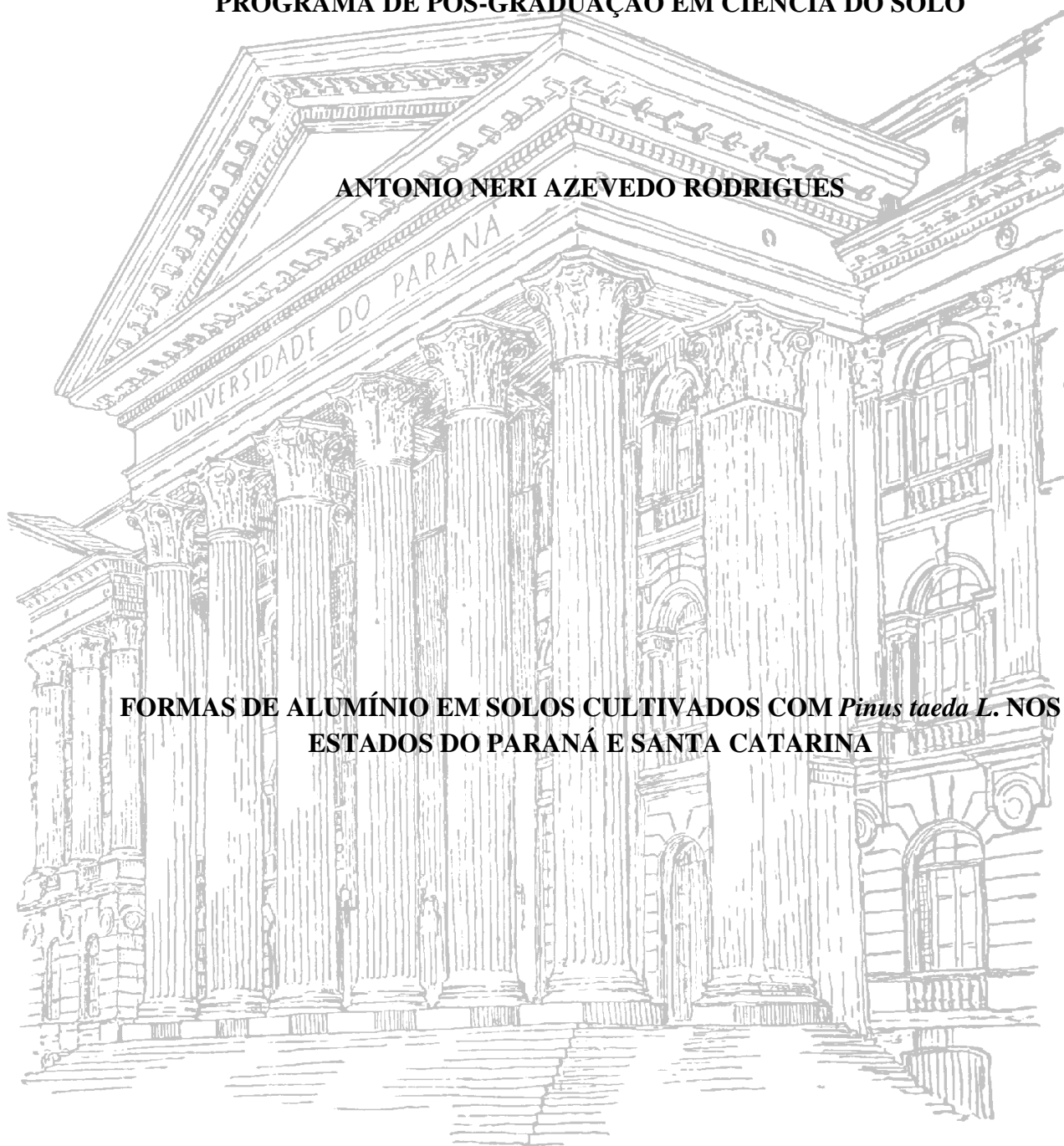


**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ**  
**SETOR DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DO SOLO**

**ANTONIO NERI AZEVEDO RODRIGUES**

**FORMAS DE ALUMÍNIO EM SOLOS CULTIVADOS COM *Pinus taeda* L. NOS  
ESTADOS DO PARANÁ E SANTA CATARINA**



**CURITIBA**

**2016**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ**  
**SETOR DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DO SOLO**

**ANTONIO NERI AZEVEDO RODRIGUES**

**FORMAS DE ALUMÍNIO EM SOLOS CULTIVADOS COM *Pinus taeda* L. NOS  
ESTADOS DO PARANÁ E SANTA CATARINA.**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Área de Concentração Solo e Ambiente, na Linha de Pesquisa Propriedades e Processos Biogeoquímicos nos Ecossistemas, do Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná, como requisito para a obtenção do título de Doutor em Ciência do Solo.

Orientador: Prof. Dr. Antônio Carlos Vargas Motta

Co-orientador: Prof. Dr. Vander de Freitas Melo.

