEUBER, R.; NOGUEIRA, S. S. S.; HIROCE, R. Influência do alumínio no crescimento e na nutrição mineral de cultivares de arroz. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v.6, p.203-208, 1982.

FERRO-VÁZQUEZ, C.; NÓVOA-MUÑOZ, J. C.; COSTA-CASAS, M.; KLAMINDER, J.; MARTÍNEZ-CORTIZAS, A. Metal and organic matter immobilization in temperate podzols: a high resolution study. **Geoderma**, v.217-218, p.225-234, 2014.

FLORA, L. P. D.; ERNANI, P. R.; CASSOL, P. C. Mobilidade de cátions e correção da acidez de um Cambissolo em função da aplicação superficial de calcário combinado com sais de potássio. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**. v.31, n.6, p.1591-1598, 2007.

FONTANA, A.; PEREIRA, M. G.; BERNINI, T. A.; ANJOS, L. H. C.; WADT, P. G. S.; SANTOS, L. L. Compartimento da matéria orgânica de solos sob floresta no estado do Acre. **Floresta e Ambiente**, v.24, p.1-8, 2017.

FÖSHE, D.; CLAASSEN, N.; JUNGK, A. Phosphorus efficiency of plants. **Plant Soil**, v.110, p.101-109, 1988.

FOY, C. D. Plant adaptation to acid, aluminum - toxic soils. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v.19, n.7/12, p.959-987, 1988.

FRÁGUAS, J. C. Efeito do alumínio no comprimento de raízes na absorção de fósforo, cálcio, em porta enxertos de videiras. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.17, p. 251-255, 1993.

GAMA, J. F. N. F.; KIEHL, J. C. Influência do alumínio de um Podzólico Vermelho-Amarelo do Estado do Acre no crescimento de plantas. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 23:475-482, 1999.

GARCÍA-RODEJA, E.; NÓVOA, J. C.; PONTEVEDRA, X.; MARTÍNEZ-CORTIZAS, A.; BUURMAN, P. Aluminum fractionation of European volcanic soils by selective dissolution techniques. **Catena**, v.56, n.1-3, p.155-183, 2004.

GERLOFF, G. C.; GABELMAN, W. H. **Genetic basis of inorganic plant nutrition**. In: LÄUCHLI, A.; BIELESKI, R. L. (Eds.). **Inorganic plant nutrition**. Encyclopedia of Plant Physiology, v. 15 B, Berlin: Springer-Verlag, 1983. p. 453-480.

GORDIN, C. R. B.; MARQUES, R. F.; ROSA, R. J. M.; SANTOS, A. M.; SCALON, S. P. Q. Emergência de plântulas e crescimento inicial do pinhão manso exposto ao alumínio. **Semina: Ciências Agrárias**, v.34, n.1, p.147-156, 2013.

- HAGVALL, K.; PERSSON, P.; KARLSSON, T. Speciation of aluminum in soils and stream Waters: The importance of organic matter. **Chemical Geology**, v.417, n.6, p.32-43, 2015.
- HASHIMOTO, Y.; SMIYTH, T. J.; ISRAEL, D. W.; HESTERBERG, D. Lack of soybean root elongation responses to micromolar magnesium additions and fate of root-exuded citrate in acid soils. **Journal of Plant Nutrition**, v.33, p.219-239, 2010.
- HERNÁNDEZ-SORIANO, M. C. The role of aluminum-organo complexes in soil organic matter dynamics. **Soil Health and Land Use Management**, p.17-32, 2012.
- HIRADATE, S. Speciation of aluminum in soil environments. **Soil Science and Plant Nutrition**, v.50, n.3, p.303-314, 2004.
- HIRADATE, S.; TANIGUCHI, S.; SAKURAI, K. Aluminum speciation in aluminum-silica solutions and potassium chloride extracts of acidic soils. **Soil Science Society of America Journal**, v.62, p.630-636, 1998.
- HOUBA, V. J. G.; TEMMINGHOFF, E. J. M.; GAIKHORST, G. A.; VARK W, van. Soil analysis procedures using 0,01M calcium chloride as extraction reagent. **Communication Soil Science Plant Analysis**, v.31, n.9-10, p. 1299-1396, 2000.
- HOUBA, V. J. G.; LEXMOND, T. H. M.; NOVOZAMSKY, I.; LEE, J. J., van der. State of the art and future developments in soil analysis for bioavailability assessment. **Science of the Total Environment**, v.178, n.1-3, p.21-28, 1996.
- HUE, N. V.; LICUDINE, D. L. Amelioration of subsoil acidity through surface application of organic manures. **Journal Environmental Quality**, v.28, p.623-632, 1999.
- HUME, L. J.; OFSOSKI, N. J.; REYNOLDS, J. Influence of pH, exchange aluminum and 0,02M CaCl₂-extractable aluminium on the growth and nitrogen-fixing activity of White clover (*Trifolium repens*) in some New Zealand soils. **Plant and soil**, v.111, p.111-119, 1988.
- INDA, A. V.; TORRENT, J.; BARRÓN, V.; BAYER, C. Aluminum hydroxy-interlayered minerals and chemical properties of a subtropical Brazilian Oxisol under no-tillage and conventional tillage. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.34, n.1, p.33-41, 2010.
- JORIS, H. A. W.; CAIRES, E. F.; BINI, A. R.; SCHARR, D. A.; HALISK, A. Effects of soil acidity and water stress on corn and soybean performance under a no-till system. **Plant Soil**, v.365, n.1-2, p.409-424, 2013.
- JUO, A. S. R.; KAMPRATH, E. J. Copper chloride as an extractant for estimating the potentially reactive aluminum pool in acid soils. *Soil Science Society of America Journal*, v.43, n.1, p.35-38, 1979.
- KAMINSKI, J.; SILVA, L. S.; CERETTA, C. A.; SANTOS, D. R. Acidez e calagem em solos do Sul do Brasil: Aspectos históricos e perspectivas futuras. 5. ed. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo; 2007.
- KAMPRATH, E. J. Exchangeable aluminum as a criterion for liming leached mineral soils. **Soil Science Society of America, Proceedings**, v.34, n.2, p.252-254, 1970.

KINRAIDE, T. B. Identify of rhizotoxic aluminum species. **Plant and soil**. The Hague, v.134, n.1, p.167-178, 1991.

KINRAIDE, T. B. Reconsidering the rhizotoxicity of hydroxyl, sulfate, and fluoride complexes of aluminum. **Journal of experimental Botany**, v.48, n.310, p.115-1124, 1997.

KINRAIDE, T. B.; PARKER, D. R. Non-phytotoxicity of the aluminum sulfate ion, AlSO_4^+ . *Physiology Plantarum*, **Copenhagen**, v.71, n.2, p. 207-212, 1987.

KOCHIAN, L. V.; HOENKENG, O. A.; PIÑEROS, M. A. How do crop plants tolerate acid soils? Mechanisms of aluminum tolerance and phosphorus efficiency. **Annual Review of Plant Biology**, v.55, p.459-493, 2004.

KOCHIAN, L. V.; MIGUEL, A.; PIÑEROS, M. A.; HOENKENG, O. A. The physiology, genetics and molecular biology of plant aluminum resistance and toxicity. **Plant Soil**, v.274, p.175-195, 2005.

KRISHNAMURTHI, G. R. S.; NAIDU, R. Solid solution speciation and phytoavailability of copper and zinc in soil. **Environmental Science of Technology**, v.36, p. 2645-2651, 2002.

LEE, R.; SHARP, G. S. Extraction of “available” aluminum from podzolised New Zealand soils of high aluminum status. **Communication Soil Science Plant Analysis**, v.16, p.261-274, 1985.

LI, B.; McKEAND, S. E.; ALLEN, H. L. Genetic variation in nitrogen use efficiency of loblolly pine seedlings. **Forest Science**. v.37, p.613-626, 1991.

LIN, Y. H.; SU, P. H. Behavior of aluminum absorption in different compost-derived humic acids. **Clean-Soil, Air, Water**, v.38, n.10, p.916-920, 2010.

LINDSAY, W. L.; WALTHALL, P. M. The solubility of aluminum in soils. In: SPOSITO, G. (Ed.). **The environmental chemistry of aluminum**. 2. ed. Boca Raton: Lewis Publishers, 1995. p. 333-361.

MARQUES, J. J.; TEIXEIRA, W. G.; SCHULZE, D. G.; CURTI, N. Mineralogy of soils with unusually high exchangeable Al from the western Amazon Region. **Clay Minerals**, v.37, p.651-661, 2002.

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

MATSUMOTO, H.; MOTADA, H. Aluminum toxicity recovery process in root apices. Possible associations with oxidative stress. **Plant Science**, vol.185-186, p.1-8, 2012.

MATSUMOTO, H.; RIECHERS, D. E.; LYGIN, A. V.; BALUSKA, F.; SIVAGURA, M. “Aluminum signaling and potential links with safener-induced detoxification in plants”. In: *Aluminum Stress Adaptation in Plant, Signaling and Communication in Plants*. PANDA, S. K.; BALUSKA, F. (Eds.). Cham: Springer International Publishing, 2015. p1-35.

MATÚŠ, P. Evaluation of separation and determination of phytoavailable and phytotoxic aluminium species fractions in soil, sediment and water samples by five different methods. **Journal of Inorganic Biochemistry**, v.101, n.9, p.1214-1223, 2007.

MCKEAGUE, J. A.; DAY, J. H. Dithionite-and oxalate-extractable Fe and Al as aids in differentiating various classes of soils. **Canadian Journal Soil Science**, v.46, p.13-22, 1966.

MEURER, E. J.; ANGHINONI, I. A solução do solo. In: MEURER, E. J. (Ed.). **Fundamentos da Química do solo**, 5. ed. Porto Alegre: Evangraf, 2012, p. 87-113.

MIGUEL, P. S. B.; GOMES, F. T.; ROCHA, W. S. D.; MARTINS, C. E.; CARVALHO, C. A.; OLIVEIRA, A. V. Efeitos tóxicos do alumínio no crescimento das plantas: mecanismos de tolerância, sintomas, efeitos fisiológicos, bioquímicos e controles genéticos. **Centro de Ensino Superior Revista**, v.24, p.13-29, 2010.

MOHR, W. **Influência da acidez sobre a fertilidade dos solos**. Campinas 1960. 25p. (Trabalho apresentado no I Congresso Nacional de Conservação dos Solos, Campinas, 1960).

MORENO-ALVARADA, M.; GARCÍA-MORALES, S.; TRAJO-TÉLLES, L. I.; HIDALGO-CONTRERAS, J. V.; GÓMEZ-MERINO, F. C. Aluminum enhances growth and sugar concentration, alters macronutrient status and regulates the expression of NAC transcription factors in rice. **Frontiers in Plant Science**, v.8, p. 1-16, 2017.

NICOLODI, M.; ANGHINONI, I.; GIANELLO, C. Indicadores da acidez do solo para recomendação de calagem no sistema plantio direto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.32, n.1, p.237-247, 2008.

NOBLE, A. D.; SUMNER, M. E.; ALVA, A. K. The pH dependency of aluminum phytotoxicity Alleviation by calcium sulfate. **Soil Science Society of America**. Madison, v.522, n.5. p.1398-1402, 1988.

NOLLA, A.; ANGHINONI, I. Atividade e especiação química na solução afetadas pela adição de fósforo em Latossolo sob plantio direto em diferentes condições de acidez. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.30, p. 955-963, 2006.

NOLLA, A.; SCHLINDWEIN, J. A.; ANGHINONI, I. Crescimento, morfologia radicular e liberação de compostos orgânicos por plântulas de soja em função da atividade de alumínio na solução do solo de campo natural. **Ciência Rural**, v.37, n.1, p.97-1014, 2007.

OLATUNJI, O. O.; OYEYIOLA, Y.; OYEDIRAN, G. O. Assessment of dithionite and oxalate extractable iron and aluminum oxides on a landscape on basement complex soil in South-Western Nigeria. **Open Journal of Soil Science**, v.5, p.266-275, 2015.

PARFITT, R. L.; CHILDS, C. W. Estimation of forms of Fe and Al: A review, and analysis of contrasting soils by dissolution and Mossbauer methods. **Australian Journal of Soil Research**, v.26, n.1, p.121-144, 1988.

PARKER, D. R., BERTSCH, P. M. Formation of the "Al₁₃" tridecameric polycation under diverse synthesis conditions. **Environmental Science Technology**, Easton, v.26, p.914-921, 1992.

PAVAN, M. A. Alumínio em solos ácidos Paraná: relação entre o alumínio não trocável, trocável e solúvel, com o pH, CTC, porcentagem de saturação de Al e matéria orgânica. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v.7, p.39-46, 1983.

PAVAN, M. A.; BINGHAM, F. T.; PRATT, P. F. Toxicity of aluminum to coffee in Ultissols and Oxisols amended with CaCO_3 , MgCO_3 and $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. **Soil Science Society American Journal**, Madison, v.46, p. 1201-1207, 1982.

PEREIRA, B. F. F. **Potencial fitorremediador da culturas do feijão-de-porco, girassol e milho cultivadas em Latossolo Vermelho contaminado com chumbo**, 2005. Dissertação (Mestrado em Agricultura Tropical e Subtropical/Gestão de Recursos Agroambientais) – Instituto Agrônomo, Campinas, 2005.

PRATT, P. F.; BAIR, F. L. A comparison of three reagents for the extraction of aluminum from soils. **Soil Science**, v.91, n.6, p.357-359, 1961.

QUIN, R.; CHENA, F.; LIU GRAO, J. Long-term application of chemical fertilizers and rice straw on soil aluminum toxicity. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v.42, n.1, p.66-74, 2010.

RAIJ, B. van, QUAGGIO, J. A.; CANTARELLA, H.; FERREIRA, M. E.; LOPES, A. S.; BATAGLIA, O. C. **Análise Química do solo para fins de fertilidade**, Campinas, Fundação Cargil, 1987. 170p.

RAIJ, B. van. **Fertilidade do solo e adubação**. Piracicaba: Agronômica Ceres, Associação Brasileira para a Pesquisa de Potassa e do Fósforo, 1991, 343p.

REDDY, K. J., WANG, L.; GLOSS, S. P. Solubility and mobility of copper, zinc and lead in acidic environments. **Plant and Soil**, v.171, p.53-58, 1995.

ROSSIELLO, R. O. P.; NETTO, J. J. Toxidez de alumínio em plantas: novos enfoques para um velho problema. In: FERNANDES, M. S. (Ed.). **Nutrição Mineral de Plantas**. 2. ed. Viçosa: **Sociedade Brasileira de Ciência do Solo**, 2006. p.375-418.

ROUT G. R., SAMANTARY, S.; DAS, P. Aluminum toxicity in plants. **Agronomy Review**, 21: 3-21. 2001.

RUTKOWSKA, B.; SZULC, W.; HOCH, M.; SPYCHAJ-FABISIAK, E. Forms of Al in soil and soil solution in a long-term fertilizer application experiment. **Soil Use and Management**, v.31, n.1, p.114-120, 2015.

RYAN, P. R.; RAMAN, H.; GUPTA, S.; HORST, W. J.; DELHAIZE, E. A second mechanism for aluminum resistance in wheat relies on the constructive efflux of citrate from roots. **Plant Physiology**, v.149, p.340-351, 2009.

RYTCHEI, K. D.; SILVA, J. E.; COSTA, U. F. Calcium deficiency in clayey B horizons of savannah Oxisols. **Soil Science**, v. 133, n.6, p.378-382, 1982.

SALET, R. L. **Dinâmica de íons na solução de um solo submetido ao sistema plantio direto**, 1994. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo) - Universidade Federal do Rio Grande Sul, Porto Alegre, 1994.

SALET, R. L.; ANGHINONI, I.; KOCHHANN, R. A. Atividade do alumínio na solução de solo do sistema plantio direto. **Revista Científica Unicruz**, v.1, p.9-13, 1999.

SANTOS, P. G.; ALMEIDA, J. A.; SEQUINATTO, L. Mineralogy of the clay fraction and chemical properties of soils developed from sedimentary lithologies of Pirambóia, Sanga-the-Cabral and Guará geological formations in Southern Brazil. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.47, p.1-19, 2017.

SANTOS, P. G.; ALMEIDA, J. A.; SEQUINATTO, L.; CARVALHO, C. A.; PEREIRA, A. M. **Identificação de argilominerais em solos com altos teores de alumínio na Região da Campanha Gaúcha revelam destruição de esmectitas**. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 34., Florianópolis, 2013. Anais... Florianópolis, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2013. CD-ROM

SCHWERTMANN, U. The differentiation of iron oxide in soils by photochemical extraction with ammonium oxalate. *Z. Pflanzenernährung Duengung Boden*, v.105, p.194-201, 1964.

SCHWERTMANN, U. Use of oxalate from Fe extraction from soils. **Canadian Journal Soil Science**, v.53, p.244-246, 1973.

SHOJI, S.; FUJIWARA, Y. Active aluminum and iron in the humus horizons of Andsols from northeastern Japan: Their forms, properties and significance in clay weathering. **Soil Science**, v.137, p.16-226, 1984.

SHUMAN, L. M. Comparison of Exchangeable Al, extractable Al, and Al in soil fractions. **Canadian Journal of Soil Science**, v.70, n.3, p.263-275, 1990.

SHUMAN, L. M.; RAMSEUR, E. L.; DUNCAN, R. R. Soil aluminum effects on the growth and aluminum concentration of sorghum. **Agronomy Journal**, v.82, n.2, p.313-318, 1990.

SIDDIQI, M. Y.; GLASS, A. D. M. Utilization index: a modified approach to the estimation and comparison of nutrient utilization efficiency in plants. **Journal Plant Nutrition**, v.4, p.289-302, 1981.

SILVA, I. R.; SMYTH, T. J.; ISRAEL, D. W.; RAPER, C. D.; RUFTY, T. W. Magnesium is more efficient than calcium in alleviating aluminum rhizotoxicity in soybean and its ameliorative Effect is not explained by the Gouy-Chapman-Stern Model. **Plant Cell Physiology**, v.42, n.5, p.538-545, 2001.

SKEEN, J. B.; SUMMER, M. E. Exchangeable aluminum: I. the efficiency of various electrolytes for extracting aluminum from acid soils. **South African Journal Agric. Science**, v.10, p. 3-10, 1967.

SMYTH, T. J.; CRAVO, M. S. Aluminum and calcium constraints to continuous crop production in a Brazilian amazon Oxisol. **Agronomy Journal**, v.84, n.5, p.843-850, 1992.

SMYTH, T. J.; CRAVO, M. S. Aluminum and calcium constraints to continuous crop production in a Brazilian amazon Oxisol. **Agronomy Journal**, v.84, n.5, p.843-850, 1992.

SPERA, S. T.; ESCOSTEGUY, P. A. V.; SANTOS, H. P.; KLEIN, V. A. Atividade do alumínio na solução do solo de um Latossolo Vermelho Distrófico submetido ao manejo do solo e de culturas. **Pesquisas Agrárias e Ambientais**, v.2, n.3, p.131-137, 2014.

SWIADER, J. M.; CHYAN, Y.; FREIJI, F. G. Genotypic differences in nitrate uptake and utilization efficiency in pumpkin hybrids. **Journal Plant Nutrition**, v.17, p.1687-1699, 1994.

TANAKA, A.; TADANO, T.; YAMAMOTO, K.; KAMURA, N. Comparison of toxicity to plants among Al^{3+} , $AlSO_4^+$, and Al-F-complex ions. **Soil Science and Plant Nutrition**, v.33, p.43-56, 1987.

THOMAS, G. W.; HARGROVE, W. L. **The chemistry of soil acidity**. In: ADAMS, F. (Ed.). Soil acidity and liming. Madison: American Society of Agronomy. Crop Science Society of America, Soil Science Society of America, 1984, p. 3-56.

VARADARACHI, C.; GOSWAMI, G.; GHOSH, K. Dissolution of iron oxides. **Clay Research**, v.25, p.1-19, 2006.

VENDRAME, P. R. S.; BRITO, O. R.; GUIMARÃES, M. F.; MARTINS, E. S. BECQUER, T. Caracterização da solução de solos do Bioma Cerrado sob pastagens. **Ciências Agrárias**, Londrina, v.28, n.2, p.167-178, 2007.

VIEIRA, F. C. B.; HE, Z. L.; WILSON, C.; BAYER, C. Speciation of aluminum in solution of an acidic sandy soil amended with composts organic. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v.40, p.2094-2110, 2009.

VIOLANTE, A.; VIOLANTE, P. Influence of pH, concentration, and chelating Power of organic anions on the synthesis of aluminum hydroxides and oxyhydroxides. **Clays and Clay Minerals**, v. 28, n.6: 425-434, 1980.

WADT, P. G. S. **Manejo de solos ácidos do Estado do Acre**. Rio Branco, EMBRAPA, Acre, 2002, 28p. (EMBRAPA-ACRE, Documentos, 79).

WALNA, B.; SIEPAK. J.; DRYZMALA, S.; SOBCZYŃSKI, T. Research on aluminium speciation in poor forest soils using the sequential extraction method. **Polish Journal of Environmental Studies**, v.14, n.2, p.143-250, 2005.

WRIGHT, R. J. Soil aluminum toxicity and plant growth. **Communications in Soil and Plant Analysis**, New York, 20: 1479-1497, 1989.

YANG, J. W.; GUO, R. F.; CHEN, S. Q. Adsorption of aluminum by latosol as affected by phosphate and glutamic acid. **Environmental Geology**, v.50, n.6, p.867-871, 2006.

YANG, Z. B.; YOU, J. F.; XU, M. Y.; YANG, Z. M. Interaction between aluminum toxicity and manganese toxicity in soybean (*Glycine max*). **Plant Soil**, v.319, n.1-2, p.277-289, 2009.

ZAMBROSI, F. C. B.; ALLEONI, L. R. F.; CAIRES, E. F. Teores de alumínio trocável e não trocável após calagem e gessagem em Latossolos sob sistema de plantio direto. **Bragantia**, v.66, n.3, p.487-495, 2007.

ZAMBROSI, F.C.B.; ALLEONI, L.R.F.; CAIRES, E. F. Liming and ionic speciation of an Oxisol under no-till system. **Scientia Agricola**, v.65, n.2, p.190-203, 2008.

ZANDONÁ, R. R.; BEUTLER, A. M.; BURG, G. M.; BARRETO, C. F.; SCHIMIDT, M. R. Gesso e calcário aumentam a produtividade e amenizam o efeito de déficit hídrico em milho e soja. **Pesquisa Agropecuária Tropical**, v.45, n.2, p.128-137, 2015.

ZHAO, H.; LIU, H. J.; HU, C. Z.; QU, J. H. Effect of aluminum speciation and structure characterization on preferential removal of disinfection byproduct precursors by aluminum hydroxide coagulation. **Environmental Science Technology**, v.43, n.13, p.5067-5072, 2009.

ZHOU, N.; LIU, P.; WHANG, Z. Y.; XU, G. D. The Effects of rapeseed root exudates on the forms of aluminum in aluminum stressed rhizosphere soil. **Crop Protection**, v.30, n.6, 631-363, 2011.

ZUNIGA, A. A. T.; CATANI, R. A. Extração de diversos íons do solo com solução normal de KCl. Anais da Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiros”, v.24, 1967.

3 CAPÍTULO 1: CALAGEM, ABSORÇÃO, TRANSPORTE, UTILIZAÇÃO E ACÚMULO DE NUTRIENTES EM PLANTAS DE SOJA E MILHO CULTIVADAS EM SOLOS COM TEORES MUITO ELEVADOS DE Al-KCl

RESUMO

Em vários solos ácidos brasileiros o alumínio extraível com a solução de KCl 1 mol L⁻¹ (Al-KCl) pode exceder a 10 cmol_c kg⁻¹. Entretanto, a presença desse elemento em níveis considerados tóxicos às plantas parece exercer pouca ou nenhuma interferência no desenvolvimento das mesmas. O estudo objetivou avaliar se os elevados teores de Al-KCl interferem, na absorção, no transporte e no acúmulo do N, P, K, Ca, Mg e de Al, bem como a utilização desses nutrientes para a produção de matéria seca pelas plantas de soja e milho cultivadas em solos ácidos de diferentes regiões brasileiras (AC, PE, RS, SC). Além disso, avaliar o atributo químico do solo que melhor identificou uma provável toxidez do Al e a resposta das plantas à calagem cultivadas nesses solos. Os solos foram coletados no horizonte subsuperficial (B) em condições naturais (sem aplicação de calcário), a maioria com teores de Al superiores a 4 cmol_c kg⁻¹. Em seguida, foram incubados durante 98 dias com doses de calcário equivalentes ao necessário para neutralizar 0; 0,25; 0,5 e 1,00 vez os teores de H+Al. Depois da incubação, os solos foram adubados com N (ureia), P (superfosfato triplo) e K (cloreto de potássio) e submetidos aos cultivos de soja (maio-junho) e milho (outubro-novembro) durante, respectivamente, 60 e 45 dias em vasos de 8 L com 5 kg de solo (base seca) cada, no ano de 2015. As plantas foram coletadas para a determinação da matéria seca de folhas, caules e raízes e composição química. Posteriormente, foram calculados os índices: eficiência de absorção, transporte e utilização, bem como o acúmulo de cada nutriente nas folhas, nos caules e nas raízes. Os elevados teores de Al-KCl não estão relacionados com a toxidez das plantas e soja e milho cultivadas nos solos AC9 e RSRS. Entretanto, nos solos PE, SCBR e SCCB a solução de KCl 1 mol L⁻¹ foi eficaz na estimativa do Al trocável e do seu potencial tóxico. Porém, nesses solos, as plantas responderam com baixas doses de calcário aplicadas nos mesmos sem manifestar toxidez por esse elemento. A saturação por alumínio foi o melhor atributo químico do solo para a identificação da toxidez do Al e da resposta das plantas à calagem.

Palavras-chave: Solos ácidos. Toxidez do alumínio. Nutrição de plantas. Eficiência nutricional.

CHAPTER 1: LIMING, ABSORPTION, TRANSPORTATION, USE AND ACCUMULATION OF NUTRIENTS IN SOYBEAN AND CORN PLANTS CULTIVATED IN SOILS WITH VERY HIGH OF Al-KCl

ABSTRACT

In several Brazilian acid soils, the aluminum determined by the solution of KCl 1 mol L⁻¹ (Al-KCl) may exceed 10-cmol_c kg⁻¹. However, the presence of this element at levels considered toxic to plants seems to exert little or no interference in their development. The objective of this study was to evaluate if the high contents of extractable Al with the solution of KCl 1 mol L⁻¹ (Al-KCl) interfere in the absorption, in the transport, in the accumulation of N, P, K, Ca, Mg and Al and in the use of these nutrients for the production of dry matter by soybean and corn plants grown in acidic soils of different Brazilian regions (AC, PE, RS, SC). In addition, to evaluate the chemical attribute of the soil that better identified a probable toxicity of Al and the response of plants to liming cultivated in these soils. The soils were collected in the subsurface horizon (B) under natural conditions (without limestone application), most with Al levels higher than 4-cmol_c kg⁻¹. Then, were incubated for 98 days with increasing doses of limestone equivalent to that required to neutralize 0; 0.25; 0.5 and 1.00 time the levels of H + Al. After the incubation, the soils were fertilized with N (urea), P (triple superphosphate) and K (potassium chloride) and submitted to the soybean (may-june) and corn (october-november) crops, during, respectively, 60 and 45 days in 8 L pots with 5 kg of soil (dry base) each, in the year 2015. The plants were collected to determine the dry matter of leaves, stems and roots and chemical composition. Afterwards, the indices were calculated: efficiency of absorption, transport and utilization, as well as accumulation of each nutrient in leaves, stems and roots. The high levels of Al-KCl are not related with the toxicity of plants and soybean and corn grown in the AC9 and RSRS soils. However, in these soils, the plants responded with low doses of limestone applied to the without manifesting toxicity by this element. However, in the PE, SCBR and SCCB soils the solution of KCl 1 mol L⁻¹ was effective in estimating the exchangeable Al and its toxic potential.

Keywords: Acid soils. Toxicity of aluminum. Nutrition of plants. Nutritional efficiency.

3.1 INTRODUÇÃO

A maioria dos solos brasileiros apresenta limitações ao estabelecimento e desenvolvimento dos sistemas de produção de grande parte das culturas, em decorrência dos efeitos da acidez, principalmente nos horizontes subsuperficiais (B) (ERNANI et al., 2004; CAIRES et al., 2005; 2008a). Essa pode estar, de modo geral, associada à presença de Al e Mn em concentrações tóxicas (YANG et al., 2009; MIGUEL et al., 2010), baixos teores de Ca^{2+} e Mg^{2+} trocáveis, baixa soma (S) e saturação por base (V%), de Mo (BISCARO et al., 2011) e o P o mais limitado (MIGUEL et al., 2010; ROSOLEM et al., 2010; CRISTANCHO et al., 2011), características dos solos desfavoráveis para o desenvolvimento da maioria das culturas agrícolas (VIEIRA et al., 2009; CRISTANCHO et al., 2009).

À medida que o pH do solo diminui, aumenta a atividade do Al na solução do solo, culminando na potencialização dos efeitos deletérios desse elemento às culturas (YANG et al., 2009; ÁLVAREZ et al., 2012; CRISTANCHO et al., 2014; RUTKOWSKA et al., 2015). Os sintomas mais visíveis da toxidez do Al são nas raízes (MIGUEL et al., 2010; SADE et al., 2016). Isso acontece devido às interferências do Al no processo de divisão celular, paralisando o crescimento das mesmas, provocando alterações morfológicas profundas (DELHAIZE et al., 2007; MATTIELO et al., 2008; MATSUMOTO e MOTADA, 2012), culminando no engrossamento e encurtamento do sistema radicular, diminuindo a absorção de água e de nutrientes, levando a um mal desenvolvimento da planta (HORST et al., 2010; SILVA et al., 2012; GORDIN et al., 2013; SILVA, 2014; ZANDONÁ et al., 2015).

A toxidez por Al e os baixos teores de cátions básicos podem ser solucionados mediante a adoção de técnicas de melhoramento vegetal e, ou, manejo do solo (FLORA et al., 2007; CAIRES et al., 2008a; AUXTERO et al., 2012; JORIS et al., 2013). A calagem é a principal e mais utilizada prática de manejo, num processo que neutraliza os íons H^+ e Al^{3+} , promovendo o aumento do pH, da S e V%, tornando os nutrientes mais disponíveis, fornecendo Ca^{2+} e Mg^{2+} e promovendo a precipitação do Al e diminuição da saturação por Al (m%) do solo (CAIRES et al., 2008a; ARAÚJO et al., 2009; CAIRES et al., 2013; JORIS et al., 2013; CASTRO e CRUSCIOL, 2013; CASTRO et al., 2015). Após a aplicação do calcário, os sítios de troca catiônica, antes ocupados por Al^{3+} e H^+ , passam a ser preenchidos por bases trocáveis, promovendo aumento da S e V% e, concomitantemente, da disponibilidade de nutrientes na solução do solo (CAIRES et al., 2008b; ARAÚJO et al., 2009; CRISTANCHO et al., 2009; JORIS et al., 2013; RASTIJA et al., 2014).

A disponibilidade de nutrientes é conceituada como a taxa com que o nutriente é transportado à superfície das raízes e a capacidade que a planta tem de absorvê-lo (HORN et

al., 2006). Ou seja, é a liberação do nutriente da fase sólida para a solução do solo, o seu transporte até a superfície das raízes até a absorção pelas plantas (RENGEL e MARSCHNER, 2005; PAVINATO e ROSOLEM, 2008; FAGERIA e MOREIRA, 2011; SATHIYAVANI et al., 2017). O transporte dos nutrientes no solo é realizado pela interceptação radicular, em que os nutrientes são interceptados pelas raízes durante o crescimento, entretanto, somente pequena percentagem do nutriente total requerido é suprida por esse mecanismo (MARSHNER, 1995). Esse mecanismo não tem sido considerado no transporte de nutrientes, pois, atualmente, não é aceito a troca direta entre as partículas do solo e as raízes das plantas, havendo necessidade de um meio líquido para que ocorra a absorção pelas raízes (RUIZ et al., 1999). A difusão está relacionada com a resposta a um gradiente de concentração, sendo caracterizado pelo transporte dos nutrientes em menores concentrações (P e K) (COSTA et al., 2009; FILHO et al., 2017) e o fluxo de massa é o transporte dos nutrientes em maiores concentrações (NO_3^- , Ca^{2+} e Mg^{2+}) (CRAMER et al., 2008; MATIMATI et al., 2014).

Outros mecanismos de importância para as plantas estão relacionados com a eficiência nutricional, que afeta diretamente a produção das principais culturas agrícolas, estando ligada ao estado nutricional das plantas (ROZANE et al., 2007; FAGERIA et al., 2008; AMARAL et al., 2011; CARVALHO et al., 2012). A eficiência nutricional está ligada aos índices eficiência de absorção (EA): definida como a relação entre o conteúdo do nutriente na parte aérea (CN_{PA}) e a matéria seca de raízes (MSR), que indica a capacidade da planta em extrair nutrientes do meio de cultivo, diferindo entre as espécies (SWIADER et al., 1994; FAGERIA e MOREIRA, 2011; SATHIYAVANI et al., 2017). Algumas espécies produzem extenso sistema radicular, enquanto outras têm alta capacidade de absorção por unidade de raiz, ou seja, alta taxa de influxo de nutrientes (TOMAZ et al., 2009); eficiência de transporte (ET): definida como a relação entre o total do nutriente na parte aérea (CTN_{PA}) e o conteúdo total do nutriente na planta (CTN_{P}) multiplicado por 100 (LI et al., 1991; CRUSCIOL et al., 2013). Este índice indica a capacidade da planta em transportar os nutrientes da raiz para a parte aérea (PA) e; eficiência de utilização (EU): definida como a relação entre o quadrado da matéria seca total (MST) produzida e o CTN_{P} . Este índice indica a capacidade da planta em converter o nutriente absorvido em MST (SIDDIQI e GLASS, 1981; AMARAL et al., 2011).

Considerando o exposto, o estudo objetivou avaliar se os elevados teores de Al extraível com a solução de KCl 1 mol L^{-1} (Al-KCl) interferem, na absorção, no transporte, no acúmulo do N, P, K, Ca, Mg e de Al e na utilização desses nutrientes para a produção de matéria seca pelas plantas de soja e milho. Além disso, avaliar o atributo químico do solo que melhor identificou a resposta das plantas à calagem cultivadas nesses solos.

3.2 MATERIAL E MÉTODOS

3.2.1 Seleção dos solos

O estudo foi realizado com amostras do horizonte subsuperficial (B) de cinco solos. Os solos foram coletados em condições naturais e a maioria deles possuía teores de Al-KCl maior que $4 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$. Optou-se pelo uso de amostras do horizonte B pelos maiores teores de Al-KCl e pelos baixos teores de matéria orgânica (MO) nesse horizonte, que poderiam influenciar nos resultados do Al, pela formação de complexos orgânicos. Os solos possuíam diferenças mineralógicas e químicas. Com base nisso foram formados os grupos: solos esmectíticos com elevados teores de Al^{3+} , Ca^{2+} e Mg^{2+} trocáveis [(Acre; AC9 (PVAal), Rosário do Sul; RSRS (PBACal)]; esmectíticos com caulinita e teores de Al elevados com baixos teores de Ca^{2+} e Mg^{2+} trocáveis [(Pernambuco; PE (PVAal) e Bom Retiro; SCBR (CHal)] (Tabela 1). O solo coletado no município de Curitiba [(SCCB; NB)] foi utilizado como referência de solo mais intemperizado, com mineralogia essencialmente caulinítica e com menor teor de Al-KCl e de Ca^{2+} e Mg^{2+} trocáveis.

Tabela 1- Classificação dos solos, fontes de referência e atributos químicos e físicos dos perfis de cinco solos ácidos coletados em diferentes regiões brasileiras.

Solo ⁽¹⁾	Fonte	H ⁽²⁾	Prof. ⁽³⁾	Classificação dos Solos ⁽⁴⁾				Simbol. ⁽⁵⁾			
			cm								
AC9	Embrapa (2013a)	Bt ₂	60-102	Argissolo Vermelho-Amarelo Alítico luvisólico				PVAal			
PE	Embrapa (2011a)	Bt ₂	55-105	Argissolo Vermelho-Amarelo Alítico típico				PVAal			
RSRS	Cunha et al. (2015)	Bt ₃	65-80	Argissolo Bruno-Acinzentado Alítico típico				PBACal			
SCBR	Almeida et al. (2013)	Bi	60-90	Cambissolo Húmico Alítico típico				CHal			
SCCB	Almeida et al. (2003)	Bw ₃	215-275 ⁺	Nitossolo Bruno				NB			
	Argila ⁽⁶⁾	COT ⁽⁷⁾	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K	Al ³⁺	S ⁽⁹⁾	T ⁽¹⁰⁾	V ⁽¹¹⁾	m ⁽¹²⁾	P
g kg ⁻¹cmol _c kg ⁻¹%.....		mg kg ⁻¹
AC9	346	2,5	1,6	7,8	0,15	12,2	9,6	24,7	39	56	2
PE	382	3,6	1,2	3,6	0,12	19,3	5,0	25,5	20	80	<1
RSRS	414	5,7	12,57	8,03	0,09	8,0	21,0	29,2	72	28	-
SCBR	590	5,1	0,5 ⁽⁸⁾		0,06	6,4	0,6	13,0	5	97	<1
SCCB	830	5,6	0,01	0,23	0,02	1,74	0,29	7,43	4	86	1

⁽¹⁾ Acre: Perfil 9 (AC9), PE: Pernambuco, Rio Grande do Sul: Rosário do Sul (RSRS), Santa Catarina: Bom Retiro (SCBR) e Curitiba (SCCB); ⁽²⁾ Horizontes coletados; ⁽³⁾ Camada de coleta dos solos; ⁽⁴⁾ e ⁽⁵⁾ Classificação de acordo com o Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (EMBRAPA, 2013b); ⁽⁶⁾ Fração argila menor que 0,02 mm; ⁽⁷⁾ Carbono orgânico total; ⁽⁸⁾ Soma dos teores de cálcio (Ca^{2+}) e magnésio (Mg^{2+}); ⁽⁹⁾ Soma de bases; ⁽¹⁰⁾ CTC pH7; ⁽¹¹⁾ Saturação por base e; ⁽¹²⁾ Saturação por alumínio.
Fonte: Elaborado pelo autor, 2017.

As amostras foram coletadas nos mesmos locais onde já haviam sido previamente descritos os perfis de solo, cujos resultados já foram publicados (Tabela 1). As características

mineralógicas desses solos são: no AC9 predomina esmectita (88%), com baixas quantidades de interestratificados caulinita-esmectita (6%) e de interestratificados mica-ilita (6%); no PE predomina esmectita (60%) com quantidades relativamente altas de caulinita (40%); no RSRS predomina esmectita com baixas quantidades de ilita e caulinita; no SCBR predomina caulinita (51%), com quantidades relativamente altas de esmectita e vermiculita com polímeros de hidróxi entrecamadas (47%) (EHE e VHE, respectivamente) e baixa quantidade de interestratificado mica-ilita (2%) e; no SCCB predomina caulinita (94%), mas tem 6% de EHE. Maiores detalhes sobre estes solos podem ser encontrados em Cunha et al. (2014).

3.2.2 Preparo das amostras

As amostras de solo, foram secas ao ar em casa de vegetação (CV), destorroadas, moídas e passadas em peneira de malha 4 mm e, em seguida, foram incubadas separadamente. Para as análises químicas, utilizaram-se amostras peneiradas em malha de 2 mm.

3.2.3 Análises químicas e físicas antes da incubação dos solos com calcário

Após o processamento das amostras, realizaram-se as análises de pH em água, em KCl 1 mol L^{-1} por potenciometria na relação solo:solução 1:2,5. O H^+/Al foi determinado após extração com acetato de cálcio a pH 7 e titulado com NaOH $0,02 \text{ mol L}^{-1}$, ambos foram determinados conforme descrito em Embrapa (2011b). Todas as análises químicas foram realizadas com três repetições e os resultados estão demonstrados na tabela 2.

A capacidade de campo (CC) foi determinada segundo a metodologia descrita em Embrapa (2011b), com a seguinte adaptação: a CC foi determinada em mesa de tensão, após emprego de uma tensão equivalente a uma coluna d'água de 100 cm (1 kPa) sobre a amostra saturada.

Os cálculos para a necessidade de calcário e das adubações com NPK foram preconizadas pela Comissão de Química e Fertilidade do Solo para os Estados do Rio Grande do Sul e de Santa Catarina (CQFS-RS/SC, 2004). As quantidades de cada elemento (P e K) foram calculadas a partir dos teores solúveis de P_2O_5 e K_2O das suas respectivas fontes, levando-se em consideração os teores originais apresentados na tabela 1. A dose de N foi adicionada de uma só vez. Foi considerado no cálculo a existência de 2.000.000 kg de solo por hectare da camada arável. A adubação (NPK) para a soja e para o milho foi feita visando uma produtividade de 3 e 8 t ha^{-1} de grãos, respectivamente. As fontes de NPK foram aplicadas e misturadas nos solos após o período de incubação dos mesmos.

Tabela 2- Valores de pH em água e KCl 1 mol L⁻¹ (solo: líquido 1:2,5), dos teores de H⁺+Al de cinco perfis de solos ácidos coletados em condições naturais antes da incubação.

Solo ⁽¹⁾	Horizonte	Simbologia ⁽²⁾	pH		H+Al	CC ⁽³⁾
			Água	KCl		
		1:2,5.....		cmolc kg ⁻¹	%
AC9	Bt ₂	PVAal	5,42	3,60	14,73	45
PE	Bt ₂	PVAal	5,03	3,80	18,43	40
RSRS	Bt ₃	PBACal	5,24	3,77	8,80	37
SCBR	Bi	CHal	4,73	3,76	9,87	42
SCCB	Bw ₃	NB	4,89	4,11	6,53	42

⁽¹⁾ Acre: Perfil 9 (AC9), PE: Pernambuco, Rio Grande do Sul: Rosário do Sul (RSRS), Santa Catarina: Bom Retiro (SCBR) e Curitiba (SCCB); ⁽²⁾ De acordo com o Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (Embrapa, 2013); ⁽³⁾ Capacidade de Campo.

Fonte: Elaborado pelo autor, 2017.

3.2.4 Incubação dos solos

Os solos foram submetidos a aplicação de quatro doses de calcário Filler (100% PRNT), que foram equivalentes ao necessário para neutralizar 0; 0,25; 0,50 e 1,00 vez os teores de H⁺+Al. Cada tratamento possuía quatro repetições. As doses foram aplicadas em 20 kg de solo (base seca). O calcário foi aplicado e homogeneizado com o solo. Em seguida, água destilada foi aplicada para elevar a CC até 80%. Posteriormente, o solo com o calcário foi adicionado em sacos plásticos de 100 L com 20 kg de solo cada. A cada 15 dias o solo foi homogeneizado. A incubação foi realizada durante 98 dias até a estabilização dos valores de pH. Informações adicionais são encontradas no Apêndice A.

3.2.5 Implantação, condução, coleta dos experimentos e processamento das amostras do tecido vegetal das plantas de soja e milho

Depois da incubação, sobre os 20 kg de solo de cada tratamento (quatro repetições), aplicou-se a mesma dose de NPK em todos os tratamentos, cujas quantidades e fontes foram: para o cultivo da soja 0,99g kg⁻¹ de N (ureia), 2,48 g kg⁻¹ de P₂O₅ (superfosfato triplo) e 1,98 g kg⁻¹ de K₂O (cloreto de potássio) e para o milho as fontes de NPK foram as mesmas do cultivo anterior, porém, com quantidades diferentes: 1,08 g kg⁻¹ de N e 0,99g kg⁻¹ de K₂O, enquanto para o P₂O₅ foi aplicada a mesma quantidade do cultivo anterior.

Em seguida, os experimentos foram implantados em CV, em Lages-SC, em vasos de 8 L com 5 kg de solo (base seca) cada, onde foram cultivados, respectivamente, durante 60 e 45 dias, no ano de 2015, a soja (maio-junho) e o milho (outubro-novembro). O delineamento experimental foi em blocos ao acaso, organizado em esquema fatorial “4 x 5”, quatro doses de calcário (0; 0,25; 0,5 e 1,00) e cinco tipos de solos, com quatro repetições (sendo cada repetição

a média de três plantas) para cada tratamento, dispostos em mesas formando blocos. Cada bloco constituiu uma repetição.

Para as duas culturas, após a organização dos vasos em CV, foram semeadas diretamente no solo, sem pré-germinação, sete sementes por vaso. Aos 21 dias após a emergência (DAE) das plântulas da soja e aos 11 DAE do milho, foram deixadas apenas três plantas por vaso (cada vaso contendo três plantas representa uma unidade experimental). Os solos foram mantidos com umidade próxima a 80% da CC, através de pesagens diárias dos vasos e reposição da umidade perdida com água deionizada. A retirada de plantas daninhas foi realizada quando emergidas.

As plantas de soja foram coletadas no estágio fenológico R2 (florescimento pleno) e as de milho V4 para os tratamentos sem calagem, V5 e, ou, V6 para as demais doses de calcário. A parte aérea (PA) (folhas + caule) das plantas foram coletadas rente ao solo, colocadas em sacos de papel, secas em estufa de circulação forçada a 65-70 °C até peso constante, para a obtenção da matéria seca de folhas (MSF) e de caules (MSC) e, com a soma das duas frações, a matéria seca da parte aérea (MSPA).

As raízes foram separadas dos solos usando uma peneira de 2 mm, a fim de minimizar as perdas de raízes mais finas, sendo estas contabilizadas na MSR final. Esse procedimento foi adotado, pois a desagregação dos solos foi realizada manualmente sem o uso de água corrente para a separação da raiz do solo, acarretando uma maior “quebra” das raízes mais finas. O restante do solo (cerca de 4,85 kg de solo) foi utilizado para a implantação da cultura subsequente (milho).

O procedimento para o tratamento das raízes foi realizado da seguinte maneira: após a coleta, foram acondicionadas em sacos de papel e encaminhadas para o laboratório, onde foram lavadas em água corrente para a retirada das frações mais grosseiras do solo. Em seguida, foram secas em estufa de circulação forçada a 65-70 °C por 24 horas, lavadas novamente em água corrente para a retirada das partículas de solo mais finas. Após esse processo, realizou-se cuidadosamente a separação das mesmas em água corrente, duas raízes das plantas (soja e milho) foram lavadas com água destilada e secas em estufa de circulação forçada na mesma temperatura, até atingirem peso constante para a determinação da MSR. A terceira raiz de cada unidade experimental (total de 4) foi acondicionada em recipientes plásticos e conservadas em geladeira em álcool 70%. Posteriormente, as raízes foram digitalizadas usando o sistema de varredura Winrhizo Pro (2009) (Reagent Instruments Canada Inc.) com o escâner Epson Expression 10000 XL para a obtenção do comprimento radicular (CR), área superficial de raízes (ASR), entre outros parâmetros.

As amostras dos tecidos vegetais das plantas (soja e milho), após a determinação da MSF, MSC e MSR foram moídas em moinho tipo Willey. Feito isso, 24 h antes da pesagem, as amostras foram novamente secas em estufa de circulação forçada na temperatura de 65-70 °C, a fim de reduzir a umidade que as mesmas pudessem ter adquirido durante o processo. Posteriormente, foram realizadas as análises químicas.

3.2.6 Análises químicas do tecido vegetal das plantas de soja e milho

As análises químicas nos tecidos vegetais de ambas as culturas foram realizadas conforme descrito em Miller (1998); porém, com algumas adaptações: pesou-se 0,1 g de tecidos em tubos de digestão e, em seguida, adicionou-se 5 mL de ácido nítrico e 3 mL de peróxido de hidrogênio ficando uma noite em repouso (pré-digestão). Todas as amostras foram digeridas em forno micro-ondas Multiwave 3000 (Anton Paar, Graz, Áustria), à temperatura de 160 °C e pressão em torno de 20 Bar, durante 40 min. O produto da digestão foi diluído em 30 mL de água deionizada.

A quantificação do Ca, Mg, P, K e o Al no tecido vegetal das plantas foi realizada no espectrômetro óptico de emissão por plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) (Optima® 8300, Perkin Elmer, USA). O N foi determinado por meio de arraste de vapor, em equipamento semimicro Kjeldahl.

3.2.7 Cálculos dos nutrientes acumulados, das eficiências de absorção (EA), transporte (ET) e utilização (EU) dos macronutrientes e dos teores de Al absorvido pelas plantas de soja e milho

A partir da MSF, MSC, MSR, MST, dos teores de N, P, K, Ca, Mg e do Al foram calculados os teores acumulados (LAVIOLA e DIAS, 2008) e; os índices b) EA (SWIADER et al., 1994; CRUSCIOL et al., 2013); c) ET (LI et al., 1991) e; d) EU (SIDDIQI et al., 1981; AMARAL et al., 2011) de cada nutriente na PA e na raiz, de acordo com as seguintes fórmulas:

$$N_{\text{Amacro e Al}} (\text{mg g}^{-1}) = \text{MST (mg)} \times \text{concentração do nutriente (\%)} / 100$$

$$\text{EA (mg nutriente g}^{-1} \text{ MSR)} = N_{\text{APA}} (\text{mg}) + N_{\text{AR}} (\text{mg}) / \text{MS raiz (g)}$$

$$\text{ET (\%)} = \text{CTN}_{\text{APA}} (\text{mg}) \times 100 / \text{CTN}_{\text{AP}} (\text{mg plantas}^{-1})$$

$$\text{EU (g}^2 \text{ mg}^{-1} \text{ do nutriente acumulado)} = (\text{MST})^2 / \text{CTN}_{\text{AP}}$$

Em que, N_{Amacro} e Al : corresponde a quantidade do macronutriente e do Al acumulado no tecido vegetal das plantas; N_{APA} : nutriente acumulado na parte aérea; N_{AR} : nutriente acumulado na raiz; CTN_{APA} : conteúdo total do nutriente acumulado na parte aérea; CTN_{AP} : conteúdo total do nutriente acumulado na planta e; MST: matéria seca total produzida na parte aérea e raiz.

3.2.8 Análises químicas dos solos

Depois da separação do conjunto solo-raiz dos dois cultivos, os solos foram homogeneizados. Feito isso, foram coletados aproximadamente 140 g de solo úmido, os quais foram colocados imediatamente em um recipiente de isopor contendo gelo. Em seguida, foram armazenados em ultrafreezer a $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$, onde permaneceram congeladas até serem realizadas as análises químicas. Este procedimento foi utilizado para evitar a degradação biológica dos compostos orgânicos. Posteriormente, os solos foram secos em CV, moídos e passados em peneiras (malha 2mm) para a obtenção da terra fina seca ao ar (TFSA).

Levando-se em consideração a soma do tempo de incubação de 98 dias e do tempo de cultivo da soja (60 dias) e do milho (45 dias), as amostras de solo foram obtidas após 158 dias da semeadura da soja e 203 dias após a semeadura do milho. Nas amostras de solo foram determinados o pH em água, em CaCl_2 $0,01\text{ mol L}^{-1}$ (relação solo:solução 1:2,5) e em KCl 1 mol L^{-1} (relação solo:solução 1:10) e os teores de Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , P e do Al^{3+} do solo, conforme descrito em Tedesco et al. (1995).

Os extratos de KCl 1 mol L^{-1} para a extração do Ca^{2+} , Mg^{2+} e do Al^{3+} trocáveis foram obtidos como descrito em Embrapa (2011b), porém com algumas adaptações; foram pesados 4 g de solo em tubos de polietileno (Falcon) de 50 mL, adicionando-se 40 mL da solução de KCl 1 mol L^{-1} . Em seguida, as amostras foram agitadas horizontalmente a 120 rpm por 30 min e centrifugadas a 2000 rpm por 10 min.

Os procedimentos para a quantificação do Ca^{2+} e do Mg^{2+} foram realizados conforme descrito em Tedesco et al. (1995). Para a determinação do Al “trocável” uma alíquota de 20 mL do centrifugado foi utilizada para a quantificação do Al, obtido após deslocamento dos íons Al com a solução de KCl 1 mol L^{-1} e hidrólise do Al, com a liberação de H^+ , sendo estes titulados com NaOH $0,02\text{ mol L}^{-1}$ padronizado com biftalato ácido de potássio $0,1\text{ mol L}^{-1}$, utilizando como indicador a fenolftaleína 0,1%. Com os 10 mL restantes o Al foi quantificado por espectrofotometria de absorção atômica (EAA) de alta resolução (Contraa 700).

O H^+ +Al foi determinado conforme descrito em Embrapa (2011b) (vide item 3.2.3).

A extração do P, K^+ e Na^+ dos solos foi realizada conforme descrito em Tedesco et al. (1995). Diferindo apenas no método de quantificação, sendo o P quantificado pelo método

colorimétrico, de acordo com Murphy e Riley (1977), o K^+ e o Na^+ pelo fotômetro de chama (Tedesco et al., 1995).

3.2.9 Análise estatística

Os dados relacionando a produção de MS (MSPA, MSR e MST), das eficiências (EA, ET e EU) e do acúmulo dos nutrientes nas plantas de soja e do milho com as doses de calcário aplicada nos solos foram submetidos à análise de variância (teste F) com a utilização do software SISVAR 5.6 (FERREIRA, 2014). Quando houve efeito significativo, o teste de comparações múltiplas de Tukey foi aplicado ao fator “tipos de solo” (incluindo o desdobramento dos tipos de solo em cada uma das doses de calcário). O teste de regressão foi aplicado ao fator “doses de calcário” (incluindo o desdobramento das doses de calcário em cada um dos tipos de solo), ambos a 5% de probabilidade de erro.

3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.3.1 Calagem, produção de matéria seca da parte aérea (MSPA), de raiz (MSR) e total (MST) das plantas de soja e milho

A calagem, como esperado, aumentou o pH dos solos, principalmente os teores de Ca^{2+} e Mg^{2+} , da S e V% e, conseqüentemente, a redução dos teores de Al, H+Al e da m% em todos os solos em amostras coletadas após os cultivos de soja e milho (Tabela 3). Porém, não ocorreu a neutralização completa do Al, tendo os valores se mantido ainda elevados nas amostras dos solos AC9 e PE com a dose mais alta (1,00 x H+Al) utilizada (Tabela 3). Essa não neutralização do Al pode ter ocorrido, segundo Caires et al. (2003; 2008a) e Flora et al. (2007), pela dificuldade de o calcário neutralizar a acidez, pelo aumento da retenção de cátions em decorrência da geração de cargas elétricas negativas com o aumento do pH do solo. Além disso, os ânions resultantes de sua dissolução, responsáveis pela correção da acidez, são também consumidos nas reações com outros cátions ácidos (Al^{3+} , Mn^{2+} e Fe^{2+}) na camada de deposição do calcário. Ou pode estar relacionada com a não neutralização de outras formas de Al pelo calcário podendo ter sido extraídas pela solução de KCl e computadas como trocáveis após a titulação com base. Entretanto, não houve alteração nos teores de K^+ e de Na^+ com a aplicação de doses de calcário e, tampouco, mudança expressiva nos valores da CTC a pH7, o que era esperado, pelo fato de que o aumento do Ca^{2+} e do Mg^{2+} deve ser estequiometricamente similar a redução do H+Al (Tabela 3). Os teores de P nos solos AC9, PE e RSRS em amostras de solo coletadas após os cultivos de soja e milho foram muito elevados. Exceção ocorreu nos solos

SCBR SCCB, notadamente após o cultivo de soja em que os teores trocáveis desse elemento eram baixos (Tabela 3).

Em virtude dos benefícios que a calagem proporcionou aos solos aumentando a disponibilidade dos nutrientes para as plantas de soja e milho, observa-se que a produção de MSPA, MSR e MST produzidas por ambas as culturas apresentou ajuste quadrático e alta correlação com as doses de calcário aplicadas nos solos (Figuras 1a a 1f).

No solo AC9, esmetítico, com teores muito elevados de Al, associados com teores elevados de Ca^{2+} e de Mg^{2+} trocáveis (BERNINI et al., 2013, CUNHA et al., 2014; FONTANA et al., 2017), observou-se que mesmo tendo havido o aumento do pH, da S e V% que já eram elevadas e a redução do Al-KCl, da m% e (Tabela 3), a maior produção de MSPA, MSR e MST, em ambos os cultivos, foi encontrada nos tratamentos controle, não tendo diferença significativa com a aplicação das demais doses (0,50 e 1,00 x H+Al) (Figuras 1a a 1f). Por outro lado, nas plantas de milho, observa-se um aumento na produção de MST (Figura 1f) com a aplicação da dose máxima de calcário, sendo similar ao tratamento controle. Esse aumento pode ter ocorrido devido à maior produção de MSR (Figura 1e). Apesar do teor muito elevado de Al-KCl nesse solo, a presença do mesmo parece não exercer toxidez às plantas, uma vez que a S desse solo já nos tratamentos controle superou os teores de Al (Tabela 3), portanto, o Al não exerceu toxidez às plantas, mesmo com a elevada m% do solo nesse tratamento. Resultados similares foram encontrados por Caires et al. (1998; 1999), Gama e Kiehl (1999), Wadt (2002) e por Araújo et al. (2005).

No solo RSRS, também esmetítico (CUNHA et al., 2014; SANTOS et al., 2017), com elevados teores de Al (Al-KCl), Ca^{2+} e Mg^{2+} trocáveis, elevada S e V% e m% nos tratamentos controle após os dois cultivos, houve pouca resposta das plantas à calagem (Figuras 1a a 1f), mesmo com a elevação do pH, redução do Al-KCl e da m% do solo (Tabela 3). Entretanto, com a aplicação da primeira dose (0,25 x H+Al) de calcário a produção de MSPA, MSR e da MST das plantas foram similares mesmo com a aplicação das demais doses (0,50 e 1,00 x H+Al) (Figura 1). Confirmando a hipótese de que os elevados teores de Al-KCl determinados nas análises químicas podem estar interferindo muito pouco na dinâmica dos nutrientes e na produtividade das plantas cultivadas nesse solo.

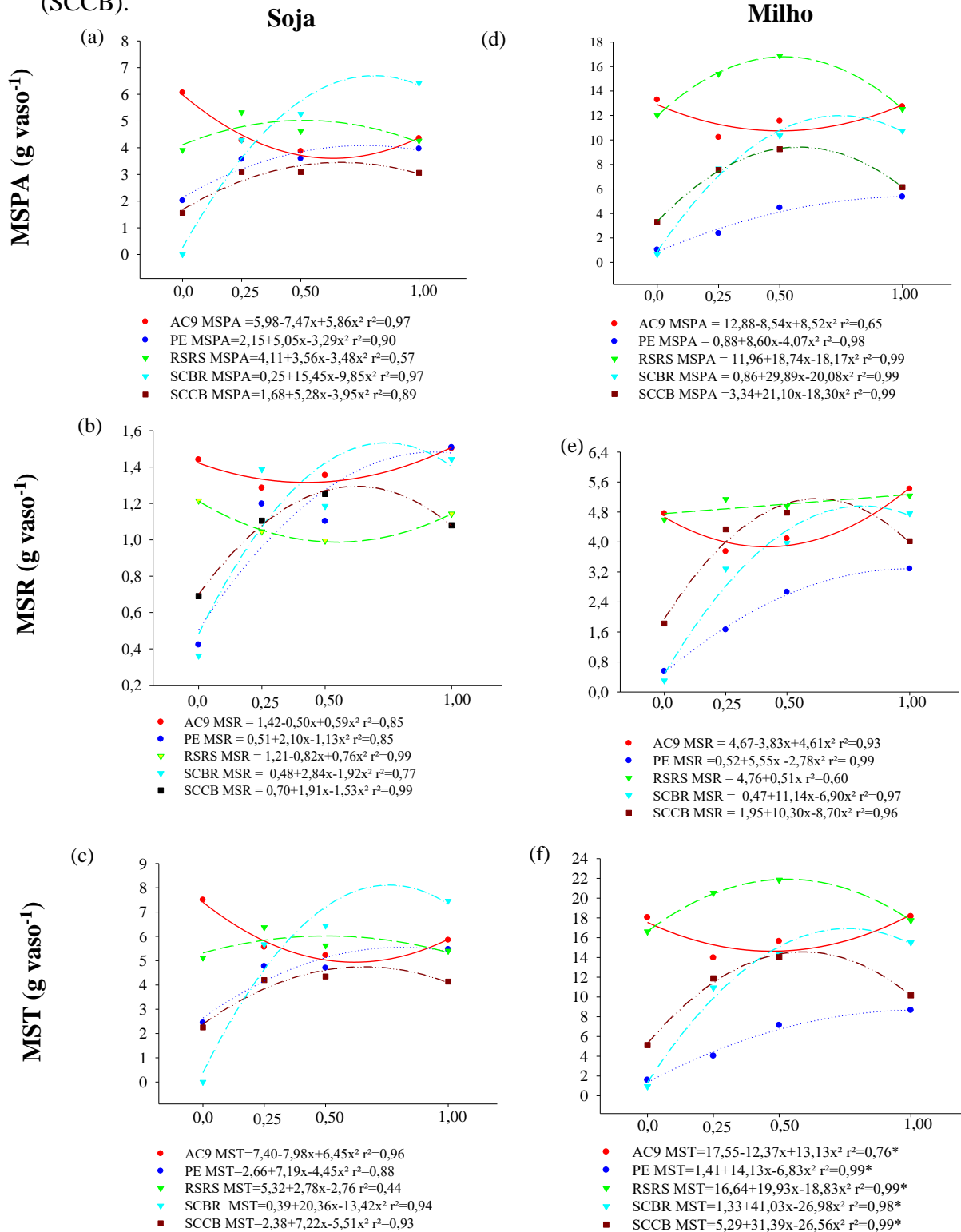
Tabela 3- Atributos químicos de cinco perfis de solos ácidos brasileiros cultivados com soja e milho em casa de vegetação durante 60 e 45 dias, respectivamente.

Soja													
Solo ⁽¹⁾	D.Cal. ⁽²⁾ t ha ⁻¹	pH		ΔpH	Al ³⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	S ⁽³⁾	CTpH7	V ⁽⁴⁾ %	m ⁽⁵⁾	P mg kg ⁻¹
		Água 1:2,5	KCl 1:10										
AC9	0	4,91	3,70	-1,21	13,8	16,8	3,5	0,40	20,9	36,7	57	40	17,2
	0,25	5,26	3,83	-1,43	9,6	18,2	4,4	0,41	23,1	35,1	66	29	15,8
	0,5	5,33	3,94	-1,39	5,9	19,4	5,4	0,41	25,2	33,8	75	19	15,8
	1,00	5,61	4,10	-1,51	3,6	24,6	6,2	0,42	31,4	37,9	83	10	17,2
PE	0	4,63	3,86	-0,77	19,8	1,7	2,3	0,22	4,4	24,8	18	82	27,2
	0,25	4,88	3,97	-0,91	14,6	4,9	3,7	0,21	9,1	25,0	36	62	23,5
	0,5	5,17	4,03	-1,14	9,8	6,8	5,3	0,21	12,5	24,1	52	44	21,7
	1,00	5,63	4,31	-1,32	1,8	13,6	5,8	0,19	19,8	24,1	82	8	16,5
RSRS	0	4,89	3,85	-1,04	6,7	8,6	2,6	0,30	11,5	21,1	55	37	16,4
	0,25	5,08	3,91	-1,17	4,6	8,4	3,5	0,29	12,3	19,8	62	27	16,5
	0,5	5,20	4,04	-1,16	2,6	9,1	3,8	0,27	13,2	18,9	70	16	15,5
	1,00	6,02	4,46	-1,56	0,2	14,6	4,7	0,29	19,8	22,7	87	1	12,1
SCBR	0	4,62	3,73	-0,89	6,7	0,14	0,0	0,19	0,36	9,4	4	95	9,4
	0,25	4,91	3,80	-1,11	4,4	2,1	1,1	0,19	3,4	11,5	30	56	10,8
	0,5	5,21	3,98	-1,23	2,2	3,6	1,9	0,18	5,7	11,4	50	28	7,6
	1,00	5,98	4,47	-1,51	0,3	5,9	3,2	0,20	9,4	13,0	72	3	9,4
SCCB	0	4,78	4,18	-0,6	2,2	0,17	0,0	0,20	0,38	8,2	5	86	3,6
	0,25	4,91	4,26	-0,65	1,2	1,3	0,74	0,18	2,3	9,8	24	33	3,4
	0,5	5,20	4,49	-0,71	0,3	2,7	1,5	0,17	4,4	9,9	45	7	2,4
	1,00	6,21	5,08	-1,13	0,02	4,4	2,2	0,17	6,8	10,3	66	0	3,3
Milho													
AC9	0	4,85	3,72	-1,13	13,2	17,5	3,6	0,48	21,7	36,6	59	38	16,3
	0,25	5,45	3,89	-1,56	9,3	18,8	5,2	0,65	24,6	35,4	70	27	16,2
	0,5	5,58	3,99	-1,59	5,6	22,9	6,5	0,69	30,1	39,2	77	16	14,4
	1,00	5,84	4,10	-1,74	3,1	24,9	6,8	0,73	32,5	39,2	83	9	14,9
PE	0	4,66	3,90	-0,76	18,1	2,9	2,0	0,68	5,6	24,2	23	76	17,3
	0,25	4,97	4,03	-0,94	13,7	6,9	3,7	0,53	11,2	26,9	41	55	18,1
	0,5	5,59	4,15	-1,44	8,9	7,1	5,6	0,44	13,2	24,0	55	40	16,6
	1,00	5,90	4,41	-1,49	1,4	14,3	6,3	0,43	21,0	30,0	70	6	15,6
RSRS	0	5,01	3,80	-1,21	6,9	8,8	2,9	0,40	12,2	21,2	58	36	17,8
	0,25	5,73	3,90	-1,83	4,6	9,7	3,8	0,39	13,9	21,9	64	25	15,4
	0,5	5,82	4,02	-1,8	2,7	10,1	4,0	0,34	14,4	21,0	69	16	15,7
	1,00	6,18	4,47	-1,71	0,4	14,8	5,7	0,34	20,8	24,7	84	2	15,3
SCBR	0	4,82	3,86	-0,96	5,4	0,38	0,0	0,51	0,89	9,8	9	86	14,0
	0,25	5,56	3,89	-1,67	3,7	4,6	1,4	0,31	6,4	14,3	45	37	13,7
	0,5	5,83	4,08	-1,75	1,5	5,5	2,0	0,41	7,9	13,9	57	16	13,0
	1,00	6,09	4,45	-1,64	0,2	7,3	3,5	0,29	11,2	15,4	72	3	12,2
SCCB	0	4,74	4,10	-0,64	2,0	0,16	0,0	0,48	0,64	8,6	7	76	4,3
	0,25	5,63	4,28	-1,35	0,8	3,7	0,7	0,34	4,8	11,5	42	15	3,3
	0,5	5,81	4,54	-1,27	0,3	4,7	1,4	0,43	6,6	12,3	54	5	3,1
	1,00	6,19	5,22	-0,97	0,0	6,2	2,5	0,40	9,2	13,4	68	0	3,2

⁽¹⁾ Acre: Perfil 9 (AC9), PE: Pernambuco, RSRS: Rio Grande do Sul - Rosário do Sul; SCBR: Santa Catarina – Bom Retiro, SCCB; Santa Catarina – Curitiba; ⁽²⁾ Doses de calcário aplicadas nos solos; ⁽³⁾ Soma de bases; ⁽⁴⁾ Saturação por base e; ⁽⁵⁾ Saturação por alumínio.

Fonte: Elaborado pelo autor, 2017.

Figura 1- Relação entre a produção de matéria seca da parte aérea (MSPA), raízes (MSR) e total (MST) das plantas de soja (a) (b) e (c) e; do milho (d) (e) e (f), cultivadas em casa de vegetação durante 60 e 45 dias, respectivamente, e as doses de calcário aplicadas nos solos do Acre (AC9), Pernambuco (PE), Rosário do Sul (RSRS), Bom Retiro (SCBR) e Curitiba (SCCB).



Doses de calcário x H+Al (t ha⁻¹)

Fonte: Elaborado pelo autor, 2017.

Nos solos PE (esmectítico), SCBR e SCCB (cauliníticos com presença ou não de esmectita e, ou, vermiculita com hidroxi-Al entrecamadas) (ALMEIDA et al., 2003; EMBRAPA, 2011a; TESKE et al., 2013; CUNHA, 2013; CUNHA et al., 2015), em que foram encontrados, respectivamente, teores de Al-KCl muito elevados, elevados e baixos associados com baixos teores de Ca^{2+} e Mg^{2+} (Tabela 3), houve resposta das plantas de soja e milho cultivadas nesses solos à calagem (Figura 1). Essa resposta ocorreu devido ao aumento dos cátions básicos, principalmente do Ca^{2+} e do Mg^{2+} trocáveis e, conseqüentemente, da S e V%, bem como da redução dos teores de Al-KCl e da m% do solo (Tabela 3). Apesar disso, observa-se que a resposta na produção de MSPA, MSR e MST ocorreu nas duas primeiras doses de calcário (0,25 e 0,50 x H+Al) mesmo com a elevada m% (acima de 30%) do solo, principalmente nos solos PE e SCBR (Tabela 3), sendo muito próxima daquelas produzidas na dose máxima (1,00 x H+Al) (Figuras 1a e 1f). Nos solos PE e SCBR, principalmente nas duas primeiras doses, as plantas toleraram a presença de elevados teores de Al e uma elevada m% do solo sem manifestar os sintomas de toxidez por esse elemento (Tabela 3). Isso leva a crer que em solos ácidos com alto poder tampão, com teores de Al-KCl muito elevados ou elevados, e com esmectita, como os solos de Santa Catarina, não há necessidade de se aplicar doses altas de calcário, uma vez que não há incremento na produtividade das plantas, mesmo que a m% do solo esteja em níveis considerados elevados (acima de 30%) para uma boa resposta dessas culturas (SMYTH e CRAVO, 1992; HASHIMOTO et al., 2010). A partir da primeira dose o Al pode não estar manifestando seu potencial tóxico, pois à medida que se elevou a S e os teores de Ca^{2+} e Mg^{2+} trocáveis a níveis iguais ou superiores de Al (Tabela 3) as plantas responderam positivamente em termos de produtividade. Parece que, para esses solos, a recomendação para pH 5,2 seja uma alternativa interessante, como proposto por Almeida et al. (1999).

Outro ponto importante a ser abordado em relação a resposta e, ou, a não resposta das plantas à calagem cultivadas nesses solos, pode estar também relacionada com quantidade exigida dos nutrientes pelas plantas com a quantidade disponível dos nutrientes no solo. À medida que essa disponibilidade for maior que a exigência das plantas, não há necessidade de se aplicar o nutriente ao solo, uma vez que a adição não irá incrementar o rendimento das plantas (ERNANI, 2016). Além disso, há que se levar em consideração os teores de P nos solos. Como se trata de um experimento de casa de vegetação, em que não houve restrição no crescimento de raízes notadamente no solo AC9 e nas primeiras doses de calcário (0,25 e 0,50 x H+Al) nos solos PE, SCBR e SCCB possibilitou maior exploração do solo e, conseqüentemente, maior absorção de água e nutrientes, principalmente o P. Nesses casos como os teores desse nutriente eram muito elevados, exceto nos solos SCBR e SCCB após o cultivo da soja (Tabela 3), não

houve resposta com o incremento das doses de calcário. Ou seja, quando o efeito do Al for no crescimento de raízes (efeito morfológico), aumentando os teores de P não há resposta dos solos à calagem. Há que se levar em consideração que se trata de um experimento em casa de vegetação com plantas, portanto, os resultados devem ser interpretados com cautela, pois podem não refletir o que acontece no campo.

Considerando os resultados deste estudo, em termos práticos, a elevação do pH a 5,2 notadamente nos solos PE, RSRS, SCBR e SCCB, valores estes encontrados com a utilização de $\frac{1}{4}$ e, ou, $\frac{1}{2}$ da dose (após cultivo da soja), a economia de calcário para elevar a esse valor de pH mantendo a produtividade em níveis satisfatórios seria de 9,22; 6,60, 4,93 e 3,27 t ha⁻¹, respectivamente, mesmo que a m% esteja acima de 30%. Uma vez que para elevar o pH dos solos para pH 5,5 muitas vezes torna-se inviável para muitos agricultores principalmente no início do processo produtivo.

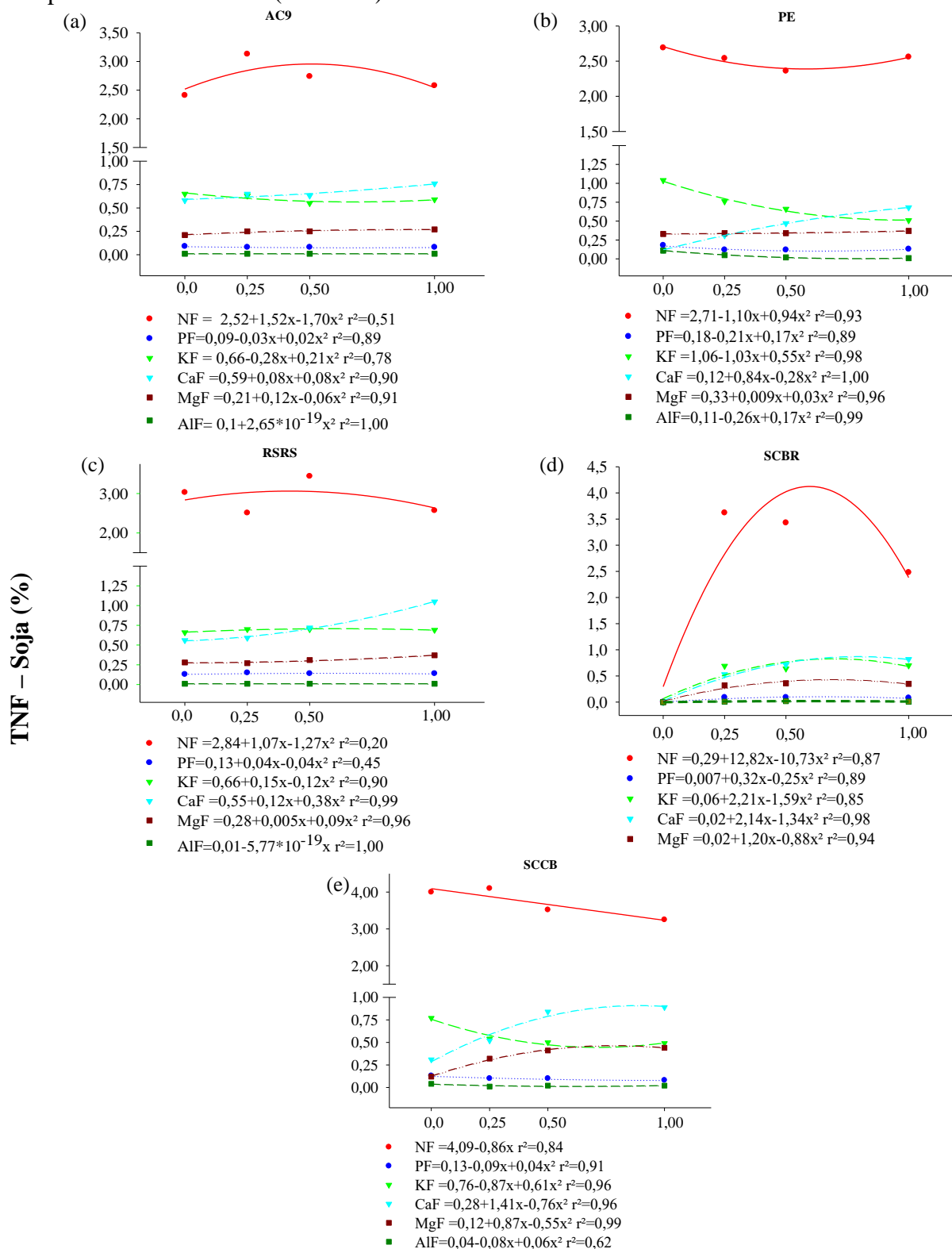
3.3.2 Teores de macronutrientes e do Al absorvidos, transportados e acumulados nos tecidos vegetais das plantas de soja (ANTV_{PS}) e de milho (ANTV_{PM})

Os teores dos macronutrientes nas folhas, caules e raízes determinados nos tecidos vegetais das plantas de soja (Figura 2) e milho (Figura 3) cultivadas nos solos AC9, PE, RSRS, SCBR e SCCB foram influenciados pela calagem e se mantiveram sempre em níveis considerados normais para essas culturas, conforme Cantarutti et al. (2007), Gott et al. (2014) e Lacerda et al. (2015). Comportamento similar ocorreu com o Al, em que os maiores teores desse elemento, como esperado, foram encontrados nas raízes em relação aos obtidos na PA dessas plantas. Entretanto, com a aplicação das doses crescentes de calcário houve a redução dos teores desse elemento nos solos, na PA e, principalmente nas raízes (Figuras 2 e 3).

Os índices EA, ET, EU e o acúmulo dos nutrientes nos tecidos vegetais das plantas de soja (ANTV_{PS}) e do milho (ANTV_{PM}) apresentaram ajuste quadrático e alta correlação com as doses de calcário na maioria dos solos, independentemente do cultivo. Em geral, encontrou-se a seguinte ordem decrescente para os índices (eficiências): para a soja: EA: N>K>Ca>Mg>P>Al; ET: Mg>Ca>N>P>K>Al e EU: Al>P>Mg>Ca>K>N. Para o milho: EA: K>N>Ca>Mg>P>Al; ET: K>N>Mg>Ca>P>Al e EU: Mg>Al>P>Ca>N>K. Os nutrientes acumulados seguiram a seguinte ordem decrescente: soja: N>K>Ca>Mg>P>Al e; milho: K>N>P>Ca>Mg<Al.

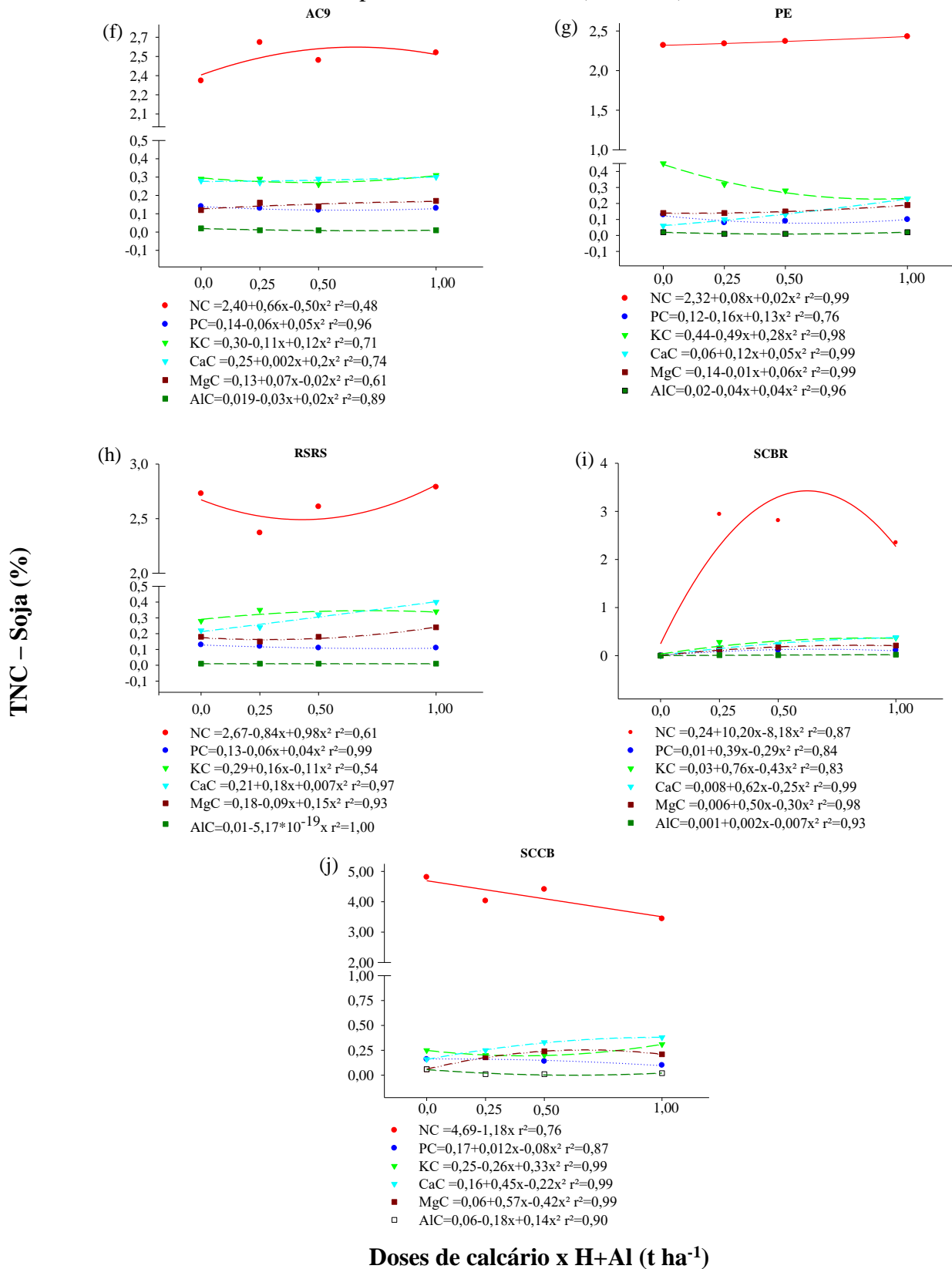
A ordem de absorção, transporte, utilização e posterior acúmulo do N, P, K, Ca, Mg e do Al foi alterada de acordo com o aumento e com a disponibilidade desses nutrientes na solução do solo com a aplicação de calcário e, principalmente, da necessidade dessas plantas em utilizá-los para a produção de MSPA, MSR e MST.

Figura 2- Relação entre os teores dos nutrientes nas folhas (TNF) das plantas de soja cultivadas nos solos do Acre; AC9 (a), Pernambuco; PE (b), Rosário do Sul; RSRS (c), Bom Retiro; SCBR (d) e de Curitiba; SCCB (e), em casa de vegetação, durante 60 dias, com as doses de calcário aplicadas aos mesmos. (Continua)



Fonte: Elaborado pelo autor, 2017.

Figura 2- Relação entre os teores dos nutrientes nos caules (TNC) das plantas de soja cultivadas nos solos do Acre; AC9 (f), Pernambuco; PE (g), Rosário do Sul; RSRs (h), Bom Retiro; SCBR (i) e de Curitiba; SCCB (j), em casa de vegetação, durante 60 dias, com as doses de calcário aplicadas aos mesmos. (Continua)



Fonte: Elaborado pelo autor, 2017.

Figura 2- Relação entre os teores dos nutrientes nas raízes (TNR) das plantas de soja cultivadas nos solos do Acre; AC9 (l), Pernambuco; PE (m), Rosário do Sul; RSRS (n), Bom Retiro; SCBR (o) e de Curitiba; SCCB (p), em casa de vegetação, durante 60 dias, com as doses de calcário aplicadas aos mesmos. (Conclusão)

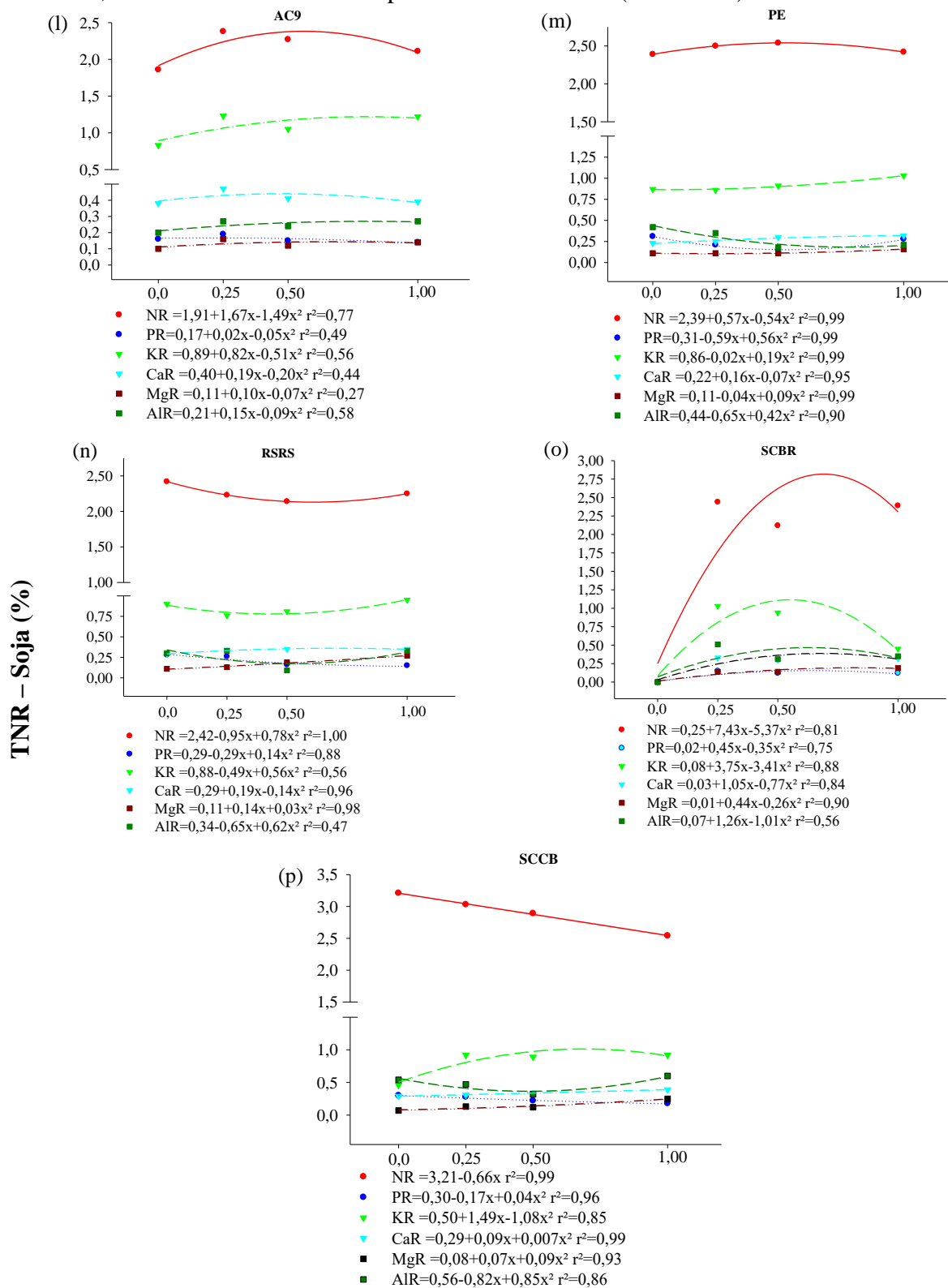
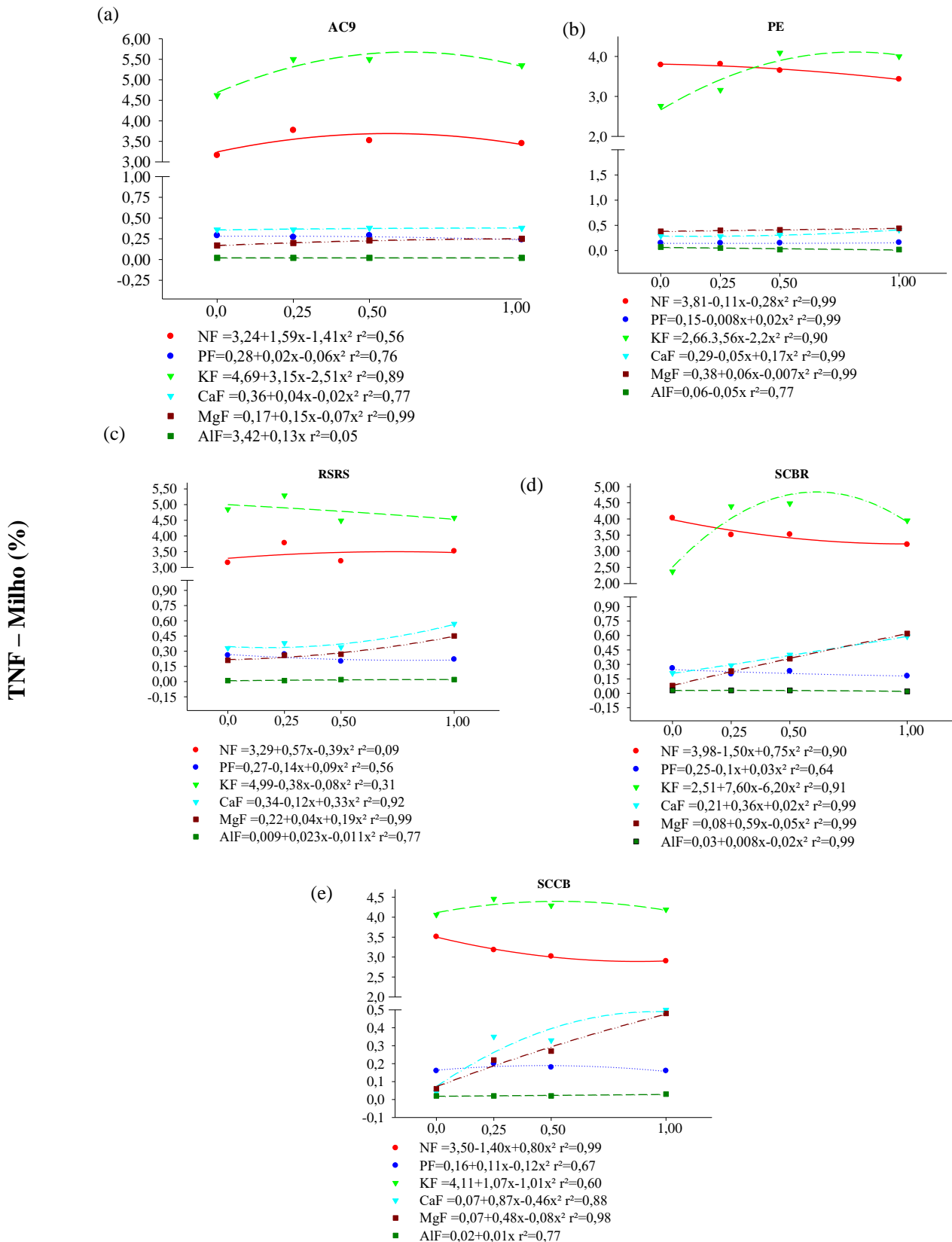
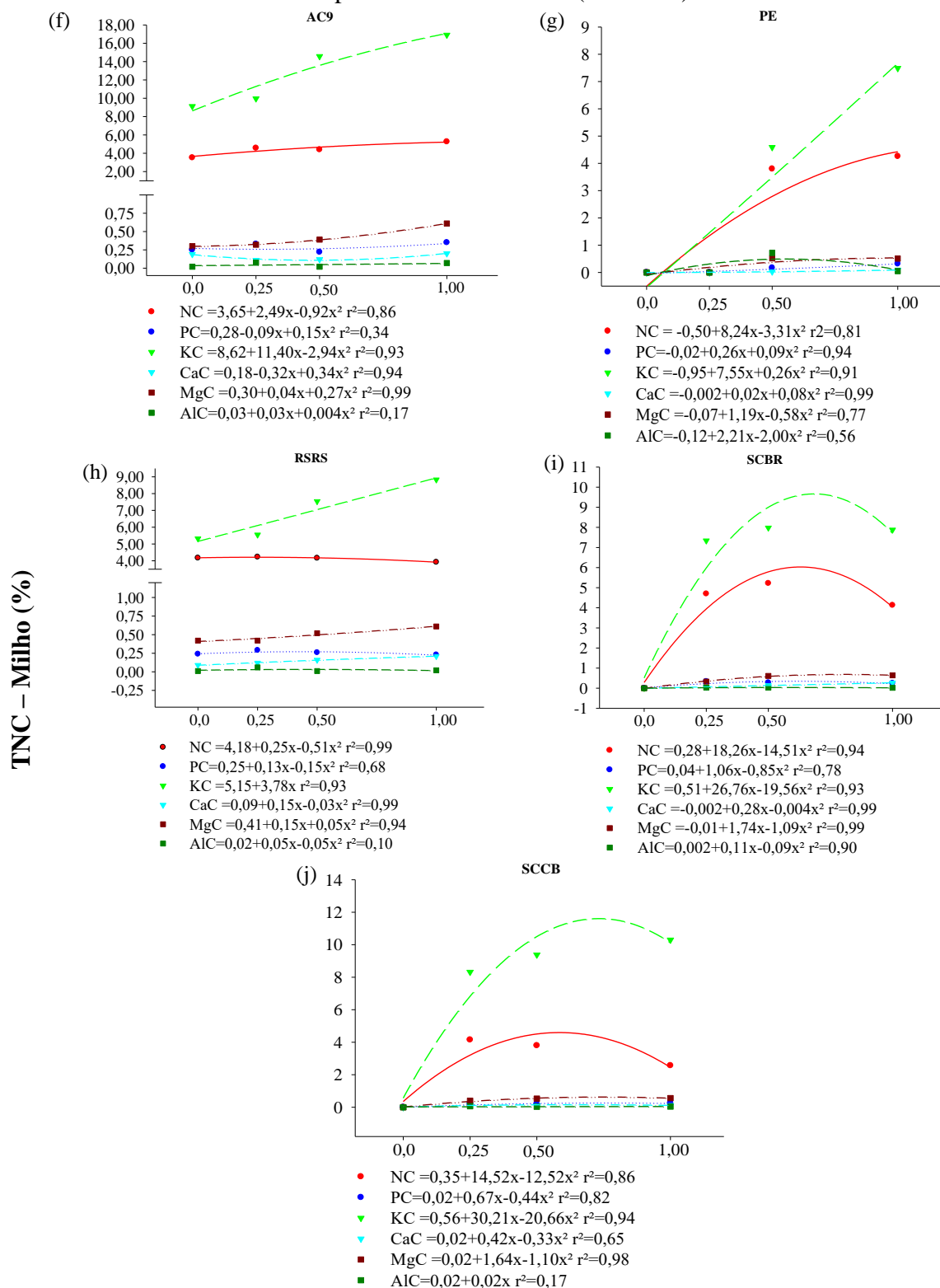


Figura 3- Relação entre os teores dos nutrientes nas folhas (TNF) das plantas de milho cultivadas nos solos do Acre; AC9 (a), Pernambuco; PE (b), Rosário do Sul; RSRS (c), Bom Retiro; SCBR (d) e de Curitiba; SCCB (e), em casa de vegetação, durante 45 dias, com as doses de calcário aplicadas aos mesmos. (Continua)



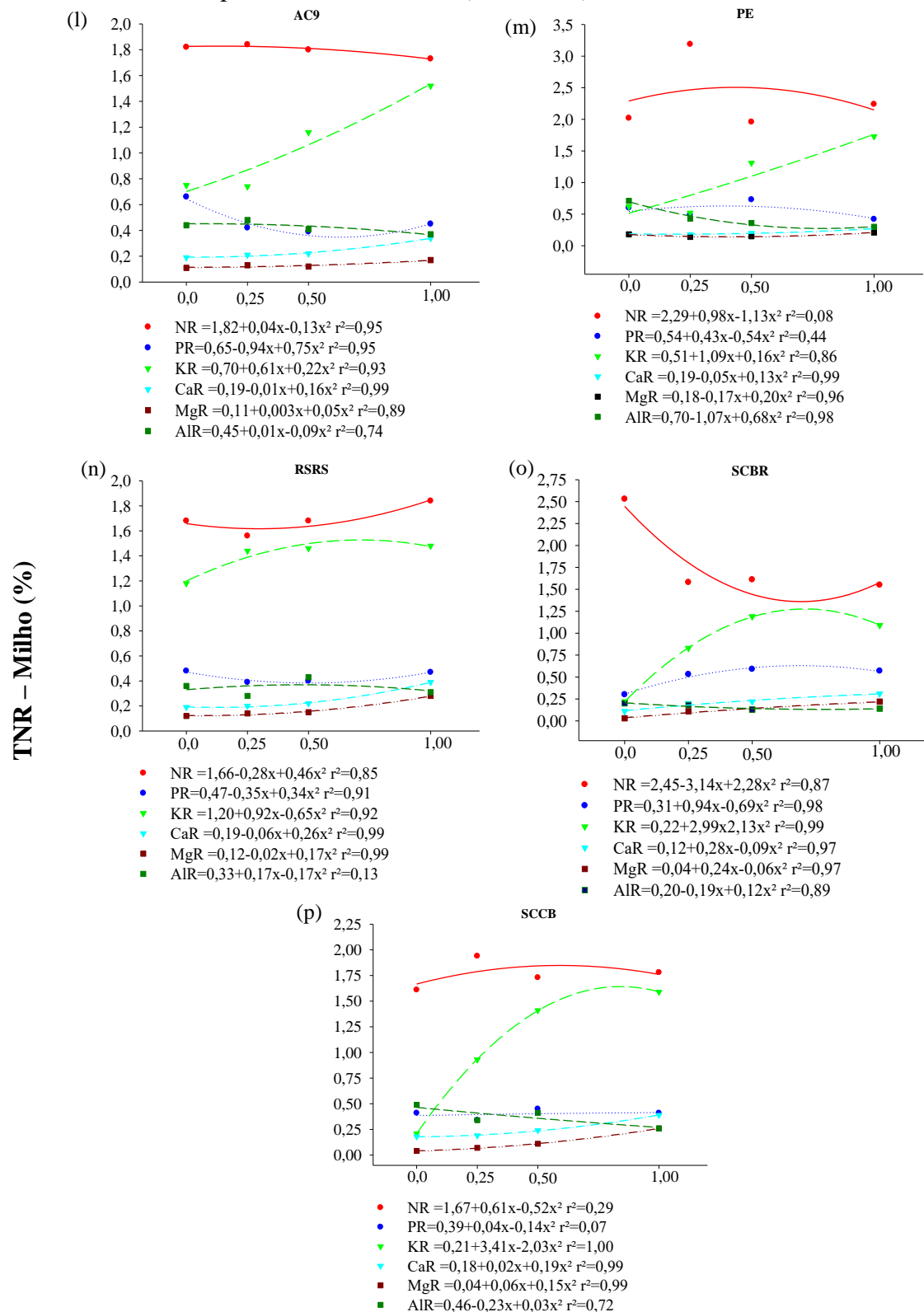
Fonte: Elaborado pelo autor, 2017.