**CURITIBA**

**2016**

ii



## PARECER

A Banca Examinadora designada para avaliar a defesa da Tese de Doutorado de **ANTONIO NERI AZEVEDO RODRIGUES**, intitulada: "**Formas de alumínio em solos cultivados com *Pinus taeda* L. nos estados do Paraná e Santa Catarina**", do Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo do Setor de Ciências Agrárias da Universidade Federal do Paraná, após análise do texto e arguição do candidato, emitem parecer pela "**APROVAÇÃO**" da referida Tese. O candidato atende assim um dos requisitos para a obtenção do título de **Doutor em Ciência do Solo - Área de Concentração Solo e Ambiente**.

Secretaria do Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, em Curitiba, 28 de abril de 2016.

Prof. Dr. Vander de Freitas Melo, Presidente

Prof. Dr. Valentim da Silva, I<sup>o</sup>. Examinador

Prof. Dr. Luis Fernando Roveda, II<sup>o</sup>. Examinador

Prof. Dr. Volnei Pauletti, III<sup>o</sup>. Examinador

Prof. Dr. Daniel Renato Lammel, IV<sup>o</sup>. Examinador

Aos meus pais (in memoriam), Manoel e Francisca que dedicaram suas vidas para formação de seus dez filhos. Aos, meus familiares, Neli, Nilson, Nei, Nerideus, Neide, Neci, Nilton, Francisco, Nídia, Rui, Isabelle, Israel, Luiz Antonio, Isabella, Gabriel, Edielsom, Renata, João Antonio, Sabrina, Rui Filho, Samuel, Thomas, Pedro Marcos, Ney Filho, Tainá, Pollyanna, Miguel, Emanuelle, Conceição, as duas Michelle, Analu, Natali, Gabriela e Marilúcia, D. Guia e Jorge que formam a base de sustentação para a realização de mais um dos meus objetivos na vida,

**DEDICO**

## AGRADECIMENTOS

A Deus, o verdadeiro amigo, a quem sempre recorri para atingir meus objetivos.  
A minha família que sempre me apoiou e me serve de inspiração para continuar a vencer os obstáculos na realização de projetos de vida.

Aos amigos que sempre me apoiaram, em especial, ao professor Jair Alves Dionísio (UFPR), por mais de 40 anos de amizade e pelos comentários e sugestões no trabalho.

Ao meu Orientador, professor Antonio Carlos Vargas Motta, pela paciência, orientação e amizade no decorrer de minha aprendizagem e na condução dos trabalhos.

Aos meus Co-orientadores, professor Vander de Freitas Melo e professora Elen Alvarenga Silva, pela inestimada colaboração na condução dos trabalhos.

A todos os professores do Curso de Pós-Graduação em Ciência do Solo da UFPR, pela transmissão dos conhecimentos, em especial as professoras Fabiane Machado Vezanne, Nerilde Favaretto, Beatriz de Monte Serrat e Karina Maria Vieira Cavaliere e aos professores Volnei Pauletti, Renato Marques, Jeferson Dieckow e Marcelo Ricardo de Lima que muito ajudaram na condução do projeto.

A Banca Examinadora, professores Drs. Antonio Carlos Vargas Motta, Vander Freitas de Melo, Volnei Pauletti, Luís Fernando Roveda e Valentim Silva pela colaboração na condução do trabalho final.

A todos os alunos da turma de 2012 de Mestrado e Doutorado, principalmente, a Reinaldo Brevilieri, Julierme Zimmer, João Pascolino, Rangel, Daniel Potonni, Araújo, Alcione e Joyce e Wilsom, pelas sugestões no trabalho.

Agradeço os alunos da Pós-Graduação que contribuíram para realização do trabalho: Willian Demétrio, Willian Magrin na classificação dos solos, Gabriel Democh nas análises estatísticas, Hilbert e Evelin nas análises de alumínio por absorção atômica e a Cristine pelas análises de C e N.

Aos funcionários da Pós-Graduação em Ciência do Solo da UFPR, em especial a Maria, Cleusa, Roberto, Josiane, Aldair, Letícia e Elen pela grande ajuda na condução das análises de solos e litter.

A Universidade Federal do Paraná (UFPR) pela oportunidade de realização deste Doutorado e ao Instituto Federal de Rondônia (IFRO) pela minha liberação durante o curso.

**Muito obrigado.**

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
<b>2. MATERIAL E MÉTODOS.....</b>	<b>5</b>
2.1. Descrição das áreas experimentais.....	5
2.2. Histórico das áreas experimentais.....	6
2.3. Amostragem dos solos e análises de rotina.....	6
2.4. Métodos de extração de alumínio.....	7
2.5. Análise sequencial dos minerais amorfos nos horizontes dos solos.....	8
2.6. Separação da fração argila.....	9
2.7. Análises mineralógicas.....	9
2.8. Amostras de litter no horizonte orgânico.....	10
2.9. Análises químicas de litter.....	10
2.10. Análise estatística.....	11
<b>3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>11</b>
3.1. Características granulométricas, morfológicas e químicas dos solos sob florestas.....	11
3.2. Mineralogia da fração argila do horizonte B de 10 sítios florestais de Pinus no sul do Brasil.....	24
3.3. Alumínio no horizonte orgânico de 10 sítios florestais de Pinus no sul do Brasil.....	28
3.4. Teor total e teores de alumínio extraídos por diferentes métodos para os horizontes de 10 solos cultivados com Pinus.....	35
3.5. Extração sequencial de formas de alumínio dos horizontes (TFSA) de 10 solos cultivados com Pinus no sul do Brasil.....	42
<b>4. CONCLUSÕES.....</b>	<b>47</b>
<b>5. LITERATURA CITADA.....</b>	<b>48</b>
<b>6. APÊNDICES.....</b>	<b>62</b>
6.1. Localização, características morfológicas e classificação dos solos das áreas experimentais de <i>Pinus taeda</i> L. nos estados do Paraná e Santa Catarina.....	63