Figura 3- Relação entre os teores dos nutrientes nos caules (TNC) das plantas de milho cultivadas nos solos do Acre; AC9 (f), Pernambuco; PE (g), Rosário do Sul; RSRS (h), Bom Retiro; SCBR (i) e de Curitiba; SCCB (j), em casa de vegetação, durante 45 dias, com as doses de calcário aplicadas aos mesmos. (Continua)



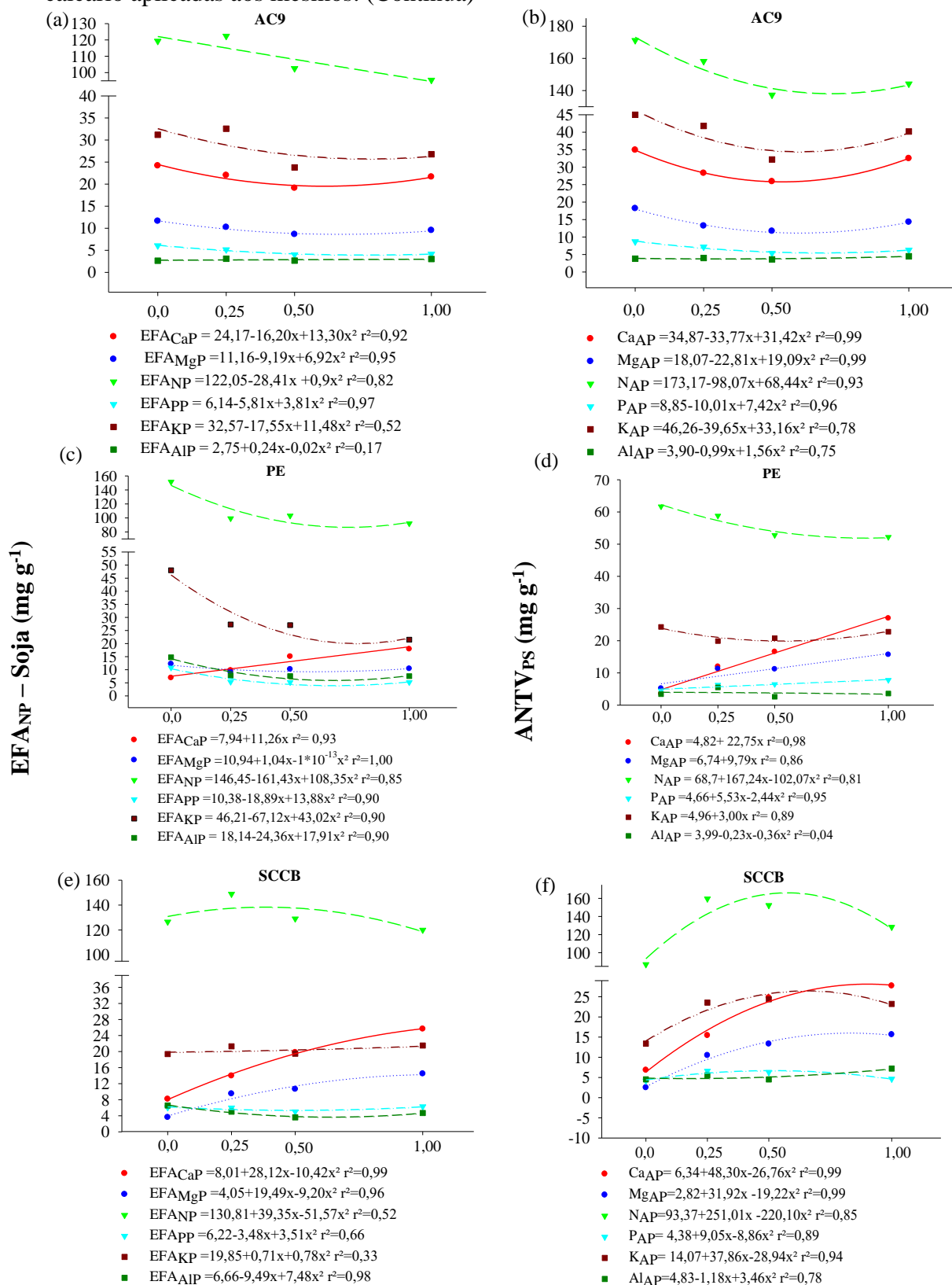
Fonte: Elaborado pelo autor, 2017.

Figura 3- Relação entre os teores dos nutrientes nas raízes (TNR) das plantas de milho cultivadas nos solos do Acre; AC9 (l), Pernambuco; PE (m), Rosário do Sul; RSRS (n), Bom retiro; SCBR (o) e de Curitiba; SCCB (p), em casa de vegetação, durante 45 dias, com as doses de calcário aplicadas aos mesmos. (Conclusão)



Fonte: Elaborado pelo autor, 2017.

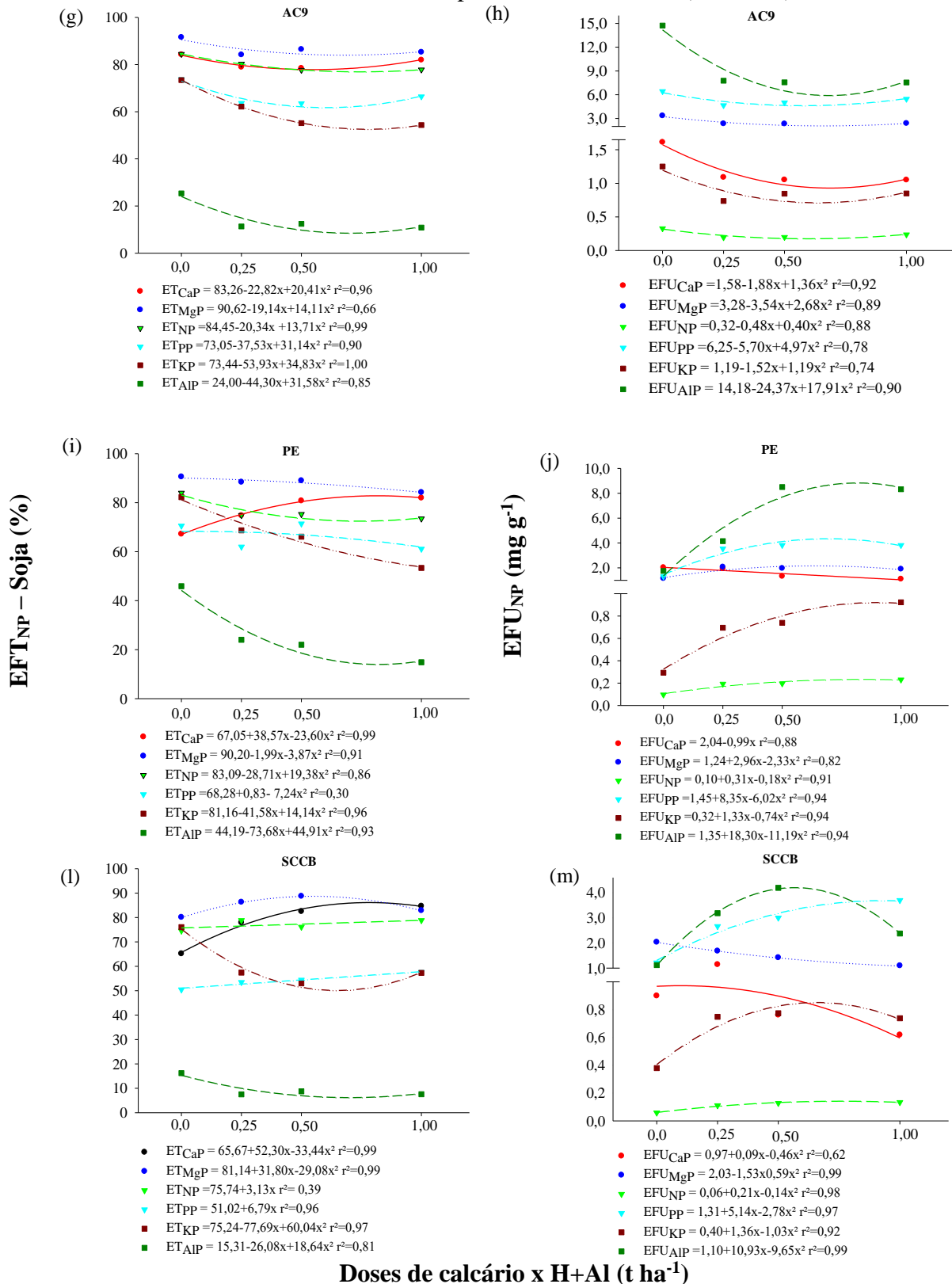
Figura 4- Relação entre eficiência de absorção de cada nutriente (EFA_{NP}) e acúmulo dos nutrientes nos tecidos vegetais das plantas de soja ($ANTV_{PS}$), cultivadas nos solos do AC9 (a) e (b), de PE (c e d) e SCCB (e e f) em casa de vegetação durante 60 dias, com as doses de calcário aplicadas aos mesmos. (Continua)



Doses de calcário x H+Al (t ha⁻¹)

Fonte: Elaborado pelo autor, 2017.

Figura 4- Relação entre a eficiência de transporte e de utilização de cada nutriente (EFT_{NP} e EU_{NP} , respectivamente) nos tecidos vegetais das plantas de soja cultivadas nos solos do Acre; AC9 (g e h), de Pernambuco; PE (i e j) e Curitibanos; SCCB (l e m), em casa de vegetação, durante 60 dias, com as doses de calcário aplicadas aos mesmos. (Continua)



Fonte: Elaborado pelo autor, 2017.

Figura 4- Relação entre a eficiência de absorção, transporte, utilização de cada nutriente (EFA_{NP} , EFT_{NP} e EU_{NP} , respectivamente) e acúmulo nos tecidos vegetais das plantas de soja ($ANTV_{PS}$), cultivadas nos solos de Rosário do Sul; RSRS (n, o, p, q), e de Bom Retiro; SCBR (r e s) em casa de vegetação durante 60 dias, com as doses de calcário aplicadas aos mesmos. (Continua)

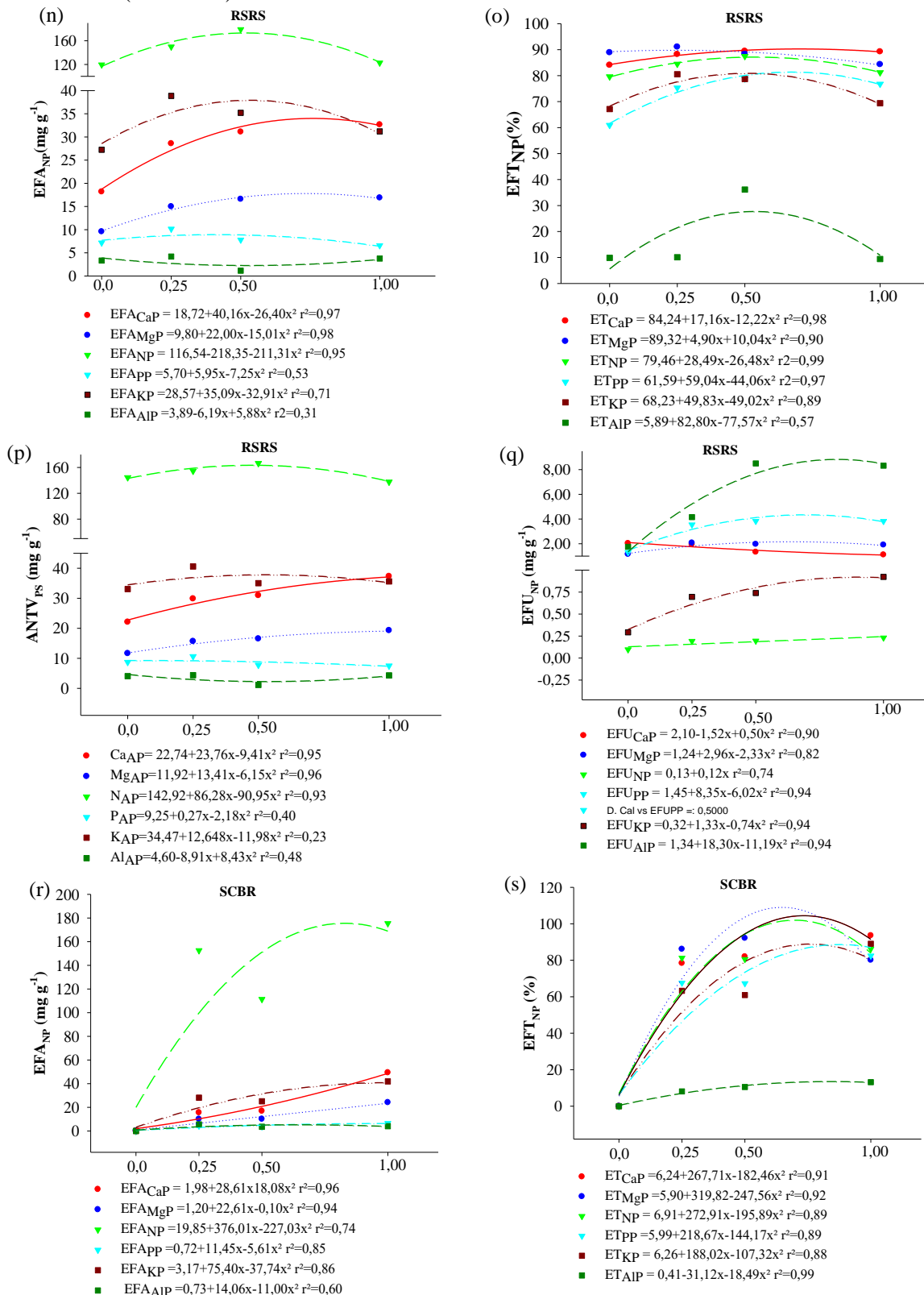
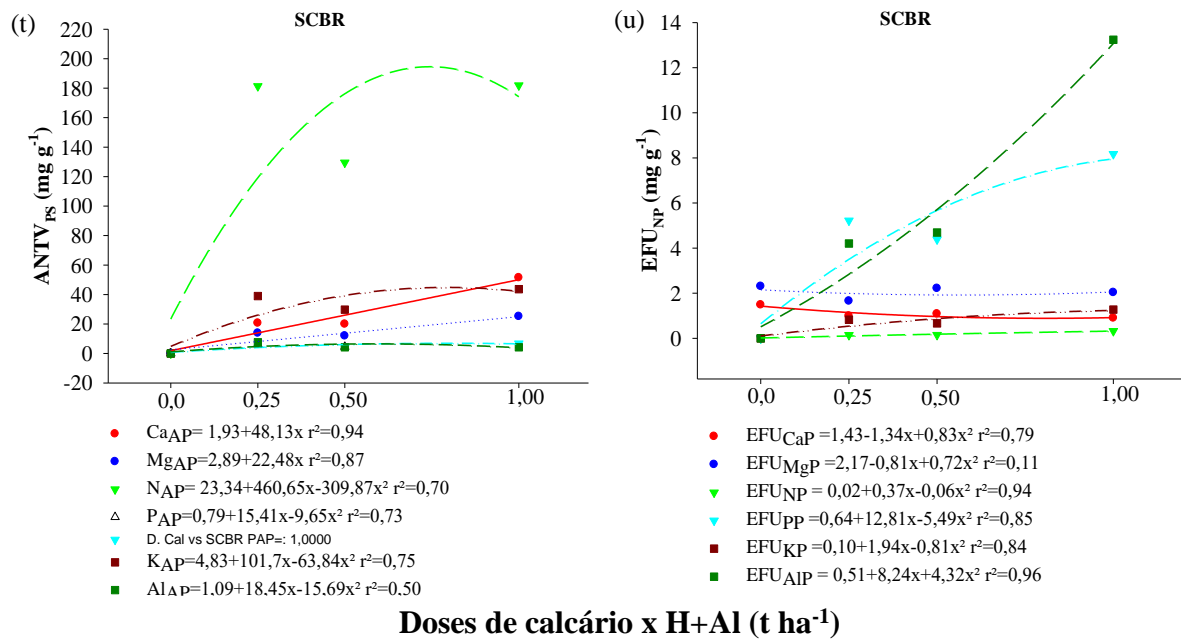


Figura 4- Relação entre o acúmulo dos nutrientes nos tecidos vegetais das plantas de soja ($ANTV_{PS}$) e a eficiência de utilização com as doses de calcário aplicadas no solo de Bom Retiro; SCBR (t e u) após o cultivo de soja em casa de vegetação, durante 60 dias. (Conclusão)

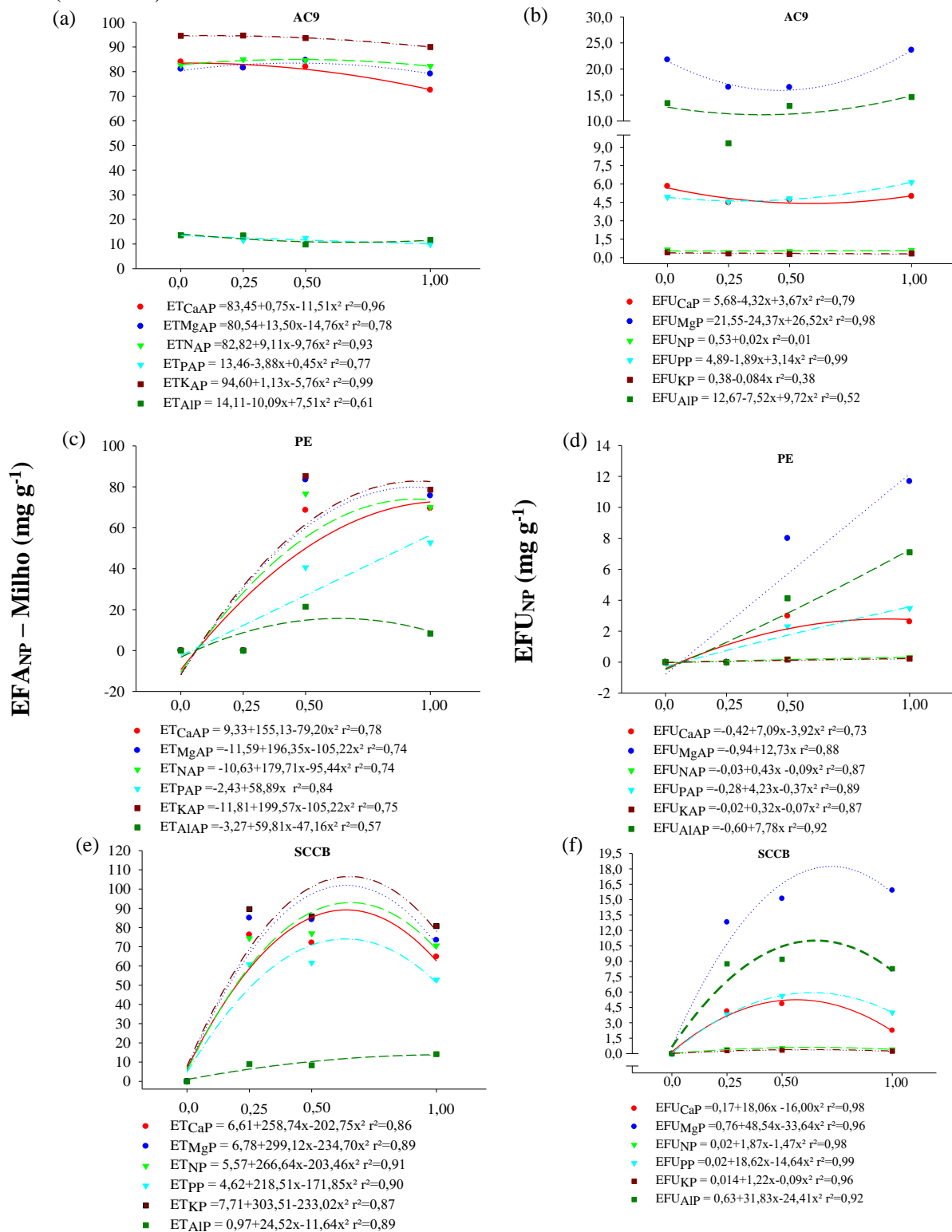


Fonte: Elaborado pelo autor, 2017.

O N e o K foram os nutrientes mais absorvidos, transportados e acumulados pelas plantas de soja e milho, entretanto, foram influenciados pelas doses de calcário aplicadas nos solos, também encontrado por Crusciol et al. (2011), Castro et al. (2015) e Castro e Crusciol (2013). Nos tratamentos controle houve menor absorção, transporte, utilização e acúmulo desses nutrientes por essas plantas cultivadas na maioria dos solos (Figuras 4 e 5).

Com a calagem, observou-se que houve um decréscimo na absorção, no transporte e no acúmulo do N e do K nas plantas de soja cultivadas nos solos AC9, PE e SCCB (Figura 4). O comportamento das plantas de milho cultivadas nesses mesmos solos foi diferente, ou seja, a absorção, o transporte, a utilização e posterior acúmulo desses nutrientes foram maiores quando comparados com os da soja, mesmo havendo diminuição com a dose máxima de calcário aplicada.

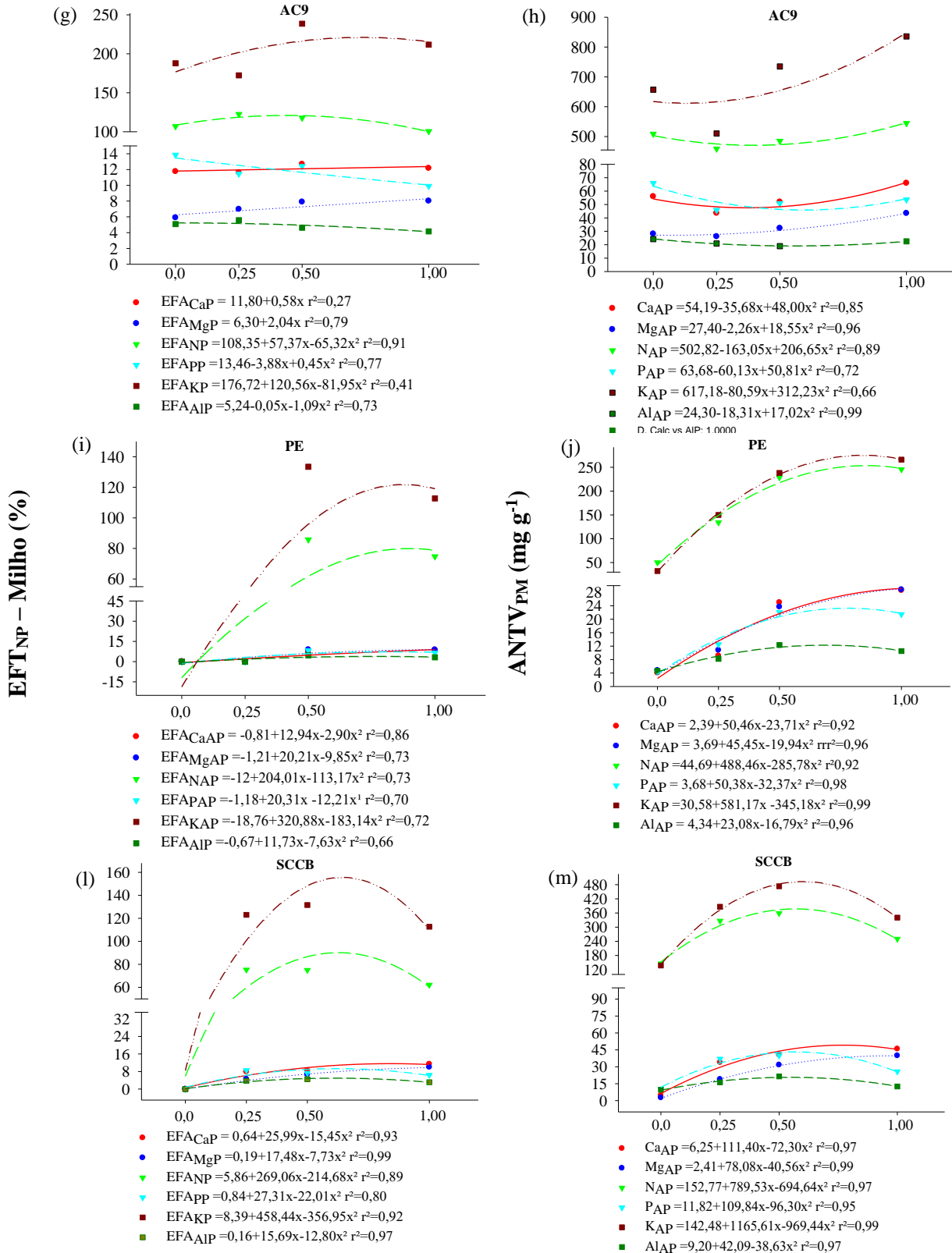
Figura 5- Relação entre a eficiência de absorção e de utilização de cada nutriente (EF_{ANP} e EU_{NP}) e acúmulo dos nutrientes nos tecidos vegetais das plantas de milho ($ANTV_{PM}$), cultivadas nos solos do Acre; AC9 (a e b), de Pernambuco; PE (c e d) e Curitibanos; SCCB (e e f), em casa de vegetação, durante 45 dias, com as doses de calcário aplicadas aos mesmos. (Continua)



Doses de calcário x H+Al (t ha⁻¹)

Fonte: Elaborado pelo autor, 2017.

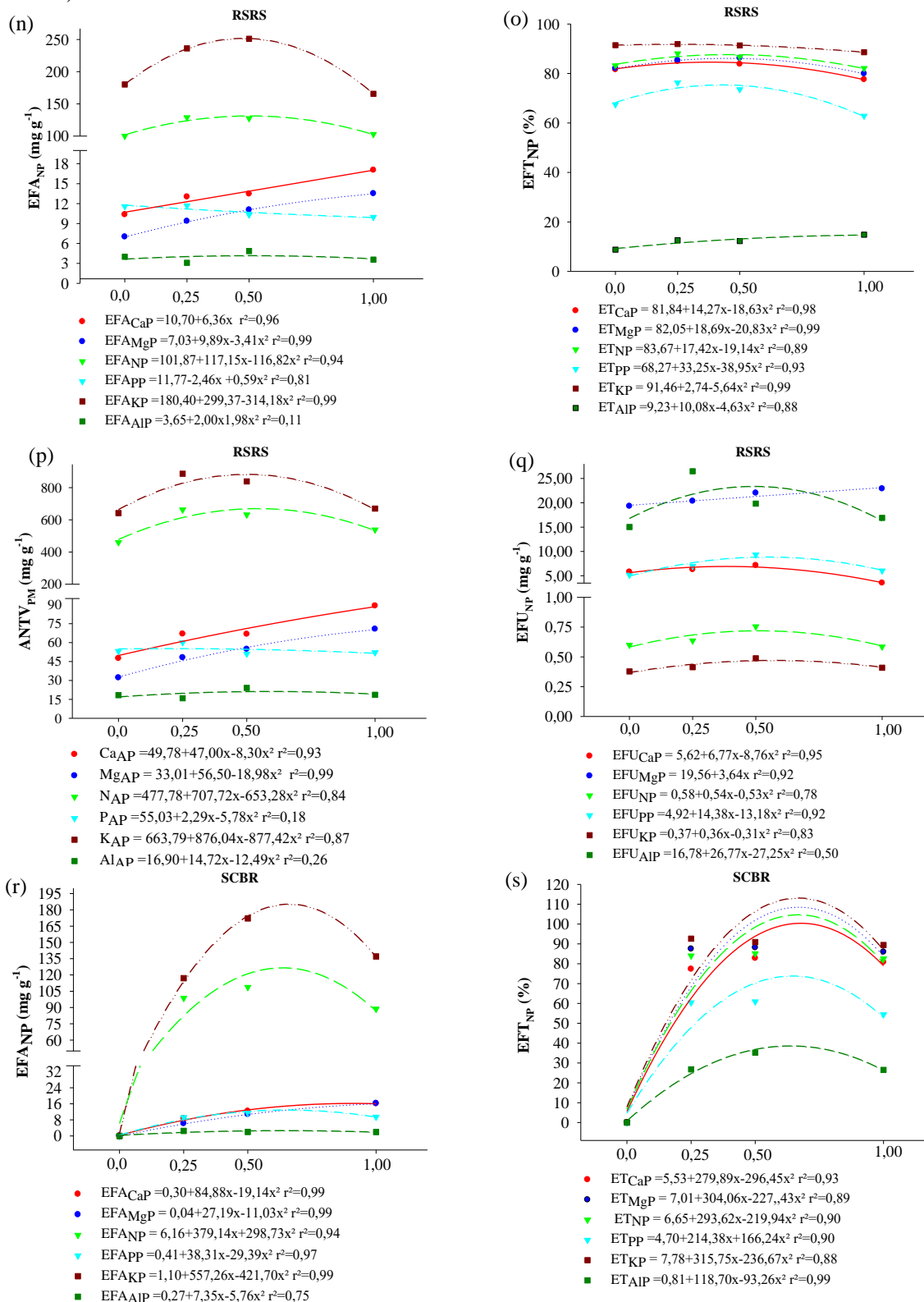
Figura 5- Relação entre eficiência de transporte de cada nutriente (EFT_{NP}) e acúmulo dos nutrientes nos tecidos vegetais das plantas de milho ($ANTV_{PM}$), cultivadas nos solos do AC9 (g e h), de PE (i e j) e SCCB (l e m) em casa de vegetação durante 45 dias, com as doses de calcário aplicadas aos mesmos. (Continua)



Doses de calcário x H+Al ($t \text{ ha}^{-1}$)

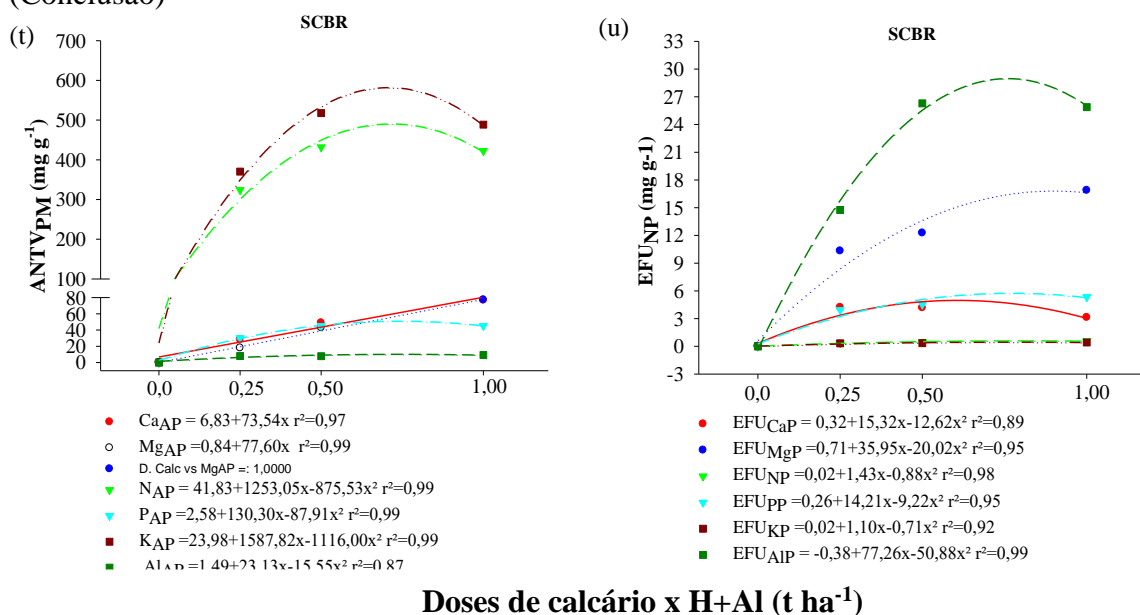
Fonte: Elaborado pelo autor, 2017.

Figura 5- Relação entre a eficiência de absorção, transporte, utilização de cada nutriente (EFA_{NP} , EFT_{NP} e EU_{NP} , respectivamente) e acúmulo nos tecidos vegetais das plantas de milho ($ANTV_{PM}$), cultivadas nos solos de Rosário do Sul; RSRS (n, o, p e q), e de Bom Retiro; SCBR (r e s), em casa de vegetação, durante 45 dias, com as doses de calcário aplicadas aos mesmos. (Continua).



Doses de calcário x H+Al ($t\ ha^{-1}$)

Figura 5- Relação entre a eficiência de utilização de cada nutriente (EU_{NP}) e acúmulo nos tecidos vegetais das plantas de milho ($ANTV_{PM}$), cultivadas no solo de Bom Retiro; SCBR (t e u), em casa de vegetação, durante 45 dias, com as doses de calcário aplicadas aos mesmos. (Conclusão)



Fonte: Elaborado pelo autor, 2017

Embora a calagem reduza a acidez dos solos e aumente a absorção de N por favorecer o processo de fixação simbiótica de N, devido a maior disponibilidade de Mo (CAIRES e FONSECA, 2000; CAIRES et al., 2006; TISSI et al., 2004; MELO et al., 2011; CRUSCIOL et al., 2011; CASTRO et al., 2015), observa-se que nas duas primeiras doses de calcário (0,25 e 0,50 x H+Al) aplicadas nos solos RSRS, SCBR e SCCB, independentemente da cultura utilizada, houve o aumento na absorção e diminuição no transporte e na utilização desse nutriente, devido ao aumento no $ANTV_{PS}$ e no $ANTV_{PM}$ (Figuras 4 e 5), como também relatado por Melo et al. (2011), Calonego e Rosolem (2013), Zoca et al. (2014) e Castro et al. (2015). Porém, houve diminuição na absorção e aumento no transporte e utilização do nutriente com a utilização da dose máxima de calcário (1,00 x H+Al). Comportamento similar ocorreu com o K^+ absorvido, transportado e acumulado nos tecidos vegetais das plantas avaliadas (Figuras 4 e 5).

Cabe salientar que esses nutrientes (N e K) são mais importantes no desenvolvimento inicial das plantas, devido à intensa atividade metabólica, necessitando desses nutrientes em quantidades adequadas para se desenvolver (ALMEIDA et al., 2003; ROZANE et al., 2007; GONDIM et al., 2010).

Outro ponto a ser observado em relação a diminuição desses nutrientes (N e K) nos tecidos das plantas de soja e milho pode estar relacionado com o aumento na disponibilidade

de Ca^{2+} e do Mg^{2+} nesses solos com a aplicação das doses de calcário (HORST et al., 2010; SALVADOR et al., 2011; CARVALHO e NASCENTE, 2014), proporcionando o aumento na absorção e no transporte do Ca e, em menor proporção do Mg, além do ANTV_{PS} e do ANTV_{PM} , como evidenciado por Caires et al. (2006), Melo et al. (2011) e por Castro e Crusciol (2013). Essa diminuição também pode ter ocorrido devido à diluição desses nutrientes nos tecidos dessas plantas, como observado por Osborne et al. (2002), Cazetta et al. (2005), Fernández et al. (2009), Marcelo et al. (2012) e Junio et al. (2013). Entretanto, no caso do solo AC9 (Figuras 4 e 5) não houve influência da calagem no suprimento do K às plantas, como também relatado por Caires et al. (2000).

A ordem de absorção, transporte, utilização e posterior acúmulo do Ca e do Mg foi modificada de acordo com o aumento e a disponibilidade desses nutrientes no solo com a calagem (JORIS et al., 2013; CARVALHO e NASCENTE, 2014; CASTRO et al., 2015; 2016) principalmente com a necessidade das plantas de soja e de milho em utilizá-los para a produção de MSPA, MSR e MST (Figura 1). Com o aumento das doses de calcário, independentemente da cultura utilizada e dos teores naturais de Ca^{2+} e Mg^{2+} trocáveis dos solos AC9, PE, RSRS, SCBR e SCCB (Tabela 3), observou-se que os teores de Ca na PA e nas raízes foram maiores quando comparados aos do Mg nas plantas cultivadas nesses solos (Figuras 2 e 3), como também relatado por Salvador et al. (2011). Quando se considerou a planta como um todo, nota-se que o Ca foi o nutriente mais absorvido e ANTV_{PS} e ANTV_{PM} com o aumento das doses de calcário em todos os solos, independentemente da cultura utilizada (Figuras 4 e 5). O maior acúmulo do Ca na planta está relacionado com a não redistribuição desse nutriente no interior da planta após a absorção pela raiz e translocação para a PA, devido a sua baixa mobilidade (FAVARO et al., 2007; HORST et al., 2010; LIMA et al., 2011).

O Al foi o menos absorvido, transportado e acumulado tanto nas plantas de soja como nas do milho, como esperado. Porém, notou-se maior utilização desse elemento para a produção de MST nas plantas avaliadas (Figuras 4 e 5). Sendo assim, o índice EU para o cálculo do Al utilizado para a conversão do nutriente absorvido em MST não é adequado/indicado, uma vez que, para sua obtenção, leva-se em consideração a produção de MST que aumenta com o incremento das doses de calcário (Figura 1). O aumento na EU do Al pode ter sido causado devido ao cálculo para sua obtenção, pois considera-se a $\text{MST}^2/\text{conteúdo total do nutriente na planta}$ contribuindo para os altos valores encontrados nesse índice, podendo não mostrar o que acontece na realidade.

O P foi o quinto nutriente absorvido, o quarto transportado para a PA e o mais utilizado para a produção de MSPA, MSR e MST pelas plantas de soja (Figura 4). Já pelas plantas de

milho esse nutriente foi o quinto mais absorvido e transportado, e o terceiro mais utilizado e acumulado na PA (Figura 5). A calagem proporcionou o suprimento de P às plantas avaliadas devido ao aumento do pH dos solos (Tabela 3), tornando-o mais disponível na solução do solo facilitando a absorção do mesmo pelas plantas (ERNANI et al., 2000; SOUZA et al., 2006; ZOZ et al., 2009; MIGUEL et al., 2010; OPALA, 2017). A absorção desse nutriente, segundo Tomaz et al. (2009), depende das características morfológicas e fisiológicas das raízes, porém, a importância dessas no processo de absorção depende do acesso da raiz ao nutriente. Quando não há limitação na chegada do íon à superfície da raiz, os fatores fisiológicos são mais importantes que os morfológicos quanto à absorção do nutriente (DELHAIZE et al., 2007; BALEMI E NEGISHO, 2012; ZANDONÁ et al., 2015).

A maior utilização do P (UP) para a produção de MST, segundo Tomaz et al. (2009), o aumento na eficiência de utilização do P (EUP), ocorreu pela melhor utilização desse elemento no metabolismo e crescimento das plantas de cafeeiro, pois, mesmo havendo redução na absorção, translocação e conteúdo desse nutriente, houve uma maior produção de MST. A maior UP, segundo os mesmos autores, pode estar relacionada à menor necessidade de P nas reações bioquímicas da planta, à maior redistribuição do mesmo para os pontos de crescimento e à maior mobilização do P armazenado nos vacúolos nas células em situação de deficiência.

Levando-se em consideração a ET (Figuras 4 e 5), definida como a capacidade da planta em transportar os nutrientes da raiz até a PA, verificou-se que o Mg e o K foram os mais transportados, pelas plantas de soja e milho, respectivamente. Isso se deve à maior mobilidade (por se encontrarem na forma solúvel) desses nutrientes no interior das plantas (BERTOL et al., 2010; GRANSEE e FÜHRS, 2013; PASSARIN et al., 2016). Entretanto, cabe salientar que, com o incremento das doses de calcário, houve um ligeiro decréscimo no transporte de todos os nutrientes, podendo estar relacionado com a competição antagônica entre os mesmos desde a absorção pelas raízes até o transporte para a PA (WERLE et al., 2008; SALVADOR et al., 2011; JEZEK et al., 2015).

A menor EU de N, K, Ca e P (Figuras 4 e 5), principalmente pelas plantas de milho (Figura 5), deve estar relacionada com a maior absorção desses nutrientes por essas culturas, pois, segundo Silva et al. (2002), à medida que aumenta a concentração dos nutrientes na planta, o índice EU diminui, como consequência do acúmulo crescente de nutriente, proporcionalmente superior a MS da planta. Portanto, a produção de MSPA, MSR e MST pode estar relacionada não somente pela EU mais também com a EA dos nutrientes pelas raízes e transportados até a

PA, como relatado por Fernandes e Soratto (2013), Calonego e Rosolem (2013), Zoca et al. (2014) e Castro et al. (2015).

3.3.3 Comprimento radicular e área superficial de raízes das plantas de soja e milho

O comprimento do sistema radicular (CSR) e a área superficial de raízes (ASR) das plantas de soja e milho apresentaram resposta positiva e ajuste quadrático para os solos PE, RSRS, SCBR e SCCB e linear para o solo AC9 e alta correlação com as doses de calcário aplicadas nos mesmos (Figuras 6a a 6d). Nos solos AC9 e RSRS foram encontrados os maiores valores de CSR e ASR nos tratamentos sem aplicação de calcário e, como nos demais solos, aumentaram com o incremento das doses de calcário. Exceto para as plantas de soja cultivadas no solo RSRS em que o CSR e a ASR diminuíram com o incremento das doses de calcário nas plantas de soja (Figuras 6a e 6c).

Entretanto, observa-se uma estreita relação entre o CSR e a ASR dessas plantas independentemente dos solos em que foram cultivadas (Figuras 6a a 6d). O aumento no CSR proporciona maior superfície de contato e exploração de maior volume de solo pelo sistema radicular das plantas possibilitando maior absorção de água e nutrientes da solução do solo, por exemplo o P, resultando estabilidade desde o período inicial do desenvolvimento até a produção, como relatado por Silva et al. (2004), Fageria e Moreira (2011), Silva et al. (2014), Zandoná et al. (2015) e Sathiyavani et al. (2017).

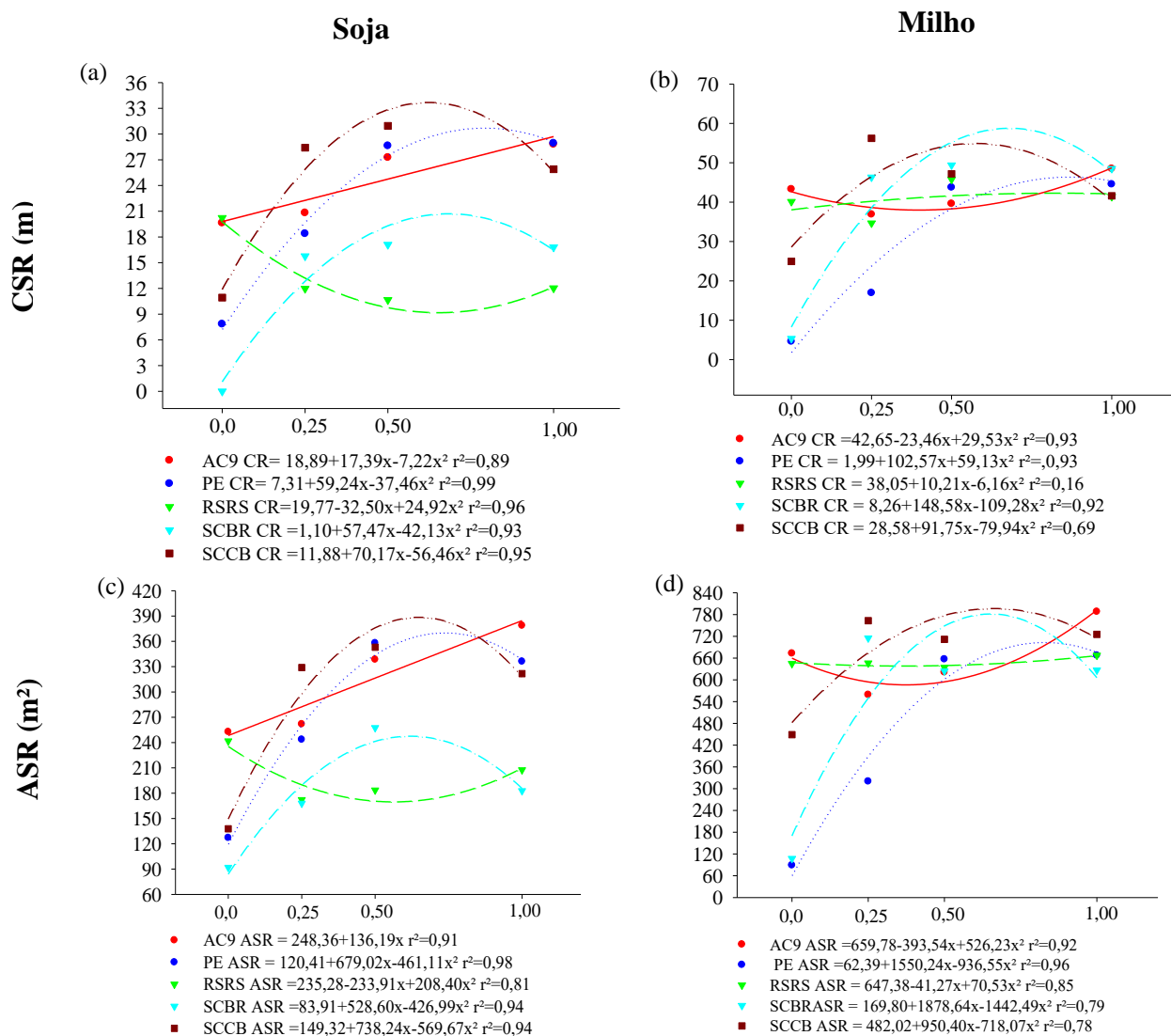
O aumento e, ou, redução na produção MS das plantas cultivadas nos solos PE, SCBR, SCCB e RSRS (Figuras 1a a 1f) ocasionadas pela calagem estão relacionados com o CSR e da ASR (Figura 6), visto que provavelmente com o maior CSR houve maior absorção, transporte, utilização e, posterior acúmulo dos nutrientes pelas plantas. Exceção ocorreu no solo AC9, em que a produção de MS (Figuras 1a a 1f) diminuiu com o CSR e com o incremento das doses de calcário aplicadas.

Como identificado na produção de MS das plantas avaliadas, já na primeira dose de calcário ($0,25 \times H + Al$) aplicada houve um aumento significativo no CSR e na ASR (Figura 6) não tendo diferença significativa com a aplicação das demais doses ($0,50$ e $1,00 \times H+Al$) não sendo, portanto, necessária a aplicação de doses altas de calcário nesses solos sem grandes ganhos na produtividade das plantas.

Entretanto, nos solos RSRS (pouca resposta à calagem), PE e SCCB (ambos responderam à calagem) com a aplicação da primeira e, ou segunda dose de calcário ($0,25$ e $0,50 \times H+Al$), mesmo com teores de $Al-KCl$ e de $m\%$ elevados nessa dose (Tabela 3), as plantas já manifestaram aumento na produção de MS (Figuras 1a a 1f) e de acúmulo de nutrientes, não

havendo diferença significativa com a dose máxima utilizada. Nesses solos o Al determinado nas análises químicas como o trocável e tóxico às plantas pode não estar afetando, ou afetando muito pouco na absorção, transporte e acúmulo dos nutrientes pelas plantas. Portanto, não há necessidade de se aplicar doses altas de calcário para inativá-lo (podendo estar sendo inativada formas desse elemento não prejudicial às plantas) sem retorno na produtividade das plantas.

Figura 6- Relação entre o comprimento do sistema radicular (CSR), e a área superficial de raízes (ASR) das plantas de soja (a e c) e do milho (b e d) cultivadas nos solos do AC9, de PE e SCCB em casa de vegetação durante 60 e 45 dias, respectivamente, com as doses de calcário aplicadas aos mesmos.



Doses de calcário x H+Al (t ha⁻¹)

Fonte: Elaborado pelo autor, 2017.

Embora, a calagem tenha favorecido os processos de absorção, transporte, utilização e acúmulo do N, P, K Ca e Mg, bem como o aumento do CSR e da ASR, nota-se que isso não

refletiu na produção de MSPA, MSR e, conseqüentemente, na MST (Figuras 1a a 1f) das plantas avaliadas, notadamente na dose máxima utilizada (1,00 x H+Al). Portanto, este estudo abre uma importante lacuna para o questionamento se todo o Al indicado na análise química do solo como trocável, realmente estima de forma adequada uma condição de provável toxidez às plantas, uma vez que as mesmas produzem bem mesmo com baixas doses de calcário em solos ácidos.

3.4 CONCLUSÕES

Os teores de Al-KCl determinados nos solos AC9 e RSRS não estão relacionados com a toxidez nas plantas de soja e de milho não indicando de forma adequada uma provável toxidez desse elemento às plantas. Os elevados teores de Al-KCl determinados nos solos PE, SCBR e SCCB estimou de forma eficaz o Al trocável e o seu provável potencial tóxico.

A saturação por alumínio foi o melhor atributo do solo para a avaliação da toxidez do Al e a resposta das plantas à calagem. As plantas de soja e de milho cultivadas em solos com elevada soma e saturação por base e elevados teores de P não respondem à calagem, mesmo que a saturação por alumínio esteja elevada. Entretanto, em solos pobres quimicamente com a aplicação de baixas doses de calcário e com teores de P elevados as plantas responderam satisfatoriamente em termos de produtividade, mesmo que a saturação por alumínio esteja acima de 30% sem manifestar sintomas de toxidez por esse elemento.

São necessários, portanto, mais estudos em torno do Al determinado nas análises químicas, uma vez que seus teores são utilizados para os cálculos do grau de saturação por alumínio do solo e posteriormente da necessidade de calcário, podendo estimar doses de calcário muito altas aumentando o custo de implantação das lavouras, sem retorno na produtividade das plantas.

REFERÊNCIAS

ALMEIDA, J. A.; ERNANI, P. R.; MAÇANEIRO, K. C. Recomendação alternativa de calcário para solos altamente tamponados do extremo sul do Brasil. **Ciência Rural**, v.29, n.4, p.651-656, 1999.

ALMEIDA, J. A.; SANTOS, P. G.; SHIMIZU, S. H.; DORTZBACH, D.; NETO, A. L.; HEBERLE, D.A. **Guia de excursão pedológica**. In: Anais do 34º Congresso Brasileiro de Ciência do Solo [Guia de campo]; 28 julho-2 de agosto; Florianópolis. Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2013. 56p.

ALMEIDA, J. A.; TORRENT, J.; BARRÓN, V. Cor de solo, formas do fósforo e adsorção de fosfato em Latossolos desenvolvidos de Basalto do extremo-sul do Brasil. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.27, n.6, p.985-1002, 2003.

ALMEIDA, M. L.; NAVA, I. C.; GALIO, J.; TRENTIM, O. S.; RAMPAZZO, C. Crescimento inicial de milho e sua relação com o rendimento de grãos. **Ciência Rural**, v.33, p.189-194, 2003.

ALMEIDA, M. L.; SANGOI, L.; NAVA, I. C.; GALIO, J. TRENTIM, O. S.; RAMPAZZO, C. Crescimento inicial de milho e sua relação com o rendimento de grãos. **Ciência Rural**, v.33, p.189-194, 2003.

ÁLVAREZ, E.; FERNÁNDEZ-SANJURJO, M. J.; NÚÑEZ, A.; SECO, N.; CORTI, G. Aluminum fractionation and speciation in bulk and rhizosphere of a grass soil amended with mussel shells or lime. **Geoderma**, v.173-174, n., p.322-329, 2012.

AMARAL, J. F. T.; MARTINEZ, H. E. P.; LAVIOLA, B. G.; FILHO, E. I. F.; CRUZ, C. D. Eficiência de utilização de nutrientes por cultivares de cafeeiro. **Ciência Rural**, v.41, n.4, p. 621-629, 2011.

ARAÚJO, S. R.; DEMATTÊ, J. A. M.; GARBUIO, F. J. Aplicação de calcário com diferentes graus de reatividade: alterações químicas no solo cultivado com milho. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.33, n.6, p.1755-1764, 2009.

AUXTERO, E.; MADEIRA, M.; PARKER, D. Extractable Al and soil solution ionic concentration in strongly leached soils from Northwest Iberia: Effects of liming. **International Scholarly Research Notices Soil Science**, v.2012, p.1-15, 2012.