## LISTA DE FIGURAS

<b>FIGURA 1.</b> Localização e coordenadas geográficas dos locais de coleta das amostras de solos nos Estados do Paraná e Santa Catarina.....	6
<b>FIGURA 2.</b> Divisão do litter em camadas ou horizontes: litter novo – LN (a), litter velho – LV (b) e litter fermentado e ou humificado (c) .....	10
<b>FIGURA 3 -</b> Difractogramas de raios X da fração argila natural do horizonte B dos solos: 1 - Jaguariaíva (SB); 2 - Jaguariaíva J11; 3 - Guarapuava; 4 - Quatro Barras; 5 - Rio Negrinho; 6 - Bituruna 1; 7 - Bituruna 2; 8 - Bituruna 3; 9 - Iratí; 10 - Rio dos Cedros. Ct - caulinita; Mc - Mica; Gb - gibbsita; Gt - goethita; Hm – hematita.....	25
<b>FIGURA 4.</b> Difractogramas de raios X da fração argila desferrificada e submetida a tratamentos adicionais para identificação dos minerais 2:1 secundários. Tratamentos - saturação com Mg + etileno glicol e K mais aquecimento a 500 °C. EHE/VHE - esmectita e vermiculita com Al hidróxi entre camadas. Ct - caulinita; Mc - Mica; Gb – gibbsita. Análise de componente principal para concentração de Al na fração litter novo (LN), litter velho (LV) e litter fragmentado e humificado (LFH) de 10 sítios com Pinus nos estados do Paraná e Santa Catarina.....	27
<b>FIGURA 5.</b> Análise de componente principal para concentração de Al na fração litter novo (LN), litter velho (LV) e litter fragmentado e humificado (LFH) de 10 sítios com Pinus nos estados do Paraná e Santa Catarina.....	33
<b>FIGURA 6.</b> Análise de componente principal para formas de Al nos horizontes A (A e AB) e B (BA, B e BC) e suas correlações com as formas de Al nas diferentes fases do litter nos perfis de 10 solos cultivados com Pinus nos estados do Paraná e Santa Catarina.....	35
<b>FIGURA 7.</b> Relação entre Al extraído por KCl 1 M e determinado por titulação e AA para 10 solos cultivados com Pinus em dois estados ao sul do Brasil.....	39
<b>FIGURA 8.</b> Relação entre Al extraído por KCl 1,0 molL <sup>-1</sup> e determinado por titulação (a) e espectrofotometria de absorção atômica (AA) (b) e percentagem dessas formas em relação ao Al total, Al extraído por KCl 1,0 molL <sup>-1</sup> e determinado por titulação (c) e espectrofotometria de absorção atômica (AA) (d) e Al total, para 10 solos perfil sob Pinus em dois estados ao sul do Brasil.....	40
<b>FIGURA 9.</b> Análise de componente principal para Al total e extraído por diferentes métodos nos perfis de 10 solos cultivados com Pinus nos estados do Paraná e Santa Catarina.....	41
<b>FIGURA 10.</b> Teores de óxido de alumínio obtidos pelas extrações sequenciais com pirofosfato de sódio (PIR), oxalato de amônio (OA) e hidróxido de sódio (NaOH) nos horizontes dos perfis de 10 solos cultivados com Pinus nos estados do Paraná e Santa Catarina.....	46

## LISTA DE TABELAS

<b>TABELA 1.</b> Locais e classificação dos solos estudados nos municípios do Paraná e Santa Catarina, de acordo com seus perfis, características morfológicas e análises químicas.....	12
<b>TABELA 2.</b> Análises granulométricas e químicas do Latossolo Vermelho Amarelo Distrófico típico (LVAd1), Jaguariaíva-PR. (SB) .....	13
<b>TABELA 3.</b> Análises granulométricas e químicas do Latossolo Vermelho Amarelo Distrófico típico (LVAd2), Jaguariaíva-PR (J-11) .....	14
<b>TABELA 4.</b> Análises granulométricas e químicas do Latossolo Bruno Distrófico típico (LBd), Guarapuava-PR.....	15
<b>TABELA 5.</b> Análises granulométricas e químicas do Cambissolo Húmico Alítico típico (CHal), Quatro Barras-PR.....	16
<b>TABELA 6.</b> Análises granulométricas e químicas do Cambissolo Húmico Tb Distrófico típico (CHd), Rio Negrinho-SC.....	17
<b>TABELA 7.</b> Análises granulométricas e químicas do Cambissolo Háplico Alítico típico (CXal), Bituruna-PR (1) .....	18
<b>TABELA 8.</b> Análises granulométricas e químicas do Cambissolo Háplico Tb Distrófico típico (CXbd1), Bituruna-PR (2) .....	19
<b>TABELA 9.</b> Análises granulométricas e químicas do Cambissolo Háplico Tb Distrófico típico (CXbd2), Bituruna-PR (3) .....	20
<b>TABELA 10.</b> Análises granulométricas e químicas do Cambissolo Háplico Tb Distrófico léptico (CXbd), Irati-PR. ....	21
<b>TABELA 11.</b> Análises granulométricas e químicas do Cambissolo Háplico Alítico típico (CXal), Rio dos Cedros-SC.....	22
<b>TABELA 12.</b> Teores de Al total e extraídos por CuCl <sub>2</sub> , KCl e H <sub>2</sub> O para frações de litter novo (LN), litter velho (LV) e litter fragmentado e humificado (LFH), para 10 sítios sob Pinus em dois Estados no sul do Brasil.....	30
<b>TABELA 13.</b> Correlação Pearson para os métodos de extração de Al no litter dos 10 sítios cultivados com Pinus.....	33
<b>TABELA 14.</b> Valores de pH, carbono orgânico e Al total e extraídos pela H <sub>2</sub> O, KCl-1, KCl-2, CuCl <sub>2</sub> e relações percentuais dessas diferentes formas em relação ao Al total para os horizontes de 4 perfis de solo sob Pinus no Estado do Paraná, Brasil.....	37



<b>TABELA 15.</b> Valores de pH, carbono orgânico e Al total e extraídos pela H <sub>2</sub> O, KCl-1, KCl-2, CuCl <sub>2</sub> e relações percentuais dessas diferentes formas em relação ao Al total para os horizontes de 6 perfis de solo sob Pinus em dois Estados do sul do Brasil.....	38
<b>TABELA 16.</b> Teores de óxido de alumínio (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) obtidos pelas extrações sequenciais com pirofosfato de sódio (PIR), oxalato de amônio (OA) e hidróxido de sódio (NaOH) nos horizontes (TFSA) dos perfis de 4 solos cultivados com Pinus no Estado do Paraná.....	44
<b>TABELA 17.</b> Teores de óxido de alumínio (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) obtidos pelas extrações sequenciais com pirofosfato de sódio (PIR), oxalato de amônio (OA) e hidróxido de sódio (NaOH) nos horizontes (TFSA) dos perfis de 6 solos cultivados com Pinus em dois Estados do sul do Brasil.....	45

# FORMAS DE ALUMÍNIO EM SOLOS CULTIVADOS COM *Pinus taeda* L. NOS ESTADOS DO PARANÁ E SANTA CATARINA<sup>1</sup>.

Autor: Antonio Neri Azevedo Rodrigues

Orientador: Prof. Dr. Antônio Carlos Vargas Motta

Co-orientador: Prof. Dr. Vander de Freitas Melo.

## RESUMO

O cultivo de *Pinus taeda* L. nos estados do Paraná e Santa Catarina é muito expressivo ocupando o primeiro e segundo lugar na produção desta espécie, respectivamente. Os solos implantados com esta cultura são ácidos com pH abaixo de 4,3, com baixa fertilidade natural apresentando saturação de bases < 50% e diferem entre si em termos de mineralogia. A elevada acidez e abundância de Al tóxico desses solos se relaciona com as altas precipitações pluviométricas e grau de intemperismo. O alumínio ocorre em diferentes formas no solo estando majoritariamente como minerais secundários de aluminossilicatos cristalinos (filossilicatos) e amorfos (alofana e imogolita), óxidos cristalinos (gibbsita) e amorfos. Em menor proporção como precipitado de Al hidróxidos (revestimentos de superfície ou Al entre camada dos filossilicatos), fosfatos de Al (variscita), sulfatos (basalalunita, jurbanita e alunita,) além de complexos organometálicos. Esta complexidade mineralógica, contribuí para estudos com outros métodos de extração além do método tradicional de extração do Al pelo KCl 1,0 mol L<sup>-1</sup>, principalmente quando os solos possuem um elevado aporte de matéria orgânica, como nos cultivos florestais de Pinus. Em função desta dinâmica do Al no solo, este trabalho teve como objetivo avaliar as formas deste elemento pelos vários métodos de extração nos horizontes de dez tipos diferentes de solos quanto ao grau de intemperismo e nos horizontes do litter em cultivos de *Pinus taeda* L. nos Estados do Paraná e Santa Catarina. Desenvolveu-se uma pesquisa, classificando os solos em campo e extraíndo o Al por cinco métodos: CuCl<sub>2</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup>, KCl 1,0 mol L<sup>-1</sup> titulado com NaOH 0,025 mol L<sup>-1</sup>, KCl 1,0 mol L<sup>-1</sup>, Al total (HF+ HNO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), Al solúvel (Al-H<sub>2</sub>O). Além destes métodos, realizou-se análises sequenciais com o pirofosfato de sódio (Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) 0,05 e 0,1 mol L<sup>-1</sup>, oxalato de amônio (C<sub>2</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) 0,1 e 0,2 mol L<sup>-1</sup> e hidróxido de sódio (NaOH) 0,25 e 0,5 mol L<sup>-1</sup>, para determinação do Al amorfo. Também, determinou-se a mineralogia qualitativa por meio da difração de Raios-X em lâminas de argila natural após a queima da matéria orgânica e de lâminas de argilas desferrificadas e tratadas com K e etileno glicol. Com exceção do KCl titulado em todos os outros métodos, o Al foi determinado por absorção atômica. Os solos