BALEMI, T.; NEGISHO, K. Management of soil phosphorus and plant adaptation mechanisms to phosphorus stress for sustainable crop production: a review. **Journal of Soil Science and Plant Nutrition**, v.12, n.3, p.547-561, 2012.

BERTOL, O. J.; FEY, E.; FAVARETTO, N.; LAVORANTI, J.; RIZZI, N. E. Mobility of P, Cu and Zn in soil columns under no-till and organic and mineral fertilization. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v,34, p.1841-1850, 2010.

BISCARO, G. A.; JUNIOR, N. A. F.; SORATTO, R. P.; KIKUTI, H.; JUNIOR, S. A. R. G.; AGUIRRE, W. M. Nitrogênio em cobertura e molibdênio via foliar no feijoeiro irrigado cultivado em solo de cerrado. **Acta Scientiarum. Agronomy**, v.33, n.4, p.665-670, 2011.

CAIRES, E. F. Correção da acidez do solo em sistema de plantio direto. **Informações Agronômicas**, v.141, p.1-13, 2013.

CAIRES, E. F.; ALLEONI, L. R. F.; CAMBRI, M. A.; BARTH, G. Surface application of lime for crop grain production under a no-till system. **Agronomy Journal**. v.97, n.3, p-791-798, 2005.

CAIRES, E. F.; BARTH, G.; GARBUIO, F. J.; CHURKA, S. Soil acidity and soybean performance under no-till. **Scientia Agricola**, v.65, n.5, p.532-540, 2008a.

CAIRES, E. F.; FONSECA, A. F. Absorção de nutrientes pela soja cultivada no sistema de plantio direto em função da calagem na superfície. **Bragantia**, v.59, n.2, p.213-220, 2000.

CAIRES, E. F.; GARBUIO, F. J.; ALLEONI, L. R. F.; CAMBRI, M. A. Surface lime application and black oat cover preceding corn and soybean crops under a no-till system. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.30, p.87-98, 2006.

CAIRES, E. F.; PEREIRA FILHO, P. R. S.; ZARDO FILHO, R.; FELDHAUS, I. C. Soil acidity and aluminum toxicity as affected by surface liming and cover oat residues under a no-till system. **Soil and Use Management**, v.24, n.3, p.302-309, 2008b.

CALONEGO, J. C.; ROSOLEM, C. A. Phosphorus and potassium balance in a corn-soybean rotation under no-till and chiseling. **Nutrient Cycling in Agroecosystems**, v.96, p.123-131, 2013.

CANTARUTTI, R. B.; BARROS, N. F. de; MARTINES, H. E. P.; NOVAIS, R. F. Avaliação da fertilidade do solo e recomendação de fertilizantes. In: NOVAIS, R. F.; ALVAREZ, V. V. H.; BARROS, N. F.; FONTES, R. L.; CANTARUTTI, R. B.; NEVES, J. C. L. (Eds.). **Fertilidade do Solo**. Viçosa: SBCS, 2007. p.770-850.

CARVALHO, M. C. S.; NASCENTE, A. S. Calcário, gesso e efeito residual de fertilizantes na produção de biomassa e ciclagem de nutrientes de milheto. **Pesquisa Agropecuária Tropical**, v.44, n.4, p.370-380, 2014.

CARVALHO, R. F.; PINHO, R. G. V.; DAVIDE, L. M. C. Eficiência de cultivares de milho na absorção e uso de nitrogênio em ambiente de casa de vegetação. **Semina: Ciências Agrárias**, v.33, n.6, p.2125-2136, 2012.

CASTRO, G. S. A.; CRUSCIOL, C. A. C. Effects of superficial liming and silicate application on soil fertility and crop yield under rotation. **Geoderma**, v.195-196, p.234-242, 2013.

CASTRO, G. S. A.; CRUSCIOL, C. A. C. Effects of surface application of dolomitic limestone and calcium-magnesium silicate on soybean and maize in rotation with green manure in a tropical region. **Bragantia**, v.74, n.3, p.311-321, 2015.

CASTRO, G. S. A.; CRUSCIOL, C. A. C.; CALONEGO, J. C.; ROSOLEM, C. A. Management impacts on soil organic matter of tropical soils. **Vadose, Zone Journal**, v. 14, p.1-8, 2015.

CASTRO, G. S. A.; CRUSCIOL, C. A. C.; COSTA, C. H. M.; NETO, J. F.; MANCUSO, M. A. C. Surface application of limestone and calcium-magnesium silicate in a tropical no-tillage system. **Journal of Soil Science and Plant Nutrition**, v.16, n.2, p.362-379, 2016.

CAZETTA, D. A.; FORNASIERI FILHO, D.; GIROTTO, F. Composição, produção de matéria seca e cobertura do solo em cultivo exclusivo e consorciado de milheto e crotalária. **Acta Scientiarum Agronomy**, v.27, n.4, p.575-580, 2005.

COSTA, J. P. V.; BARROS, N. F.; BASTOS, A. L.; ALBUQUERQUE, A. W. Fluxo difusivo de potássio em solos sob diferentes níveis de umidade e de compactação. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.13, n.1, p.56-62, 2009.

CQFS-RS/SC – Comissão de Química e Fertilidade do Solo – RS/SC. **Manual de adubação e de calagem para os Estados do Rio Grande do Sul e de Santa Catarina**. Sociedade Brasileira de Ciência do Solo – Núcleo Regional Sul. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 2004. 400p.

CRAMER, M. D.; HOFFMANN, V.; VERBOOM, G. A. Nutrient availability moderates transpiration in *Ehrharta calycina*. **New Phytologist**, v.179, n.4, p.1048-1057, 2008.

CRISTANCHO, J. A.; HANAFI, M. M.; SYED OMAR, S. R.; RAFII, M. Y. Alleviation of soil acidity improves the performance of oil palm progenies planted on an acid Ultisol. **Acta Agriculturae Scandinavica Section B- Soil and Plant Science**, v.61, n.6, p.487-498, 2011.

CRISTANCHO, R. J. A.; HANAFI, M. M.; SYED OMAR, S. R.; RAFII, Y. M. Chemical Characteristics of representative high aluminium saturation soil as affected by addition of soil amendments in a closed incubation system. **Malaysian Journal of Soil Science**. v.13, p. 13-28, 2009.

CRUSCIOL, C. A. C.; STEPHAN, N. A.; PERES, S. R.; ANTONIO, R. C. Upland Rice growth and mineral nutrition as affected by cultivars and sulfur availability. **Soil Science Society of America Journal**, v. 77, n. 1, p. 328-335. 2013.

CRUSCIOL, C. A. C.; GARCIA, R. A.; CASTRO, G. S. A.; ROSOLEM, C. A. Nitrate, role in basic cation leaching under no-till. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.35, p.1975-1984, 2011.

CUNHA, G. O. M.; ALMEIDA, J. A.; BARBOZA, B. B. Relação entre o alumínio extraível com KCl e oxalato de amônio e a mineralogia da fração argila, em solos ácidos brasileiros. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.38, n.5, p.1387-140, 2014.

CUNHA, G. O. M.; ALMEIDA, J. A.; TESTONI, S.; BARBOZA, B. B. Formas de alumínio em solos ácidos brasileiros com teores excepcionalmente altos de Al^{3+} extraível com KCl. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.39, n.5, p.1362-1377, 2015.

DELHAIZE, E.; GRUBER, B. D.; RYAN, P. R. The roles of organic anion permeases in aluminum resistance and mineral nutrition. **Federation of European Biochemical Societies Letters**, v.581, n.12, p. 2255-2262, 2007.

EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Centro Nacional de Pesquisas de Solos. **Manual de métodos de análises de solos**. 2.ed. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2011b. 230p.

EMBRAPA- Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. In: ANJOS, L. H. C.; SILVA, L. M.; WADT, P. G. S. (Eds.). **Solos sedimentares em sistemas amazônicos- potencialidades e demandas de pesquisas**. Brasília, Embrapa: 2013a. 95p. (Guia de campo)

EMBRAPA- Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Sistema Brasileiro de Classificação de Solo**. 3ª ed. Revisada e Ampliada. Brasília, Distrito Federal; 2013b. 353p.

EMBRAPA- Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Sistema Brasileiro de Classificação de Solo. Projeto–Solos Alíticos**. Pernambuco, Recife; 2011a. 63p.

ERNANI, P. R.; NASCIMENTO, J. A. L.; CAMPOS, M. L.; CAMILLO, R. J. Influência da combinação de fósforo e calcário no rendimento de milho. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.24, n.3, p.537-544, 2000.

ERNANI, P. R.; RIBEIRO, M. F. S.; BAYER, C. Chemical modifications caused by liming below the limed layer in a predominantly variable charge acid soil. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v.35, n.5-6, p.889-901, 2004.

ERNANI, P. R. **Química do Solo e Disponibilidade de Nutrientes**. Santa Catarina: Lages, O autor, 2016. 254p.

FAGERIA, N. K. Efeito da calagem na produção de arroz, feijão, milho e soja em solo de cerrado. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v.36, n.11, p.1419-1424, 2001.

FAGERIA, N. K.; BALIGAR, V. C.; LI, Y. C. The role of nutriente eficiente plants in improving crop yields in the twenty first century. **Journal of Plant Nutrition**, v.31, p.1121-1157, 2008.

FAGERIA, N. K.; MOREIRA, A. The role of mineral nutrition on root growth of crop plants. **Advances in Agronomy**, v. 110, n. 1, p. 251-331, 2011.

FAVARO, S. P.; NETO, J. A. B.; TAKAJASHI, H. W. MIGLIORANZA, E.; IDA, R. I. Rates of calcium, yield and quality of sanap bean. **Scientia Agricola**, v.64, n.6, p.616-620, 2007.

FERNANDES, A. M.; SORATTO, R. P. Eficiência de utilização de nutrientes por cultivares de batata. **Bioscience Journal**, v.29, n.1, p.91-100, 2013.

FILHO, A. C. A. C.; CRUSCIOL, C. A. C.; NASCENTE, A. A.; MAUAD, M.; GARCIA, R. A. Influence of potassium levels on root growth and nutrient uptake of upland rice cultivars. **Revista Caatinga**, v.30, n.1, p.32-44, 2017.

FERREIRA, D. F. Sisvar: a guide for its Bootstrap procedures in multiple comparisons. **Ciência e Agrotecnologia**, v.38, n.2, p.109-112, 2014.

FLORA, L. P. D.; ERNANI, P. R.; CASSOL, P. C. Mobilidade de cátions e correção da acidez de um Cambissolo em função da aplicação superficial de calcário combinado com sais de potássio. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**. v.31, n.6, p.1591-1598, 2007.

FONTANA, A.; PEREIRA, M. G.; BERNINI, T. A.; ANJOS, L. H. C.; WADT, P. G. S.; SANTOS, L. L. Compartimento da matéria orgânica de solos sob floresta no estado do Acre. **Floresta e Ambiente**, v.24, p.1-8, 2017.

FÖSHE, D.; CLAASSEN, N.; JUNGK, A. Phosphorus efficiency of plants. **Plant Soil**, v.110, n.1, p.101-109, 1988.

FURLANI, P. R. **Efeitos fisiológicos do alumínio em plantas.** In: Anais do 2º Simpósio Avançado de Solos e Nutrição de Plantas. Piracicaba, Fundação Cargill: 1989. p.73-90.

GAMA, J. R. N. F.; KIEHL, J. C. Influência do alumínio de um Podzólico Vermelho-Amarelo do Estado do Acre no crescimento de plantas. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.23, p.475-482, 1999.

GONDIM, A. R. O.; CORREIA, M. A. R.; ALVES, A. U.; PRADO, R. M.; FILHO, A. B. C. Crescimento e marcha de acúmulo de nutrientes em plantas de beterraba cultivadas em sistema hidropônico. **Bioscience Journal**, v.27, n.4, p.526-535, 2011.

GONDIM, A. R. O.; PRADO, R. M.; ALVES, A. U.; FONSECA, I. M. Eficiência nutricional do milho cv.BRS1030 submetido à omissão de macronutrientes em solução nutritiva. **Revista Ceres**, v.57, n.4, p.539-544, 2010.

GORDIN, C. R. B.; MARQUES, R. F.; ROSA, R. J. M.; SANTOS, A. M.; SCALON, S. P. Q. Emergência de plântulas e crescimento inicial do pinhão manso exposto ao alumínio. **Semina: Ciências Agrárias**, v.34, n.1, p.147-156, 2013.

GOTT, R. M.; AQUINO, L. A. de.; CARVALHO, A. M. X. de.; SANTOS, L. P. D.; NUNES, P. H. M. P.; COELHO, B. S. Índices diagnósticos para interpretação da análise foliar do milho.

GRANSEE, A.; FÜHRS, H. Magnesium mobility in soils as a challenge for soil and plant analysis, magnesium fertilization and root uptake under adverse growth conditions. **Plant Soil**, v.36. n.1-2, p.5-21, 2013.

HORN, D.; ERNANI, P. R.; SANGOI, L.; SCHWEITZER, C.; CASSOL, P. C. Parâmetros cinéticos e morfológicos da absorção de nutrientes em cultivares de milho com variabilidade genética contrastante. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.30, n.1, 77-85, 2006.

HORN, D.; ERNANI, P. R.; SANGOI, L.; SCHWEITZER, C.; CASSOL, P. C. JEZEK, M.; GEILFU, C. M.; BAYER, N.; MÜHLING, K. H. Photosynthetic capacity, nutrient status, and growth of maize (*Zea mays* L.) upon MgSO₄ leaf-application. **Plant Science**, v.5, p.1-11, 2014.

HORST, W. J.; WANG, Y. X.; ETICHA, D. The role of the root apoplast in aluminium-induced inhibition of root elongation and in aluminium resistance of plants: a review. **Annals of Botany**, v.106, p.185-197, 2010.

JEZEK, M.; GEILFUS, C. M.; BAYER, A.; MÜHLING, K. H. Photosynthetic capacity, nutrient status, and growth of maize (*Zea mays* L.) upon MgSO₄ leaf-application. **Frontiers Plant Science**, v5, 781, 2015.

JORIS, H. A. W.; CAIRES, E. F.; BINI, A. R.; SCHARR, D. A.; HALISK, A. Effects of soil acidity and water stress on corn and soybean performance under a no-till system. **Plant Soil**, v.365, n.1-2, p.409-424, 2013.

JUNIO, G. R. Z.; SAMPAIO, R. A.; NASCIMENTO, A. L.; SANTOS, G. B.; SANTOS, L. D. T.; FERNANDES, L. A. Produtividade de milho adubado com composto de esgoto e

fosfato natural de Gafsa. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.17, n.7, p.706-712, 2013.

LACERDA, J. J. J.; RESENDE, A. V. R.; NETO, A. E. F.; HICKMANN, C.; CONCEIÇÃO, O. P. Adubação, produtividade e rentabilidade da rotação entre soja e milho em solo com fertilidade construída. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v.50, n.9, p.769-778, 2015.

LAVIOLA, B. G.; DIAS, L. A. S. Teor e acúmulo de nutrientes em folhas e frutos de pinhão-manso. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.32, p.1969-1975, 2008.

LI, B.; MCKEAND, S. E.; ALLEN, H. L. Genetic variation in nitrogen use efficiency of loblolly pine seedlings. **Forest Science**, v.37, n.2, p.613-626, 1991.

LIMA, R. L. S.; SEVERINO, L. S.; CAZETTA, J. O.; AZEVEDO, C. A. V.; SOFIATTI, V.; ARRIEL, N. H. Redistribuição de nutrientes em folhas de pinhão-manso entre estádios fenológicos. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.15, n.11, p.1175-1179, 2011.

MARCELO, A. V.; CORÁ, J. E.; FERNANDES, C. Sequências de culturas em sistema de semeadura direta. I-Produção de matéria seca e acúmulo de nutrientes. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.36, n.5, p.1553-1567, 2012

MARSCHNER, H. **Mineral nutrition of higher plants**. 2. ed. San Diego: Academic Press, 1995. 889p.

MATIMATI, I.; VERBOOM, G. A.; CRAMER, M. D. Nitrogen regulation of transpiration controls mass-flow acquisition of nutrientes. **Journal of Experimental Botany**, v.65, n.1, p.159-168, 2014.

MATSUMOTO, H.; MOTADA, H. Aluminum toxicity recovery process in root apices. Possible association with oxidative stress. **Plant Science**, v.185-186, p.1-8, 2012.

MATTIELO, E. M.; PEREIRA, M. G.; ZONTA, E.; MAURI, J.; MATIELLO, J. D.; MEIRELES, P. G.; SILVA, I. R. Produção de matéria seca, crescimento radicular e absorção de cálcio, fósforo e alumínio por *Coffea canéfora* e *Coffea arábica* sob influência da atividade do alumínio em solução. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.32, n.1, p.425-434, 2008.

MELO, L. C. A.; AVANZI, J. C.; CARVALHO, R.; SOUZA, F. S.; PEREIRA, L. L. A. R.; MENDES, A. D. R.; MACÊDO, G. B. Nutrição e produção de matéria seca do milho submetido à calagem e adubação sulfatada. **Pesquisa Agropecuária Tropical**, v.41, n.2, p.193-199, 2011.

MIGUEL, P. S. B.; GOMES, F. T.; ROCHA, W. S. D.; MARTINS, C. E.; CARVALHO, C. A.; OLIVEIRA, A. V. Efeitos tóxicos do alumínio no crescimento das plantas: mecanismos de tolerância, sintomas, efeitos fisiológicos, bioquímicos e controles genéticos. **Centro de Ensino Superior Revista**, v.24, p.13-29, 2010.

MILLER, R. O. **Microwave digestion of plant tissue in a closed vessel**. In: KALRA, Y. P. (Ed.). Handbook of reference Methods for plant analysis. CRC Press Inc. 2. ed. Boca Raton; 1998. p.69-73.

MURPHY, J.; RILEY, J. P. A modified single solution method for the determination of phosphate in natural Waters. **Analytica Chimica Acta**, v.27, p.31-36, 1962.

NOLLA, A.; ANGHINONI, I. Atividade e especiação química na solução afetadas pela adição de fósforo em Latossolo sob plantio direto em diferentes condições de acidez. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.30, p. 955-963, 2006.

OLIVEIRA, F. A.; CARMELLO, Q. A. C.; MASCARENHAS, H. A. A. Disponibilidade de potássio e suas relações com cálcio e magnésio em soja cultivada em casa de vegetação. **Scientia Agricola**, v.58, n.2, p.329-355, 2001.

OLIVEIRA, R. H.; ROSOLEM, C. A.; TRIGUEIRO, R. M. Importância do fluxo de massa e difusão no suprimento de K ao algodoeiro como variável de água e potássio no solo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.28, n.3, p.439-445, 2004.

OPALA, P. A. Influence of lime and phosphorus application rates on growth of maize in acid soil, **Advances in Agriculture**, v.2017, p.1-5, 2017.

PASSARIN, O. M.; SAMPAIO, S. C.; ROSA, D. M.; REIS, R. R.; CORREA, M. M. Soybean nutritional status an seed physiological quality with swine wastewater. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.20, n.1, p.16-21, 2016.

PAVINATO, P. S.; ROSOLEM, C. A. Disponibilidade de nutrientes no solo-decomposição e liberação de compostos orgânicos e resíduos vegetais. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.32, n.3, p.911-920, 2008.

QUAGGIO, J. A.; RAIJ B. van.; GALLO, P. B.; MASCARENHAS, H. A. A. Respostas da soja à aplicação de calcário e gesso e lixiviação de íons no perfil do solo. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v.28, n.3, p.375-383, 1993.

RAIJ, B. van.; CAMARGO, A. P.; CANTARELLA, H.; SILVA, N. M. Alumínio trocável e saturação em bases como critérios para recomendação de calagem. **Bragantia**, v.42, n.1, p.149-156, 1983.

RAIJ, B. van.; CAMARGO, A. P.; MASCARENHAS, H. A. A.; HIROCE, R.; FEITOSA, C. T.; NERY, C.; LAUN, C. R. P. Efeito de níveis de calagem na produção de soja em solo de cerrado. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.1, p.28-31, 1977.

RASTIJA, D.; ZEBEC, V.; RASTIJA, M. Impacts of liming with dolomite on soil pH and phosphorus and potassium availabilities. **Villach**, v.63, p. 1-4, 2014.

RENGEL, Z.; MARSCHNER, P. Nutrient availability and management in the rhizosphere: exploiting genotypic differences. **New Phytologist**, v.168, n.2, p.305-312, 2005.

ROSOLEM, C. A.; SGARIBOLDI, T.; GARCIA, R. A.; CALONEGO, J. C. Potassium leaching as affected by soil texture and residual fertilization in tropical soils. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v.41, p.1934-1943, 2010.

ROZANE, D. E.; PRADO, R. M.; FRANCO, C. F.; NATALE, W. Eficiência de absorção, transporte e utilização de macronutrientes por porta-enxertos de caramboleira, cultivados em soluções nutritivas. **Ciência e Agrotecnologia**, v.31, n.4, p.1020-1026, 2007.

RUIZ, H. A.; MIRANDA, J.; CONCEIÇÃO, J. C. S. Contribuição dos mecanismos de fluxo de massa e difusão para o suprimento de K, Ca, Mg às plantas de arroz. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.23, n.4, p.1015-1015, 1999.

RUTKOWSKA, B.; SZULC, W.; HOCH, M.; SPYCHAJ-FABISIAK, E. Forms of Al in soil and soil solution in a long-term fertilizer application experiment. **Soil Use Management**, v. 31, n.1, p.114-120, 2015.

SADE, H.; MERIGA, B.; SURAPU, V.; GADI, J.; SUNITA, M. S. L.; SURAVAJHALA, P.; KISHOR, P. B. K. Toxicity and tolerance of aluminum in plants: tailoring plants to suit to acids. **Biometals**, v.29, n.2, p.187-210, 2016.

SALVADOR, J. T.; CARVALHO, T. C.; LUCCHESI, L. A. C. Relações cálcio e magnésio presentes no solo e teores foliares de macronutrientes. **Revista Acadêmica: Ciências Agrárias e Ambientais**, v.9, n.1, p.27-32, 2011.

SANTOS, P. G.; ALMEIDA, J. A.; SEQUINATTO, L. Mineralogy of the clay fraction and chemical properties of soils developed from sedimentar lithologies of Pirambóia, Sanga-the-Cabral and Guará geological formations in Southern Brazil. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.47, p.1-19, 2017.

SATHIYAVANI, E.; PRABAHARAN, N. K.; SURENDAR, K. K. Role of mineral nutrition on root growth of crops plants- a review. **Internacional Journal of Current Microbiology and Applied Sciences**, v.6, n.4, p.2810-2837, 2017.

SIDDIQI, M. Y.; GLASS, A. D. M. Utilization index: a modified approach to the estimation and comparison of nutrient utilization efficiency in plants. **Journal Plant Nutrition**, v.4, n.3, p.289-302, 1981.

SILVA, A. C. Crescimento del maíz em vertisoles com alto aluminio em la baixada maranhense Pre-Amazonia, Brasil. **Comunicación Corta**, v.25, n.2, p.365-370, 2014.

SILVA, L. M.; LEMOS, L. B.; CRUSCIOL, C. A. C.; FELTRAN, J. C. Sistema radicular de cultivares de feijão em resposta à calagem. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v.39, n.7, p.701-707, 2004.

SILVA, S. Aluminum toxicity targets in plants. **Journal of Botany**, v.2012, p.1-8, 2012.

SILVA, S. R.; BARROS, N. F.; NOVAIS, R. F.; PEREIRA, P. R. G. Eficiência nutricional de potássio e crescimento de eucalipto influenciados pela compactação do solo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.26, n.4, p.1001-1010, 2002.

SOUZA, R. F.; FAQUIN, V.; TORRES, P. R. F.; BALIZA, D. P. Calagem e adubação orgânica: influência na adsorção de fósforo em solos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.30, n.6, p.975-983, 2006.

- SWIADER, J. M.; CHYAN, Y.; FREIJI, F. G. Genotypic differences in nitrate uptake and utilization efficiency in pumpkin hybrids. **Journal Plant Nutrition**, v.17, n.10, p.1687-1699, 1994.
- TEDESCO, M. J.; GIANELLO, C.; BISSANI, C. A.; BOHNEN, H.; VOLKWEISS, S. J. **Análise de solo plantas e outros materiais**. 2. ed. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1995. (Boletim técnico, 5).
- TESKE, R.; ALMEIDA, J. A.; HOFFER, A.; NETO, A. L. Caracterização mineralógica dos solos derivados de rochas efusivas no planalto sul de Santa Catarina, Brasil. **Revista de Ciências Agroveterinárias**, v.12, n.2, p.187-198, 2013.
- TISSI, J. A.; CAIRES, E. F.; PAULETTI, V. Efeitos da calagem em semeadura direta do milho. **Bragantia**, v.63, n.3, p.405-413, 2004.
- TOMAZ, M. A.; MARTINEZ, H. E. P.; CRUZ, C. D.; FREITAS, R. S.; PEREIRA, A. A.; SAKIYAMA, N. S. Eficiência relacionada à absorção e utilização de nitrogênio, fósforo e enxofre, em plantas de cafeeiros enxertadas, cultivadas em vasos. **Ciência e Agrotecnologia**, v.33, n.4, p.993-1001, 2009.
- VIEIRA, F. C. B.; HE, Z. L.; WILSON, C.; BAYER, C. Speciation of aluminum in solution of an acidic Sandy soil amended wit composts organic. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v.40, n.5-6, p.2094-2110, 2009.
- WADT, P. G. S. **Manejo de solos ácidos do Estado do Acre**. 1.ed. Rio Branco: Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária–Embrapa/Acre; 2002. (Documentos, 79).
- WERLE, R.; GARCIA, R. A.; ROSOLEM, C. A. Lixiviação de potássio em função da textura e da disponibilidade do nutriente no solo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.32, n.6, p.2297-2305, 2008.
- YANG, Z. B.; YOU, J. F.; XU, M. Y.; YANG, Z. M. Interaction between aluminum toxicity and manganese toxicity in soybean (*Glycine max*). **Plant Soil**, v.319, n.1-2, p.277-289, 2009.
- ZANDONÁ, R. R.; BEUTLER, A. M.; BURG, G. M.; BARRETO, C. F.; SCHIMIDT, M. R. Gesso e calcário aumentam a produtividade e amenizam o efeito de déficit hídrico em milho e soja. **Pesquisa Agropecuária Tropical**, v.45, n.2, p.128-137, 2015.
- ZOCA, S. M.; PENN, C. J.; ROSOLEM, C. A.; ALVES, A. R. Coffee processing residues as a soil potassium amendment. **International Journal of Recycling of Organic Waste in Agriculture**, v.3, p.155-165, 2014.
- ZOZ, T.; LANA, M. C.; STEINER, F.; FRANDOLOSO, J. F.; FEY, R. Influência do pH do solo e de fertilizantes fosfatados sobre a adsorção de fósforo em Latossolo Vermelho, **Synergismus Scyentifica UTFPR**, v.4, n.1, 2009.

4 CAPÍTULO 2: CALAGEM E ESPECIAÇÃO QUÍMICA DO ALUMÍNIO EM SOLOS ÁCIDOS BRASILEIROS COM TEORES DE Al-KCl MUITO ELEVADOS

RESUMO

A especiação química da solução do solo é uma importante ferramenta na identificação das espécies de alumínio responsáveis ou não pela toxidez nas plantas em solos. Em vários solos ácidos brasileiros, o alumínio extraível pela solução de KCl 1 mol L⁻¹ (Al-KCl) pode exceder a 10 cmol_c kg⁻¹ e, em alguns casos, as plantas não manifestam sintomas de toxidez ou esse efeito é pequeno. O estudo objetivou avaliar se as elevadas quantidades de Al-KCl encontradas em solos ácidos de diferentes regiões brasileiras (AC, PE, RS e SC) estão relacionadas com a atividade das diferentes espécies químicas de Al na solução do solo e com a manifestação ou não dos sintomas de toxidez desse elemento às plantas de soja e de milho. Os solos foram coletados no horizonte subsuperficial (B) em condições naturais (sem aplicação de calcário), sendo a maioria com teores de Al superiores a 4 cmol_c kg⁻¹. Em seguida, foram incubados durante 98 dias com doses crescentes de calcário equivalentes ao necessário para neutralizar 0; 0,25; 0,5 e 1,00 vez os teores de H+Al. Depois da incubação, os solos foram adubados com N (ureia), P (superfosfato triplo) e K (cloreto de potássio) e submetidos aos cultivos de soja (maio-junho) e milho (outubro-novembro) durante, respectivamente, 60 e 45 dias em vasos de 8 L com 5 kg de solo (base seca) cada, no ano de 2015. As plantas foram coletadas para a determinação da matéria seca de folhas, caules e raízes e, composição química. Os solos foram coletados após os dois cultivos em casa de vegetação para a avaliação do Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺, P e do Al³⁺ e para a extração da solução. Na solução do solo foram quantificados cátions e ânions, o pH, a condutividade elétrica e o carbono orgânico dissolvido. A distribuição das espécies químicas do Al foi avaliada utilizando o programa Minteq A2 versão 4.0. A espécie química livre de Al³⁺ foi encontrada em maior proporção em todos os solos nos tratamentos sem aplicação de calcário. Entretanto, a calagem diminuiu a atividade do Al³⁺ e de suas formas tóxicas na solução dos solos. Nos solos AC9 e RSRS, ambos com altos teores de Al³⁺, Ca²⁺ e Mg²⁺ trocáveis não houve resposta à calagem nem tampouco toxidez de Al. Nos solos PE, SCBR e SCCB, com baixos teores de Ca²⁺ e Mg²⁺ houve resposta à calagem. Entretanto, a aplicação da primeira dose (0,25 x H+Al) de calcário foi suficiente para diminuir a atividade desse elemento na solução do solo à níveis considerados não tóxicos às plantas.

Palavras-Chave: Espécies de alumínio. Alumínio na solução. Toxidez de alumínio. Soja. Milho.

Chapter 2: LIMING, AND CHEMICAL SPECIATION OF ALUMINUM IN BRAZILIAN ACID SOILS WITH CONTENTS VERY HIGH OF Al-KCl

ABSTRACT

The chemical speciation of the soil solution is an important tool in the identification of aluminum species responsible or not for plant toxicity in soils. In several Brazilian acid soils, the aluminum concentration extractable by the solution of KCl 1 molL⁻¹ (Al-KCl) may exceed 10-cmolc kg⁻¹ and, in some cases, the plants do not manifest symptoms of toxicity or this effect is small. The objective of this study was to evaluate if the high amounts of Al-KCl found in acidic soils of different Brazilian regions (AC, PE, RS and SC) are related to the activity of the different Al chemical species in the soil solution and with the manifestation or not of the toxicity symptoms of this element to soybean and corn plants. The soils were collected in the subsurface horizon (B) under natural conditions (without limestone application), being the majority with Al levels higher than 4-cmolc kg⁻¹. Then, were incubated during 98 days with increasing doses of limestone equivalent to that required to neutralize 0; 0.25; 0.5 and 1.00 times the levels of H⁺ + Al and submitted to soybean (may-june) and maize (october-november) cultivations for respectively 60 and 45 days in 8 L pots with 5 kg of soil each, both carried out in the year 2015. After the incubation, the soils were fertilized with N (urea), P (triple superphosphate) and K (potassium chloride) and submitted to the soybean (may-june) and corn (october-november) crops, during, respectively, 60 and 45 days in 8 L pots with 5 kg of soil (dry base) each, in the year 2015. The plants were collected to determine the dry matter of leaves, stems and roots and chemical composition. The soils were collected after the two crops in greenhouse for the evaluation of Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺, P and Al³⁺ and to extract the solution. In the soil solution, were quantified cations and anions, pH, electrical conductivity and dissolved organic carbon were quantified. The distribution of Al chemical species it found using the Minteq A2 version 4.0 program. The free chemical species of Al³⁺ it found in all soils in the treatments without limestone application. However, the liming decreased the activity of Al³⁺ and its toxic species. In the AC9 and RSRS soils, both with high levels of exchangeable Al³⁺, Ca²⁺ and Mg²⁺ did not respond to liming nor to Al toxicity. In the PE and SC soils, with low levels of Ca²⁺ and Mg²⁺, response to liming was observed, however, the application of the first dose (0.25 x H + Al) of limestone was enough to decrease the activity of this element in soil solution, reducing its harmful effects on plants. In the PE, SCBR and SCCB soils, with low levels of Ca²⁺ and Mg²⁺, response to liming. However, the application of the first dose (0.25 x H + Al) of limestone was sufficient to decrease the activity of this element in soil solution, to the levels considered nontoxic to the plants.

Keywords: Aluminum species. Aluminum in the solution. Aluminum toxicity. Soy. Corn.

4.1 INTRODUÇÃO

Em alguns solos ácidos brasileiros o alumínio extraível com a solução não tamponada de KCl 1 mol L⁻¹ (Al-KCl) pode exceder a 10 cmol_c kg⁻¹ (ALMEIDA et al., 2010; BERNINI et al., 2013; CUNHA et al., 2014; 2015). No entanto, em algumas dessas situações não tem sido constatado sintomas de toxidez pelo Al³⁺ nas plantas, as quais apresentam produtividades satisfatórias, mesmo quando, após a calagem, as quantidades de Al-KCl ainda se mantêm elevadas. As doses de calcário recomendadas para a correção do pH desses solos pelos métodos tradicionais são muito altas. Entretanto, quando se utilizam baixas doses de corretivos, as plantas produzem satisfatoriamente, evidenciando que nem todo o Al indicado na análise química do solo como trocável é tóxico às plantas. Essa falta de resposta de alguns solos à aplicação de calcário está relacionada com a presença de níveis médios ou altos de cátions básicos e também de ânions orgânicos complexantes na solução do solo que são responsáveis pela diminuição da atividade das espécies tóxicas de Al em solução (CAIRES et al., 1998; 2000; DRABECK et al., 2003; ARAÚJO et al., 2005; VIEIRA et al., 2009; ALLEONI et al., 2010; SPERA et al., 2014; AUXTERO et al., 2012; RUTKOWSKA et al., 2015).

A toxidez de Al em solos ácidos depende da atividade das formas tóxicas desse elemento na solução do solo (ALLEONI et al., 2010; RUTKOWSKA et al., 2015), da complexação do Al (ZAMBROSI et al., 2008; QUINA et al., 2010; RUTKOWSKA et al., 2015), do controle da solubilidade do Al na fase sólida do solo (SIEPAK et al., 1999) e do ambiente edáfico (KINRAIDE, 1997). As espécies consideradas mais tóxicas são: Al³⁺, AlOH²⁺ e Al(OH)₂⁺ (ZAMBROSI et al., 2008; RYAN et al., 2009; CRISTANCHO et al., 2014). O somatório do Al nessas formas representa a concentração total na solução do solo, enquanto o somatório do potencial químico dessas representa a atividade total do Al (SPERA et al., 2014; CRISTANCHO et al., 2014). Além da atividade do Al na solução, os efeitos da acidez desse elemento às plantas também estão relacionados com as atividades de Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺, dos ânions ortofosfato (H₂PO₄⁻) e sulfato (SO₄²⁻) (ZAMBROSI et al., 2008; ALLEONI et al., 2010; HASHIMOTO et al., 2010), e com o teor de carbono orgânico total (COT) (VIEIRA et al., 2009; FERRO-VÁSQUEZ et al., 2014; HAGVALL et al., 2015).

A quantificação das formas ativas de Al na solução, principalmente em áreas que receberam calcário, através da especiação química, permite o entendimento da mobilidade e disponibilidade de nutrientes ou toxicidade de metais (KRISHNAMURTIAND e NAIDU, 2002). A especiação inclui íons livres, complexos, pares iônicos e quelatos em solução. Os programas computacionais, a exemplo do Minteq A2, facilitam a obtenção dessas formas, fornecendo rapidamente a estimativa das espécies e as respectivas atividades dos íons na

solução do solo (MEURER e ANGHINONI, 2012; RUTKOWSKA et al., 2015). Esses consideram simultaneamente as constantes de equilíbrios químicos envolvidos nas reações responsáveis pela formação de complexos e de dissolução e precipitação sólida, calculando os coeficientes de atividade e a distribuição das espécies livres, assim como seus complexos e precipitados (ROSSIELLO e NETTO, 2006).

A simples determinação dos teores do Al trocável do solo ou de Al total da solução do solo não são indicadores suficientes para avaliar a toxidez desse elemento às plantas. Para isso, é necessário a quantificação das espécies químicas consideradas tóxicas como Al^{3+} , $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ e $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ assim como, as espécies não tóxicas, sobretudo os complexos do alumínio com as moléculas orgânicas e inorgânicas alteram a proporção e a atividade das formas tóxicas do Al (NOLLA e ANGHINONI, 2006; MATÚŠ, 2007; FERRO-VÁSQUEZ et al., 2014; HAGVALL et al., 2015) e também os elementos que podem reduzir sua toxicidade, como o Ca^{2+} e o Mg^{2+} (FERRUFINO et al., 2000; SILVA et al., 2008; HASHIMOTO et al., 2010; AUXTERO et al., 2012). Em geral, a atividade do Al^{3+} , ao invés das medidas das formas solúveis ou trocáveis, é o melhor indicador do potencial de toxidez em solos ácidos (SALET et al., 1999; FERRUFINO et al., 2000; SPERA et al., 2014).

No entanto, particularmente nos ambientes brasileiros, onde predominam solos alíticos e alumínicos (solos distróficos com teores de Al-KCl superiores a $4 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$), apesar dos elevados teores de Al-KCl indicados nas análises, muitas vezes os sintomas de toxidez são pouco manifestados. Nesses casos, segundo Wadt (2002), pode estar havendo uma inadequada qualificação destes solos como sendo de baixo potencial agrícola em condições naturais, já que muitas vezes não respondem ou responde muito pouco à calagem, levando a crer que pelo menos parte deste Al não esteja representando as formas tóxicas do Al. Dentro desse contexto e levando-se em consideração solos com teores muito elevados de Al-KCl associados com elevados teores de Ca^{2+} e Mg^{2+} , as altas doses de calcário recomendadas pelos métodos tradicionais podem estar inativando espécies de Al que não são tóxicas às plantas como o $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, bem como os complexos orgânicos e inorgânicos ligados ao Al (ZHOU et al., 2011; ÁLVAREZ et al., 2012; HERNÁNDEZ-SORIANO, 2012; CRISTANCHO et al., 2014), com investimentos desnecessários e com pouco efeito no desenvolvimento e produção dos cultivos agrícolas.

O estudo objetivou avaliar se as elevadas quantidades de Al-KCl encontradas em solos ácidos de diferentes regiões brasileiras (AC, PE, RS e SC) estão relacionadas com a atividade das diferentes espécies químicas de Al na solução do solo e com a manifestação ou não dos sintomas de toxidez desse elemento às plantas de soja e de milho.

4.2 MATERIAL E MÉTODOS

Os procedimentos realizados desde a seleção dos solos até as análises químicas dos solos e do tecido vegetal das plantas de soja e milho, estão devidamente descritos no capítulo 1 (vide Material e Métodos do item 3.2.1 até o 3.2.6).

4.2.1 Análises químicas dos atributos químicos do solo, extração da solução do solo e determinação de cátions e ânions

Levando-se em consideração a soma do tempo de incubação de 98 dias e do tempo de cultivo da soja (60 dias) e do milho (45 dias), as amostras de solos foram obtidas após 158 dias da semeadura da soja e 203 dias após a semeadura do milho.

Nas amostras de solo foram determinados o pH em água, em CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ (relação solo:solução 1:2,5) e em KCl 1 mol L^{-1} (relação solo:solução 1:10) e os teores de Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , P e do Al^{3+} trocáveis do solo, conforme descrito em Tedesco et al. (1995). Para simular a extração da solução do solo (pasta saturada), foram pesados 20 g de TFSA em tubos de polietileno (Falcon) de 50 mL. Em seguida, foi adicionado 20 mL de água ultrapura em cada tubo. As amostras foram agitadas em agitador horizontal por 15 min, a 150 rpm, ficando uma hora em repouso. Em seguida, foram agitadas por mais cinco minutos e centrifugadas a 2000 rpm por 30 min. Após agitação e centrifugação, foram medidos imediatamente na solução o pH, a condutividade elétrica (CE). A concentração do Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Al^{3+} e SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- e PO_4^{3-} e o carbono orgânico dissolvido (COD) em aproximadamente 10 mL dos extratos foram estimados a partir dos íons solúveis em uma pasta saturada. Todas as determinações foram feitas com quatro repetições.

Os extratos para a determinação dos cátions e do COD foram passados em filtros de seringa de acetato de celulose de 0,45 micras e o dos ânions em filtros de acetato celulose de 0,20 micras. O produto final da filtração dos extratos foi armazenado em tubos de polietileno com capacidade de 15 mL e resfriados a 4°C para, posterior análise dos atributos químicos da solução.

Para a determinação do Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Al^{3+} e do COD foram utilizados 3 mL dos extratos. As amostras foram acidificadas com uma gota de ácido nítrico concentrado antes da quantificação por ICP-OES e do COD por colorimetria.

O COD foi determinado a partir do método da demanda química de oxigênio (DQO), como descrito em Clesceri et al. (1999), com algumas adaptações: uma alíquota de 1 mL dos

extratos das amostras foi adicionada em tubos de DQO de 10 mL, adicionando-se ao mesmo uma alíquota de 0,6 mL da solução digestora e 1,4 mL da solução catalisadora. As amostras foram agitadas em Vortex e digeridas em bloco digestor (TR 420 Merck, Alemanha) a 148 °C por um período de duas horas, sendo resfriadas até atingirem a temperatura ambiente. A leitura foi realizada em espectrofotômetro (Spectroquant Nova 60 Merck, Alemanha), no comprimento de onda de 605 nm em cubeta de 3 mm. O valor obtido para a DQO foi convertido para COD, utilizando-se um fator médio de multiplicação de 0,35 (Aquino et al., 2006). A curva de calibração foi construída a partir de soluções padrão contendo ácido acético P.A.

As soluções utilizadas para a determinação da DQO e, posteriormente do COD foram preparadas da seguinte maneira:

1. Solução digestora: Pesou-se 1,0216 g de dicromato de potássio (previamente seco em estufa por 24 h à 105 °C), 167 mL de ácido sulfúrico concentrado e 33,3 g de sulfato de mercúrio II (ICO) em 1L de água ultrapura.
2. Solução catalisadora: Pesou-se 5,5 g de sulfato de prata (AgSO_4) em 1 L de ácido sulfúrico concentrado. Essa solução foi deixada dois dias em descanso para que ocorresse a dissolução do reagente (AgSO_4).

Os pontos da curva utilizados para a calibração do aparelho foram: 0; 2,5; 5; 10; 20; 30; 40; 50 ppm, preparados com a solução obtida da mistura de 1g de ácido acético em 1 L de água ultrapura.

Nos 7 mL restantes dos extratos foram utilizados para a determinação dos ânions, por turbidimetria (SO_4^{2-}) pelo espectrofotômetro (UV/VIS Spectrometer Merck, Alemanha) no comprimento de onda de 420 nm em cubeta de 5 mm. O NO_3^- foi quantificado por colorimetria utilizando o espectrofotômetro (UV/VIS Spectrometer Merck, Alemanha), no comprimento de onda de 605 nm em cubeta de 5 mm. O cloreto (Cl^-) foi titulado com a solução de nitrato de prata 0,1 mol L⁻¹, tendo como indicador o cromato de potássio 5% (Clesceri et al., 1999). As soluções utilizadas para a determinação desses ânions estão descritas a seguir.

Sulfato: Pipetou-se 2 mL do extrato em tubos de polietileno (Falcon) de 15 mL, adicionando-se ao mesmo 1 mL de água ultrapura + 0,3 mL de uma solução tampão (Tampão A). O Tampão A foi obtido pesando-se 30 g de cloreto de magnésio hexahidratado, 5 g de acetato de sódio trihidratado, 1 g de nitrato de potássio e 20 mL de ácido acético, os reagentes foram diluídos em 500 mL de água em balão volumétrico de 1 L e, no final, a solução foi avolumada para 1L. Antes da leitura foi adicionado, em excesso, o reagente sólido cloreto de bário P.A (peso maior que 0,071 g), cada amostra foi agitada em Vortex durante dois minutos

com leitura imediata em espectrofotômetro (UV/VIS Spectrometer Merck) no comprimento de onda de 420 nm em cubeta de 5 mm.

Nitrato: Pipetou-se 0,5 mL do extrato em tubos de polietileno (Falcon) de 15 mL, adicionando-se ao mesmo 2 mL da mistura dos ácidos sulfúrico (química moderna) com ácido orto-fosfórico 85 % PA na relação 1:1 em balão volumétrico de 1L + 1 mL da solução de 2,6 dimethylphenol (pesando-se 12,217 g de 2,6 dimethylphenol em 1L de ácido acético glacial). As amostras foram agitadas (somente para que houvesse a mistura dos reagentes) em Vortex, após 15 min efetuou-se a leitura no espectrofotômetro (UV/VIS Spectrometer Merck), no comprimento de onda de 324 nm em cubeta de 5 mm.

Cloreto: Pipetou-se uma alíquota de 1,5 mL do extrato em erlenmeyer de 100 mL, adicionou-se 50 mL de água destilada, em seguida, adicionou-se 20 gotas do indicador cromato de potássio 5%, titulando-se com uma solução de nitrato de prata 0,1 mol L⁻¹, até a viragem da cor amarela para a avermelhada. O cálculo do ânion cloreto foi feito segundo a fórmula abaixo:

$$\text{Cl}^- (\text{mg L}^{-1}) = 35,45 * 0,1 * (\text{Volume em mL de AgNO}_3 \text{ 0,1 mol L}^{-1} \text{ utilizado}) * 1000 / \text{Volume de amostra utilizado (mL)}$$

O ânion fosfato (mg L⁻¹) foi obtido após a conversão do P determinado pela metodologia de Murphy e Riley (1977), descrita em Gatiboni (2003), em fosfato (P*3,06) e, em seguida, para mmol L⁻¹.

4.2.2 Especificação Química

A especificação química da solução dos solos foi estimada pelo programa computacional Visual Minteq (para Windows) versão 3.1, baseado no programa Minteq A2 versão 4.0 (Gustafsson, 2016). Para isso, usou-se a média de quatro repetições das concentrações totais de Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺, Al³⁺, SO₄²⁻, Cl⁻, NO₃⁻ e PO₄³⁻, do pH medido na solução e da força iônica (I) calculada a partir da CE da solução do solo, de acordo com a equação 1:

$$\text{Log I (M)} = 1,159 + 1,09 * \log \text{CE 25 (dS m}^{-1}\text{)} \quad (\text{Equação 1}),$$

em que: CE 25 representa a condutividade elétrica corrigida para 25 °C, de acordo com Spera et al. (2014).

Com base na especificação, foram estimadas a distribuição das espécies iônicas livres e das espécies complexadas do Al, obtendo-se a distribuição percentual e as atividades de cada espécie em cada tratamento. As espécies ligadas aos ânions foram estimadas com base no teor de COD, sendo utilizado para a quantificação o modelo “Gaussian DOM” (matéria orgânica dissolvida – DOM), conforme Grimm et al. (1991). A formação dos complexos inorgânicos

aquosos foi avaliada utilizando constantes de equilíbrio do banco de dados padrão do programa Visual Minteq desenvolvido por Smith et al. (2003).

4.2.3 Análise estatística

Os dados relacionando a produção de matéria seca total (MSPA + MSR) com as doses de calcário aplicadas aos solos foram submetidas à análise de variância (teste F) com a utilização do software SISVAR 5.6 (FERREIRA, 2014). Quando houve efeito significativo, o teste de comparações múltiplas de Tukey foi aplicado ao fator “tipos de solo” (incluindo o desdobramento dos tipos de solo em cada uma das doses de calcário). O teste de regressão foi aplicado ao fator “doses de calcário” (incluindo o desdobramento das doses de calcário em cada um dos tipos de solo), ambos a 5% de probabilidade de erro.

4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.3.1 Atributos químicos dos solos

Nos tratamentos sem aplicação de calcário (controle) após o cultivo da soja, os valores de pH em água variaram de 4,62 no solo SCBR a 4,91 no AC9 e após o cultivo de milho variaram de 4,66 no solo PE a 5,01 no solo RSRS. Entretanto, com o incremento das doses de calcário os valores de pH aumentaram em todos os solos (Tabela 3). Isso ocorreu, pois com a aplicação de calcário houve o aumento da concentração dos íons hidroxilas (OH^-) e, concomitantemente, da concentração dos cátions básicos, principalmente do Ca^{2+} e do Mg^{2+} , proporcionando o incremento natural da S e V%, além de precipitar o Al em valores de pH acima de 5,5 na última dose utilizada (CRISTANCHO et al., 2011; CRUSCIOL et al., 2011; ÁLVAREZ et al., 2012; CASTRO e CRUSCIOL, 2013; CASTRO et al., 2015; CUNHA et al., 2015).

Os valores de pH em KCl 1 mol L^{-1} , em geral, foram mais baixos do que os determinados em água, variando de 0,6 a 1,21 unidades de pH nos solos sem adição de calcário, cuja diferença aumentou com o incremento das doses de calcário (Tabela 3). Esta diferença aumentou com o incremento das doses de calcário. Isso ocorreu porque, todos os solos apresentaram saldo de carga líquida negativa, indicada pelos valores negativos do ΔpH ($\text{pH KCl} - \text{pH água}$) (Tabela 3), condizentes com a mineralogia da fração argila, composta por caulinita e argilominerais 2:1 com ou sem polímeros de hidroxí entrecamadas, com pouca ou nenhuma gibbsita (INDA et al., 2010; BERNINI et al., 2013; HECKMAN et al., 2013; CUNHA et al., 2014; SANTOS et al., 2017).

A calagem diminuiu os teores de Al e da m% dos solos. Porém, não promoveu sua neutralização completa, tendo os valores se mantido ainda elevados nos solos AC9 (3,59 cmol_c kg⁻¹) e PE (1,82 cmol_c kg⁻¹) com a dose mais alta utilizada (Tabela 3).