---

<sup>1</sup>Tese de Doutorado em Ciência do Solo. Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná. Curitiba. (92 p.) Abril, 2016.

foram classificados em: Latossolo Vermelho Amarelo Distrófico típico de Jaguariaíva-PR, Latossolo Bruno Distrófico típico de Guarapuava-PR, Cambissolo Húmico Alítico típico de Quatro Barras-PR, Cambissolo Húmico Distrófico típico de Rio Negrinho-SC, Cambissolo Háplico Ta Distrófico típico e Cambissolo Háplico Tb Distrófico típico de Bituruna-PR, Cambissolo Háplico Tb Distrófico léptico de Irati-PR e Cambissolo Háplico Alítico típico de Rio dos Cedros-SC. Os dez solos cultivados com Pinus neste estudo apresentaram uma alta acidez e cinco deles mostraram um baixo grau de intemperismo (Cambissolos Alíticos de Quatro Barras, Bituruna 1 e Cambissolo Háplico de Irati, todos no Paraná, além dos Cambissolos Alítico e Húmico de Rios dos Cedros e Rio Negrinho, respectivamente, de Santa Catarina). A fração argila desses solos foram predominantemente caulinítica, embora se tenha constatado a presença de gibbsita, além de mostrarem reflexões discretas de minerais 2:1 EHE/VHE, conferindo uma contribuição desses no tamponamento de dois tipos de acidez: a potencial trocável e a não trocável. Para os métodos de extração de Al nos horizontes do litter, pode-se concluir que o  $\text{CuCl}_2$  extraiu mais este elemento que os métodos pelo KCl e solúvel em água em todos os horizontes variando de 83 a 98% da quantidade total no litter novo (LN), contra 3 a 21% e 1,8 a 6,7%, respectivamente para Al-KCl e Al-Solúvel. Todos os teores de Al extraídos pelos métodos aumentaram em profundidade e com o envelhecimento do litter. Em relação aos métodos de extração de Al nos horizontes dos solos, a acidez trocável extraída por KCl e determinada por titulação apresentou uma correlação altamente significativa com os teores do Al determinado por absorção atômica. Para as extrações do Al solúvel ocorreu uma variação nos valores de 0,03 a 0,59  $\text{cmol}_c \cdot \text{Kg}^{-1}$  sendo o menor valor para os solos mais intemperizados. A maior acidez trocável e valores de m % foram observados no solo de Rio dos Cedros e os menores valores para os horizontes A e AB do solo de Irati e ao longo de todo o perfil para os Latossolos de Jaguariaíva. Pode-se aferir que a extração com o  $\text{CuCl}_2$  extraiu mais que o KCl e solúvel e todos foram muito inferiores a extração total. Nas análises de extrações sequenciais os teores de Al amorfos foram superestimados pelo NaOH com uma variação de 35 a 90 % dos valores totais. Os maiores teores de Al amorfos foram para o solo de Rio dos Cedros onde esses valores decresceram em profundidade acompanhando os teores de matéria orgânica e os menores para os solos de Jaguariaíva.

**PALAVRAS CHAVE:** acidez, mineralogia, métodos de extração de Al, análise sequencial de Al, classificação de solos.

## ALUMINUM FORMS IN SOIL WITH CULTIVATED *Pinus taeda* L. IN THE PARANA AND SANTA CATARINA STATES<sup>2</sup>.

Autor: Antonio Neri Azevedo Rodrigues

Orientador: Prof. Dr. Antônio Carlos Vargas Motta

Co-orientador: Prof. Dr. Vander de Freitas Melo.

### ABSTRACT

The cultivation of *Pinus taeda* L., in the States of Paraná and Santa Catarina is very expressive doing occupy the fifth and fourth, respectively, in the country in production of wood and first and second in the production of *Pinus*. Soils deployed with this culture are acids, with low natural fertility and differ in terms of Mineralogy. The high acidity and plenty of Al of these toxic soils relates to the high precipitation and degree of weathering. Aluminium occurs in different forms in soil being mostly as secondary crystalline aluminosilicate minerals (phyllosilicates) and amorphous (alofana and imogolita), crystalline oxides (gibbsite) and amorphous. In smaller proportion as rash Al hydroxides (surface coatings or Al between layer of phyllosilicates), Al (variscita), phosphates, sulfates (basalalunita, jurbanita and alunite,) and Organometallic complexes. This complex chemistry, contributed to studies with other extraction methods in addition to the traditional method of extraction of Al by KCl 1.0 mol L<sup>-1</sup>, especially when soils have a high amount of organic matter, such as in *Pinus* forest crops. In the light of this dynamic of Al in the soil, this study aimed to assess the ways of this element by various extraction methods on the horizons of ten different types of soils the degree of weathering and the horizons of the litter in *Pinus taeda* l. cultivations in the States of Paraná and Santa Catarina. Developed a search, sorting the soils in the field and extracting the Al by five methods: CuCl<sub>2</sub> 0.5 mols L<sup>-1</sup>, KCl 1.0 mol L<sup>-1</sup> titrated with NaOH 0.025 mol L<sup>-1</sup>, KCl 1.0 mol L<sup>-1</sup>, Al total (HF + HNO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), soluble Al (Al-H<sub>2</sub>O). In addition to these methods, sequence analysis with sodium pyrophosphate, ammonium oxalate and sodium hydroxide, for determination of Al amorphous. Also, it was the qualitative mineralogical by x-ray diffraction in natural clay blades after the burning of organic matter and clay desferrificadas blades and treated with K and ethylene glycol. With the exception of KCl created in all other methods, the Al was determined by atomic absorption. The soils were classified in: Red Yellow Latosol typical of Jaguariaíva-PR Distrófico, Bruno Distrófico Latosol typical of Guarapuava, PR, Humic Cambisols Alítico typical of Quatro Barras-PR, Humic Cambisols Distrófico typical of Rio Negrinho-SC, Cambisols Háplico Ta Distrófico Háplico Cambisols Tb Distrófico typical of Santa Bárbara-PR, Tb Distrófico Háplico Cambisols leptic podzol of Irati, PR and

---

<sup>2</sup> *Doctoral Thesis in Soil Science*. Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná. Curitiba. (92 p.) April, 2016.

Cambisols Alítico Háplico typical of Rio dos Cedros-SC. The ten cultivated soils with Santa Bárbara Pinus in this study showed a high acidity and five of them showed a low degree of weathering (Cambissolos Alíticos of four bars, 1 Santa Bárbara and Cambisols Háplico of Irati, all in the State of Paraná, in addition to the Alítico and Cambissolos rivers of Cedros and Humic Rio Negrinho, Santa Catarina respectively. The clay fraction of these soils were predominantly caulínica, though if you have verified the presence of gibbsite, mainly in soils of Jaguariaíva, besides showing discrete reflections 2:1 minerals EHE/VHE, giving a contribution in the packing of two types of acidity: the potential exchangeable and non-exchangeable. For the methods of extraction of Al in the horizons of the litter, it can be concluded that the  $\text{CuCl}_2$  extracted this element that the methods by KCl and water soluble in all horizons ranging from 83 to 98% of the total quantity in the new litter (LN), against 21% and 1.8 to 3 to 6.7, respectively for Al-KCl and Al-Soluble. All levels of Al extracted by methods increased in depth and with the aging of the litter. Extraction methods of Al in the soil horizons, exchangeable acidity extracted by KCl and determined by titration presented a highly significant correlation with Al levels determined by atomic absorption. For the extraction of the soluble variation occurred in Al values of 0.03 to 0.59  $\text{cmol}_c \cdot \text{Kg}^{-1}$  sendo the lowest value for the intemperizados soils. The highest exchangeable acidity and values of m% were observed in soil of Rio dos Cedros and the smallest values for A and AB horizons of the soil of Irati and throughout the profile for the presence of Microaggregates of Jaguariaíva. You can check that the extraction with the  $\text{CuCl}_2$  extracted more than KCl and soluble and all were much lower than the total extraction. The analysis of sequential extractions Al amorphous levels were overrated by the NaOH with a range of 35 to 90% of the total values. The highest levels of Al amorphous went to Rio dos Cedros soil where these values decreased in depth tracking the levels of organic matter and the smallest for the soils of Jaguariaíva.

**KEY WORDS:** acidity, mineralogy, methods of extraction of Al, Al sequential analysis, soil classification.

## 1. INTRODUÇÃO

O *Pinus* foi introduzido no Brasil em 1936 pelo Instituto Florestal de São Paulo por meio de sementes americanas oriundas do sul e sudeste dos Estados Unidos e seu plantio intensificado pela “lei de incentivos fiscais” com a finalidade de substituir a *Araucária angustifolia* Bertol que vinha tendo uma exploração predatória e como fonte de matéria prima para produção de madeira e celulose de fibra longa (Kronka et al., 2005; Shimizu, 2008). Dessas espécies, o *Pinus taeda* L., de acordo Ferreira (2005) é a espécie do gênero de maior desenvolvimento na Região Sul do Brasil, alcançando incrementos médios anuais superiores a  $40 \text{ m}^3\text{ha}^{-1}\text{ano}^{-1}$  aos 18 anos e níveis de produtividade entre os maiores do mundo para a espécie. Em relação a produção de madeira no Paraná e Santa Catarina, a cultura do *Pinus*, além de contribuir para o aumento do produto interno bruto, coloca estes estados ocupando o quinto e quarto lugar em produção de madeira no país (ABRAF, 2013). Essa produção conjunta corresponde a 23,4% do total de florestas plantadas no país. Ainda, o estado do Paraná tem a maior área plantada com esse gênero, com cerca de 619.731 hectares, o que representa 39,6% da área total plantada no Brasil, concentradas em algumas mesorregiões, principalmente nas Centro Oriental, Sudoeste, Centro Sul e Norte Pioneiro (Berger et al., 2011).

Os solos tropicais e subtropicais úmidos com altas precipitações pluviométricas apresentam elevada acidez (Silva et al, 2008). Na região sul, solos com esta característica são utilizados para o cultivo de *Pinus* spp. Ainda, quando em avançado estado de intemperismo, esses solos apresentam intensa perda de sílica (dessilicatação), com resultante acúmulo de óxidos insolúveis de ferro e alumínio, sendo os mais frequentes a goethita ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ), a hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) e a gibbsita ( $\gamma\text{-Al(OH)}_3$ ) (Kämpf et al., 2009). Esses óxidos exercem marcante influência nos atributos eletroquímicos desses solos (Alleoni & Camargo, 1995).