Entretanto, em estudo anterior, utilizando os mesmos solos, Cunha et al. (2014) sugerem que grande parte do Al-KCl não representa efetivamente as formas trocáveis do Al, pois a alta concentração de KCl (1 mol L⁻¹) pode estar provocando a hidrólise de parte do Al de formas não trocáveis, provenientes possivelmente dos compostos amorfos presentes nesses solos, superestimando os teores “trocáveis” do mesmo e, conseqüentemente, da m% do solo (Tabela 3). A superestimação do Al-KCl pode estar sugerindo condição de toxidez de Al às plantas sem que esta esteja efetivamente sendo manifestada pelas mesmas (ZAMBROSI et al., 2007; EBELING et al., 2008; COELHO et al., 2011; BERNINI et al., 2013; CUNHA et al., 2015). Os teores de P nos solos AC9, PE, RSRS e em amostras de solo coletadas após os cultivos de soja e milho foram muito elevados. Exceção ocorreu nos solos SCBR SCCB, notadamente após o cultivo de soja em que os teores trocáveis desse elemento eram baixos (Tabela 3).

Os teores de Ca²⁺ e Mg²⁺, principalmente nos solos mais intemperizados, em que seus teores originais (Tabela 1) foram baixos (PE, SCBR e SCCB), aumentaram com o incremento das doses de calcário e, conseqüentemente, houve um aumento significativo na soma (S) e saturação por bases (V%) (Tabela 3). Não houve mudança expressiva nos teores de K⁺, nos valores da CTC a pH7, pelo fato de que o aumento do Ca²⁺ e Mg²⁺ deve ser estequiometricamente similar a redução do H+Al (Tabela 3) (OLIVEIRA et al., 2001; SORATTO e CRUSCIOL, 2008; PEREZ et al., 2009; CRUSCIOL et al., 2011; CASTRO e CRUSCIOL, 2015; CASTRO et al., 2015; 2016).

Nos solos AC9 e RSRS, apesar da extração com KCl nas amostras originais ter indicado valores muito elevados de Al "trocável", a V% nesses solos foi superior a 50%, indicando caráter eutrófico (ALMEIDA et al., 2010; BERNINI et al., 2013; SANTOS et al., 2017). Entretanto, a m% foi superior a 30%, indicando possível efeito tóxico (SMYTH e CRAVO, 1992; HASHIMOTO et al., 2010), mas já a partir da primeira dose de calcário, diminuiu para valores inferiores a 30%, sugerindo que as plantas não manifestam os sintomas de toxidez pela presença de Al (WADT, 2002). A calagem nestes casos, aumentou os teores de Ca²⁺ e Mg²⁺, porém sem eliminar completamente os teores de Al-KCl, mesmo na dose mais alta (Tabela 3). Nos demais solos, cujos valores de S e V% foram originalmente baixos, e os de m% foram muito elevados, a calagem, incrementou os teores de Ca²⁺, Mg²⁺, S e V%. Este último atributo atingiu, para esses três solos, valores em geral superiores a 50% já na segunda dose (0,50 x H+Al), com redução da m% para valores inferiores a 30%, exceto no solo PE. Isto parece

indicar que, a partir dessa dose, o Al-KCl, mesmo ainda presente em quantidades elevadas, possa não mais exercer efeito tóxico (Tabela 3). Resultados similares foram verificados por Rampim et al. (2011), Álvarez et al. (2011), Cristancho et al. (2014), Castro et al. (2015), Drábek et al. (2015).

4.3.2 Especiação química do Al na solução do solo

A adição de calcário aumentou os valores do pH, das concentrações de Ca^{2+} , Mg^{2+} , P, dos ânions orgânicos e inorgânicos, da CE e da I, bem como diminuiu as concentrações de Al e da fração do Al em relação a todos os cátions na solução do solo (m%), como era esperado. Entretanto, a concentração de K^+ na solução diminuiu e de Na^+ se manteve constante com o incremento das doses de calcário (Tabela 4). Como também relatado em Zambrosi et al. (2008), Auxtero et al. (2012), Álvarez et al. (2012), Nolla et al. (2013a), Nolla et al. (2013b), Nolla et al. (2015) e Rutkowska et al. (2015).

A especiação química do Al indicou que nos tratamentos controle, a espécie livre e tóxica de maior proporção tanto percentualmente (Figuras 7 e 9) como na atividade do íon (Figuras 8 e 10) em todos os solos, independentemente da cultura utilizada foi a Al^{3+} . Entretanto, nesse mesmo tratamento e solos, as espécies AlOH^{2+} , $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, Al ligado às outras espécies (Al-OE) (AlCl^{2+} , AlSO_4^+ , AlHPO_4^+ e $\text{Al}_2\text{PO}_4^{3+}$), ao carbono orgânico dissolvido (Al-COD) foram encontradas em menor proporção e atividade (Figuras soja: 7 e 8; milho 9 e 10).

As maiores percentagens e atividades de Al^{3+} em solução foram observadas nas amostras dos solos PE (66% e $34,98 \mu\text{mol L}^{-1}$, respectivamente) e SCBR (64% e $30,08 \mu\text{mol L}^{-1}$, respectivamente) nos tratamentos controle após o cultivo da soja (Figuras 7b e 8b e 7d e 8d, respectivamente). Nos solos AC9 e SCCB a atividade dessa espécie química de Al foi relativamente elevada ($8,32$ e $5,88 \mu\text{mol L}^{-1}$, respectivamente) correspondendo, respectivamente, a 64 e 49 % do Al^{3+} em solução (Figuras 7a e 8a e 7e e 8e, respectivamente). Por outro lado, o solo RSRS apresentou a menor percentagem (30%) (Figura 7c) e atividade de Al^{3+} ($2,4 \mu\text{mol L}^{-1}$) na solução (Figura 8c). A menor atividade de Al^{3+} nesse solo (RSRS) pode estar relacionada à menor concentração de Al^{3+} , elevada soma dos cátions em solução (Tabela 4) e elevada quantidade de ânions (Cl^- , NO_3^- e, principalmente PO_4^{3-}) (Tabela 5), que podem formar complexos inorgânicos com o Al e, em menor proporção pelo Al-COD, ambos foram responsáveis pela redução do potencial tóxico desse elemento às plantas já nos tratamentos sem calcário (Figuras 7c e 8c). A complexação do Al por ligantes orgânicos e inorgânicos na solução do solo também foi encontrado por Corrêa et al. (2007), Zambrosi et al. (2008), Alleoni e Mello (2009), Crusciol et al. (2011), Hernández-Soriano (2012), Hagvall et al. (2015), e Rutkowska et

al. (2015). Comportamento similar ocorreu nas amostras da solução após o cultivo de milho (Figuras 9 e 10).

Tabela 4- Atributos químicos da solução do solo de cinco perfis de solos ácidos após, respectivamente 60 e 45 dias do cultivo da soja e do milho em casa de vegetação.

Soja									
Solo ⁽¹⁾	D.Cal. ⁽²⁾ t ha ⁻¹	pH	Al ³⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺	P	m ⁽⁴⁾
		S. Solo ⁽³⁾ 1:10							
.....mmol L ⁻¹									
mg L ⁻¹ %									
AC9	0	4,61	0,013	0,87	0,31	0,17	0	0,09	1,0
	0,25	5,12	0,010	0,73	0,40	0,17	0	0,10	0,8
	0,5	5,64	0,004	0,58	0,30	0,11	0	0,16	0,4
	1,00	5,89	0,002	0,49	0,27	0,08	0	0,21	0,2
PE	0	4,58	0,053	0,17	0,44	0,14	0	0,20	6,6
	0,25	4,87	0,014	0,29	0,44	0,09	0	0,22	1,7
	0,5	5,44	0,008	0,37	0,50	0,08	0	0,24	0,8
	1,00	5,70	0,002	0,51	0,56	0,08	0	0,18	0,2
RSRS	0	5,02	0,008	0,46	0,28	0,14	0	0,22	0,9
	0,25	5,49	0,003	0,38	0,25	0,09	0	0,25	0,4
	0,5	5,79	0,003	0,44	0,26	0,08	0	0,27	0,4
	1,00	6,06	0,001	0,79	0,57	0,08	0	0,29	0,1
SCBR	0	4,61	0,047	0,10	0,05	0,13	0,01	0,05	13,9
	0,25	5,07	0,009	0,29	0,27	0,08	0,01	0,16	1,4
	0,5	5,78	0,003	0,27	0,28	0,06	0,01	0,19	0,5
	1,00	6,13	0,001	0,43	0,53	0,03	0,01	0,23	0,1
SCCB	0	4,77	0,012	0,09	0,03	0,17	0	0,07	4,0
	0,25	5,33	0,005	0,24	0,27	0,10	0	0,21	0,8
	0,5	5,89	0,002	0,31	0,32	0,08	0	0,23	0,3
	1,00	6,19	0,001	0,52	0,61	0,06	0	0,23	0,1
Milho									
AC9	0	4,70	0,013	0,99	0,33	0,12	0	0,09	0,9
	0,25	5,42	0,011	0,90	0,36	0,13	0	0,11	0,8
	0,5	5,59	0,007	0,90	0,40	0,10	0	0,09	0,5
	1,00	5,91	0,006	0,89	0,48	0,11	0	0,24	0,4
PE	0	4,56	0,048	0,19	0,38	0,34	0,01	0,13	5,5
	0,25	4,91	0,013	1,10	1,27	0,38	0,01	0,19	0,5
	0,5	5,45	0,005	0,93	1,06	0,24	0,01	0,35	0,2
	1,00	5,78	0,001	1,75	1,84	0,20	0	0,36	0,0
RSRS	0	5,11	0,008	0,91	0,42	0,15	0	0,14	0,5
	0,25	5,50	0,002	1,41	0,69	0,17	0	0,13	0,1
	0,5	5,89	0,002	1,65	0,80	0,10	0	0,13	0,1
	1,00	6,17	0,000	2,84	2,07	0,21	0	0,19	0,0
SCBR	0	4,88	0,043	0,12	0,08	0,16	0	0,12	10,7
	0,25	5,44	0,011	0,60	0,35	0,13	0	0,10	1,5
	0,5	5,85	0,005	0,63	0,50	0,11	0	0,17	0,4
	1,00	6,15	0,003	1,71	1,60	0,10	0	0,23	0,1
SCCB	0	4,79	0,013	0,10	0,03	0,25	0	0,06	3,3
	0,25	5,55	0,005	1,16	0,50	0,29	0	0,25	0,8
	0,5	5,90	0,004	1,17	0,72	0,20	0	0,17	0,2
	1,00	6,20	0,002	2,52	2,26	0,28	0	0,19	0,0

⁽¹⁾ Acre: Perfil 9 (AC9), PE: Pernambuco, Rio Grande do Sul: Rosário do Sul (RSRS), Santa Catarina: Bom Retiro (SCBR) e Curitiba (SCCB); ⁽²⁾ Doses de calcário aplicadas nos solos; ⁽³⁾ Solução do Solo; ⁽⁴⁾ Fração do alumínio em relação a todos os cátions na solução do solo.

Fonte: Elaborado pelo autor, 2017.

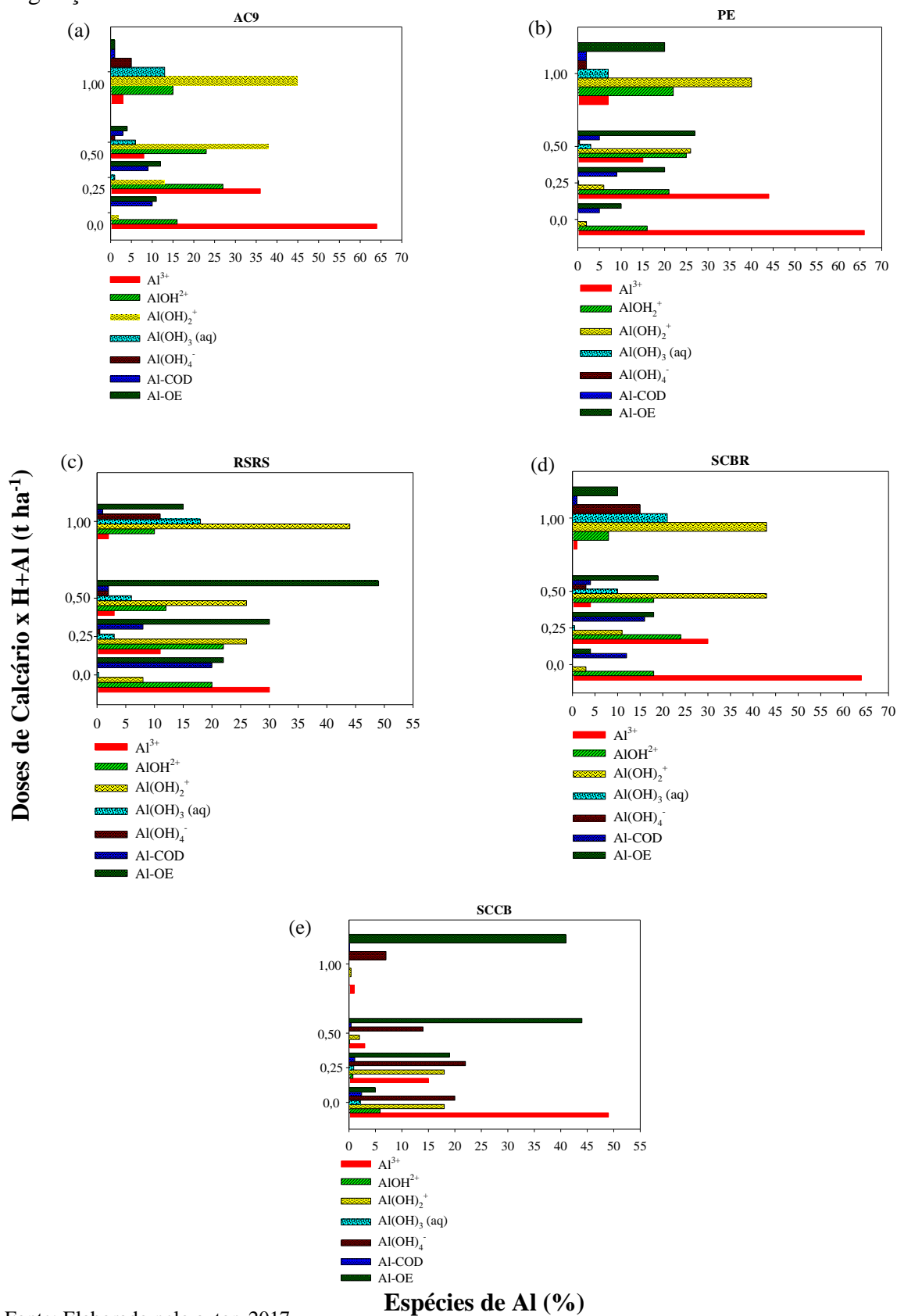
Tabela 5- Valores da força iônica (I), condutividade elétrica (CE), do carbono orgânico dissolvido (COD) e dos ânions sulfato (SO_4^{2-}), nitrato (NO_3^-), cloreto (Cl^-) e fosfato (PO_4^{3-}) nas amostras de cinco perfis de solos ácidos após, respectivamente, 60 e 45 dias do cultivo de soja e do milho, em casa de vegetação.

Solo ⁽¹⁾	Soja							
	D.Cal	CE	I	COD	SO_4^{2-}	NO_3^-	Cl^-	PO_4^{3-}
	t ha ⁻¹	$\mu\text{S cm}^{-1}$			mmol L ⁻¹			
AC9	0	342,8	0,0103	0,0913	0,00747	0,0460	8,0000	0,0029
	0,25	387,6	0,0118	0,1121	0,00691	0,0531	8,0000	0,0032
	0,5	264,6	0,0078	0,0840	0,01170	0,0627	7,3333	0,0052
	1,00	246,5	0,0072	0,0587	0,00757	0,0694	7,1667	0,0066
PE	0	245,8	0,0072	0,0664	0,00786	0,0866	7,8333	0,0066
	0,25	276,6	0,0081	0,0641	0,00981	0,0727	7,1667	0,0072
	0,5	285,8	0,0084	0,0603	0,00963	0,0755	6,0000	0,0076
	1,00	296,6	0,0088	0,0614	0,01567	0,1528	7,5000	0,0059
RSRS	0	264,3	0,0078	0,1577	0,00491	0,0820	8,0000	0,0072
	0,25	270,5	0,0079	0,1113	0,00769	0,0625	7,1667	0,0080
	0,5	324,4	0,0097	0,0794	0,00949	0,0901	8,3333	0,0087
	1,00	362,6	0,0109	0,0837	0,01189	0,3611	6,6667	0,0093
SCBR	0	182,1	0,0052	0,1366	0,00558	0,0622	7,1667	0,0016
	0,25	186,8	0,0053	0,1021	0,01012	0,0697	7,5000	0,0051
	0,5	192,7	0,0055	0,0848	0,00542	0,0733	7,3333	0,0061
	1,00	246,7	0,0070	0,0952	0,00627	0,0611	7,5000	0,0073
SCCB	0	154,3	0,0043	0,0856	0,00547	0,3621	6,6667	0,0024
	0,25	178,6	0,0051	0,1382	0,00627	0,3959	6,5000	0,0069
	0,5	195,2	0,0056	0,0691	0,00806	0,2838	5,1667	0,0074
	1,00	297,1	0,0088	0,1059	0,00854	0,3561	7,6667	0,0073
Milho								
					mmol L ⁻¹			
AC9	0	369,48	0,0112	0,0733	0,01194	0,0834	9,1667	0,0028
	0,25	426,23	0,0131	0,0760	0,01368	0,2263	9,0000	0,0035
	0,5	473,48	0,0146	0,1186	0,01248	0,1944	10,5000	0,0028
	1,00	511,73	0,0159	0,1025	0,01147	0,2644	9,1667	0,0079
PE	0	265,23	0,0078	0,0645	0,01066	1,0203	12,6667	0,0042
	0,25	360,98	0,0109	0,0879	0,01524	1,0773	12,0000	0,0060
	0,5	857,23	0,0279	0,1098	0,01650	1,1117	10,1667	0,0114
	1,00	1028,48	0,0328	0,0549	0,01808	1,8436	11,6667	0,0118
RSRS	0	269,48	0,0079	0,1167	0,00906	0,4300	10,6667	0,0044
	0,25	739,73	0,0238	0,1224	0,01154	0,5008	9,0000	0,0042
	0,5	772,23	0,0249	0,1025	0,01292	0,8383	9,3333	0,0040
	1,00	1211,98	0,0408	0,1159	0,01396	2,6256	10,1667	0,0062
SCBR	0	185,23	0,0053	0,1408	0,00488	0,1055	10,6667	0,0039
	0,25	554,48	0,0174	0,1155	0,01030	0,1343	9,0000	0,0032
	0,5	569,23	0,0179	0,0959	0,00971	0,3978	9,1667	0,0055
	1,00	796,73	0,0258	0,0890	0,00924	3,2742	7,3333	0,0075
SCCB	0	147,48	0,0041	0,0806	0,00449	1,5642	7,6667	0,0020
	0,25	580,23	0,0183	0,0741	0,00624	1,2406	10,0000	0,0081
	0,5	660,81	0,0201	0,0929	0,00884	1,2614	7,6667	0,0056
	1,00	1137,73	0,0380	0,0802	0,01055	1,7501	10,0000	0,0063

⁽¹⁾ Acre: Perfil 9 (AC9), PE: Pernambuco, Rio Grande do Sul: Rosário do Sul (RSRS), Santa Catarina: Bom Retiro (SCBR) e Curitiba (SCCB); ⁽²⁾ Doses de calcário aplicadas nos solos.

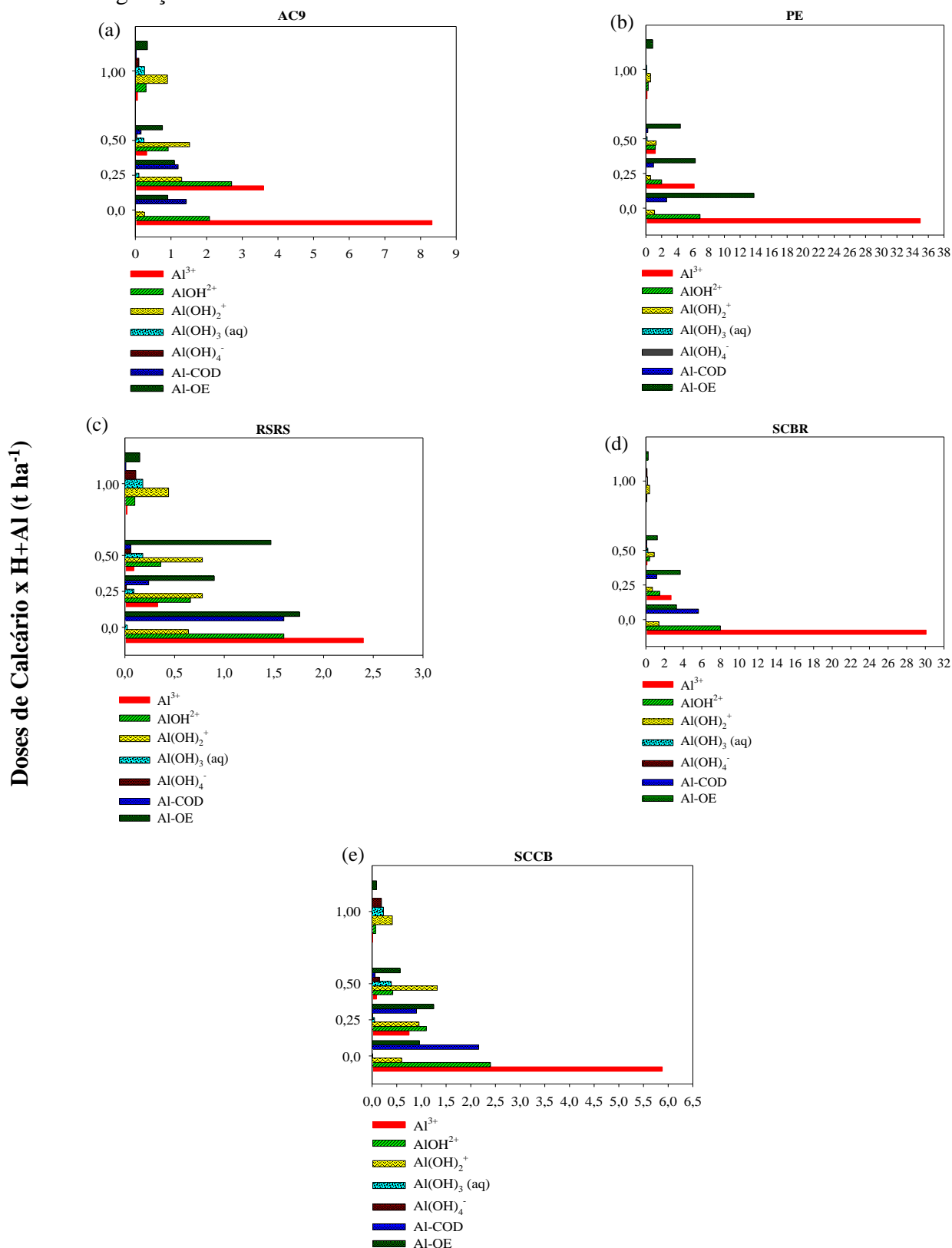
Fonte: Elaborado pelo autor, 2017.

Figura 7 - Percentagem das espécies químicas de alumínio na solução do solo e as doses de calcário aplicadas nos solos do: a) Acre (AC9); b) Pernambuco (PE); c) Rosário do Sul (RSRS); d) Bom Retiro (SCBR) e; e) de Curitibaanos (SCCB) após 60 dias do cultivo de soja em casa de vegetação.



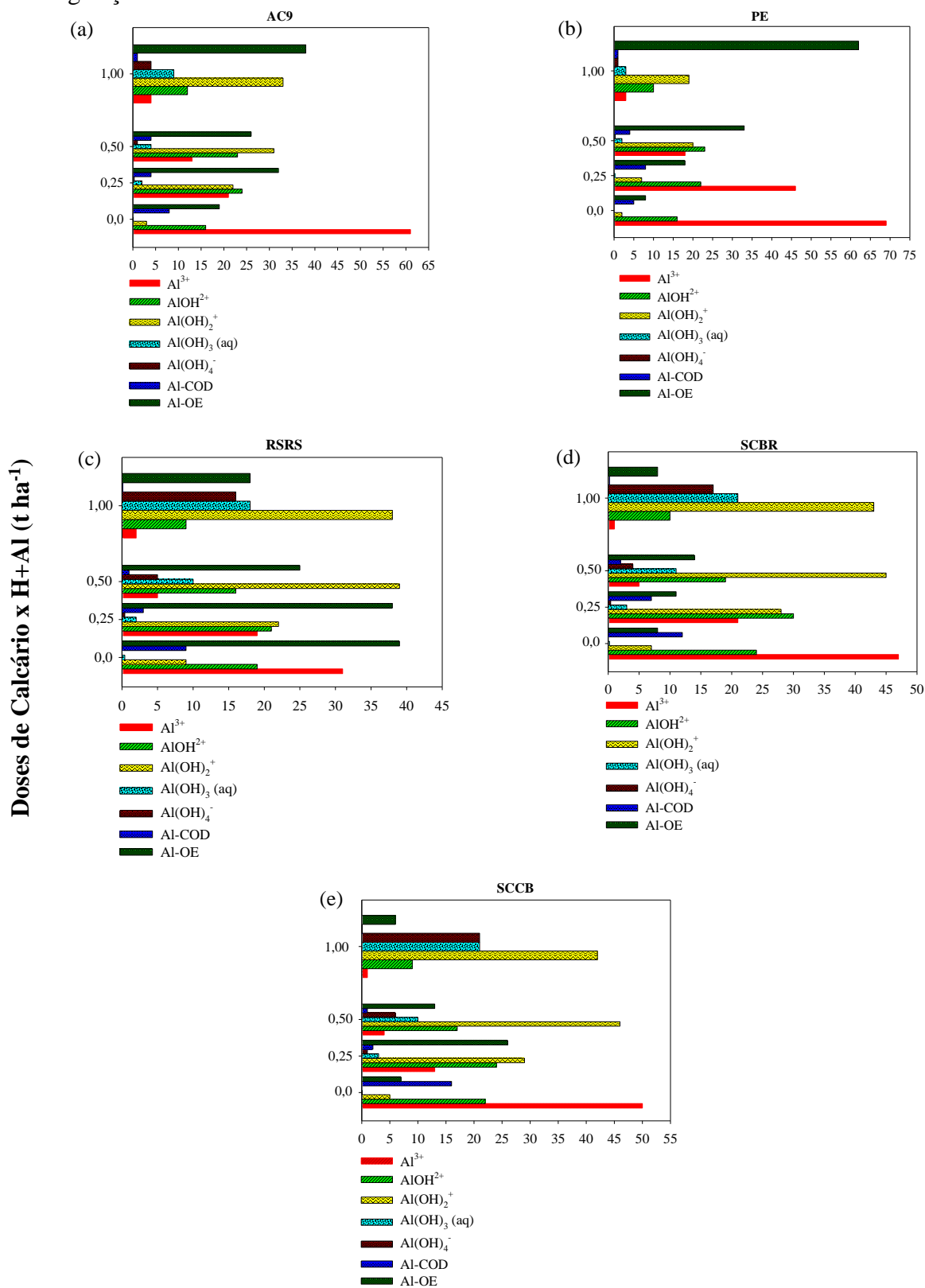
Fonte: Elaborado pelo autor, 2017.

Figura 8 - Atividade das espécies químicas de alumínio na solução do solo e as doses de calcário aplicadas nos solos do: a) Acre (AC9); b) Pernambuco (PE); c) Rosário do Sul (RSRS); d) Bom Retiro (SCBR) e; e) de Curitibaanos (SCCB) após 60 dias do cultivo de soja em casa de vegetação.



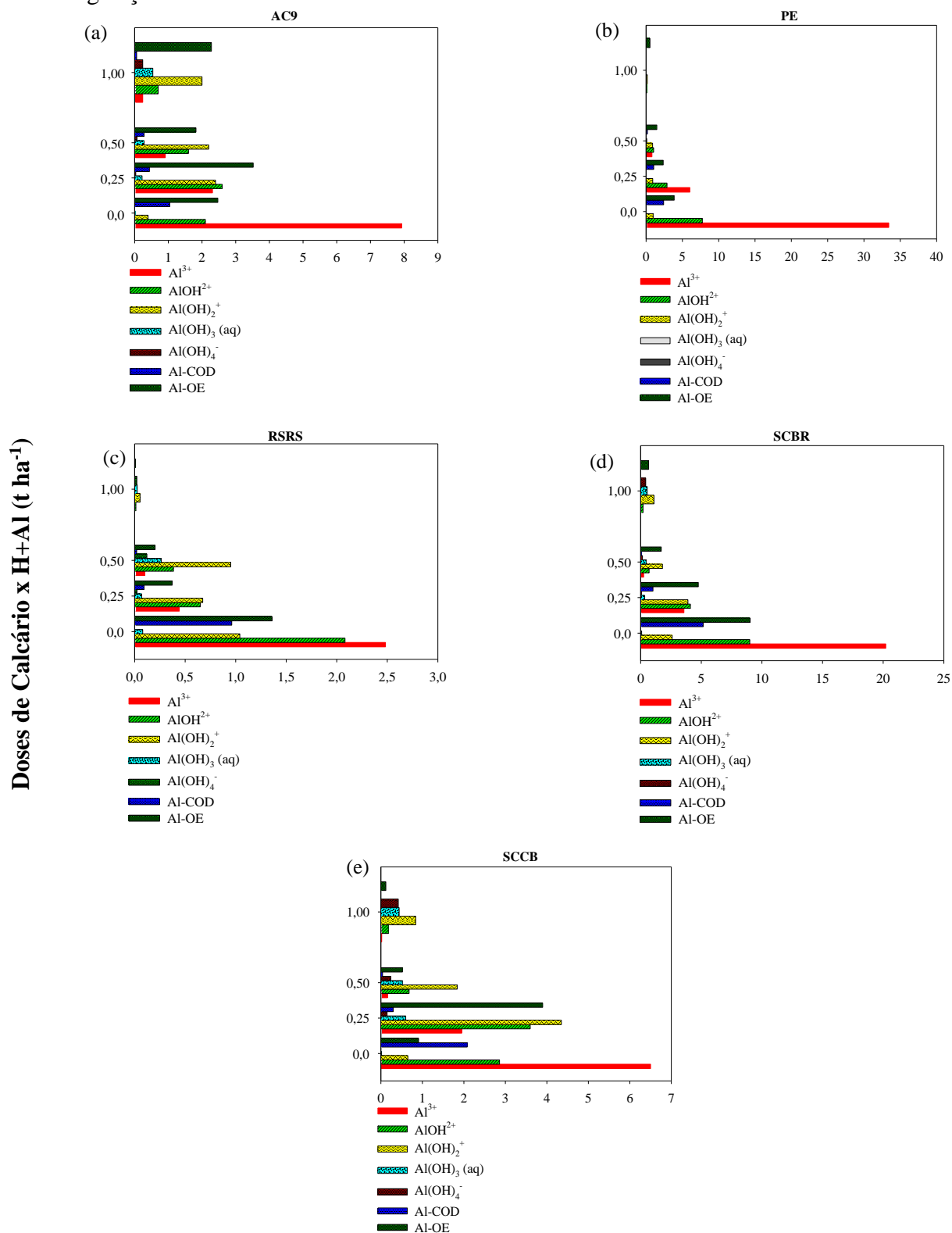
Fonte: Elaborado pelo autor, 2017.

Figura 9 - Percentagem das espécies químicas de alumínio na solução do solo e as doses de calcário aplicadas nos solos do: a) Acre (AC9); b) Pernambuco (PE); c) Rosário do Sul (RSRS); d) Bom Retiro (SCBR) e; e) de Curitibaanos (SCCB) após 45 dias do cultivo de milho em casa de vegetação.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2017.

Figura 10- Atividade das espécies químicas de alumínio na solução do solo e as doses de calcário aplicadas nos solos do: a) Acre (AC9); b) Pernambuco (PE); c) Rosário do Sul (RSRS); d) Bom Retiro (SCBR) e; e) de Curitiba (SCCB) após 45 dias do cultivo de milho em casa de vegetação.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2017.

O Al-COD nos tratamentos controle apresentou menores percentagens e atividades do Al quando comparado com as espécies tóxicas de Al (Al^{3+} e AlOH^{2+}) não sendo responsável pela redução da atividade desse elemento na solução dos solos (Figuras 7, 8, 9 e 10). Isso ocorreu, pois neste estudo foi avaliado somente o horizonte subsuperficial (B) dos solos e a quantidade de MO nos mesmos é baixa (Tabela 1) não favorecendo, portanto, a formação do complexo organometálico com o Al e, conseqüentemente, a inativação do mesmo (Tabela 5). Segundo Lin e Su (2010), Zolotajkin et al. (2011), Hernández-Soriano (2012), Álvarez et al. (2012), Castro e Crusciol (2015), Drábek et al. (2015), Hagvall et al. (2015) e Nolla et al. (2015), a formação do complexo organometálico com o Al é responsável pela inativação desse elemento na solução do solo.

Entretanto, com a aplicação das doses de calcário houve diminuição da atividade das principais espécies tóxicas de Al (Al^{3+} , AlOH^{2+} e $\text{Al}(\text{OH})_2^+$) na solução dos solos após o cultivo da soja (Figura 8). Essa diminuição da atividade do Al ocorreu, pois, a calagem proporcionou o aumento do pH, da concentração dos cátions básicos e ânions, bem como da CE e da I da solução (Tabelas 4 e 5) e, conseqüentemente, sua toxidez às plantas. O Al-COD e o Al-OE também diminuiram com a calagem, porém, houve aumento da atividade, em menor proporção, das espécies $\text{Al}(\text{OH})_3$ e $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ na solução dos solos, consideradas não tóxicas às plantas (Figura 8). Comportamento similar ocorreu na solução desses solos após o cultivo de milho (Figura 10). Resultados similares foram encontrados por Castro e Crusciol (2013), Cristancho et al. (2014), Nolla et al. (2015) e Rutkowska et al. (2015).

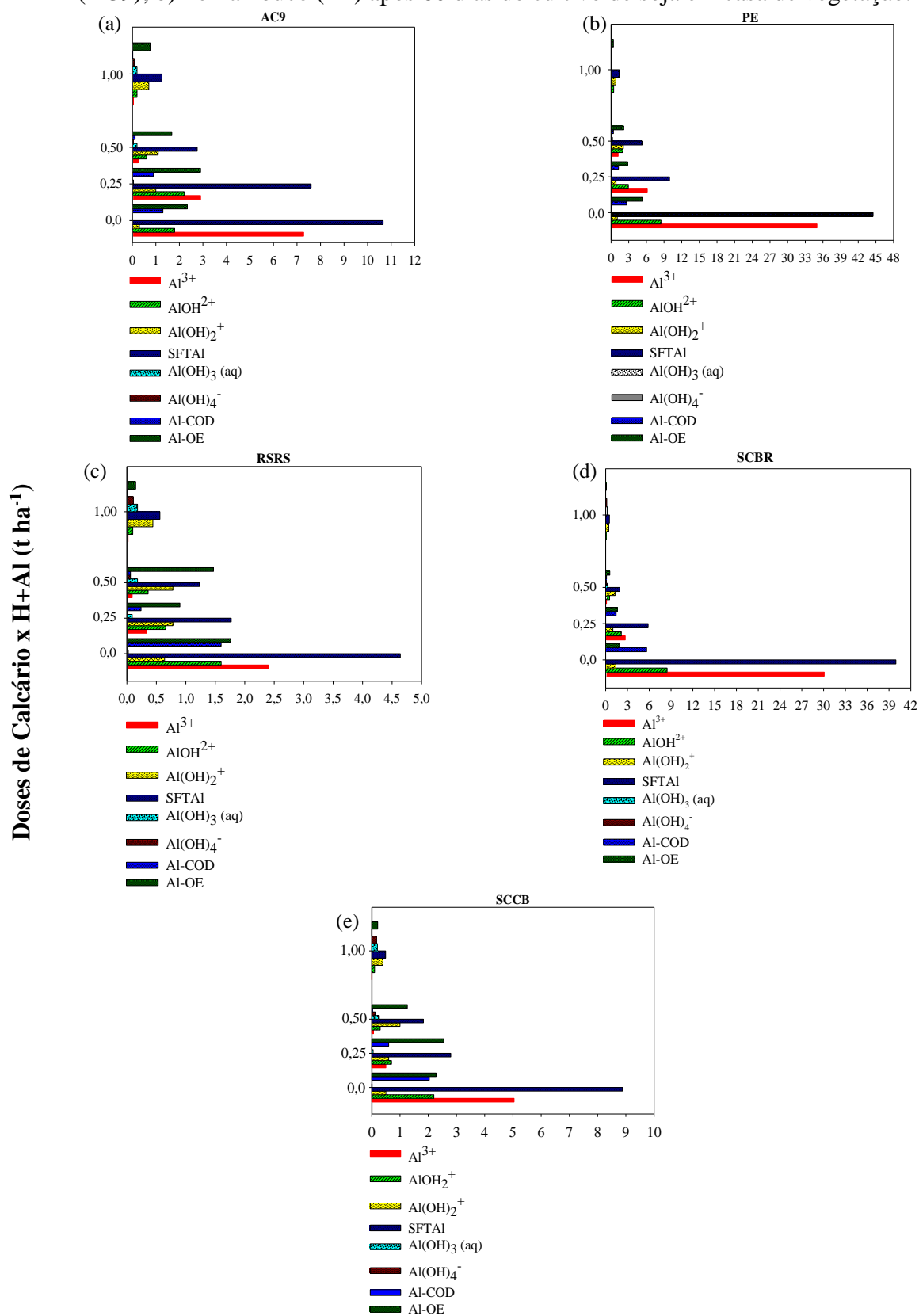
Com a aplicação da primeira dose (0,25 x H+Al) de calcário, a espécie Al^{3+} diminuiu cerca de 36% no solo AC9, 44% no PE, 11% no RSRS (esmetíticos), 30% no SCBR e de 15% no SCCB (ambos caulíníticos) após o cultivo da soja (Figura 7). Para a cultura do milho, a diminuição na percentagem dessa espécie de Al, nessa dose, foi cerca de 21% no solo AC9, 46%, 19% no RSRS, 21% no SCBR e de 13% no SCCB (Figura 9). Isso representa, respectivamente, em termos de atividade de Al: 3,6; 6,16; 0,33; 2,70 e 0,75 $\mu\text{mol L}^{-1}$ após o cultivo de soja (Figura 8) e de 2,31; 6,0; 0,44; 3,57 e 1,95 $\mu\text{mol L}^{-1}$ após o cultivo de milho (Figura 10) sendo ideais para o bom desenvolvimento das plantas, pois a atividade do Al^{3+} é mais baixa na maioria dos solos do que a preconizada em estudos científicos; 4,6 $\mu\text{mol L}^{-1}$ para a soja (SILVA et al., 2001) e de 18-19 $\mu\text{mol L}^{-1}$ e 24-27 $\mu\text{mol L}^{-1}$ para a cultura do milho (HARPER et al., 1995; DIATLOFF et al., 1998). Exceto no solo PE após o cultivo da soja, em que a atividade do Al^{3+} em solução ficou abaixo do nível crítico estabelecido na literatura com a utilização da segunda dose de calcário (0,5 x H+Al) (Figura 9b). Portanto, já nessa dose, o Al^{3+} não limitou o crescimento do sistema radicular (CSR) das culturas, pois os níveis críticos

estimados da atividade dessa espécie de Al nos estudos científicos mencionados anteriormente são mais elevados do que os estimados para a maioria dos solos avaliados neste estudo.

A não toxidez do Al no CSR está relacionada, além da calagem, com a presença de íons de P na solução do solo. Com o aumento desses íons na solução em detrimento da adubação como ocorreu neste estudo (Tabela 3), aumenta a adsorção do Al principalmente sob condições de baixo pH ($\text{pH} < 6,0$) em que predomina o complexo $\text{AlH}_2\text{PO}_4^{2+}$. Nessas condições, os fosfatos de Al precipitam e a solubilidade dos mesmos aumenta com o aumento do pH dos solos ($\text{pH} > 6,0$) predominando, assim, o complexo AlHPO_4^+ . Em condições de acidez, aplicando-se doses elevadas de fosfato (pelo aumento de PO_4^{2-} na solução) proporciona o deslocamento de ânions orgânicos da troca por ação de massa, reduzindo a concentração de Al em solução pela formação de Al-orgânico, inativando-o. Além disso, a calagem e a adubação fosfatada também alteram a dinâmica dos íons na solução do solo em função do efeito da inativação do Al em solução e pela liberação de Ca^{2+} , Mg^{2+} e P em solução. Ocorrendo a maior disponibilidade dos nutrientes na solução do solo aumenta a condutividade elétrica da solução, consequentemente, reduz a atividade dos elementos tóxicos, principalmente do Al aumentando, assim, a capacidade de absorção dos nutrientes que incrementa o crescimento e a produtividade das plantas (ERNANI et al., 2000; 2004; NOLLA e ANGHINONI, 2006; YANG et al, 2006; NOLLA et al., 2013a; NOLLA et al., 2013b; NOLLA et al., 2015; RUTKOWSKA et al., 2015; CARMO e SILVA al., 2016).

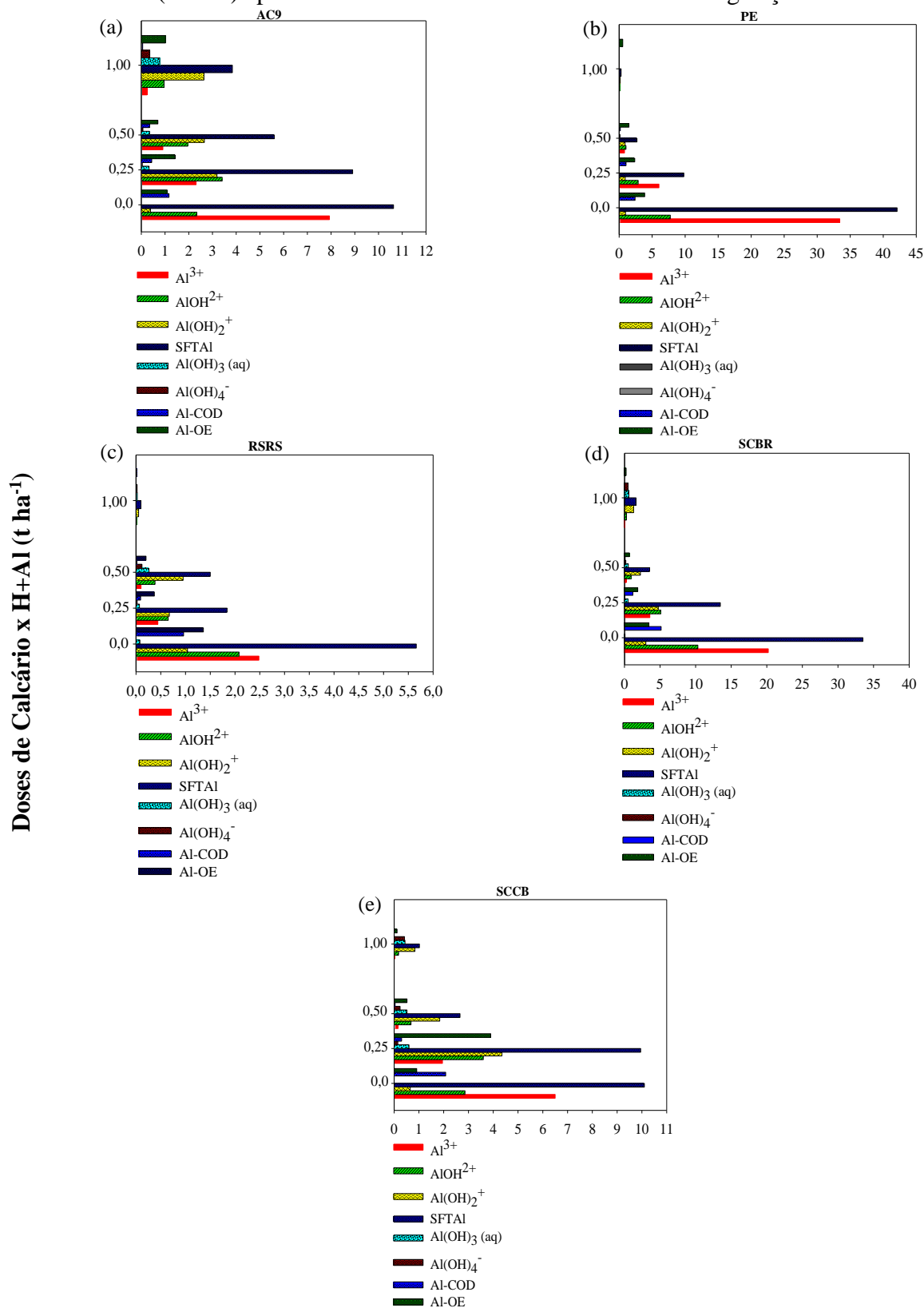
Comportamento similar ocorreu com a atividade do somatório das formas tóxicas do Al ($\text{A}\Sigma\text{FTAl}$) [$(\text{Al}^{3+} + \text{AlOH}^{2+} + \text{Al}(\text{OH})_2^+)$] em solução. Para a cultura da soja a soma desse elemento em solução estava acima do nível crítico nos solos AC9, PE, BR e CB nos tratamentos sem calcário, exceto no RS (Figura 11) nos tratamentos controle. Para a cultura do milho a $\text{A}\Sigma\text{FTAl}$ em solução, nesse mesmo tratamento, estava acima do limite crítico nas amostras dos solos PE e SCBR, porém nos demais (AC9, RSRS e SCCB) estava abaixo do limite crítico relatado pelos autores acima mencionados. Entretanto, na segunda dose ($0,50 \times \text{H} + \text{Al}$) a $\text{A}\Sigma\text{FTAl}$ na solução dos solos, em ambos os cultivos, estava abaixo do nível crítico citado na literatura não exercendo toxidez às plantas avaliadas neste estudo (Figuras 11 e 12). Sendo, portanto, plausível supor que não há necessidade de se aplicar doses muito altas de calcário, pois está havendo inativação de espécie de Al não tóxicas às plantas.

Figura 11- Atividade das espécies químicas de alumínio e do somatório das formas tóxicas do Al (SFTAl) na solução do solo e as doses de calcário aplicadas nos solos do: a) Acre (AC9); b) Pernambuco (PE) após 60 dias do cultivo de soja em casa de vegetação.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2017.

Figura 12- Atividade das espécies químicas de alumínio e do somatório das formas tóxicas do Al (SFTAl) na solução do solo e as doses de calcário aplicadas nos solos do: a) Acre (AC9); b) Pernambuco (PE); c) Rosário do Sul (RSRS); d) Bom Retiro (SCBR) e; e) de Curitiba (SCCB) após 45 dias do cultivo de milho em casa de vegetação.



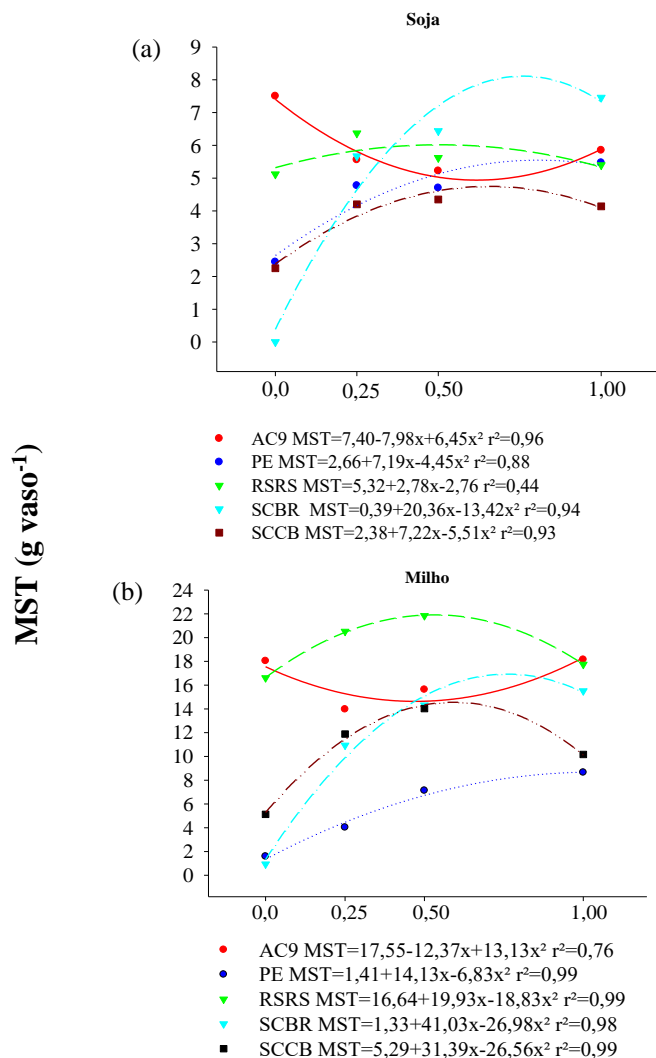
Fonte: Elaborado pelo autor, 2017.

4.3.3 Matéria seca total (MST) das plantas de soja e milho

A produção de MST das plantas de soja e milho em função das doses de calcário aumentou de forma quadrática em todos os solos (Figura 13). Entretanto, observou-se no solo AC9 que mesmo com o aumento do pH e, conseqüentemente, diminuição dos teores de Al-KCl, da m% tanto no solo (Tabela 3) como na solução (Tabela 4), houve um ligeiro decréscimo na MST produzida pelas plantas de soja e de milho (Figuras 13a e 13b, respectivamente). No solo RSRS apesar do elevado teor de Al-KCl, havia elevada S e baixa m% nos tratamentos controle (Tabela 3), mesmo assim a produção de MST foi maior do que nos solos PE, SCBR e SCCB (Figuras 13a e 13b). A maior produção de MST nesse solo ocorreu nas duas primeiras doses em que a m% do solo estava em torno de 27% (Tabela 3) e, na última dose, nota-se que não houve aumento significativo na MST produzida (Figura 13). Para esses solos, devido à pouca ou nenhuma resposta à calagem, os elevados teores de Al-KCl podem não estar representando de forma adequada somente as formas tóxicas de Al. Essa falta de resposta pode estar relacionada com a interação entre os íons na solução do solo que, na maioria das vezes podem existir numa concentração efetiva menor do que a concentração analítica, o que determina um menor potencial químico do elemento refletindo na menor toxidez de Al às plantas (MATÚŠ, 2007; NOLLA et al., 2015; RUTKOWSKA et al., 2015). Sendo assim, a utilização da atividade desse elemento, no lugar da concentração, tem melhor relação com a resposta das plantas.

Nos solos PE, SCBR e SCCB, em virtude da diminuição da m% trocável desses solos (Tabela 3), a produção de MST das plantas aumentou já nas duas primeiras doses de calcário aplicadas (0,25 e 0,50 x H+Al) (Figuras 13a e 13b) no pH em torno de 4,80 no solo SCBR e 5,2 nos de PE e SCCB (Tabela 3). Porém, os solos continuaram respondendo à calagem, mas não houve diferença significativa na produção com o aumento da produção de MST que justifique a aplicação de doses mais altas de calcário sem resposta na produtividade das plantas. De maneira geral, esses solos responderam à calagem, pois tinham baixos teores de Ca^{2+} e Mg^{2+} , aumentando significativamente os teores desses elementos e da S e, conseqüentemente, diminuindo os teores de Al-KCl e da m% tanto trocáveis como a saturação do Al em relação a todos os cátions na solução (Tabelas 3 e 4, respectivamente).

Figura 13- Produção de matéria seca total (MST) de plantas de soja (a) e milho (b) cultivadas em solos do Acre (AC9), Pernambuco (PE), Rosário do Sul (RSRS), Bom Retiro (SCBR) e Curitiba (SCCB), submetidos a aplicação de calcário.



Doses de calcário x H+Al (t ha⁻¹)

Fonte: Elaborado pelo autor, 2017.

Cabe salientar que a não resposta das plantas de soja e milho cultivadas nesses solos à calagem, deve estar relacionada também com os teores de P encontrados nos mesmos. Como se trata de um experimento em casa de vegetação, em que não houve restrição no crescimento de raízes notadamente no solo AC9 nas duas primeiras doses de calcário (0,25 e 0,50 x H+Al) nos solos PE, SCBR e SCCB possibilitou maior exploração do solo e, conseqüentemente, maior absorção de água e nutrientes, principalmente o P. Nesses casos como os teores desse nutriente eram muito elevados, exceto nos solos de SCBR e SCCB (Tabela 3) após o cultivo da soja, não houve resposta com o incremento das doses de calcário. Ou seja, quando o efeito do Al for no crescimento de raízes (efeito morfológico), aumentando os teores de P não há resposta dos solos

à calagem, uma vez que ocorre alteração na dinâmica dos íons na solução do solo, em função do efeito de inativação do Al em solução e pela liberação de Ca, Mg e P na solução do solo (ERNANI et al., 2004; RUTKOWSKA et al., 2015; NOLLA et al., 2013 a; NOLLA et al., 2013b). Há que se levar em consideração que se trata de um experimento em casa de vegetação com plantas, portanto, os resultados devem ser interpretados com cautela, pois podem não refletir o que acontece no campo.

Em condições de campo Nolla e Anghinoni (2006) observaram que em um Latossolo Vermelho Distrófico típico ($\text{pH}=4,0$ e $\text{Al}= 3,22 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$) doses elevadas de fosfato deslocaram ânions orgânicos da troca por ação de massa, reduzindo o Al em solução pela formação de Al-orgânico. Nolla et al. (2013b) também observaram em um estudo relacionando a aplicação de calcário e P em um Latossolo a redução na toxidez do Al com a aplicação de P, o que levou a um melhor desenvolvimento das raízes da soja. Os autores concluíram que ocorreu a formação do fosfato de Al pela liberação de ácidos orgânicos capazes de complexar o Al presente na solução do solo em condições de maior acidez. Ernani et al. (2000) avaliaram em um Latossolo Bruno ($\text{pH}= 4,7$ e $\text{Al}= 3,9 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$) também a relação do calcário (três doses) com o P (quatro doses) no crescimento e na produção do milho (total quatro safras) e observaram que nas maiores doses de P não houve resposta no rendimento do milho à calagem. Isso demonstra que mesmo havendo restrição do crescimento da raiz (efeito morfológico) as plantas sendo supridas de P não há resposta à calagem. Por esses motivos os teores trocáveis desse elemento nos solos serão tomados como referência para a tomada como critério para o cálculo da necessidade de calcário (CQFRS/SC, 2016).

Outro ponto importante a ser abordado sobre a manifestação ou não da toxidez do Al às plantas, além da especiação química, é a relação Ca/Al trocáveis dos solos. Nos solos AC9 e RSRS em que houve pouca ou nenhuma resposta à calagem, a relação trocável após cultivo de soja entre esses dois cátions nesses solos é 1,22 e 1,28 (calculados a partir dos teores desses elementos encontrados na tabela 3), respectivamente. Ou seja, nessa condição o Al não estaria exercendo toxidez às plantas, pois segundo Smyth e Cravo (1992) e Gama e Kiehl (1999) o nível crítico para que as plantas tenham um máximo de produtividade sem serem afetadas pela presença do Al trocável é de 0,42 e de 0,48, respectivamente. No entanto, para os solos SCBR e SCCB, a primeira dose e o de PE na segunda da dose de calcário já foi suficiente para que a relação Ca/Al trocáveis ficassem iguais ou acima do nível crítico proposto pelos autores acima citados. Vale salientar que, para o solo PE a adição da primeira dose de calcário a relação Ca/Al já estava em 0,34. Como evidenciado nas figuras 13a e 13b nessa dose a produção de MST foi

similar, demonstrando que o Al nessa condição exercia pouco efeito tóxico às plantas. Comportamento similar ocorreu com o milho.

Portanto, levando-se em consideração os resultados apresentados, observa-se que não há necessidade da aplicação de doses altas de calcário nesses solos, podendo estar havendo a inativação das espécies de Al que não são tóxicas às plantas, com investimentos desnecessários e com pouco efeito no desenvolvimento e produção das plantas de soja e milho.

4.4 CONCLUSÕES

Os altos teores de Al quantificados no extrato da solução de KCl 1 mol L⁻¹ nos solos com teores mais elevados de Ca²⁺ e Mg²⁺ não estão relacionados somente com as formas trocáveis do elemento e com a manifestação de toxidez pelas plantas de soja e milho. Em solos mais intemperizados e ácidos os teores de Al extraídos com essa solução, foi eficaz na estimativa do Al “trocável” e do seu potencial efeito tóxico.

Na solução de todos os solos, o Al³⁺ foi a espécie química que ocorreu em maior proporção, e a aplicação da menor dose de calcário (25% do H+Al) foi suficiente para diminuir a atividade dessa espécie a níveis considerados não tóxicos às plantas.

Em solos com baixa aplicação de calcário e com elevados teores de P, o Al pode não exercer toxidez e, tampouco interfere na produção das plantas.

Quando a relação Ca/Al ou Ca+Mg/Al é alta, mesmo que os teores absolutos de Al-KCl dos solos ainda sejam elevados, a atividade do Al na solução é baixa, não havendo manifestação de toxidez às plantas de soja e milho.

REFERÊNCIAS

- ALLEONI, L. R. F.; CAMBRI, M. A.; CAIRES, E. F.; GARBUIO, F. J. Acidity and aluminum speciation as affected by surface liming in tropical no-till soils. **Soil Society of America Journal**, v. 74, n.3, p.1010-1017, 2010.
- ALLEONI, L. R. F.; MELO, V. F. **Química e Mineralogia do Solo**. 1 ed. Viçosa, MG: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2009, v.2. 1380p.
- ALMEIDA, J. A.; ERNANI, P. R.; MAÇANEIRO, K. C. Recomendação alternativa de calcário para solos altamente tamponados do extremo sul do Brasil. **Ciência Rural**, v.29, n.4, p.651-656, 1999.
- ÁLVAREZ, E.; FERNÁNDEZ-SANJURJO, M. J.; NÚÑEZ, A.; SECO, N.; CORTI, G. Aluminum fractionation and speciation in bulk and rhizosphere of a grass soil amended with mussel shells or lime. **Geoderma**, v.173-174, n., p.322-329, 2012.

ÁLVAREZ, E.; FERNÁNDEZ-SANJURJO, M.; OTERO, X. L.; MACÍAS, F. Aluminum speciation in the bulk and rhizospheric soil solution of the species colonizing an abandoned copper mine in Galicia (NW Spain). **Jornal Soils Sediments**, v.11, p.221-230, 2011.

AMARAL, A. S.; ANGHINONI, I.; HINRICHS, R.; BERTOL, I. Movimentação de partículas de calcário no perfil de um Cambissolo em plantio direto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.28, n.2, p.359-367, 2004.

AQUINO, S. F.; SILVA, S. Q.; CHECHICHARO, C. A. L. Considerações práticas sobre o teste de demanda química de oxigênio (DQO) aplicado a análise de efluentes anaeróbios. **Engenharia Sanitária Ambiental**, Bahia, v.11, n.4, p.295-304, 2006.

ARAÚJO, E. A.; AMARAL, E. F.; WADT, P. G. S.; LANI, J. L. **Aspectos gerais dos solos do Acre com ênfase no manejo sustentável**. In: WADT, P. G. S. (Org.). Manejo de solo e recomendação de adubação para o estado do Acre. Rio Branco: EMBRAPA/CPAF-Acre; 2005. p.10-38.

AUXTERO, E.; MADEIRA, M.; PARKER D. Extractable Al and soil solution ionic concentration in strongly leached soils from Northwest Iberia: Effects of liming. **International Scholarly Research Notices Soil Science**, v.2012, p.1-15, 2012.

BERNINI, T. A.; PEREIRA, M. G.; FONTANA, A.; ANJOS, L. H. C.; CALDERANO, S. B.; WADT, P. G. S.; MORAES, A. G. L.; SANTOS, L. L. Taxonomia de solos desenvolvidos sobre depósitos sedimentares da Formação Solimões no Estado do Acre. **Bragantia**, Campinas, v.72, n.1, p.71-80, 2013.

CAIRES, E. F.; FONSECA, A. F. Absorção de nutrientes pela soja cultivada no sistema de plantio direto em função da calagem na superfície. **Bragantia**, v. 59, n.2, p.213-220, 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, n.1, p.27-34, 1998.

CARMO D. L.; SILVA, C. A. Condutividade elétrica e crescimento do milho em solos contrastantes sob aplicação de diversos níveis de calagem. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v.51, n.10, p.1762-1772, 2016.

CASTRO, G. S. A.; CRUSCIOL, C. A. C. Effects of surface application of dolomitic limestone and calcium-magnesium silicate on soybean and maize in rotation with green manure in a tropical region. **Bragantia**, v.74, n.3, p.311-321, 2015.

CASTRO, G. S. A.; CRUSCIOL, C. A. C. Effects of superficial liming and silicate application on soil fertility and crop yield under rotation. **Geoderma**, v.195-196, p.234-242, 2013.

CASTRO, G. S. A.; CRUSCIOL, C. A. C.; CALONEGO, J. C.; ROSLEM, C. A. Management impacts on soil organic matter of tropical soils. **Vadose, Zone Journal**, v. 14, p.1-8, 2015.

CASTRO, G. S. A.; CRUSCIOL, C. A. C.; COSTA, C. H. M.; NETO, J. F.; MANCUSO, M. A. C. Surface application of limestone and calcium-magnesium silicate in a tropical no-tillage system. **Journal of Soil Science and Plant Nutrition**, v.16, n.2, p.362-379, 2016.

CLESCERI, L. S.; GREENBERG, A. E.; EATON, A. D. **Standard Methods for the examination of water and wastewater**. 20. ed. Washington: American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation, 1999. 287p.

CORRÊA, J. C.; BÜLL, L. T.; CRUSCIOL, C. A. C.; MARCELINO, R.; MAUAD, M. Liming and ion mobility in an Oxisol under surface application of flue dust, aqueous lime, sewage sludge and limestone. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v.42, p.1307-1317, 2007.

CQFS-RS/SC – Comissão de Química e Fertilidade do Solo – RS/SC. **Manual de calagem e adubação para os Estados do Rio Grande do Sul e de Santa Catarina**. 11ª ed. Sociedade Brasileira de Ciência do Solo – Núcleo Regional Sul. [s.l.]. 2016. 376 p.

CRISTANCHO, J. A.; HANAFI, M. M.; SYED OMAR, S. R.; RAFII, M. Y. Alleviation of soil acidity improves the performance of oil palm progênies planted on na acid Ultisol. **Acta Agriculturae Scandinavica Section B- Soil and Plant Science**, v.61, n.6, p.487-498, 2011.

CRISTANCHO, R. J. A.; HANAFI, M. M.; SYED OMAR, S. R.; RAFII, M. Y. Aluminum speciation of amended acid tropical soil and its effects on plant root growth. **Journal of Plant Nutrition**, v.37, n.6, p.811-827, 2014.

CRUSCIOL, C. A. C.; GARCIA, R. A.; CASTRO, G. S. A.; ROSOLEM, C. A. Nitrate, role in basic cation leaching under no-till. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.35, p.1975-1984, 2011.

CUNHA, G. O. M.; ALMEIDA, J. A.; TESTONI, S.; BARBOZA, B. B. Formas de alumínio em solos ácidos brasileiros com teores excepcionalmente altos de Al^{3+} extraível com KCl. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.39, n.5, p.1362-1377, 2015.

CUNHA, G. O. M.; ALMEIDA, J. A.; BARBOZA, B. B. Relação entre o alumínio extraível com KCl e oxalato de amônio e a mineralogia da fração argila, em solos ácidos brasileiros. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.38, n.5, p.1387-1401, 2014.

DELHAIZE, E.; GRUBER, B. D.; RYAN, P. R. The role of organic anion permeases in aluminium resistance and mineral nutrition. **FEBS Letters**, v.581, n.12, p.2255-2262, 2007.

DIATLOFF, E.; HARPER, S.M.; ASHER, C.; SMITH, F. W.; Effects of humic and fulvic acids on the rhizotoxicity of lanthanum and aluminum to corn. **Australian Journal of Soil Research**, v. 36, n.6, p.913-919, 1998.

DRABECK, O.; BORUVKA, L.; MLADKOVA, L.; KOCAREK, M. Possible method of aluminum speciation in forest soil. **Journal of Inorganic Biochemistry**, v.97, n.1, p.8-15, 2003.

DRÁBEK, O.; KIPLAGAT, I. K.; KOMÁREK, M.; TEJNECKÝ, V.; BORŮVKA, L. Study of interactions between relevant organic acids and aluminium in model solution using HPLC and IC. **Soil and Water Research**, v.10, n.3, p.172-180, 2015.

EBELING A. G.; ANJOS, L. H. C.; PEREZ, D. V.; PEREIRA, M. G.; VALLADARES, G. S. Relação entre a acidez e outros atributos químicos em solos com teores elevados de matéria orgânica. **Bragantia**, v.67, n.2, p.429-439, 2008.

ERNANI, P. R.; NASCIMENTO, J. A. L.; CAMPOS, M. L.; CAMILLO, R. J. Influência da combinação de fósforo e calcário no rendimento de milho. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.24, n.3, p.537-544, 2000.

ERNANI, P. R.; RIBEIRO, M. F. S.; BAYER, C. Chemical modifications caused by liming below the limed layer in a predominantly variable charge acid soil. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v.35, n.5-6, p.889-901, 2004.

FERNANDES, L. A.; RAMOS, S. J.; VALADARES, S. V.; LOPES, P. S. N.; FAQUIN, V. Fertilidade do solo, nutrição mineral e produtividade da bananeira irrigada por dez anos. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v.43, n.11, p.1575-1581, 2008.

FERREIRA, D. F. Sisvar: a guide for its Bootstrap procedures in multiple comparisons. **Ciência e Agrotecnologia**, v.38, n.2, p.109-112, 2014.

FERRO-VÁZQUEZ, C.; NÓVOA-MUÑOZ, J. C.; COSTA-CASAIS, M.; KLAMINDER, J.; MARTÍNEZ-CORTIZAS, A. Metal and organic matter immobilization in temperate podzols: a high resolution study. **Geoderma**, v.217-218, p.225-234, 2014.

FERRUFINO, A.; SMYTH, T. J.; ISRAEL, D. W.; CARTER, T. E. Root elongation of soybean genotypes in response to acidity constraints in a subsurface solution compartment. **Crop Science**, v.40, n.2, p.413-421, 2000.

GAMA, J. R. N. F.; KIEHL, J. C. Influência do alumínio de um Podzólico Vermelho-Amarelo do Estado do Acre no crescimento de plantas. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.23, p.475-482, 1999.

GEBRIM, F. O.; SILVA, I. R.; NOVAIS, R. F.; VERGÜTZ, L.; PROCÓPIO, L. C.; NINES, T. N.; JESUS, G. L. Lixiviação de cátions favorecida pela presença de ânions inorgânicos e ácidos orgânicos de baixa massa molecular em solos adubados com camas de aviário. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.32, n.6, p.2255-2267, 2008.

GLOAGUEN, T. V.; PEREIRA, F. A. C.; GONÇALVES, R. A. B.; PAZ, V. S. Composição química da solução do solo nas diferentes classes de poro do solo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 33, n.5, p.1105-1113, 2009.

GRIMM, D. M.; AZARRAGA, V. L.; CARREIRA, L. A.; SUSTYO, W. Continuous multiligand distribution model used to predict the stability constant of copper (II) metal complexation with humic material from fluorescence quenching data. **Environmental Science and Technology**, v.25, p.1427-143, 1991.

GUSTAFFSON, J. P. **Visual Minteq**, 3.1. Stockholm: KTH, Department of Land and Water Resources Engineering, 2016.

HAGVALL, K.; PERSSON, P.; KARLSSON, T. Speciation of aluminum in soils and stream Waters: The importance of organic matter. **Chemical Geology**, v.417, n.6, p.32-43, 2015.

HASHIMOTO, Y.; SMIYTH, T. J.; ISRAEL, D. W.; HESTERBERG, D. Lack of soybean root elongation responses to micromolar magnesium additions and fate of root-exuded citrate in acid soils. **Journal of Plant Nutrition**, v.33, p.219-239, 2010.

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, n.1, p.189-192, 1995.

HECKMAN, K.; GRANDY, A. S.; GAO, X.; KEILUWEIT, M.; WICKINGS K.; CARPENTER, K.; CHOROVER, J.; RASMUSSEN, C. Sorptive fractionation of organic matter and formation of organo-hydroxy-aluminum complexes during litter biodegradation in the presence of gibbsite. **Geochimica et Cosmochimica Acta** v.121, p.667-683, 2013.

HERNÁNDEZ-SORIANO, M. C. The role of aluminum-organo complexes in soil organic matter dynamics. **Soil Health and Land Use Management**, p.17-32, 2012.

INDA, A. V.; TORRENT, J.; BARRÓN, V.; BAYER, C. Aluminum hydroxy-interlayered minerals and chemical properties of a subtropical Brazilian Oxisol under no-tillage and conventional tillage. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.34, n.1, p.33-41, 2010.

KINRAIDE, T. B. Reconsidering the rhizotoxicity of hydroxyl, sulfate, and fluoride complexes of aluminum. **Journal of Experimental Botany**, v. 48, n.5, p.1115-1124, 1997.

KRISHNAMURTIAND, G. R.S.; NAIDU, R. Solid solution speciation and phytoavailability of cooper and zinc in soil. **Environmental Science and Technology**, v.36, n.12, p.2645-2651, 2002.

LIN, Y. H.; SU, P. H. Behavior of aluminum absorption in different compost-derived humic acids. **Clean-Soil, Air, Water**, v.38, n.10, p.916-920, 2010.

MATÚŠ, P. Evaluation of separation and determination of phytoavailable and phytotoxic aluminium species fractions in soil, sediment and water samples by five different methods. **Journal of Inorganic Biochemistry**, v.101, n.9, p.1214-1223, 2007.

MEURER, E. J.; ANGHINONI, I. **A solução do solo**. In: MEURER, E. J. (Ed.). Fundamentos de química do solo. 5. ed. Porto Alegre: Evangraf; 2012. p.87-113.

MURPHY, J.; RILEY, J. P. A modified single solution method for the determination of phosphate in natural Waters. **Analytica Chimica Acta**, v.27, n., p.31-36, 1962.

NOLLA, A.; KORNDÖRFER, G. H.; SILVA, C. A. T.; SILVA, T. R. B.; ZUCARELLI, V.; SILVA, M. A. G. Correcting soil acidity with the use of slags. **African Journal of Agricultural Research**, Nigeria, v.8, p. 5174-5180, 2013a.

NOLLA, A.; ANGHINONI, I. Atividade e especiação química na solução afetadas pela adição de fósforo em Latossolo sob plantio direto em diferentes condições de acidez. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.30, p. 955-963, 2006.

NOLLA, A.; ANGHINONI, I.; CASTALDO, J. H.; ALVES, E. O. S.; NETO, L. V. M. N.; SILVA, M. A. G.; MUNIZ, A. S. Disponibilidade de nutrientes e fitotoxidez de alumínio; influência da complexação por ligantes orgânicos na solução do solo. **Journal of Agronomic Sciences**, v.4, n.especial, p.1-16, 2015.

NOLLA, A.; ANGHINONI, I.; SILVA, T. R. B.; SILVA, M. A. G. Lime-phosphate relation and soybean growth in an oxisol from no-tillage system. **Journal of Food, Agriculture & Environment**, v.11. p.294 298-, 2013b.

OATES, K. M.; KAMPRATH, E. J. Soil acidity and liming: I. Effect of the extracting solution cation and pH on the removal of aluminum from acid soils. **Soil Science Society of America Journal**, v.47, n.4, p.686-689, 1983.

OLIVEIRA, F. A.; CARMELLO, Q. A. C.; MASCARENHAS, H. A. A. Disponibilidade de potássio e suas relações com cálcio e magnésio em soja cultivada em casa de vegetação. **Scientia Agricola**, v.58, n.2, p.329-355, 2001.

PAVAN, M. A. Alumínio em solos ácidos Paraná: relação entre o alumínio não trocável, trocável e solúvel, com o pH, CTC, porcentagem de saturação de Al e matéria orgânica. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.7, p.39-46, 1983.

PEREZ, D. V.; DOS ANJOS, L. H. C.; EBELING, A. G.; PEREIRA, M. G. Comparison of H/Al stoichiometry of mineral and organic soils in Brazil. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.33, n.4, p.1071-1076, 2009.

QUINA, R.; CHENA, F.; LIU GRAO, J. Long-term application of chemical fertilizers and rice straw on soil aluminum toxicity. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v.42, n.1, p.66-74, 2010.

RAMPIM, L.; LANA, M. C. FRANDOLOSO, J. F.; FONTANIVA, S. Atributos químicos de solo e resposta do trigo e da soja ao gesso em sistema semeadura direta. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.35, n.5, p.1687-1698, 2011.

ROSSIELLO, R. O. P.; NETTO, J. J. **Toxidez de alumínio em plantas: novos enfoques para um velho problema**. In: FERNANDES, M. S. (Ed.). *Nutrição Mineral de Plantas*. 2. ed. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2006. p.375-418.

RUTKOWSKA, B.; SZULC, W.; HOCH, M.; SPYCHAJ-FABISIAK, E. Forms of Al in soil and soil solution in a long-term fertilizer application experiment. **Soil Use and Management**, v.31, n.1, p.114-120, 2015.

RYAN, P. R.; RAMAN, H.; GUPTA, S.; HORST, W. J.; DELHAIZE, E. A second mechanism for aluminum resistance in wheat relies on the constructive efflux of citrate from roots. **Plant Physiology**, v.149, p.340-351, 2009.

- SHANN, J. R.; BERTSCH, P. M. Differential cultivar response to polynuclear hydroxo-aluminum complexes. **Soil Science Society of America Journal**, v.57, n.1, p.116-120, 1993.
- SALET, R. L.; ANGHINONI, I.; KOCHHANN, R. A. Atividade do alumínio na solução de solo do sistema plantio direto. **Revista Científica Unicruz**, v.1, p.9-13, 1999.
- SIEPAK, J.; WALNA, B.; DRZYMALA, S. Speciation of aluminum released under the effect of acid rain. **Polish Journal of Environmental Studies**, v.8, n.1, 55-58, 1999.
- SILVA, I. R.; CORRÊA, T. F. C.; NOVAIS, R. F.; GEBRIM, F. O.; NUNES, F. N.; SILVA, E. F.; SMYTH, T. J. Protective Effect of divalent cations against aluminum toxicity in soybean. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.32, n.5, p.2061-2071, 2008.
- SILVA, I. R.; SMYTH, T. J.; ISRAEL, D. W.; RAPER, C. D.; RUFTY, T. W. Magnesium is more efficient than calcium in alleviating aluminum rhizotoxicity in soybean and its ameliorative Effect is not explained by the Gouy-Chapman-Stern Model. **Plant Cell Physiology**, v.42, n.5, p.538-545, 2001.
- SORATTO, R. P.; CRUSCIOL, C. A. C. Dolomite and phosphogypsum Surface application Effects on anual crops nutrition and yield. **Agronomy Journal**, v.100, p.261-270, 2008.
- SMYTH, T. J.; CRAVO, M. S. Aluminum and calcium constraints to continuous crop production in a Brazilian amazon Oxisol. **Agronomy Journal**, v.84, n.5, p.843-850, 1992.
- SPERA, S. T.; ESCOSTEGUY, P. A. V.; SANTOS, H. P.; KLEIN, V. A. Atividade do alumínio na solução do solo de um Latossolo Vermelho Distrófico submetido ao manejo do solo e de culturas. **Pesquisas Agrárias e Ambientais**, v.2, n.3, p.131-137, 2014.
- THOMAS, G. W.; HARGROVE, W. L. The chemistry of soil acidity. In: ADAMS, F. (Ed.). *Soil acidity and liming*. Madison: American Society of Agronomy. Crop Science Society of America. **Soil Science Society of America**, 1984. p. 3-56.
- VIEIRA, F. C. B.; HE, Z. L.; WILSON, C.; BAYER, C. Speciation of aluminum in solution of an acidic sandy soil amended with composts organic. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v.40, p.2094-2110, 2009.
- WADT, P. G. S. **Manejo de solos ácidos do Estado do Acre**. Rio Branco: Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária–Embrapa/Acre; 2002. (Documentos, 79).
- YANG, J. W.; GUO, R. F.; CHEN, S. Q. Adsorption of aluminum by latosol as affected by phosphate and glutamic acid. **Environmental Geology**, v.50, p.867-871, 2006.
- ZAMBROSI, F. C. B.; ALLEONI, L. R. F.; CAIRES, E. F. Liming and ionic speciation of na Oxisol under no-till system. **Scientia Agricola**, v.65, n.2, p.190-203, 2008.
- ZAMBROSI, F. C. B.; ALLEONI, L. R. F.; CAIRES, E. F. Teores de alumínio trocável e não trocável após calagem e gessagem em Latossolos sob sistema de plantio direto. **Bragantia**, v.66, n.3, p.487-495, 2007.

ZANDONÁ, R. R.; BEUTLER, A. M.; BURG, G. M.; BARRETO, C. F.; SCHIMIDT, M. R. Gesso e calcário aumentam a produtividade e amenizam o efeito de déficit hídrico em milho e soja. **Pesquisa Agropecuária Tropical**, v.45, n.2, p.128-137, 2015.

ZHOU, N.; LIU, P.; WHANG, Z. Y.; XU, G. D. The Effects of rapeseed root exudates on the forms of aluminum in aluminum stressed rhizosphere soil. **Crop Protection**, v.30, n.6, 631-363, 2011.

ZOLOTAJKIN, M.; CIBA, J.; KLUCZKA, J.; SKWIRA M.; SMOLIŃSKI, A. Exchangeable and bioavailable aluminum in the mountain forest soil of Barania Góra Range (Silesian Beskids, Poland). **Water Air Soil Pollution**, v.216, n.1-4, p.571-580, 2011.

5 CAPÍTULO 3: CALAGEM, MÉTODOS DE EXTRAÇÃO E TOXIDEZ DE ALUMÍNIO EM PLANTAS DE SOJA CULTIVADAS EM SOLOS ÁCIDOS BRASILEIROS

RESUMO

O alumínio (Al) é tradicionalmente extraído com a solução não tamponada de KCl 1 mol L⁻¹ (Al-KCl). Entretanto, o Al-KCl pode ser superestimado implicando numa interpretação equivocada dos efeitos tóxicos desse elemento às plantas, superestimando as doses de calcário. O estudo objetivou avaliar por meio de extrações químicas sequenciais (ES) e não sequenciais (ENS) as possíveis formas de Al que possam estar contribuindo para a superestimação do Al-KCl, a eficácia do método ES na identificação das formas do Al, avaliar a substituição do KCl 1 mol L⁻¹ na extração do Al por soluções menos concentradas e identificar o extrator que melhor estimou o potencial tóxico do Al às plantas de soja cultivadas em solos de diferentes regiões brasileiras (AC, PE, RS e SC), em condições naturais e previamente corrigidos com doses crescentes de calcário (0; 0,25; 0,50 e 1,00 x H+Al). Para isso, foram realizadas ES utilizando na seguinte ordem os extratores CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹, KCl 0,1 e 1 mol L⁻¹ e oxalato de amônio 0,2 mol L⁻¹ e ENS com uma única extração, utilizando-se somente as três últimas soluções, ambas na relação solo:solução de 1:10. As amostras de solo utilizadas para a extração e quantificação do Al por diferentes métodos e extratores foram obtidas após 98 dias de incubação com doses crescentes de calcário e 60 dias após o cultivo de soja em casa de vegetação. O método ES foi eficaz no fracionamento do Al e na identificação de outras formas de Al. O CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹ foi o extrator que melhor identificou o potencial tóxico do Al nos solos avaliados. O Al extraído pelos diferentes extratores não está relacionado com a toxidez de Al às plantas em alguns solos. Não se verificou benefícios na substituição do KCl 1 mol L⁻¹ por soluções menos concentradas do mesmo sal para quantificação do Al “trocável”. Para os solos ácidos e bem intemperizados com baixos teores de Ca²⁺ e Mg²⁺ trocáveis (PE, SCBR e SCCB), o KCl 1 mol L⁻¹ foi eficaz na estimativa do Al “trocável” e do seu potencial tóxico. Entretanto, para os solos ácidos (AC9 e RSRS) com predomínio de esmectitas e com elevados teores de Al³⁺, Ca²⁺ e Mg²⁺ trocáveis não houve resposta à calagem e tampouco manifestação expressiva de toxidez nas plantas de soja.

Palavras-Chave: Alumínio “trocável”. Extratores. Polímeros de Al amorfos.

CHAPTER 3: LIMING, METHODS OF EXTRACTION AND TOXICITY OF ALUMINUM IN SOYBEAN PLANTS CULTIVATED IN BRAZILIAN ACID SOILS

ABSTRACT

Aluminum (Al) is traditionally extracted with the unbuffered KCl 1 mol L⁻¹ (Al-KCl) solution. However, the Al-KCl can be overestimated implying a misinterpretation the toxic effects of this element on plants, overestimating limestone doses. The objective of this study was to evaluate the possible forms of Al that may be contributing to the overestimation of Al-KCl by means of chemical extractions sequential (ES) and non-sequential (ENS), the efficacy of the ES method in the identification of Al forms, to evaluate the substitution of KCl 1 mol L⁻¹ in the extraction of Al by less concentrated solutions and to identify the extractor that best estimated the toxic potential of Al to soybean plants cultivated in soils of different brazilian regions (AC, PE, RS and SC), under natural conditions and previously corrected with doses of limestone. For this, were performed ES using the extractors in the following order CaCl₂ 0.01 mol L⁻¹, KCl 0.1 and 1 mol L⁻¹ and ammonium oxalate 0.2 mol L⁻¹ and ENS with a single extraction using only the last three solutions, both in the soil:solution of 1:10. The soil samples used for the extraction and quantification of Al by different methods and extractors were obtained after 98 days of incubation with increasing doses of limestone and 60 after days of soybean cultivation under greenhouse conditions. The ES method was effective in Al fractionation and in the identification of other Al forms. The CaCl₂ 0.01 mol L⁻¹ was the extractor that best identified the toxic potential of Al in the evaluated soils. The Al extracted by the different extractors is not related with the Al toxicity to plants in some soils. There were no benefits in replacing of the KCl 1 mol L⁻¹ by less concentrated solutions of the same salt for the quantification of Al “exchangeable”. For acidic and well weathered soils with low levels of exchangeable Ca²⁺ and Mg²⁺ (PE, SCBR and SCCB), the KCl 1 mol L⁻¹ was effective in estimating of Al “exchangeable” and its toxic potential. However, for acids soils (AC9 and RSRS) with a predominance of smectites and with high levels of exchangeable Al, Ca²⁺ and Mg²⁺, there was no response to liming or significant expression of toxicity in soybean plants.

Keywords: exchangeable aluminum, extractors, amorphous Al polymers

5.1 INTRODUÇÃO

Os solos brasileiros, na sua maioria, são muito intemperizados e ácidos, geralmente com elevados teores de Al extraídos com a solução de KCl 1 mol L⁻¹ (Al-KCl) ocorrendo em níveis tóxicos para as plantas. As quantidades de Al-KCl podem variar para cada tipo de solo, em função da sua composição química e mineralógica, teor de matéria orgânica (MO) e estágio de intemperização. Em vários solos ácidos brasileiros com elevados teores de Al-KCl, no entanto, o Al³⁺ extraído com essa solução parece não indicar somente as formas trocáveis do elemento (ALMEIDA et al., 2010; BERNINI et al., 2013; CUNHA et al., 2014; 2015), uma vez que as plantas não respondem ou apresentam pouca resposta à calagem. Em muitos casos, as altas doses de calcário recomendadas para correção da acidez, eliminação do Al “trocável” e, ou, elevação da saturação por bases (V%) podem estar inativando espécies de Al que não são tóxicas, pois há pouco ou nenhum ganho de produtividade das culturas, o que pode representar investimentos desnecessários.

A extração do Al-KCl é tradicionalmente utilizada para quantificação do Al “trocável” nos solos e foi introduzida por Yuan (1959), sendo derivada de um ácido forte e uma base forte. A solução não é tamponada, extraindo além do Al trocável, o hidrogênio e outros cátions eletricamente ligados (ZAMBROSI et al., 2007; EBELING et al., 2008). A determinação do Al é feita geralmente por titulometria de neutralização com NaOH, em presença de fenolftaleína, quantificando-se os teores de H⁺ liberados durante a hidrólise do Al. Como na maioria dos solos os teores de H⁺ trocáveis são muito baixos, os teores finais obtidos após a titulação, representariam principalmente os teores de Al “trocáveis” presentes no solo.

A partir da década de 60, segundo Pratt e Bair (1961), McLean (1965) e Brauner (1966), o emprego deste sal vem sendo recomendado para a extração do Al trocável, sendo considerado como o mais adequado para essa finalidade (HIRADATE et al., 1998; ABREU Jr, 2003), por ser menos susceptível a interferência de outros íons (COSCIONE et al., 1998). Em concentrações relativamente altas, o potássio do sal desloca principalmente os íons Al adsorvidos aos coloides do solo para a solução, os quais hidrolisam liberando íons H⁺ que podem ser titulados como base (BOEIRA et al., 2004; PEREZ et al., 2009; CAMPOS et al., 2014). Apesar dessa solução ser muito utilizada para a determinação do Al, não se tem certeza das espécies de Al deslocadas, sendo denominado, segundo Quaggio et al. (1987), de Al “trocável”.

No Brasil, Mohr (1960) foi pioneiro na identificação do Al como principal causa da acidez de solos do Sul do Brasil, à qual denominava de “acidez nociva”. Na década de 1950, já propunha a determinação do Al-KCl nas análises de solos, para avaliar, dentre outros

parâmetros, o grau de saturação por Al (m%) do solo. Este critério foi posteriormente utilizado para o cálculo da necessidade de calcário para correção da acidez em alguns solos brasileiros (KAMINSKI et al., 2007). Em solos mais intemperizados, o Al^{+3} constitui a principal fonte de acidez em solos ácidos. Nesses solos o Al-KCl, estima de forma adequada os teores de Al mais diretamente em equilíbrio com o Al da solução do solo (KAMPRATH, 1970; FONTES et al., 2001; SILVA et al., 2008; AUXTERO et al., 2012).

Entretanto, em solos com participação expressiva de cargas negativas permanentes e, ou, com presença de compostos de Al inorgânicos amorfos, o KCl promove grande redução do pH em relação aos valores determinados em água, podendo induzir a hidrólise de outras formas não trocáveis de Al, superestimando seus valores (CUNHA et al., 2014; 2015). Como consequência a m% do solo aumenta, podendo indicar uma condição de toxidez sem que as plantas manifestem os sintomas ou este efeito é pequeno. Em muitos solos do Estado do Acre, o Al-KCl está sendo visto com cautela, pois apresentam reação ácida, teores muito elevados de Al^{3+} , Ca^{2+} e Mg^{2+} trocáveis, que os tornam diferentes dos demais solos ácidos brasileiros (ALMEIDA et al., 2010; BERNINI et al., 2013). Apesar do Al-KCl muitas vezes situar-se acima de $10 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$, o Al frequentemente não exerce efeitos tóxicos, mesmo para plantas sensíveis (GAMA e KIEHL, 1999; WADT, 2002). Por outro lado, nos Estados do Nordeste, Norte e parte do Centro-Oeste o Al-KCl é utilizado como critério para o cálculo da necessidade de calcário (NICOLODI et al., 2008).

Além do emprego do KCl como extrator do Al “trocável”, alguns países, como o Canadá e a Nova Zelândia, por exemplo, utilizam como extrator das frações de Al mais fracamente adsorvidas e potencialmente tóxicas para a maioria dos cultivos agrícolas em solos ácidos a solução de CaCl_2 0,02 ou 0,01 mol L^{-1} , cujas baixas concentrações simulariam melhor as condições de equilíbrio do Al na solução dos solos (SHUMAN, 1990; HOUBA et al., 1996; 2000). Este método extrai baixas quantidades de Al, sendo necessário neste caso, calibrar o método para a definição dos níveis considerados tóxicos para as principais culturas.

O método mais utilizado para a quantificação das formas de baixa cristalinidade e amorfas de compostos de Fe e de Al é o de Tamm modificado, que utiliza como extrator a solução de oxalato de amônio a pH 3 (SCHWERTMANN, 1964; MCKEAGUE e DAY, 1966). O método, entretanto, não é totalmente seletivo, podendo também extrair o Al ligado à matéria orgânica (Al-MO), além do Al adsorvido eletrostaticamente (GARCÍA-RODEJA et al., 2004; AUXTERO et al., 2012; CUNHA et al., 2014; 2015; OLATUNJI et al., 2015). O Al extraído pelo oxalato de amônio $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ (Al_o) provém principalmente da dissolução de compostos de Fe e de Al inorgânicos de baixa cristalinidade e uma pequena fração do Al da gibbsita e de

parte dos polímeros inorgânicos de hidróxi-Al entrecamadas de argilominerais silicatados 2:1 (KODAMA e ROSS, 1991; GARCÍA-RODEJA et al., 2004; VARADACHARI et al., 2006; CUNHA et al., 2015; OLATUNJI et al., 2015).

Embora a interpretação dos resultados deva ser realizada com cautela, o uso do fracionamento químico do Al, através da extração química sequencial (ES) e não sequencial (ENS) pode ser útil na identificação de formas de Al que podem estar relacionadas com as respostas das plantas (SHUMAN, 1990).

A incubação dos solos com doses crescentes de calcário até a estabilização do pH (SOUSA et al., 2014) num determinado valor, pode ser uma alternativa interessante para se avaliar, não só as modificações que ocorrem com as diferentes formas de Al nos solos, como também o comportamento das plantas em decorrência dessas mudanças. Apesar de ser um método muito eficiente para a estimativa da necessidade de calcário e da neutralização do Al “trocável” (CAMPANHARO et al., 2007; MELÉM JÚNIOR et al., 2008), é pouco utilizado em laboratórios de rotina de análise de solos por ser demorado na obtenção dos resultados.

Considerando o exposto, o estudo objetivou avaliar por meio de ES e ENS as possíveis formas de Al que contribuem para o aumento do Al-KCl, a eficácia do método ES no fracionamento do Al, a substituição do Al-KCl por soluções menos concentradas e o extrator que melhor identificou o potencial tóxico do Al às plantas de soja.

5.2 MATERIAL E MÉTODOS

Os procedimentos realizados desde a seleção dos solos até as análises químicas dos solos e do tecido vegetal das plantas de soja e milho, estão devidamente descritos no capítulo 1 (vide Material e Métodos do item 3.2.1 até o 3.2.6). Para a extração da solução do solo, bem como as análises químicas e a quantificação das espécies químicas do Al em solução estão devidamente descritas no capítulo 2 (vide Material e Métodos item 4.2.1 até 4.2.2).

5.2.1 Procedimento para a obtenção dos extratos e determinação do alumínio pelos métodos da extração química sequencial (ES) e não sequencial (ENS)

A extração química sequencial (ES) do Al foi feita utilizando-se quatro extratores com diferentes concentrações e pH, na seguinte ordem: 1) cloreto de cálcio (CaCl_2) $0,01 \text{ mol L}^{-1}$; 2) KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, 3) KCl 1 mol L^{-1} e 4) oxalato de amônio $0,2 \text{ mol L}^{-1}$. A extração química não sequencial (ENS) foi realizada uma única extração utilizando as soluções de KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, KCl 1 mol L^{-1} e oxalato de amônio $0,2 \text{ mol L}^{-1}$, ambas na relação solo:solução de 1:10. Esses métodos de extração foram selecionados com o intuito de identificar o efeito da concentração

salina e do sal sobre as possíveis frações de Al que podem estar contribuindo para o aumento dos teores do Al-KCl, correlacioná-los entre si e com o somatório da atividade das formas tóxicas do Al ($A_{\Sigma FTAI}$) na solução do solo.

Os extratos de CaCl_2 0,01 mol L^{-1} , KCl 0,1 e 1 mol L^{-1} , para a determinação do Al extraído pelo método da ES foram obtidos pesando-se 4 g de TFSA em tubos de polietileno (Falcon) de 50 mL, adicionando-se 40 mL de cada solução, separadamente. O procedimento foi realizado da seguinte maneira: após a pesagem dos solos, adicionou-se 40 mL da solução de CaCl_2 0,01 mol L^{-1} nos tubos, as amostras foram agitadas a 120 rpm por 30 min em agitador horizontal, centrifugadas a 2000 rpm por 10 min. Em seguida, foi medido imediatamente o pH dos extratos na relação solo:solução de 1:10. De cada amostra foram retirados, respectivamente, 20 e 10 mL para a quantificação do Al por titulação com NaOH 0,02 mol L^{-1} e por espectrofotometria de absorção atômica (EAA) de alta resolução (Contraa 700). Em seguida, o excesso (sobrenadante claro) foi descartado e sobre o resíduo de solo foi adicionado 40 mL do extrator KCl 0,1 mol L^{-1} e assim sucessivamente para os demais extratores. Para a obtenção do extrato de oxalato de amônio 0,2 mol L^{-1} foi realizado o mesmo procedimento mencionado anteriormente, porém com tempo de agitação maior, 4 h no escuro. A quantificação do Al extraído por esse extrator foi realizada somente por EAA, após a retirada de 10 mL do extrato. Procedimento similar foi realizado para a obtenção dos extratos para a ENS do Al nos solos, porém com uma única extração.

O Ca^{2+} e o Mg^{2+} foram quantificados por EAA após a ENS com o KCl 0,1 e 1 mol L^{-1} nos mesmos extratos que o Al foi extraído, segundo a metodologia descrita em Tedesco et al. (1995).

A determinação do pH em água e em CaCl_2 0,01 mol L^{-1} realizada na relação solo:solução de 1:2,5.

5.2.2 Análise estatística

Os dados relacionando os valores de pH nos diferentes extratores, do acúmulo dos nutrientes no tecido vegetal das plantas e a produção de matéria seca total com as doses de calcário aplicadas nos solos foram submetidos à análise de variância (teste F) com a utilização do software SISVAR 5.6 (FERREIRA, 2014). Quando houve efeito significativo, o teste de comparações múltiplas de Tukey foi aplicado ao fator “tipos de solo” (incluindo o desdobramento dos tipos de solo em cada uma das doses de calcário). O teste de regressão foi aplicado ao fator “doses de calcário” (incluindo o desdobramento das doses de calcário em cada um dos tipos de solo), ambos a 5% de probabilidade de erro.

5.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.3.1 Valores de pH em água, pH após extração química sequencial e após extração não sequencial

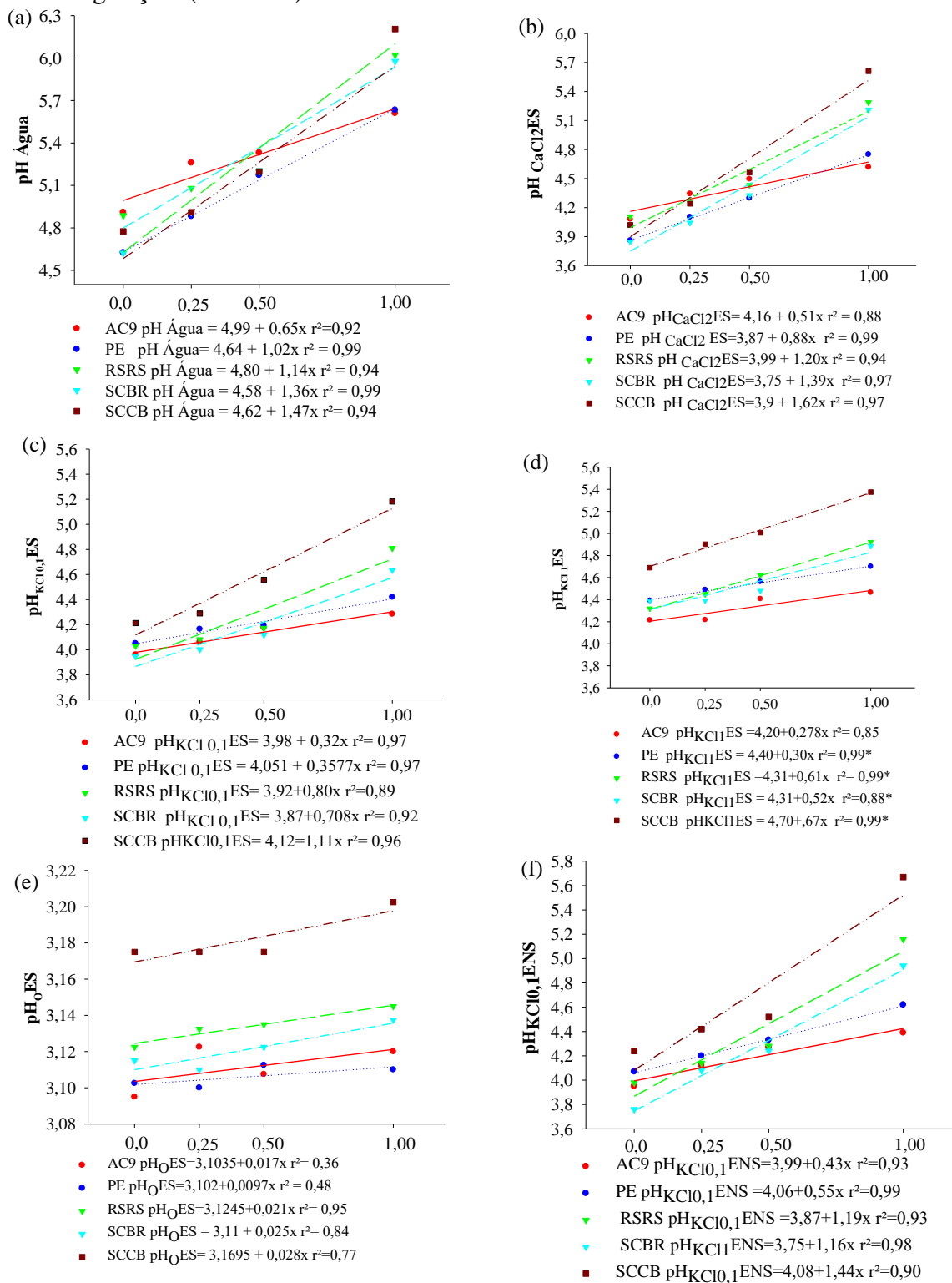
Os valores de pH em água, em CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ (1:2,5), do pH extraído após a extração sequencial (pH-ES) em CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, KCl $0,1$ e 1 mol L^{-1} e oxalato de amônio $0,2 \text{ mol L}^{-1}$, ambos na relação solo:solução de 1:10 apresentaram comportamento linear crescente e alta correlação com as doses de calcário aplicadas em todos os solos (Figuras 14a a 14d).

Os valores de pH em água foram maiores do que os determinados nos demais métodos (pH-ES e pH após extração não sequencial; pH-ENS) e extratores utilizados, observando-se uma menor inclinação das retas em relação aos demais métodos (Figura 14a). Nos tratamentos sem aplicação de calcário (controle) o pH em água variou de 4,63 (PE) a 4,91 (AC9) e, com o aumento das doses do corretivo ($0,25$; $0,5$ e $1,00 \times \text{H}^+\text{Al}$), o pH aumentou significativamente (variando de 5,61 no AC9 a 6,21 no SCCB na dose máxima).

Os valores de pH-ES nos extratos de CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pH}_{\text{CaCl}_2\text{ES}}$) (relação solo:solução 1:10), na média das doses de calcário de cada solo, foram maiores nos solos SCCB e RSRS e similares nos solos AC9, PE e SCBR (Tabela 6). Após a adição da solução de KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, houve uma ligeira redução nos valores de pH-ES medidos nessa solução ($\text{pH}_{\text{KCl}0,1\text{ES}}$) (Figura 14c). Porém, foram inferiores aos determinados em água (Figura 14a), mais elevados do que em CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ na relação 1:10 (Tabela 6) e mais baixos na relação 1:2,5 utilizando esse mesmo extrator (Figura 14b). No entanto, com a adição da solução de KCl 1 mol L^{-1} , observou-se o aumento do pH medido nessa solução ($\text{pH}_{\text{KCl}1\text{ES}}$) em todos os solos, porém, foram mais baixos do que os medidos em água (Figura 14d).