No solo, o Al é o mais abundante na crosta terrestre depois do oxigênio e do Si (Delhaize e Ryan, 1995; Matsumoto, 2000; Pedrotti, 2003), uma vez que a maior parte dos minerais primários e secundários são aluminossilicatos, que quando solubilizados pela água contendo gás carbônico, liberam o alumínio na forma trocável ( $\text{Al}^{3+}$ ) na solução do solo. Trata-se de um elemento anfótero (Jansen et al., 2004) que pode atuar como cátion em meio ácido e como ânion em meio básico, sendo o pH o principal fator que controla a sua disponibilidade no solo. Sua solubilidade aumenta para pH em  $\text{H}_2\text{O}$  abaixo de 5,5 e acima de 7,5 (Fernandes,2006). O Al é tóxico às plantas, sendo considerado um dos mais limitantes

para produção agrícola em solos ácidos com pH em H<sub>2</sub>O ≤ 5,5 (Moustakas et al., 1993; Bennet & Breen, 1991).

Na solução do solo o Al se encontra em suas formas bioquimicamente ativas e hidratadas: Al<sup>3+</sup>, Al (OH)<sup>2+</sup> e Al (OH)<sub>2</sub><sup>+</sup>. Essas formas com sobra de valência positiva são solúveis e causam toxidez para as plantas limitando o crescimento de suas raízes (Foy & Fleming, 1976; Hue et al, 1986; Wright, 1989; Fernandes, 2006; Meurer, 2006), pois, apesar de não ser elemento essencial, pode ser absorvido pelas mesmas por meio de proteínas carreadoras de íons (Meurer, 2006). No interior das células das raízes, inibe a divisão celular e seu alongamento, causando prejuízos na absorção de água e nutrientes, além de alterações em sinais bioquímicos nos processos fisiológicos (Fernandes, 2006).

No entanto, algumas espécies possuem a capacidade de tolerar altas concentrações desse metal, devido à complexação do Al com ácidos orgânicos exsudados pelo sistema radicular e ao genótipo vegetal que pode promover a capacidade de adequar a condições físico-químicas adversas, minimizando os problemas causados pela baixa produtividade em solos ácidos (Freitas et al., 2006; Nolla et al., 2007; Oliveira, 2006).

O Al ocorre em diferentes formas no solo (cristalinas, amorfas, complexadas a matéria orgânica e iônica) e parte das dificuldades em estudar os processos decorrentes da ação deste metal nas plantas, podem ser atribuídas à química complexa do mesmo. Este elemento se hidrolisa em solução, de tal modo que a espécie Al<sup>3+</sup>, predomina em condições ácidas (pH em H<sub>2</sub>O <4,8), enquanto que as espécies Al (OH)<sup>2+</sup> e Al (OH)<sub>2</sub><sup>+</sup> são formadas quando este pH aumenta. Para pH em H<sub>2</sub>O superiores a 5,5 até a neutralidade predomina a forma precipitada Al (OH)<sub>3</sub><sup>0</sup>. O Al (OH)<sub>4</sub><sup>-</sup> predomina em condições alcalinas (Delhaize & Ryan, 1995). Muito destes cátions de Al monomérico liga-se a compostos orgânicos e inorgânicos (Kinraide & Parker, 1987) como fosfatos (AlH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>2+</sup>), sulfatos (AlSO<sub>4</sub><sup>+</sup>) e fluoretos (AlF<sub>2</sub><sup>+</sup>), além de formar polímeros (Bloom & Erich, 1995).

Na fase sólida do solo o alumínio pode ocorrer: como íon trocável, adsorvido à superfície dos colóides do solo; complexado por compostos orgânicos; precipitado como compostos de hidróxi-Al na região das entrecamadas de minerais secundários 2:1 (vermiculita e esmectita); minerais mistos com sulfatos (basalalunita, jurbanita e alunita,) e fosfatos (variscita) de Al; hidróxidos de Al cristalinos (gibbsita) (Bache, 1986). Formas amorfas podem também ocorrer no solo e apresentam elevada reatividade e área superficial específica (ASE), com grande exposição de grupos silanol (-SiOH) e aluminol (-AlOH), como alofana e imogolita, que são raros no Brasil Outra forma amorfa de Al são os géis do

elemento (óxidos de Al), que em processos mais avançados, esses compostos se cristalizam e formam a gibbsita. (Motta & Melo, 2009).

A interação do Al com os compostos orgânicos é considerada reversível. A complexação nos colóides orgânico reduz a concentração de Al disponível para as plantas (trocável + solução), mas, por processos de hidratação, essas formas de Al podem retornar para o complexo sortivo do solo (Mendonça & Rowel, 1994). Diversos métodos químicos de extração vêm sendo testado para retirar o Al ligado com diferentes graus de energia à matéria orgânica. Extratores não tamponados de cloro, como  $\text{CuCl}_2$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  (Juo & Kamprath, 1979) e  $\text{LaCl}_3$   $0,33 \text{ mol L}^{-1}$  (Bloom et al., 1979) são considerados bons extratores do Al complexado pela matéria orgânica (Oates & Kamprath, 1983). Os teores de  $\text{Al}^{3+}$  extraídos por metais com capacidade de quimiosorção ou adsorção específica na matéria orgânica (MO), como o  $\text{Cu}^{2+}$ , são diversas vezes superiores aos teores extraídos por  $\text{KCl}$   $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  e maiores do que os teores extraídos pelo  $\text{LaCl}_3$   $0,33 \text{ mol L}^{-1}$  (Miyasawa et al., 1993; Pedrotti et al., 2003), principalmente pela alta força de interação do Cu com a MO do solo (García-Rodeja et al., 2004; Dick, 2009). Dessa forma, o Cu torna possível avaliar a formação e complexo de elevada estabilidade mediante a adição de fontes de MO.