Entretanto, houve similaridade entre o $\text{pH}_{\text{KCl}0,1\text{ES}}$ (Figura 14c) com o pH-ENS nos extratos da solução de KCl 1 mol L^{-1} ($\text{pH}_{\text{KCl}1\text{ENS}}$) (Figura 14g), principalmente nos tratamentos controle. Essa similaridade pode ter ocorrido pelo aumento de íons H^+ na solução provenientes da hidrólise das formas não trocáveis de Al que foram dissolvidas com o aumento da concentração salina e que não foram neutralizadas após aplicação de calcário, refletindo na diminuição do pH, como também relatado por Zambrosi et al. (2007) e por Cunha et al. (2015).

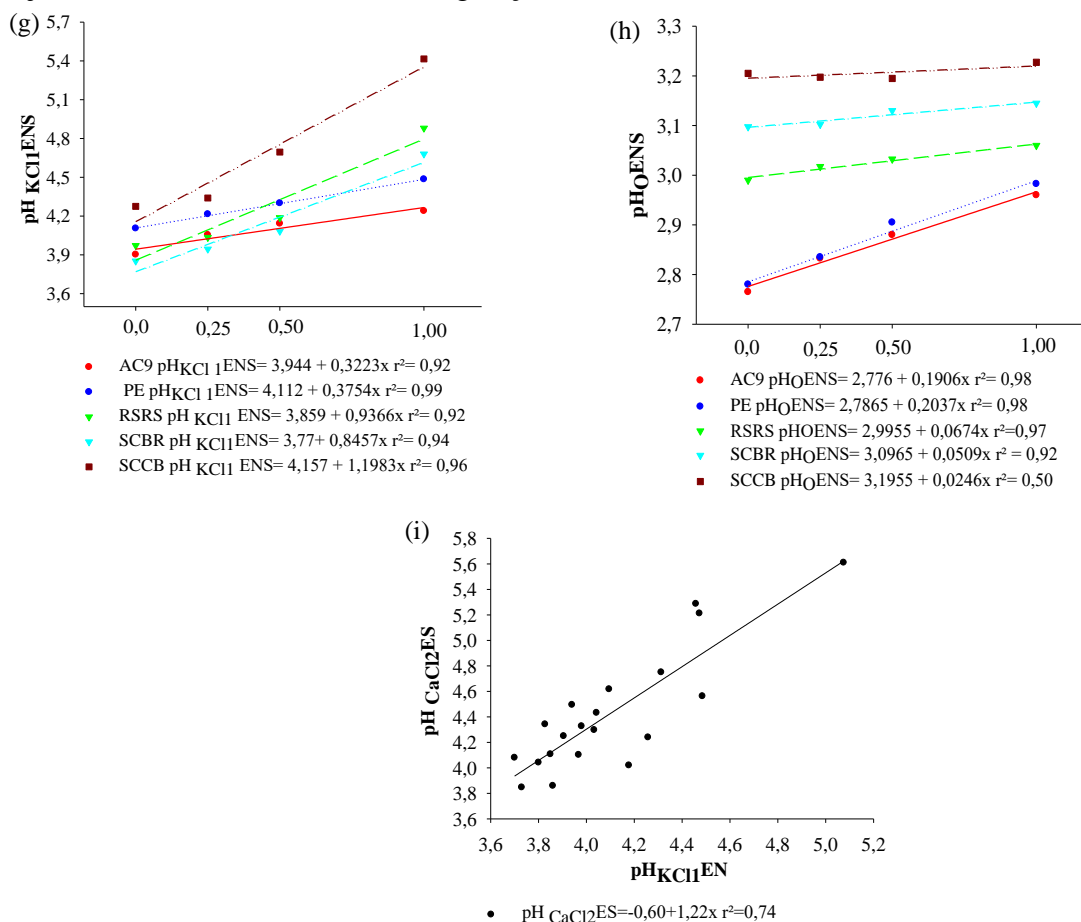
Figura 14- Relação entre o: a) pH em água (1:2,5), b) em CaCl_2 0,01 mol L^{-1} ($\text{pH}_{\text{CaCl}_2\text{ES}}$) (1:2,5) c) em KCl 0,1 mol L^{-1} ($\text{pH}_{\text{KCl}0,1\text{ES}}$) (1:10), d) em KCl 1 mol L^{-1} ($\text{pH}_{\text{KCl}1\text{ES}}$) (1:10), e) pH em oxalato de amônio 0,2 mol L^{-1} (pH_{OES}) (1:10) e, f) KCl 0,1 mol L^{-1} ($\text{pH}_{\text{KCl}0,1\text{ENS}}$) (1:10) com as doses de calcário aplicadas nos solos do Acre (AC9), Pernambuco (PE), Rosário do Sul (RSRS), Bom Retiro (SCBR) e de Curitiba (SCCB) após cultivo de soja, durante 60 dias, em casa de vegetação. (Continua)



Doses de Calcário x H+Al (t ha^{-1})

Fonte: Elaborado pelo autor, 2017.

Figura 14- Relação entre o: g) pH em KCl 1 mol L⁻¹ (pH_{KCl}ENS) (1:10), h) pH em oxalato de amônio 0,2 mol L⁻¹ (pH_OENS) (1:10) e i) correlação entre os valores de pH em KCl 1 mol L⁻¹ com os medidos na solução de CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹, nas relações solo:solução de 1:10 e 1:2,5, respectivamente, com as doses de calcário aplicadas nos solos do Acre (AC9), Pernambuco (PE), Rosário do Sul (RSRS), Bom retiro (SCBR) e de Curitibaanos (SCCB) após cultivo de soja, durante 60 dias, em casa de vegetação. (Conclusão).



Doses de Calcário x H+Al (t ha⁻¹)

Fonte: Elaborado pelo autor, 2017.

Tabela 6- Valores de pH em CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹ (relação solo:solução de 1:10) obtidos após a extração química sequencial em cinco perfis de solos ácidos brasileiros.

Solos ⁽¹⁾	Médias dos tratamentos ⁽²⁾
AC9	4,44BC
PE	4,36C
RSRS	4,56AB
SCBR	4,33C
SCCB	4,60A

⁽¹⁾ Acre: Perfil 9 (AC9), PE: Pernambuco, Rio Grande do Sul: Rosário do Sul (RSRS), Santa Catarina: Bom Retiro (SCBR) e Curitibaanos (SCCB). ⁽²⁾ Média das doses de calcário aplicadas nos solos. Médias seguidas pela mesma letra nas colunas não diferem significativamente entre si pelo teste de Tukey ao nível de 5%.

Fonte: Elaborado pelo autor, 2017.

Nos extratos do CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ (1;2,5), do KCl 1 mol L^{-1} (1:10), ambos determinados pelo método da ENS, os valores de pH foram cerca de 0,2 a 0,8 unidades de pH mais baixos daqueles determinados em água nos solos com e sem aplicação de calcário. Quando comparados entre si, nota-se uma alta correlação (considerando todos os solos e as médias das doses de calcário aplicadas aos mesmos) nos valores de pH medidos após a extração com esses extratores (Figura 14i). Portanto, independentemente da concentração salina, do efeito da diluição ou do sal empregado, ambos mantiveram quantidades semelhantes de H^+ na solução, como observado por Cunha et al. (2015) em estudo realizado com os mesmos solos. Apesar dessa similaridade entre o pH medido nesses extratores, nota-se maior redução do $\text{pH}_{\text{KClENS}}$, evidenciada pela maior inclinação das retas (Figura 14g). Essa redução do $\text{pH}_{\text{KClENS}}$ ocorreu devido à dissolução de outras formas de Al, além da trocável, induzidas pela maior concentração salina, que aumenta a força iônica da solução incrementando, assim, a hidrólise do Al (Cunha et al., 2015). Isto não deve ter ocorrido na extração sequencial, em virtude da extração prévia de algumas dessas formas. Resultados similares foram encontrados por Inda et al. (2006), Almeida et al. (2010) e Bernini et al. (2013).

Exceção ocorreu para o pH medido no extrato do oxalato de amônio $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ em ambos os métodos (ES e ENS), em que os valores de pH foram similares mesmo com o aumento das doses de calcário aplicadas nos solos. Porém, inferiores aos determinados em água e nos demais extratores (Figuras 14e e 14h), confirmando a eficácia dessa solução em tamponar os extratos, devido ao seu efeito tamponante e fortemente ácido.

Em geral, as médias dos pH's determinados entre os diferentes extratores e nas duas relações solo:solução (1:2,5 e 1:10) foram similares, levando a crer que o aumento da relação solo:solução não influenciou na medida do pH dos extratos. Isso se deve, segundo Almeida e Ernani (1996), a dissociação de H^+ pela fase sólida do solo que continuou tamponando o pH. Essa similaridade, segundo Cunha et al. (2015), pode estar também relacionada com o tempo e com o modo de agitação (manual com bastão de vidro e mais enérgica em agitador horizontal) das amostras, que poderiam estar promovendo o maior deslocamento do Al na solução por reações de troca, anulando ou minimizando o efeito da diluição.

5.3.2 Extração química sequencial (Al_{ES}) e não sequencial (Al_{ENS}) do alumínio

Apesar dos baixos (menores que $4 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$), elevados teores “trocáveis” de Al (acima de $4 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$) ou muito elevados (acima de $10 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$) obtidos pelos diferentes métodos de determinação (Al_{ES} e Al_{ENS}) e quantificação (titulação e EAA) os valores de Al apresentaram

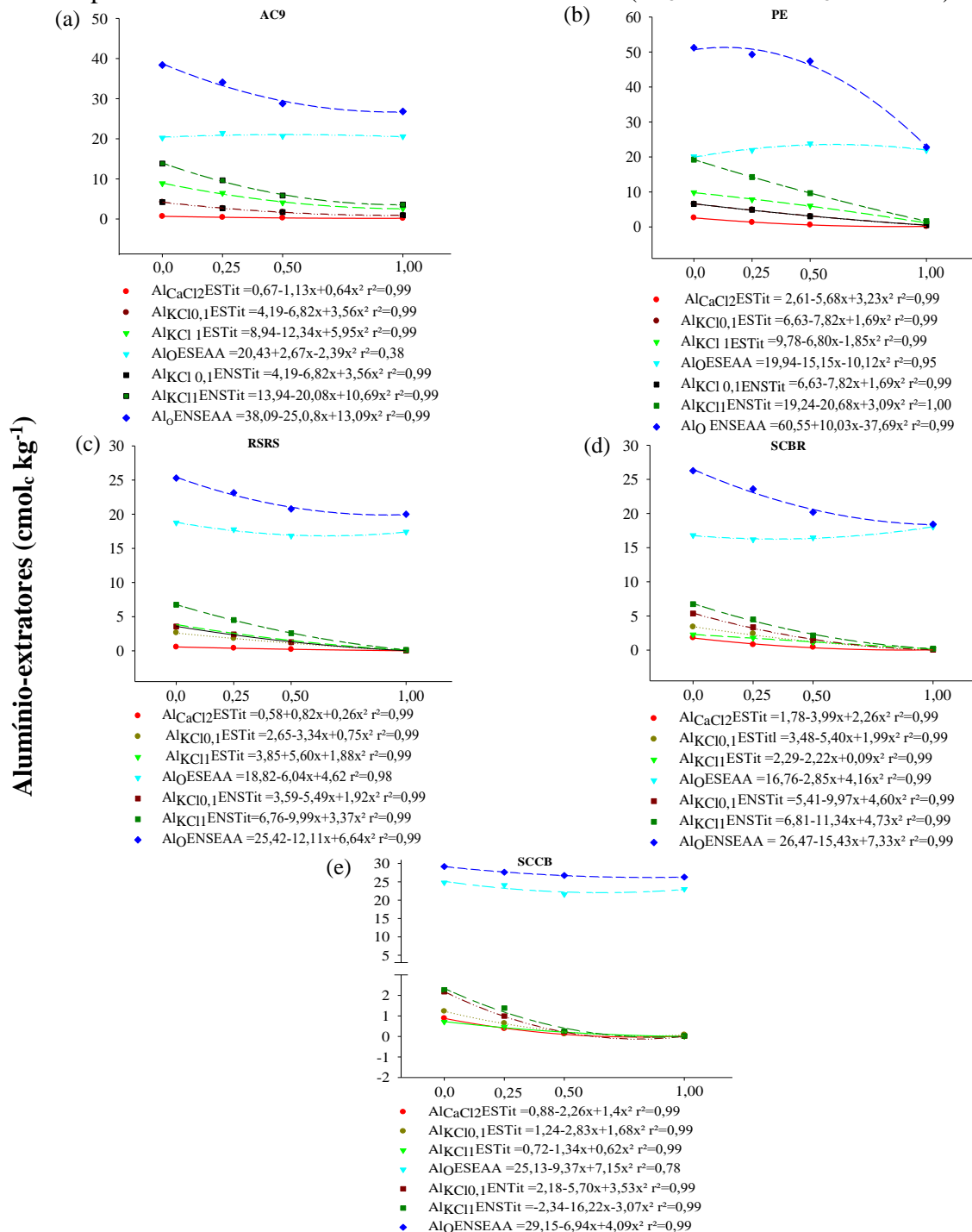
ajuste quadrático e alta correlação com as doses de calcário aplicadas aos solos (Figuras 15 e 16).

Cabe salientar que, os teores de Al quantificados por titulação foram similares aos determinados por EAA e apresentaram alta correlação (r^2 entre 0,97 e 0,98) linear positiva (considerando todos os solos e as médias das doses de calcário aplicada aos mesmos) (Figura 17) independentemente do método de extração (ES e ENS), conforme encontrado por Boeira et al. (2004), Bernini et al. (2013) e Cunha et al. (2015). Essa similaridade entre os métodos de quantificação ocorre em solos com baixos teores de MO (Boeira et al., 2004), como os utilizados neste estudo, em que são encontradas baixas quantidades de H^+ provenientes da ionização dos ácidos orgânicos da MO (Coelho et al., 2010) que podem estar contribuindo pouco para o aumento do Al.

Na primeira ES, o $CaCl_2$ 0,01 mol L^{-1} extraiu os menores teores de Al por titulação (Al_{CaCl_2ES}) (Figura 15) e por EAA (Figura 16) em todos os solos quando comparado aos demais extratores. Após a segunda extração, com KCl 0,1 mol L^{-1} nota-se, exceto no solo SCCB, que os teores de Al extraídos por essa solução ($Al_{KCl0,1ES}$) foram mais elevados nos solos AC9, PE, RSRS e SCBR (Figuras 15 e 16). Na média de todos os solos o $Al_{KCl0,1ES}$ foi três vezes maior do que o $Al_{CaCl_20,01ES}$, porém, 2,8 vezes menores em relação aos determinados após a adição da solução de KCl 1 mol L^{-1} (Al_{KCl1ES}), independentemente do método de quantificação utilizado e da dose de calcário aplicada (Figuras 15 e 16). Comportamento similar foi obtido pelo Al_{ENS} pela solução de KCl 0,1 mol L^{-1} ($Al_{KCl0,1ENS}$) sendo, na média de todos os solos, cerca de 2,05 vezes menor em relação aos obtidos com o uso do KCl 1 mol L^{-1} (Figuras 15 e 16).

Os baixos teores do Al_{CaCl_2ES} , do $Al_{KCl0,1ES}$ e $Al_{KCl0,1ENS}$, segundo Almeida et al. (2010) e Cunha et al. (2015), estão relacionados com a menor concentração salina desses sais, que promovem menor hidrólise dos compostos de Al, podendo representar mais realisticamente as formas de Al trocável em equilíbrio mais imediato com o Al da solução do solo. Essa conclusão é, ademais, amparada pela similaridade entre o pH medido nos extratos das soluções de KCl 0,1 e 1 mol L^{-1} (Figuras 14c, 14f e 14g) em ambos os métodos de extração. Porém, os teores de $Al_{KCl0,1ES}$ e $Al_{KCl0,1ENS}$ foram inferiores aos obtidos pelo Al_{KCl1ES} e pelos extraídos pela ENS ($Al_{KCl1ENS}$), confirmando a hipótese de que os elevados teores de Al estão diretamente relacionados com a concentração salina do extrator utilizado.

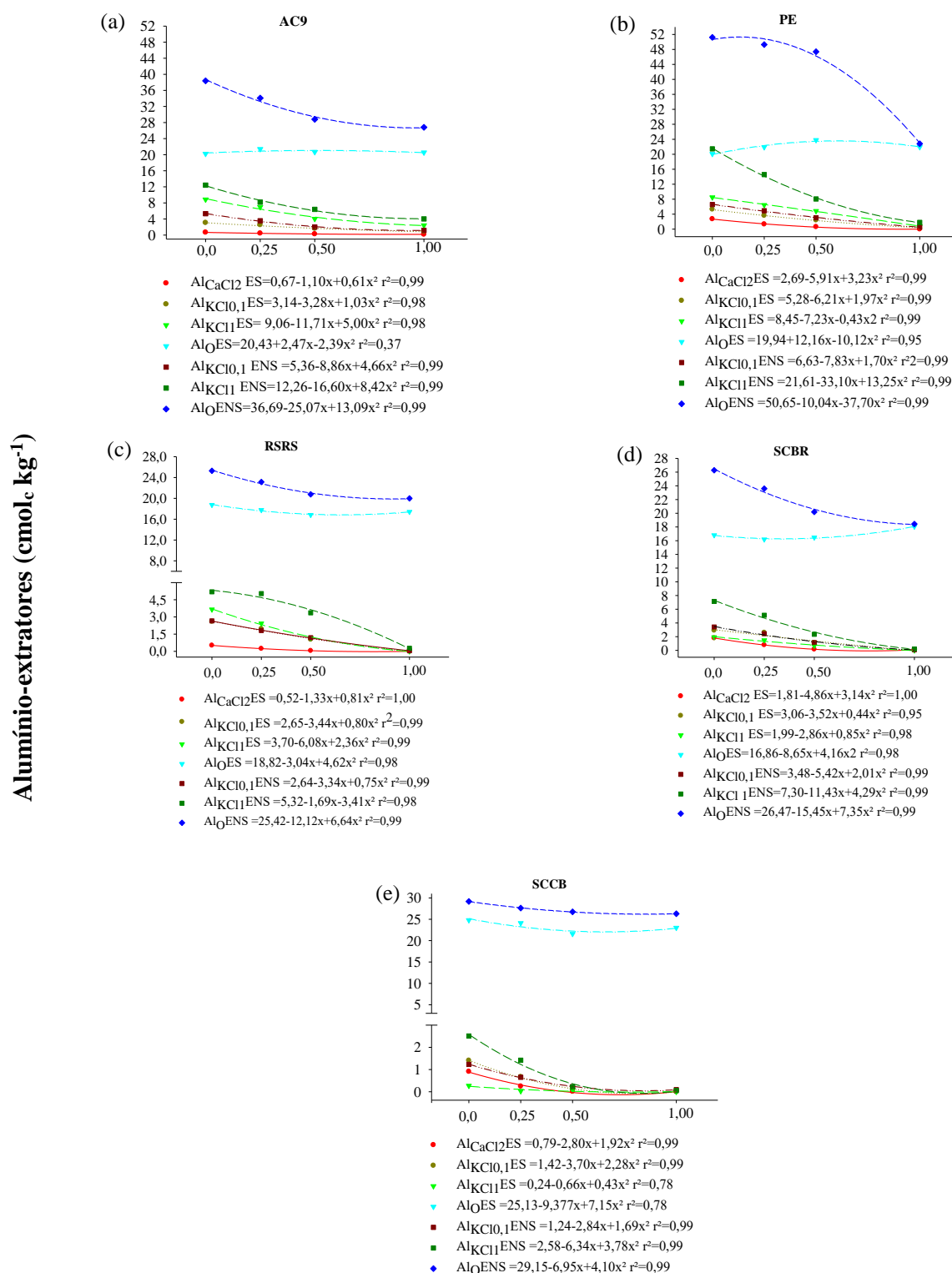
Figura 15- Correlação entre o alumínio extraído pelos diferentes extratores com as doses de calcário aplicadas nos solos do: a) Acre (AC9); b) Pernambuco (PE); c) Rosário do Sul (RSRS); d) Bom Retiro (SCBR) e; e) Curitiba (SCCB), ambos na relação solo:solução 1:10 obtidos pelos métodos de extração química sequencial (ES) e não sequencial (ENS), quantificados por titulação (Tit), exceto para o oxalato de amônio em ambos os métodos ($Al_{O}ESEAA$ e $Al_{O}ENSEAA$).



Doses de Calcário x H+Al ($t\ ha^{-1}$)

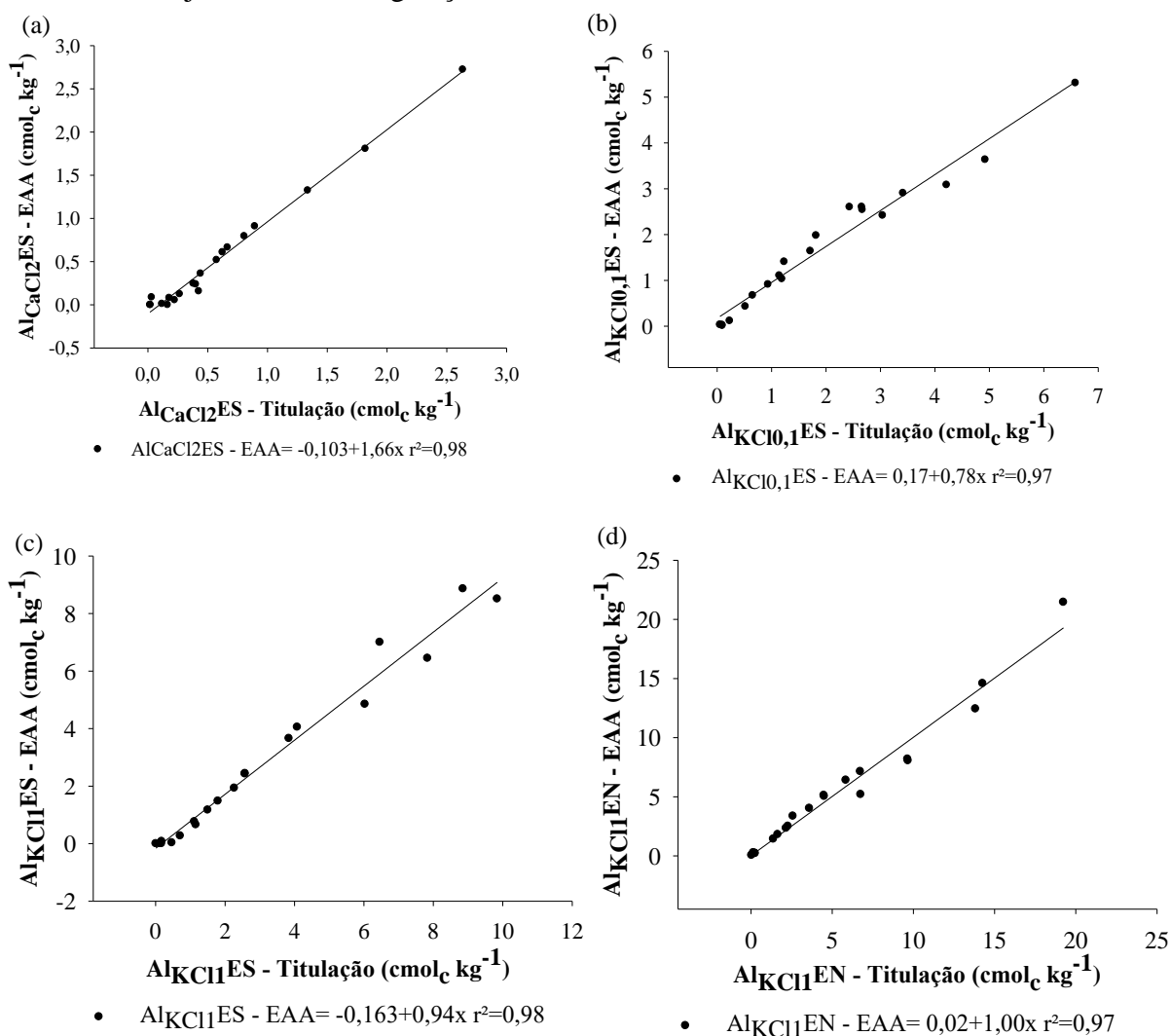
Fonte: Elaborado pelo autor, 2017.

Figura 16- Relação entre o alumínio extraído pelos diferentes extratores e métodos de extração de com as doses de calcário aplicadas nos solos do: a) Acre (AC9); b) Pernambuco (PE); c) Rosário do Sul (RSRS); d) Bom Retiro (SCBR) e; e) Curitibaanos (SCCB) obtidos pelos sequencial (ES) e não sequencial (ENS), quantificados por espectrofotometria de absorção atômica (EAA).



Fonte: Elaborado pelo autor, 2017.

Figura 17- Relação entre o: a) $\text{Al}_{\text{CaCl}_2\text{ES}}$ – Titulação x $\text{Al}_{\text{CaCl}_2\text{ES}}$ – EAA; b) $\text{Al}_{\text{KCl}0,1\text{ES}}$ – Titulação x $\text{Al}_{\text{KCl}0,1\text{ES}}$ – EAA; c) $\text{Al}_{\text{KCl}1\text{ES}}$ – Titulação x $\text{Al}_{\text{KCl}1\text{ES}}$ – EAA e; d) $\text{Al}_{\text{KCl}1\text{EN}}$ – Titulação x $\text{Al}_{\text{KCl}1\text{EN}}$ – EAA extraídos dos solos estudados, após 98 dias de incubação e 60 dias de cultivo da soja em casa de vegetação.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2017.

Os teores de $\text{Al}_{\text{KCl}1\text{ES}}$ e $\text{Al}_{\text{KCl}1\text{ENS}}$ quantificados tanto por titulação (Figura 15) como por EAA (Figura 16) foram baixos no solo SCCB, elevados nos solos RSRS e SCBR e muito elevados nos solos AC9 e PE, sendo sempre maiores do que o Al extraído pelos sais menos concentrados, principalmente nos tratamentos controle. Apesar disso, a soma do Al das extrações sequenciais com CaCl_2 , $\text{KCl } 0,1$ e $\text{KCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$ foi muito próxima do Al obtido com uma única extração com $\text{KCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$ (Figuras 15 e 16), independentemente do método de quantificação, mantendo-se uma alta correlação entre esses métodos (vide tabela 7, item 5.3.4). A proximidade entre a soma do Al_{ES} com o Al_{ENS} , sugere que o método da ES foi adequado para o conhecimento das diferentes frações do Al que podem estar contribuindo para a

superestimação do Al trocável, porém, impraticável de ser utilizado em laboratórios de rotina pela demora na obtenção dos resultados.

A superestimação do Al “trocável” pelo sal de KCl 1 mol L⁻¹ estaria relacionada, segundo Cunha et al. (2014; 2015), com a mineralogia diferenciada da fração argila desses solos e com a alta concentração salina da solução de KCl 1 mol L⁻¹, que pode estar dissolvendo não só as formas monoméricas de compostos de Al, mas também parte de polímeros de Al inorgânicos de baixa cristalinidade e amorfas de fases discretas e polímeros de Al de entrecamadas de argilominerais 2:1, evidenciada pela alta correlação entre o Al-KCl e o Al_O. Esses elevados teores do Al “trocável” podem induzir a um cálculo superestimado da m% do solo podendo estar indicando uma eventual toxidez de Al pelas plantas, sem que esta esteja sendo manifestada pelas mesmas (CUNHA et al., 2015). Entretanto, observa-se que não há diferença no comportamento das curvas e dos teores de Al-KCl no solo SCCB (mais caulinitico), tanto na ES como na ENS, demonstrando que para solos mais intemperizados, o KCl 1 mol L⁻¹ estima de forma adequada o Al que está em equilíbrio mais imediato com o da solução do solo (Figuras 15e e 16e).

Na quarta ES, com oxalato de amônio, os teores de Al_O foram muito mais elevados quando comparados aos demais extratores, principalmente nos solos AC9 (Figuras 15a e 16a) e PE (Figuras 15b e 16b), sendo na média de todos os solos e tratamentos, 33; 10 e 6,5 vezes maior que o Al_{CaCl2}ES, o Al_{KCl0,1}ES e o Al_{KCl1}ES, respectivamente, e 1,4 vezes menores do que Al_O pelo método ENS, quantificado por espectrofotometria de absorção atômica (Al_OENS) (Figuras 15 e 16). No entanto, somando-se o Al da ES obtido com os quatro extratores, observou-se que os teores de Al quantificados foram muito similares aos obtidos por uma única extração com o oxalato (Al_OENS) (Figuras 15 e 16), havendo alta correlação entre os métodos (Tabela 10, Soma ES x Al_O). Este comportamento indica que o sal de oxalato obtido na ENS extraiu, além do Al de formas amorfas ou de baixa cristalinidade, também o Al adsorvido e quantificado pelos demais sais.

O fato da calagem não ter promovido variações expressivas nos teores de Al quantificados na última ES com o oxalato de amônio (Al_OES), em praticamente todos os solos (Figuras 15 e 16), demonstra que as formas de baixa cristalinidade dos compostos de Al remanescentes após a terceira extração devem ser muito estáveis, não sendo neutralizadas pela calagem. Decorrente disso, poder-se-ia interpretar que as formas de baixa cristalinidade de Al foram pouco afetadas pelos tratamentos, o que contraria a interpretação anterior de que o Al obtido pelo KCl 1 mol L⁻¹ pode superestimar as formas trocáveis do elemento. Entretanto, é fato conhecido que a solução de oxalato de amônio não é totalmente seletiva, podendo incluir

formas muito variadas de compostos orgânicos e inorgânicos, tais como Al-MO, polímeros inorgânicos amorfos discretos e formas destes polímeros presentes nas entrecamadas dos minerais de camada 2:1 (ALMEIDA et al., 2010; CUNHA et al., 2014; 2015; OLATUNJI et al., 2015), além do próprio Al trocável. Desse modo, formas de Al amorfas de menor estabilidade podem ter sido solubilizadas pelo KCl 1 mol L⁻¹, embora não tenham sido computadas no cálculo do Al₀ da ES, uma vez que já haviam sido solubilizadas e contabilizadas na extração anterior com o sal de KCl.

5.3.3 Alumínio extraído com diferentes extratores e toxidez às plantas de soja

A calagem promoveu aumento significativo do pH, das bases trocáveis, da soma (S) e saturação por base (V%), tanto nos solos como na solução destes (Tabela 3), principalmente naqueles em que seus teores eram baixos ou muito baixos (PE, SCBR e SCCB) (Tabela 1), resultando numa considerável diminuição nos teores de Al-KCl. No entanto, nos solos AC9 e PE, mesmo com a utilização da dose mais alta (1,00 x H+Al), os valores mantiveram-se altos 3,59 e 1,85 cmol_c kg⁻¹ (Tabela 3), respectivamente. Essa não neutralização do Al pode ter ocorrido, segundo Caires et al. (2003) e Flora et al. (2007), pela dificuldade de o calcário neutralizar a acidez, pelo aumento da retenção de cátions em decorrência da geração de cargas elétricas negativas com o aumento do pH do solo (ERNANI et al., 2007; CASTRO et al., 2015; CRUSCIOL et al., 2011; CASTRO e CRUSCIOL, 2013). Além disso, os ânions resultantes de sua dissolução, responsáveis pela correção da acidez, são também consumidos nas reações com outros cátions ácidos (Al³⁺, Mn²⁺ e Fe²⁺) na camada de deposição do calcário. Ou pode estar relacionada com a não neutralização de outras formas de Al pelo calcário podendo ter sido extraídas pela solução de KCl e computadas como trocáveis após a titulação com base.

Em geral, a produção de matéria seca total (MST) (Figura 18a) e o acúmulo de nutrientes nas plantas de soja (ANTV_{PS}) apresentaram ajuste quadrático e alta correlação positiva com as doses de calcário aplicadas aos solos (Figuras 18b a 18f).

No solo AC9 foram obtidos teores muito elevados de Al-KCl e do Al₀ pelos métodos da ES e ENS em relação aos outros extratores (Figuras 15a e 16a), elevada atividade das espécies tóxicas de Al (AETAl) e do somatório das formas tóxicas de Al (A Σ FTAl) na solução desse solo (Figuras 8a, 10a, 11a e 12a). Mesmo assim, observa-se que não há resposta desse solo à calagem, uma vez que a maior produção de MST (Figura 18a) e ANTV_{PS} (Figura 18b) ocorreu nos tratamentos controle, em que a m% do solo era de 40% (Tabela 3).

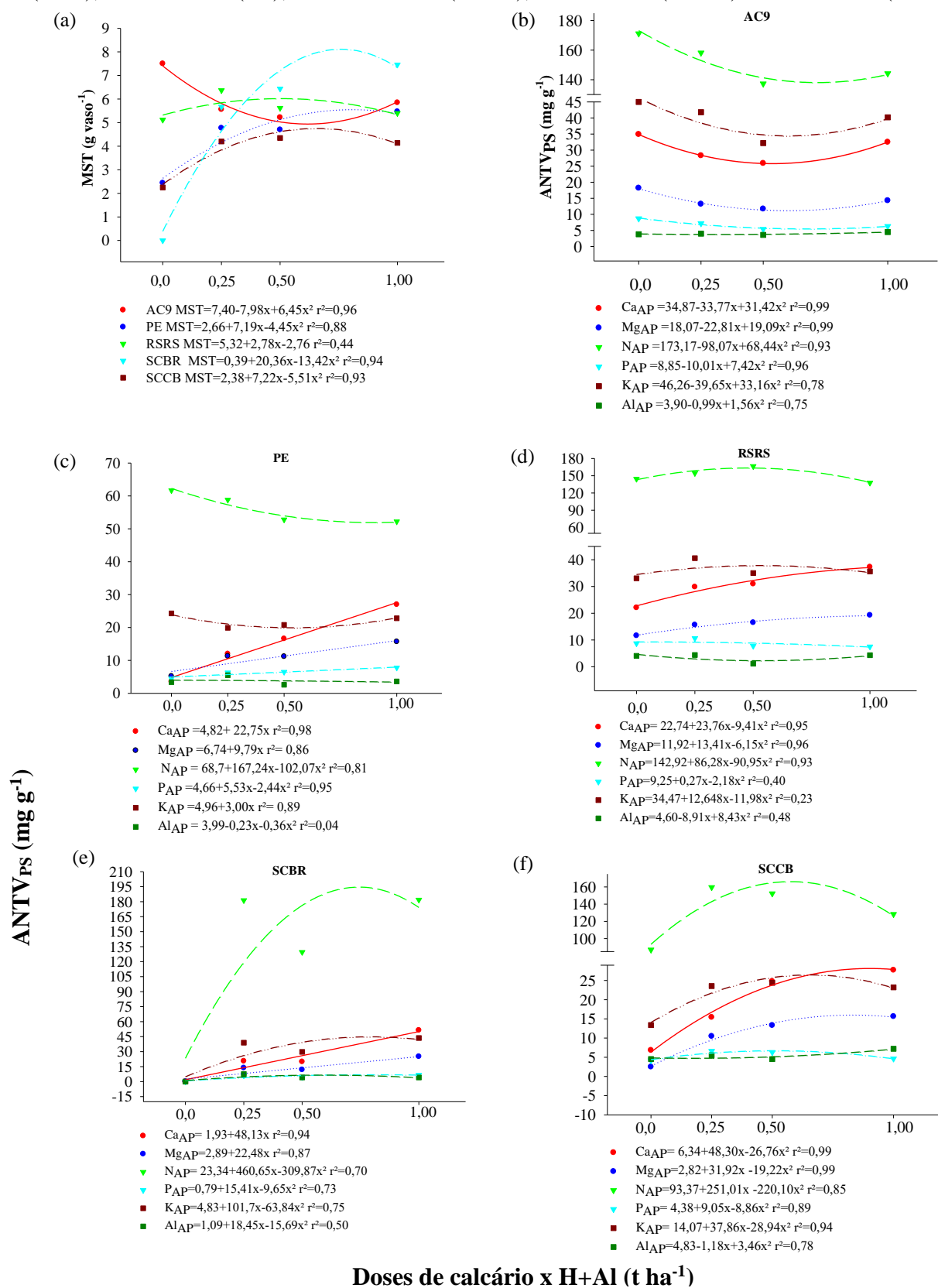
O solo RSRS tem o mesmo comportamento em relação aos teores de Al (Figuras 15c e 16c) mencionados anteriormente. Nesse solo foi observado que a AETAl e a A Σ FTAl na

solução do solo (Figuras 8c, 10c, 11c e 12 c) foram menores entre todos os solos nos tratamentos controle. Com a utilização da primeira dose de calcário ($0,25 \times H+Al$) aumentou a S e V% que já eram altas (Tabela 3), diminuiu os teores de Al extraídos pelos extratores (Figuras 15c e 16c) e a m% do solo de 37 para 27% (ideal para um bom desenvolvimento dessa cultura, segundo Smyth e Cravo, 1992) proporcionando maior produção de MST (Figura 10a) e aumento do $ANTV_{PS}$ (Figura 10d) nessa dose. Porém, com a aplicação das demais doses de calcário a produção de MST e do $ANTV_{PS}$ foram similares. Exceto para o Ca^{2+} e Mg^{2+} que aumentaram com o incremento da calagem.

A pouca ou nenhuma manifestação de toxidez do Al nas plantas de soja cultivadas nos solos AC9 e RSRS, estão relacionadas com a relação do Ca^{2+} e do Mg^{2+} com o Al trocável e com o Al da solução do solo. Para esses solos, notadamente nos tratamentos controle, mesmo com a m% do solo estando na faixa de 30 a 40%, que poderiam ser considerados valores elevados para a maioria das plantas cultivadas (NOLLA e ANGHINONI, 2006; HASHIMOTO et al., 2010), as relações $(Ca+Mg)/Al$ e Ca/Al trocáveis para o solo AC9 foram de 1,47 e 1,22, respectivamente, e para o solo RSRS de 1,66 e 1,28, respectivamente. Já essas mesmas relações na solução do solo foram de 9,07 e 6,69 respectivamente para o AC9 e de 9,25 e 5,75 respectivamente para o RSRS. Os valores dessas relações, portanto, são bem mais altos do que os preconizados como adequados na literatura, principalmente para a relação Ca/Al trocável, indicada como 0,42 por Smyth e Cravo (1992) e como 0,48 por Gama e Kiehl (1999). Isso indica que solos que possuem quantidades de cálcio superiores às do Al, suficientes para manter a relação Ca/Al trocável elevada, as plantas podem não ser afetadas por elevadas quantidades de Al (GAMA e KIEHL, 1999) na solução do solo, mesmo que a m% do solo esteja elevada.

Nos solos PE e SCBR, diferentemente dos demais (AC9, RSRS e SCCB), a $AETAl$ e a $A\Sigma FTAI$ na solução do solo foram muito elevadas (Figuras 8, 10, 11 e 12), bem como a m% do solo e da solução do solo e os teores de Al obtidos pelos diferentes extratores, métodos de extração e de quantificação (Figuras 15b e 16b e 15d 16d). Portanto, o Al parece ter sido o responsável direto pela baixa produção de MST e do $ANTV_{PS}$ nesses solos, principalmente nos tratamentos controle (Figuras 18c e 18e, respectivamente). No entanto, com a aplicação da primeira dose de calcário ($0,25 \times H+Al$) houve aumento na produção de MST e do $ANTV_{PS}$ mesmo a m% do solo e da solução do solo em níveis considerados elevados para um bom desenvolvimento dessa cultura (Tabelas 3 e 4, respectivamente).

Figura 18- Correlação entre doses de calcário aplicadas nos solos com a (o): a) matéria seca total (MST), b) acúmulo de nutrientes nas plantas de soja (ANTV_{PS}) cultivadas nos solos do Acre (AC9), Pernambuco (PE), Rosário do Sul (RSRS), Bom Retiro (SCBR) e Curitiba (SCCB).



Fonte: Elaborado pelo autor, 2017.

Por outro lado, no solo SCCB observa-se que a $AETAl$, a $A\Sigma FTAI$ (Figuras 8e, 10e, 11e e 12e), a m% do solo e da solução foram elevadas (Tabelas 3 e 4, respectivamente), entretanto, os teores de Al extraídos pelos diferentes extratores e métodos de extração e quantificação foram similares (Figuras 15e e 16e). Exceto para o Al_{OES} em que os teores desse elemento encontraram-se em níveis mais elevados (Figuras 15e e 16e) em relação aos outros solos, mas o Al_{OENS} continuou sendo inferior aos determinados nos outros solos (Figuras 15a a 15d e 16a a 16d). O Al nesse solo, nos tratamentos controle, limitou a produção de MST (Figura 18a) e de $ANTV_{PS}$ (Figura 18f). Porém, com a aplicação da primeira dose de calcário ($0,25 \times H+Al$) a m% do solo diminuiu de 86% para 33% (Tabela 3), proporcionando o aumento na produção de MST e de $ANTV_{PS}$ não diferindo com redução da m%, principalmente no primeiro parâmetro avaliado.

A toxidez do Al nos solos PE, SCBR e SCCB, sobretudo nos tratamentos controle, é explicada pelas baixas relações $(Ca+Mg)/Al$ e Ca/Al trocáveis no solo. No PE, essas relações foram respectivamente de 0,20 e 0,09; para os solos SCBR e SCCB, essas relações foram semelhantes, 0,02 e 0,08, respectivamente. Na solução desses mesmos solos as relações $(Ca+Mg)/Al$ e Ca/Al foram, respectivamente, de 1,15 e 0,32 no PE; 0,32 e 0,21 no SCBR e; 1,0 e 0,75 no SCCB. Esses valores são muito mais baixos do que os obtidos nos solos AC9 e RSRS, demonstrando que o Al presente nos solos PE, SCBR e SCCB podem estar exercendo efeitos tóxicos às plantas, uma vez que as quantidades de Ca^{+2} e Mg^{2+} , tanto trocáveis quanto na solução do solo, eram mais baixas do que o Al.

Com a aplicação da primeira dose de calcário ($0,25 \times H+Al$), mesmo com a m% do solo elevada (PE= 62%, SCBR= 56% e SCCB= 33%), as relações $(Ca+Mg)/Al$ e Ca/Al trocáveis situaram-se acima do limite crítico (PE: $(Ca+Mg)/Al=0,60$, $Ca/Al=0,34$; SCBR: $(Ca+Mg)/Al=0,73$, $Ca/Al=0,48$ e SCCB: $(Ca+Mg)/Al=1,84$, $Ca/Al=1,20$) referidos na literatura para a relação Ca/Al (0,42 e 0,48). Nestes casos, os teores muito elevados (PE) e elevados (SCBR) de Al-KCl indicados nas análises como trocáveis podem não estar prejudicando o desenvolvimento das plantas, uma vez que as mesmas continuaram respondendo à calagem nas doses mais altas. Já na solução do solo com o emprego dessa mesma dose ($0,25 \times H+Al$) os valores das relações $(Ca+Mg)/Al$ e Ca/Al foram, respectivamente, de 5,2 e 0,21 no PE, 6,2 e 3,2 no SCBR e de 10,2 e 4,8 no SCCB superiores, portanto, às relações obtidas para esses elementos na forma trocável. Isto leva a crer que a partir dessa dose de calcário, o Al pode não estar exercendo toxidez às plantas ou esse efeito é pouco pronunciado.

Portanto, parece plausível considerar a hipótese de que para esses solos o emprego de $\frac{1}{4}$ ou $\frac{1}{2}$ da dose de calcário (pH em água variando de 4,9 a 5,2) seja suficiente para permitir que

haja um equilíbrio adequado entre os cátions básicos e ácidos na solução, suficientes para garantir que as plantas expressem um bom potencial produtivo.

Cabe salientar que, a falta de resposta das plantas cultivadas, notadamente nos solos AC9 e RSRS pode estar relacionada com a interação entre os íons na solução do solo que, na maioria das vezes podem existir numa concentração efetiva menor do que a concentração analítica, o que determina um menor potencial químico do elemento refletindo na menor toxidez de Al às plantas (MATÚŠ, 2007). Sendo assim, a utilização da atividade desse elemento, no lugar da concentração, tem melhor relação com a resposta das plantas. Além disso, a não resposta das plantas de soja e milho cultivadas nesses solos à calagem, deve estar relacionada também com os teores de P encontrados nos mesmos (Tabela 3). Como se trata de um experimento em casa de vegetação, em que não houve restrição no crescimento de raízes notadamente nos solos AC9 e RSRS e, sobretudo, nas duas primeiras doses de calcário (0,25 e 0,50 x H+Al) nos solos PE, SCBR e SCCB possibilitou maior exploração do solo e, conseqüentemente, maior absorção de água e nutrientes, principalmente o P. Nesses casos como os teores desse nutriente eram muito elevados, exceto nos solos SCBR e SCCB (Tabela 3) após o cultivo da soja, não houve resposta com o incremento das doses de calcário. Ou seja, quando o efeito do Al for no crescimento de raízes (efeito morfológico), aumentando os teores de P não há resposta dos solos à calagem, uma vez que ocorre alteração na dinâmica dos íons na solução do solo, em função do efeito de inativação do Al em solução e pela liberação de Ca, Mg e P na solução do solo (ERNANI et al., 2004; RUTKOWSKA et al., 2015; NOLLA et al., 2013a; NOLLA et al., 2013b). Há que se levar em consideração que se trata de um experimento em casa de vegetação com plantas, portanto, os resultados devem ser interpretados com cautela, pois podem não refletir o que acontece no campo.

5.3.4 Correlações entre o alumínio extraído com diferentes extratores, métodos de extração, quantificação e atividade do somatório das formas tóxicas de alumínio na solução do solo

Foram obtidas altas correlações lineares entre os valores de Al quantificados pelos diferentes extratores, métodos de extração (ES e ENS) e quantificação (titulação e EAA) e também com a $A_{\Sigma FTAI}$ na solução do solo na maioria dos solos avaliados (Tabela 7). Exceção ocorreu para o Al_{OES} em que foram encontradas baixas correlações com alguns extratores e com a $A_{\Sigma FTAI}$ na solução do solo, principalmente nos solos AC9 e SCBR após a ES. Isso pode ter ocorrido, no caso do Al_{OES} , pela eliminação prévia de praticamente todas as frações do Al não diretamente associadas aos compostos de baixa cristalinidade ou “amorfos” do elemento,

decorrentes da utilização prévia dos extratores CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, KCl $0,1$ e 1 mol L^{-1} . Essa hipótese é, além do mais reforçada, pela elevada correlação obtida entre o Al_{OENS} (em que parte das frações mais lábeis do Al estavam ainda presentes na amostra) com os demais extratores e, sobretudo, com a alta correlação do Al_{OENS} com $\text{A}\Sigma\text{FTAl}$ na solução do solo, exceto para o solo SCBR (Tabela 7).

Entretanto, observou-se que no solo AC9 em que se obteve o maior valor de r^2 na comparação entre os métodos de extração, sequenciais ou não, com a $\text{A}\Sigma\text{FTAl}$ na solução do solo (Tabela 7) não houve resposta das plantas à calagem (Figura 18a) mesmo com teores muito elevados de Al-KCl ($13,83 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$), representando em termos de $\text{A}\Sigma\text{FTAl}$ na solução do solo $9,38 \mu\text{mol L}^{-1}$ nos tratamentos controle. Isso leva a crer que para esse solo apesar da alta correlação entre o Al-KCl e a $\text{A}\Sigma\text{FTAl}$, isto pode não estar indicando somente as formas tóxicas de Al no mesmo e a interação de outros íons na inativação do mesmo.

Nos solos em que os teores de Al-KCl são muito elevados (PE; $19,85 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$), elevados (SCBR; $6,71 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$) e baixos (SCCB; $2,22 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$), representando em termos de $\text{A}\Sigma\text{FTAl}$ na solução do solo de $36,62$; $38,07$ e $7,74 \mu\text{mol L}^{-1}$, observou-se alta correlação entre o Al-KCl e a $\text{A}\Sigma\text{FTAl}$ na solução do solo para a maioria dos extratores, métodos de extração e quantificação do Al (Tabela 7). Portanto, o Al-KCl parece estar indicando de forma adequada uma eventual condição de toxidez desse elemento às plantas cultivadas nesses solos, uma vez que houve resposta à calagem nos mesmos, embora isso tenha ocorrido principalmente nas duas primeiras doses de calcário. Desse modo, mesmo que os teores de Al-KCl estejam evidenciando essa condição de toxidez, nesses solos não há a necessidade de se aplicar doses muito altas de calcário para elevar o pH acima de 5,5, pois não há ganhos expressivos na produção de plantas, notadamente no solo de SCCB (Figura 18a).

Os teores de Al obtidos pelo cloreto de cálcio $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{Al}_{\text{CaCl}_2}$), apesar desse sal ter extraído quantidades muito inferiores de Al em relação aos outros extratores foi obtida alta correlação linear do $\text{Al}_{\text{CaCl}_2}$ com o Al extraído com os demais extratores (exceto com o Al_{OES} nos solos AC9 e SCBR) e muito alta com a $\text{A}\Sigma\text{FTAl}$ na solução (Tabela 7), com a produção de MST e com o ANTV_{PS} (Figuras 19 e 20, respectivamente). Esses resultados são similares com os encontrados nos estudos desenvolvidos por Shuman (1990), Houba et al. (1996; 2000), os quais relataram que o cloreto de cálcio, além de dissolver muito menos Al em relação aos sais neutros, é altamente correlacionado com o Al extraído na solução do solo, com a m% trocável e com crescimento e produção de plantas. Segundo Shuman et al. (1990), o método é muito eficaz para prever a toxicidade de Al às plantas, uma vez que é mais fácil de se obter o $\text{Al}_{\text{CaCl}_2}$

do que a m% ou a atividade de Al^{3+} na solução do solo, requerendo apenas uma análise para a determinação do Al, enquanto que as outras requerem análises múltiplas.

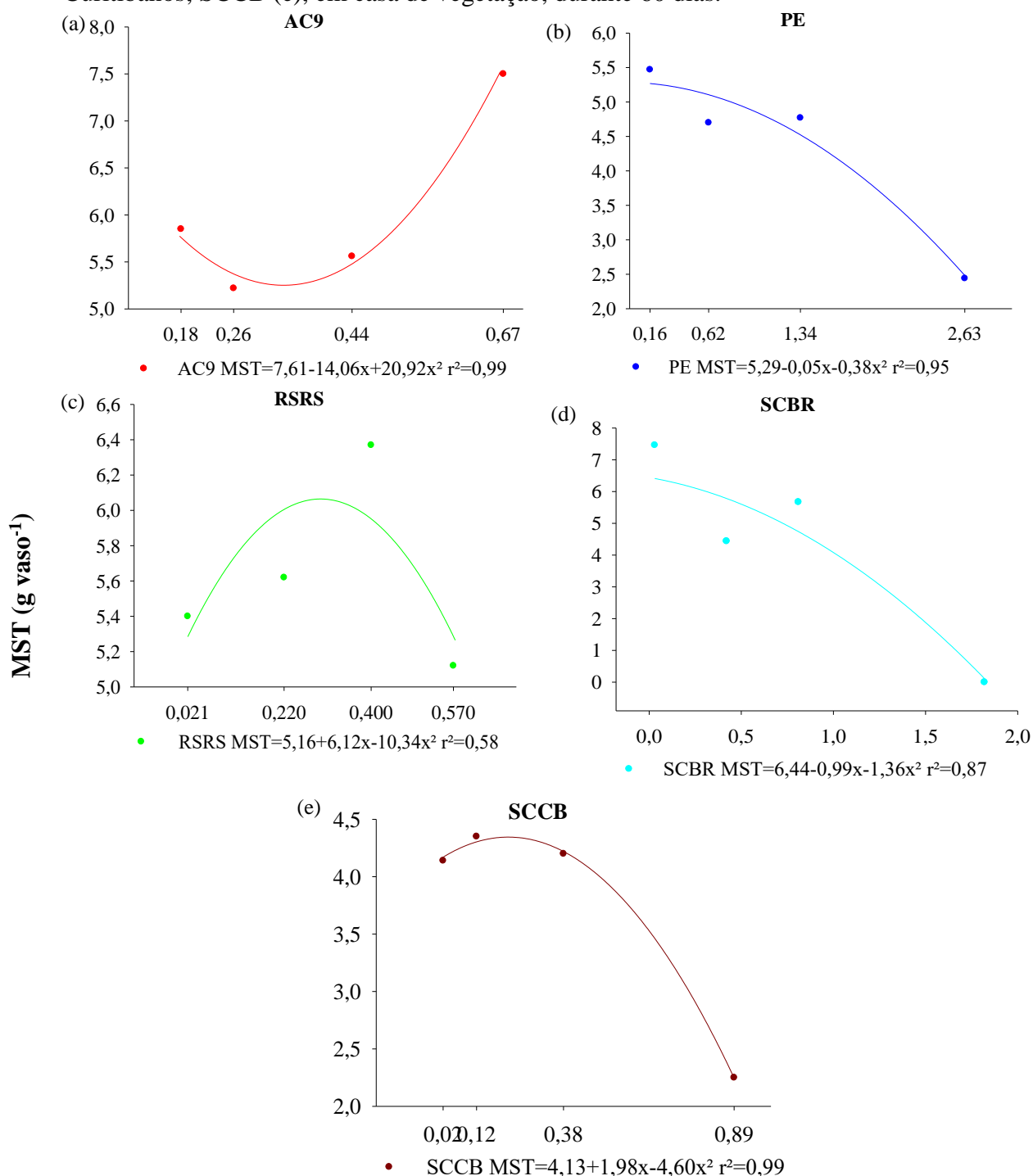
Tabela 7- Correlações entre o Al extraído com diferentes extratores, métodos de extração e quantificação em amostras de cinco perfis de solos ácidos brasileiros, previamente incubados por 98 dias e cultivados com soja durante 60 dias, ambos em casa de vegetação.

Análise e cultivados com soja durante 60 dias, amostras em casa de vegetação.									
Solo ⁽¹⁾	Al _{M,Extração} ⁽²⁾	Titulação			EAA ⁽³⁾	Titulação		EAA	MINTEq
	ES ⁽⁴⁾			Al _O ⁽⁹⁾ENS ⁽⁵⁾		Al _O ⁽¹²⁾	A _{ΣFTAl} ⁽¹³⁾
		Al _{CaCl2} ⁽⁶⁾	Al _{KCl 0,1} ⁽⁷⁾	Al _{KCl} ⁽⁸⁾		Al _{KCl0,1} ⁽¹⁰⁾	Al _{KCl} ⁽¹¹⁾		
r ²									
AC9	Al _{CaCl2} ES	-	0,99	0,99	0,04	0,99	0,99	0,98	0,99
	Al _{KCl 0,1} ES	0,99	-	0,99	0,04	0,99	0,99	0,98	0,95
	Al _{KCl} ES	0,99	-	-	0,01	0,99	0,99	0,99	0,98
	Soma ES ⁽¹⁴⁾	-	-	-	0,02	0,99	0,99	0,99	0,98
	Al _O ES	0,04	-	0,01	-	0,02	0,02	0,01	0,01
	Soma ES ⁽¹⁵⁾	-	-	-	0,001	0,97	0,98	0,99	0,98
	Al _{KCl0,1} ENS	-	-	-	-	-	0,99	-	0,98
	Al _{KCl} ENS	-	-	-	-	0,99	-	0,99	0,99
Al _O ENS	-	-	-	-	0,99	0,99	-	0,99	
PE	Al _{CaCl2} ES	-	0,90	0,80	0,57	0,90	0,89	0,52	0,90
	Al _{KCl 0,1} ES	-	-	0,96	0,30	1,00	0,99	0,79	0,66
	Al _{KCl} ES	-	-	-	0,17	0,97	0,98	0,90	0,55
	Soma ES ⁽¹⁴⁾	-	-	-	0,33	0,99	0,99	0,76	0,71
	Al _O ES	0,57	-	-	-	0,30	0,26	0,90	0,66
	Soma ES ⁽¹⁵⁾	-	-	-	-	0,48	0,95	0,63	0,80
	Al _{KCl0,1} ENS	-	-	-	-	-	0,99	0,79	0,69
	Al _{KCl} ENS	-	-	-	-	-	-	0,82	0,65
Al _O ENS	-	-	-	-	-	-	-	0,77	
RSRS	Al _{CaCl2} ES	-	0,99	0,99	0,59	0,99	0,99	0,95	0,77
	Al _{KCl 0,1} ES	-	-	0,99	0,52	0,99	0,99	0,91	0,79
	Al _{KCl} ES	-	-	-	0,59	0,99	-	0,95	0,80
	SomaES ⁽¹⁴⁾	-	-	-	0,56	0,99	0,99	0,93	0,79
	Al _O ES	0,59	-	-	-	0,61	0,59	0,80	0,60
	SomaES ⁽¹⁵⁾	-	-	-	0,71	0,98	0,98	0,99	0,82
	Al _{KCl0,1} ENS	-	-	-	-	-	0,99	0,95	0,84
	Al _{KCl} ENS	-	-	-	-	0,99	-	0,95	0,80
Al _O ENS	-	-	-	-	0,96	0,95	-	0,88	
SCBR	Al _{CaCl2} ES	-	0,92	0,84	0,84	0,96	0,94	0,94	0,88
	Al _{KCl 0,1} ES	-	-	0,97	0,41	0,99	0,99	0,99	0,65
	Al _{KCl} ES	-	-	-	0,56	0,94	0,96	0,93	0,53
	SomaES ⁽¹⁴⁾	-	-	-	0,40	0,99	0,99	0,98	0,68
	Al _O ES	0,20	-	-	-	0,32	0,36	0,32	0,02
	Soma ES ⁽¹⁵⁾	-	-	-	0,18	0,93	0,96	0,97	0,85
	Al _{KCl0,1} ENS	-	-	-	-	-	0,99	0,99	0,76
	Al _{KCl} ENS	-	-	-	-	-	-	0,99	0,70
Al _O ENS	-	-	-	-	0,99	0,99	-	0,23	
SCCB	Al _{CaCl2} ES	-	0,99	0,99	0,65	0,99	0,96	0,99	0,93
	Al _{KCl 0,1} ES	-	-	0,96	0,68	0,99	0,98	0,99	0,88
	Al _{KCl} ES	-	-	-	0,62	0,95	0,98	0,96	0,76
	SomaES ⁽¹³⁾	-	-	-	0,66	0,99	0,98	0,99	0,93
	Al _O ES	0,65	-	-	-	0,70	0,74	0,63	0,49
	SomaES ⁽¹⁴⁾	-	-	-	0,92	0,91	0,93	0,87	0,88
	Al _{KCl0,1} ENS	-	-	-	-	-	0,98	0,99	0,95
	Al _{KCl} ENS	-	-	-	-	-	-	0,97	0,79
Al _O ENS	-	-	-	-	0,99	0,97	-	0,81	

⁽¹⁾ Acre: Perfil 9 (AC9), PE: Pernambuco, Rio Grande do Sul: Rosário do Sul (RSRS), Santa Catarina: Bom Retiro (SCBR) e Curitiba (SCCB); ⁽²⁾ Alumínio extraído pelos diferentes extratores e métodos de extração; ⁽³⁾ Espectrofotometria de absorção atômica; ⁽⁴⁾ e ⁽⁵⁾ Extração química sequencial e não sequencial, respectivamente; ⁽⁶⁾ Alumínio extraído com a solução de cloreto de cálcio 0,01 mol L⁻¹; ⁽⁷⁾ e ⁽¹⁰⁾ Alumínio extraído com a solução de KCl 0,1 mol L⁻¹; ⁽⁸⁾ e ⁽¹¹⁾ Alumínio extraído com a solução de KCl 1 mol L⁻¹; ⁽⁹⁾ e ⁽¹²⁾ Alumínio extraído com a solução de oxalato de amônio 0,2 mol L⁻¹; ⁽¹³⁾ Atividade do somatório das formas tóxicas do alumínio na solução do solo, ⁽¹⁴⁾ Al_{CaCl2}ES + Al_{KCl0,1}ES + Al_{KCl 1}ES e ⁽¹⁵⁾ Al_{CaCl2}ES + Al_{KCl0,1}ES + Al_{KCl 1}ES + Al_OES.

Fonte: Elaborado pelo autor, 2017.

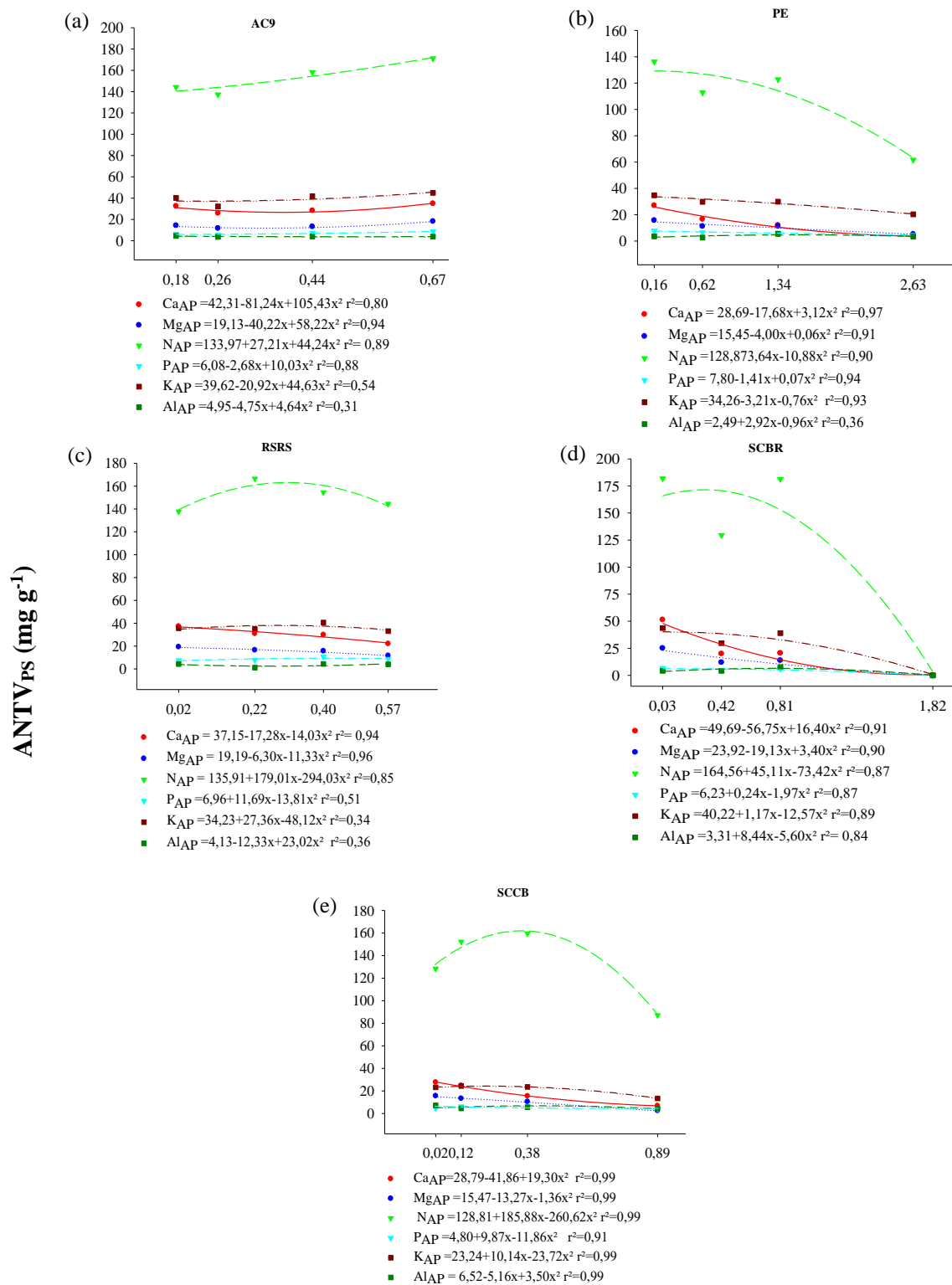
Figura 19- Relação entre os teores de alumínio extraídos pela solução de cloreto de cálcio 0,01 mol L⁻¹ com a matéria seca total (MST) produzida pelas plantas de soja, cultivadas nos solos do Acre; AC9 (a), Pernambuco; PE (b), Rosário do Sul; RSRS (c), Bom Retiro; SCBR (d) e de Curitiba; SCCB (e), em casa de vegetação, durante 60 dias.



AlCaCl₂ES 0,01 mol L⁻¹ (cmol_c kg⁻¹)

Fonte: Elaborado pelo autor, 2017.

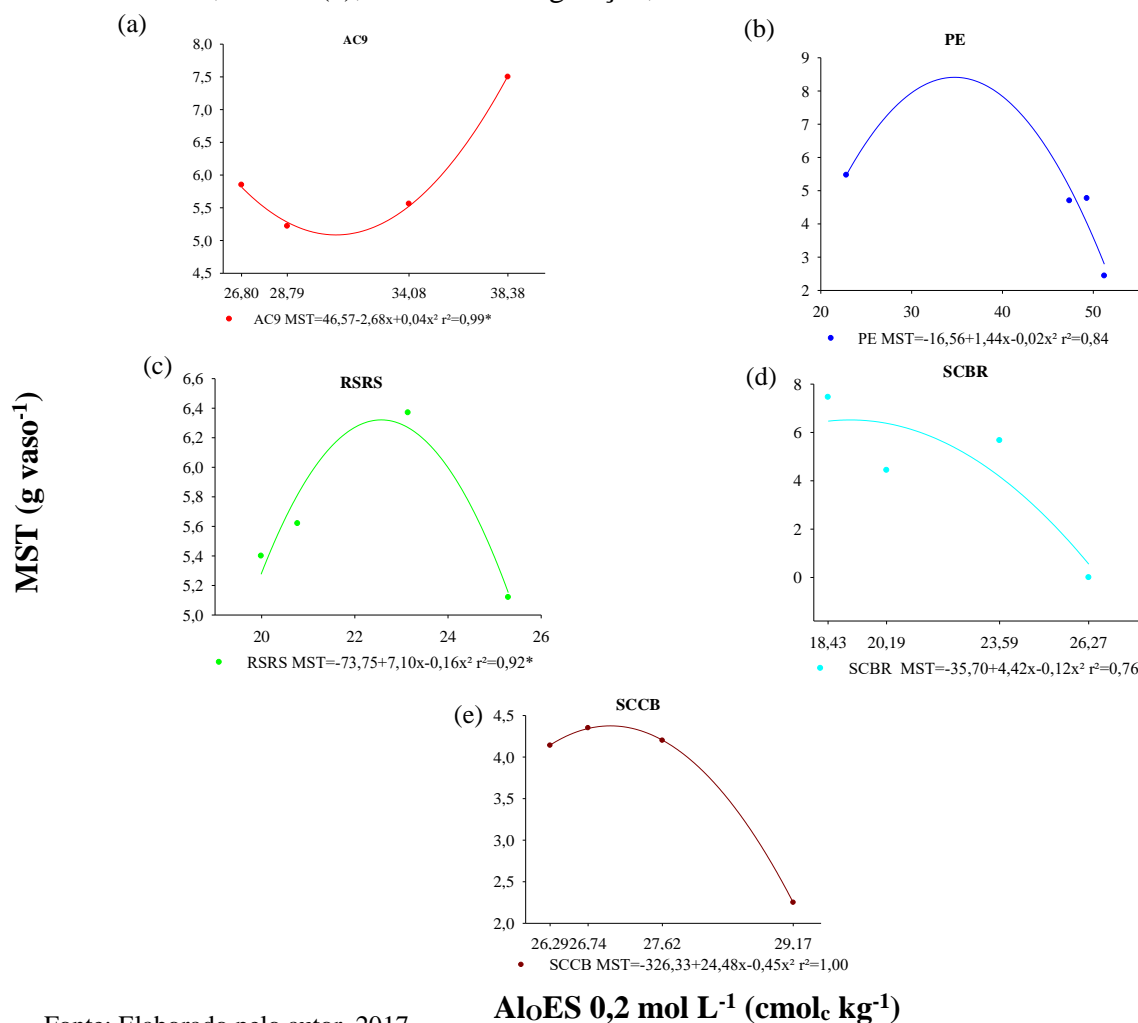
Figura 20 - Relação entre os teores de alumínio extraídos pela solução de cloreto de cálcio 0,01 mol L⁻¹ com o acúmulo dos nutrientes nos tecidos vegetais das plantas de soja (ANTVPS), cultivadas nos solos do Acre; AC9 (a), Pernambuco; PE (b), Rosário do Sul; RSRS (c), Bom Retiro; SCBR (d) e de Curitiba; SCCB (e), em casa de vegetação, durante 60 dias.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2017.

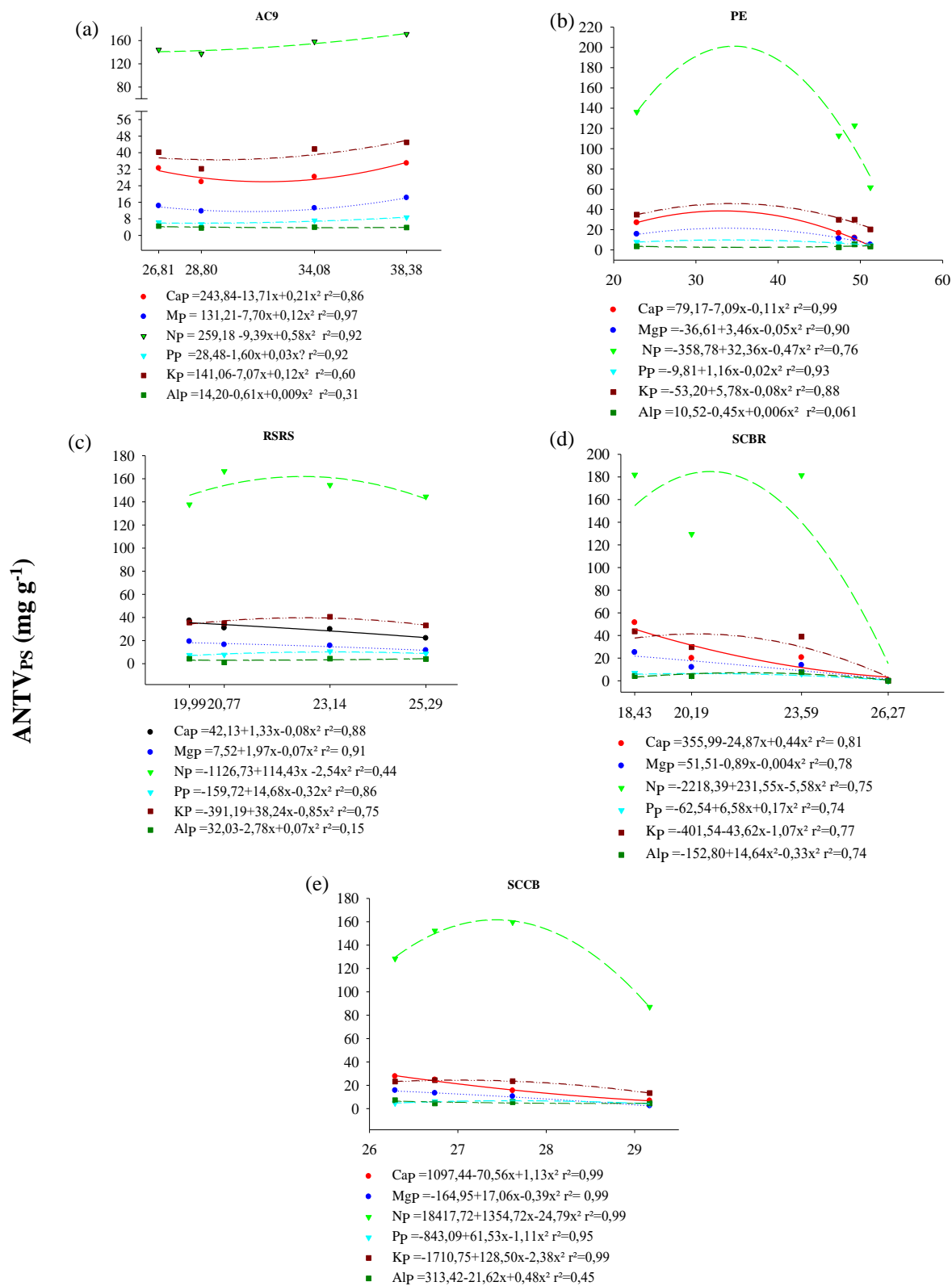
Para o Al_O , em virtude de se tratar de formas provavelmente de equilíbrio muito lento com o Al da solução, não era esperado que tivessem correlação com a $A_{\Sigma FTAI}$ na solução do solo, com o Al_{CaCl_2ES} e com Al_{KClO_4ENS} (por terem valores muito inferiores de Al) (Tabela 7), com a produção de MST (Figura 21) e com o $ANTV_{PS}$ (para os macronutrientes r^2 entre 0,72 a 0,99) (Figura 22). No entanto, houve baixa correlação entre o Al_OENS com o Al $ANTV_{PS}$ cultivadas nos solos AC9, RSRS e SCCB (r^2 de 0,31; 0,15 e 0,45, respectivamente), muito baixa no solo PE ($r^2=0,061$) e alta no SCBR (0,74) (Figura 22). Esperava-se alta correlação com o Al-KCl como verificado por Cunha et al. (2015) e, conseqüentemente, com a m% do solo como também ocorreu neste estudo. No entanto, apesar dessas altas correlações, esse extrator não é adequado para indicar o potencial tóxico do Al às plantas, pois dissolve outras frações de Al além da trocável, sendo estas indisponíveis na solução às plantas.

Figura 21- Relação entre os teores de alumínio extraídos pela solução de oxalato de amônio $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ com a matéria seca total (MST) produzida pelas plantas de soja, cultivadas nos solos Acre; AC9 (a), Pernambuco; PE (b), Rosário do Sul; RSRS (c), Bom Retiro; SCBR (d) e de Curitiba; SCCB (e), em casa de vegetação, durante 60 dias.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2017.

Figura 22- Relação entre os teores de alumínio extraídos pela solução de oxalato de amônio $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ com o acúmulo de nutrientes pelos tecidos vegetais das plantas de soja (ANTV_{PS}), cultivadas nos solos do Acre; AC9 (a), Pernambuco; PE (b), Rosário do Sul; RSRS (c), Bom Retiro; SCBR (d) e de Curitiba; SCCB (e), em casa de vegetação, durante 60 dias.



AlOENS $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ (cmolc kg^{-1})

Em vista disso, o Al extraído por qualquer método, devido à alta correlação encontrada (Tabela 7), poderia ser um bom indicador da presença do Al tóxico nos solos, mas não necessariamente isso significa que tendo uma determinada quantidade de Al automaticamente indicará uma provável toxidez (índice de Al) desse elemento às plantas. Portanto, vale salientar que, não é o teor de Al presente nos solos que é importante, sendo necessário buscar um indicador que leve em conta o Al extraídos pelos métodos de extração utilizados neste estudo. Além disso, levar em consideração os teores dos cátions básicos, do P e da m% do solo, a fim de avaliar se os elevados teores de Al extraídos principalmente pelo KCl poderão ou não causar uma provável toxidez às plantas.

5.3.5 Considerações sobre os extratores utilizados para a extração do Al

Levando-se em consideração os teores muito elevados e elevados do Al-KCl, quantificados por titulação (Figura 15) e por EAA (Figura 16) nos solos AC9, PE, RSRS e SCBR (acima de 10 e 4 cmol_c kg⁻¹, respectivamente) (Figuras 15a a 15d e 16a e 16d), a mineralogia que indicou a presença dominante ou expressiva de argilominerais 2:1 do grupo das esmectitas, bem como o efeito da alta concentração salina que promoveu a dissolução de formas não trocáveis de Al, aumentando o Al “trocável”, Cunha et al. (2015), utilizando esses mesmos solos, sugeriram a utilização da solução mais diluída de KCl 0,1 mol L⁻¹ com o objetivo de minimizar o efeito do sal e da concentração salina da solução na solubilização de formas de alumínio eventualmente não trocáveis.

Nesses estudos, os autores encontraram que os teores de Al extraídos e o pH do extrato dessa solução foram inferiores ao da solução de KCl 1 mol L⁻¹ e sugeriram que os baixos teores desse elemento quantificados nos extratos estão relacionados com a menor hidrólise dos compostos inorgânicos amorfos e, ou, de compostos orgânicos de Al, representando, assim, mais realisticamente o Al adsorvido por reações de troca iônica pelo K, sendo este considerado pelos autores como promissor para a determinação de Al trocável nesses solos.

Entretanto, contrariando a expectativa de indicar a solução mais diluída de KCl como um método alternativo e promissor em substituição ao KCl 1 mol L⁻¹ para a determinação do Al e, conseqüentemente, do Ca²⁺ e Mg²⁺ trocáveis nos solos ácidos brasileiros não se concretizou, pois, a utilização dessa solução (KCl), independentemente da concentração salina utilizada, foram extraídas quantidades similares de Ca²⁺, Mg²⁺ e Al³⁺ não havendo, portanto, uma razão plausível para a mudança de método. Ambos os métodos tiveram alta correlação com o Ca²⁺ e Mg²⁺ na maioria das amostras de solo extraídas com água ultrapura utilizada para

a extração da solução do solo (Tabela 8) que representa a disponibilidade desses nutrientes para as plantas. Portanto, não há superestimação do Al extraído com a solução de KCl 1 mol L⁻¹.

A solução de CaCl₂ 0,01 mol⁻¹ naquele mesmo estudo (CUNHA et al., 2015), também foi considerada como promissora para indicação do Al mais em equilíbrio com o Al da solução, assim como de seu potencial de toxidez. Esse método pode ser promissor, mas precisa ser calibrado para diferentes classes de solos, definindo intervalos de teores de Al nos solos que podem ser considerados críticos para as culturas, com base em experimentos de campo e em casa de vegetação com cultivos de plantas antes de ser recomendado como método de rotina (CUNHA et al., 2015). Apesar da alta correlação existente entre Al_{CaCl₂} com o Al_{KCl}ES, com Al_{KCl}ENS e com a A_{ΣFTA}l na solução do solo (Tabela 7).

Tabela 8- Correlações entre o os teores de cálcio e magnésio extraídos com as soluções de KCl 0,1 e 1 mol L⁻¹ e com a água ultrapura (AU) em amostras de cinco perfis de solos ácidos brasileiros, incubados por 98 dias e cultivados com soja durante 60 dias, ambos em casa de vegetação.

Solo		Elemento _{Extrator}						
		Ca _{KCl} 1	Ca _{KCl} 0,1	Ca _{AU}	Mg _{KCl} 1	Mg _{KCl} 0,1	Mg _{AU}	
		r ²			r ²			
AC9	Ca _{KCl}	-	0,42	0,79	Mg _{KCl}	-	0,90	0,28
	Ca _{KCl} 0,1	-	-	0,79	Mg _{KCl} 0,1	-	-	0,33
PE	Ca _{KCl}	-	0,99	0,96	Mg _{KCl}	-	0,90	0,78
	Ca _{KCl} 0,1	-	-	0,98	Mg _{KCl} 0,1	-	-	0,90
RSRS	Ca _{KCl}	-	0,92	0,98	Mg _{KCl}	-	0,48	0,58
	Ca _{KCl} 0,1	-	-	0,82	Mg _{KCl} 0,1	-	-	0,91
SCBR	Ca _{KCl}	-	0,99	0,89	Mg _{KCl}	-	0,99	0,95
	Ca _{KCl} 0,1	-	-	0,87	Mg _{KCl} 0,1	-	-	0,94
SCCB	Ca _{KCl}	-	0,99	0,98	Mg _{KCl}	-	0,99	0,92
	Ca _{KCl} 0,1	-	-	0,98	Mg _{KCl} 0,1	-	-	0,97

(¹) Acre: Perfil 9 (AC9), PE: Pernambuco, Rio Grande do Sul: Rosário do Sul (RSRS), Santa Catarina: Bom Retiro (SCBR) e Curitiba (SCCB). (²), (³) e (⁴), representam, respectivamente o cálcio extraído pelas soluções de KCl 1 e 0,1 mol L⁻¹ e pela água ultrapura e; (⁵), (⁶) e (⁷) o magnésio extraído por essas mesmas soluções.

Fonte: Elaborado pelo autor, 2017.

5.3.6 Extrator que melhor identificou o potencial tóxico do Al às plantas

Comparando os tratamentos após extração com cloreto de cálcio 0,01 mol L⁻¹ e quantificação por titulação (Figuras 15a a 15e), constatou-se mais Al extraído por este extrator nos solos PE, SCBR e SCCB (2,63; 1,82 e 0,89 cmol_c kg⁻¹, respectivamente, nos tratamentos controle), em que os teores de Al_{KCl}ENS (valores considerados como referência nessa interpretação) foram, respectivamente, muito elevados, elevados e baixos (Figuras 9b, 9d e 9e, respectivamente), entretanto, responderam mais a calagem. Nos solos AC9 e RSRS, em que as plantas mostraram nenhuma ou pouca resposta à calagem, respectivamente, os teores de

$Al_{KCl}ENS$, mantiveram-se em níveis bastante elevados (Figuras 15a e 15c, respectivamente), os quais poderiam ser indicativos de alta toxidez pelo Al. Porém, os teores de $Al_{CaCl_2}ES$ devido à menor concentração salina foram bem mais baixos na ausência de calagem (0,57 e 0,67 $cmol_c\ kg^{-1}$, respectivamente). Isso sugere que o Al-KCl nos solos AC9 e RSRS não é o trocável podendo estar sendo artificialmente solubilizado pela solução de KCl 1 $mol\ L^{-1}$.

Embora tenha havido alta correlação entre os métodos de extração e entre esses métodos com a solução do solo (Tabela 7), o $CaCl_2$ foi o extrator que melhor discriminou os solos quanto a resposta à calagem, além de estimar bem os solos em que as plantas poderiam estar manifestando os sintomas de toxidez por Al, principalmente nos solos AC9 e PE. Portanto, os melhores parâmetros a serem avaliados para se explicar as respostas das plantas são a atividade do Al^{3+} na solução do solo, a m% do solo e o Al_{CaCl_2} (SHUMAN et al., 1990; SPERA et al., 2014; RUTKOWSKA et al., 2015).

5.4 CONCLUSÕES

O aumento do Al-KCl está relacionado com a dissolução das frações lábeis, mais fraca e fortemente adsorvidas nas cargas elétricas do solo. Não há superestimação do Al extraído com essa solução.

O método de extração química sequencial, mostrou-se eficaz para o conhecimento das frações do Al que contribuem para o aumento do Al-KCl. Porém, é impraticável de ser utilizado em laboratórios de rotina por ser um método oneroso e demorado para a obtenção dos resultados.

Não é necessário substituir a solução de KCl 1 $mol\ L^{-1}$ por soluções menos concentradas para a determinação do Al, Ca^{2+} e Mg^{2+} trocáveis.

O cloreto de cálcio foi o melhor extrator que discriminou os solos quanto uma possível toxidez de Al, pois os maiores teores de Al foram obtidos nos solos que responderam à calagem.

Nos solos AC9 e RSRS esmectíticos com elevados teores de Al, Ca^{2+} e Mg^{2+} trocáveis, a solução de KCl 1 $mol\ L^{-1}$ não extraiu somente as formas tóxicas e não indicou o potencial tóxico desse elemento às plantas. Entretanto, em solos fortemente lixiviados, ácidos e intemperizados com teores elevados ou baixos de Al, Ca^{2+} e Mg^{2+} (PE, SCBR e SCCB) trocáveis essa solução foi eficaz na determinação do Al trocável e do seu potencial efeito tóxico às plantas de soja.

REFERÊNCIAS

ALMEIDA, J. A.; SANTOS, P. G.; SHIMIZU, S. H.; DORTZBACH, D.; NETO, A. L.; HEBERLE, D. A. **Guia de excursão pedológica**. In: Anais do 34º Congresso Brasileiro de

Ciência do Solo [Guia de campo]; 28 julho-2 de agosto; Florianópolis. Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2013. 56p.

ALMEIDA, J. A.; TORRENT, J.; BARRÓN, V. Cor de solo, formas do fósforo e adsorção de fosfato em Latossolos desenvolvidos de Basalto do extremo-sul do Brasil. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.27, n.6, p.985-1002, 2003.

ALMEIDA, J. A.; CAMPOS, M. L.; FERREIRA, E. R. N.; GATIBONI, L. C. **Formas de alumínio nos solos do Acre**. Anais da 10ª Reunião Brasileira de Classificação e Correlação de Solos. Solos Sedimentares em Sistemas Amazônicos – Potencialidades e Demandas de Pesquisa; 2010; Acre. Acre: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, Pesquisas Coligadas; 2010. p.38-50.

ALMEIDA, J. A.; ERNANI, P. R. Influência do solvente, da relação solo/solvente, e da incubação das amostras úmidas na variação do pH dos solos catarinenses. **Ciência Rural**, v.26, n.1, p.81-85, 1996.

AUXTERO, E.; MADEIRA, M.; PARKER D. Extractable Al and soil solution ionic concentration in strongly leached soils from Northwest Iberia: Effects of liming. **International Scholarly Research Notices Soil Science**, v.2012, p.1-15, 2012.

BERNINI, T. A.; PEREIRA, M. G.; FONTANA, A.; ANJOS, L. H. C.; CALDERANO, S. B.; WADT, P. G. S.; MORAES, A. G. L.; SANTOS, L. L. Taxonomia de solos desenvolvidos sobre depósitos sedimentares da Formação Solimões no Estado do Acre. **Bragantia**, v.72, n.1, p.71-80, 2013.

BOEIRA, R. C.; RAIJ, B. van.; SILVA, A. S.; MAXIMILIANO, V. C. B. Extração simultânea de alumínio, cálcio, magnésio, potássio e sódio do solo com solução de cloreto de amônio. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.28, n., p.929-936, 2004.

CAIRES, E. F.; BLUM, J.; BARTH, G.; GARBUIO, F. J.; KUSMAN, T. Alterações químicas do solo e resposta da soja ao calcário e gesso aplicados na implantação do sistema plantio direto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.27, n.2, p.275-286, 2003.

CASTRO, G. S. A.; CRUSCIOL, C. A. C. Effects of superficial liming and silicate application on soil fertility and crop yield under rotation. **Geoderma**, v.195-196, p.234-242, 2013.

CASTRO, G. S. A.; CRUSCIOL, C. A. C.; CALONEGO, J. C.; ROSLEM, C. A. Management impacts on soil organic matter of tropical soils. **Vadose, Zone Journal**, v. 14, p.1-8, 2015.

COELHO, M. R.; VIDAL-TORRADO, P.; PEREZ, X. L. O.; MARTINS, V. M.; VÁSQUEZ, F. M. Fracionamento do alumínio por técnicas de dissoluções seletivas em espodosolos da Planície Costeira do Estado de São Paulo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.34, n.4, p.1081-1092, 2010.

COSCIONE A. R.; ANDRADE, J. C.; RAIJ B, van. Revisiting titration procedures for the determination of exchangeable acidity and exchangeable aluminum in soils. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v.29, n.11-14, p.1973-1982, 1998.

CQFS-RS/SC – Comissão de Química e Fertilidade do Solo – RS/SC. Manual de calagem e adubação para os Estados do Rio Grande do Sul e de Santa Catarina. 11^a ed. Sociedade Brasileira de Ciência do Solo – Núcleo Regional Sul. [s.l.]. 2016. 376 p.

CRUSCIOL, C. A. C.; GARCIA, R. A.; CASTRO, G. S. A.; ROSOLEM, C. A. Nitrate, role in basic cation leaching under no-till. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.35, p.1975-1984, 2011.

CUNHA, G. O. M. **Mineralogia e formas de alumínio em solos ácidos brasileiros**, 2013. Dissertação (Mestrado em Manejo do Solo) - Universidade do Estado de Santa Catarina, Lages, 2013.

CUNHA, G. O. M.; ALMEIDA, J. A.; TESTONI, S.; BARBOZA, B. B. Formas de alumínio em solos ácidos brasileiros com teores excepcionalmente altos de Al^{3+} extraível com KCl. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.39, n.5, p.1362-1377, 2015.

CUNHA, G. O.M.; ALMEIDA, J. A.; BARBOZA, B. B. Relação entre o alumínio extraível com KCl e oxalato de amônio e a mineralogia da fração argila, em solos ácidos brasileiros. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.38, n.5, p.1387-1401, 2014.

ERNANI, P. R.; RIBEIRO, M. F. S.; BAYER, C. Chemical modifications caused by liming below the limed layer in a predominantly variable charge acid soil. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v.35, n.5-6, p.889-901, 2004.

ERNANI, P. R.; BAYER, C.; ALMEIDA, J. A.; CASSOL, P. C. Mobilidade vertical de cátions influenciada pelo método de aplicação de cloreto de potássio em solos com carga variável. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.21, n.2, p.393-402, 2007.

FERREIRA, D. F. Sisvar: a guide for its Bootstrap procedures in multiple comparisons. **Ciência e Agrotecnologia**, v.38, n.2, p.109-112, 2014.

FERRO-VÁZQUEZ, C.; NÓVOA-MUÑOZ, J. C.; COSTA-CASAS, M.; KLAMINDER, J.; MARTÍNEZ-CORTIZAS, A. Metal and organic matter immobilization in temperate podzols: a high resolution study. **Geoderma**, v.217-218, p.225-234, 2014.

FLORA, L. P. D.; ERNANI, P. R.; CASSOL, P. C. Mobilidade de cátions e correção da acidez de um Cambissolo em função da aplicação superficial de calcário combinado com sais de potássio. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.31, n.6, p.1591-1598, 2007.

GAMA, J. R. N. F.; KIEHL, J. C. Influência do alumínio de um Podzólico Vermelho-Amarelo do Estado do Acre no crescimento de plantas. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.23, p.475-482, 1999.

GARCÍA-RODEJA, E.; NÓVOA, J. C.; PONTEVEDRA, X.; MARTÍNEZ-CORTIZAS, A.; BUURMAN, P. Aluminum fractionation of European volcanic soils by selective dissolution techniques. **Catena**, v.56, n.1-3, p.155-183, 2004.

HASHIMOTO, Y.; SMIYTH, T. J.; ISRAEL, D. W.; HESTERBERG, D. Lack of soybean root elongation responses to micromolar magnesium additions and fate of root-exuded citrate in acid soils. **Journal of Plant Nutrition**, v.33, p.219-239, 2010.

HIRADATE, S.; TANIGUCHI, S.; SAKURAI, K. Aluminum speciation in aluminum-silica solutions and potassium chloride extracts of acidic soils. **Soil Science Society of America Journal**, v.62, n.3, p.630-636, 1998.

HOUBA, V. J. G.; LEXMOND, T. H. M.; NOVOZAMSKY, I.; LEE, J. J., van der. State of the art and future developments in soil analysis for bioavailability assessment. **Science of the Total Environment**, v.178, n.1-3, p.21-28, 1996.

HOUBA, V. J. G.; TEMMINGHOFF, E. J. M.; GAIKHORST, G. A.; VARK, W. van. Soil analysis procedures using 0,01M calcium chloride as extraction reagent. **Communications in Soil Science Plant Analysis**, v. 31, n.9, p.1299-1396, 2000.

INDA, A. V.; TORRENT, J.; BARRÓN, V.; BAYER, C. Aluminum hydroxy-interlayered minerals and chemical properties of a subtropical Brazilian Oxisol under no-tillage and conventional tillage. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.34, n.1, p.33-41, 2010.

JUO, A. S. R.; KAMPRATH, E. J. Copper chloride as an extractant for estimating the potentially reactive aluminum pool in acid soils. **Soil Science Society of America Journal**, v.43, n.1, p.35-38, 1979.

KAMINSKI, J.; SILVA, L. S.; CERETTA, C. A.; SANTOS, D. R. Acidez e calagem em solos do Sul do Brasil: Aspectos históricos e perspectivas futuras. 5ª ed. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo; 2007.

KAMPRATH, E. J. Exchangeable aluminum as a criterion for liming leached mineral soils. **Soil Science Society of America, Proceedings**, v.34, n.2, p.252-254, 1970.

KODAMA, H.; ROSS, G. J. Tiron dissolution method used to remove and characterize inorganic componentes in soils. **Soil Science Society of America Journal**, v.55, p.1180-1186, 1991.

MCKEAGUE, J. A.; DAY, J. H. Dithionite-and oxalate-extractable Fe and Al as aids in differentiating various classes of soils. **Canadian Journal of Soil Science**, v.46, n.1, p.13-22, 1996.

MOHR, W. **Influência da acidez sobre a fertilidade dos solos**. Campinas, 1960. 25p.

NICOLODI, M.; ANGHINONI, I.; GIANELLO, C. Indicadores da acidez do solo para recomendação de calagem no sistema plantio direto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.32, n.1, p.237-247, 2008.

NOLLA, A.; ANGHINONI, I. Atividade e especiação química na solução afetadas pela adição de fósforo em Latossolo sob plantio direto em diferentes condições de acidez. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.30, p. 955-963, 2006.

NOLLA, A.; ANGHINONI, I.; SILVA, T. R. B.; SILVA, M. A. G. Lime-phosphate relation and soybean growth in an oxisol from no-tillage system. **Journal of Food, Agriculture & Environment**, v.11, p.294-298, 2013b.

NOLLA, A.; KORNDÖRFER, G. H.; SILVA, C. A. T.; SILVA, T. R. B.; ZUCARELLI, V.; SILVA, M. A. G. Correcting soil acidity with the use of slags. **African Journal of Agricultural Research**, Nigeria, v.8, p. 5174-5180, 2013a.

OLATUNJI, O. O.; OYEYIOLA, Y.; OYEDIRAN, G. O. Assessment of dithionite and oxalate extractable iron and aluminum oxides on a landscape on basement complex soil in South-Western Nigeria. **Open Journal of Soil Science**, v.5, p.266-275, 2015.

PEREZ, D. V.; DOS ANJOS, L. H. C.; EBELING, A. G.; PEREIRA, M. G. Comparison of H/Al stoichiometry of mineral and organic soils in Brazil. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.33, n.4, p.1071-1076, 2009.

PRATT, P. F.; BAIR, F. L. A comparison of three reagents for the extraction of aluminum from soils. **Soil Science**, v.91, n.6, p.357-359, 1961.

QUAGGIO, J. A.; RAIJ, B. van.; GALLO, P. B.; MASCARENHAS, H. A. A. Respostas da soja à aplicação de calcário e gesso e lixiviação de íons no perfil do solo. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v.28, n.3, p.375-383, 1993.

RUTKOWSKA, B.; SZULC, W.; HOCH, M.; SPYCHAJ-FABISIAK, E. Forms of Al in soil and soil solution in a long-term fertilizer application experiment. **Soil Use and Management**, v.31, n.1, p.114-120, 2015.

SCHWERTMANN, U. The differentiation of iron oxide in soils by photochemical extraction with ammonium oxalate, **Z. Pflanzenernährung Düngung Bodenkunde**, v.105, p.194-20, 1964.

SHUMAN, L. M. Comparison of Exchangeable Al, extractable Al, and Al in soil fractions. **Canadian Journal of Soil Science**, v.70, n.3, p.263-275, 1990.

SHUMAN, L. M.; RAMSEUR, E. L.; DUNCAN, R. R. Soil aluminum effects on the growth and aluminum concentration of sorghum. **Agronomy Journal**, v.82, n.2, p.313-318, 1990.

SMYTH, T. J.; CRAVO, M. S. Aluminum and calcium constraints to continuous crop production in a Brazilian amazon Oxisol. **Agronomy Journal**, v.84, n.5, p.843-850, 1992.

SPERA, S. T.; ESCOSTEGUY, P. A. V.; SANTOS, H. P.; KLEIN, V. A. Atividade do alumínio na solução do solo de um Latossolo Vermelho Distrófico submetido ao manejo do solo e de culturas. **Pesquisas Agrárias e Ambientais**, v.2, n.3, p.131-137, 2014.

VARADACHARI, C.; GOSWAMI, G.; GHOSH, K. Dissolution of iron oxides. **Clay Research**, v.25, p.1-19, 2006.

WADT, P. G. S. **Manejo de solos ácidos do Estado do Acre**. Rio Branco: Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária-Embrapa/Acre; 2002. (Documentos, 79).

YUAN, T. L. Determination of exchangeable hydrogen in soils by a titration method. **Soil Science**, v.88, n.3, p.164-167, 1959.

ZAMBROSI, F. C. B.; ALLEONI, L. R. F.; CAIRES, E. F. Teores de alumínio trocável e não trocável após calagem e gessagem em Latossolos sob sistema de plantio direto. **Bragantia**, v.66, n.3, p.487-495, 2007.

APÊNDICE

Apêndice A - Na tabela 1 são demonstradas as doses de calcário com suas respectivas quantidades, em gramas (g), aplicadas em cada tratamento no momento da incubação dos solos.

Tabela 1. Quantidade de calcário aplicada antes da incubação dos solos.

Solo ⁽¹⁾	Horizonte	Simbologia ⁽²⁾	Doses de Calcário (Filler – 100 % PRNT)			
			0	0,25	0,50	1,00
			g			
AC9	Bt ₂	PVAal	-	40,50	81,02	162,03
PE	Bt ₂	PVAal	-	50,68	101,36	202,73
RSRS	Bt ₃	PBACal	-	24,20	48,40	96,80
SCBR	B _i	CHal	-	27,14	54,28	108,57
SCCB	Bw ₃	NB	-	17,96	35,92	71,83
Total (g)					1123,43	

⁽¹⁾ Acre: Perfil 9(AC9), PE: Pernambuco, RSRS: Rio Grande do Sul - Rosário do Sul; SCBR: Santa Catarina – Bom Retiro, SCCB; Santa Catarina – Curitibanos: SCCB; ⁽²⁾ De acordo com o Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (Embrapa, 2013).

Fonte: produção do próprio autor

Tratamento das sementes antes da semeadura

As sementes de soja foram tratadas com fungicida carbendazim + tiram (Derosal PLUS) na dose de 200 mL para 100 kg de sementes e o inseticida imidacloprido + tiodicarbe (Cropstar) na dose de 250 mL para 100 kg de sementes. Os produtos, nas quantidades citadas, foram aplicados conjuntamente nas sementes de soja, dentro de um saco plástico, agitando-o até que todas fossem tratadas. Em seguida, as sementes foram espalhadas em uma bandeja de plástico, em casa de vegetação, até secarem tornando-as aptas para o plantio. Para o milho, não foi realizado nenhum tratamento nas sementes, pois estas já estavam previamente tratadas.

Características das variedades das plantas de soja e milho

Soja (BRS 232): 88% de germinação das sementes, semiprecoce, moderadamente sensível a presença do alumínio no solo, crescimento determinado e elevado potencial produtivo. Seu plantio é indicado para as regiões de Santa Catarina, São Paulo, Paraná e sul do Mato Grosso do Sul.

Milho (variedade 30F53YHR): 100% de germinação das sementes, precoce, moderadamente sensível a presença do alumínio no solo, elevado potencial produtivo, ampla adaptação e elevada resposta ao manejo. Seu plantio é indicado para várias regiões brasileiras.

Controle de pragas e doenças

Na cultura da soja, após 21 DAS, em virtude do aparecimento da doença causada pelo fungo *Microsphaera diffusa* (Oídio) e da praga da soja causada pelo inseto *Caliothrips phaseoli*

(Tripes da soja), aplicou-se a mistura de 0,28 mL do fungicida sistêmico (Score) do grupo dos triazóis com 0,56 mL do inseticida de contato e ingestão (Curyom 550 EC) do grupo dos organofosforados/ benzoiluréias em 1,5 L de água.

Para manter uma alternância de aplicações de fungicidas e inseticidas, com a finalidade de controlar a doença e a praga acima citadas, optou-se por aplicar aos 27 DAS, a mistura de 1 mL do fungicida sistêmico (Tecto) do grupo químico benzimidazol com 1,5 mL do inseticida sistêmico (Metafós), com ação de contato, ingestão e residual do grupo químico organofosforados, diluídos em 2 L de água. A partir dos 34 DAS aplicou-se uma calda proveniente da mistura de 0,5 mL do fungicida mesosistêmico e sistêmico (Nativo) dos grupos estrobilurina e triazol com 0,5 mL do inseticida e acaricida (Oberon) de contato e ingestão do grupo cetoenol.

A calda obtida com a mistura destes produtos, com suas respectivas doses, foi aplicada com pulverizador manual, a uma distância de 30-40 cm de altura das folhas, a cada 3 dias, até a coleta (54 DAS) do experimento.

Na cultura do milho, devido ao não ataque de doenças e, ou, pragas, não foram necessárias aplicações de produtos químicos (fungicidas, inseticidas).