A dificuldade da extração de  $\text{Al}^{3+}$  com  $\text{CuCl}_2$  é separar o efeito de troca pelo  $\text{Cu}^{2+}$  com ataque ácido aos compostos de Al de baixa cristalinidade, uma vez que o pH natural da solução  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  é de 2,8. Uma saída seria ajustar o pH da solução em 5,4 igualando ao pH da solução de  $\text{KCl}$   $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  (Motta & Melo, 2009). A extração do Al nos solos por meio da solução com  $\text{KCl}$   $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  (García-Rodeja et al., 2004) geralmente é referida como Al trocável (Oates & Kamprath, 1983) e é considerado o método padrão para essa forma e muito utilizado no Brasil (Bernardi et al., 2002).

Para compreender a relação entre o Al e a formação do solo, o conhecimento das propriedades eletroquímicas e, ou, de superfície dos colóides é essencial (Coscione et al., 2005), as quais são relacionadas com características pedogenéticas dos horizontes diagnósticos subsuperficiais. A intensificação do intemperismo afeta diretamente a relação entre grupos silanol e aluminol de superfície nos minerais da fração argila. Essa relação pode ser indiretamente avaliada por meio de índices, como o  $K_i$  (relação molar entre  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). À medida que ocorrem perdas de Si (dessilificação) pelo intemperismo dos minerais, pode ocorrer a passagem de argila do tipo 1:1 (caulinita) para gibbsita (Conyers, 1990; Summer & Noble, 2003), o que aumenta a exposição de grupos aluminol e reduz os valores do índice  $K_i$ .



Lacerda et al., (2001) relata que os processos de formação de argilominerais ocorrem em consequência da intensidade da hidrólise (dissociação parcial da água em íons  $H^+$  e  $OH^-$ ) e remoção de sílica do sistema solo: i) bissialitização ou dessilicatização limitada - a alta quantidade de sílica no sistema permite a formação de argilominerais 2:1; ii) monossialitização ou dessilicatização moderada - as condições propiciam a formação de argilominerais 1:1 (caulinita) e; iii) alitização ou dessilicatização completa - a alta concentração de Al no sistema favorece a formação de gibbsita.

A especiação química ou a identificação das espécies químicas e a quantificação de sua distribuição é de extrema importância para os processos utilizados na extração química sequencial de elementos. Para Costa et al. (2002) a extração sequencial de elementos-traços em solos e sedimentos permite avaliar as diferentes frações em que se encontra, bem como sua biodisponibilidade (Cao et al., 2003; Kümmel et al., 2011). Métodos de extração sequencial exclusivos para minerais amorfos são importantes para entendimento da dinâmica de Al nos solos, pois esses compostos são mais solúveis, portanto, representam o tamponamento direto e mais imediato do Al da solução do solo. Simas *et al.* (2006) e Mendonça *et al.* (2013) separaram os minerais amorfos da fração argila de solos da Antártica em três fases: ligados a matéria orgânica (pirofosfato de sódio  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ) - Am/MO; óxidos de Fe e Al (oxalato de amônio  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ ) - Am/AO; Fe e Al/aluminossilicatos ( $\text{NaOH } 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ) - Am/AlSi. Mendonça et al. (2013) obtiveram teores totais de minerais amorfos nas três extrações de 33,7 e 70,5%. Sob condições tropicais úmidas no Brasil, Melo et al. (2002) encontraram teores máximos de minerais amorfos (Am/Ox Fe e Al + Am/AlSi) na fração argila de Argissolos e Latossolos de apenas 8,3 % e 15,6 %, respectivamente. Brandtberg & Simonsson (2003) estudaram o tamponamento do  $\text{Al}^{3+}$  no horizonte orgânico de parcelas experimentais com plantas arbóreas e observaram que o  $\text{Al}^{3+}$  determinado pelo pirofosfato de sódio foi maior do que o determinado pelo  $\text{CuCl}_2$  e  $\text{LaCl}_3$ , demonstrando que esse extrator obtém formas de Al mais fortemente ligadas por complexos orgânicos metálicos.

O *Pinus taeda* L. é cultivado em solos de baixa fertilidade natural, além de elevada acidez (baixo pH) e elevado teor de Al. Para Viera & Schumacher (2009) esta espécie apresenta uma baixa exigência nutricional e alta capacidade de adaptação e um bom aproveitamento dos recursos nutricionais, devido à ciclagem de nutriente. Vital et al. (2004) e Balieiro et al. (2004) relatam que a ciclagem de nutrientes através do aporte de serapilheira na superfície é um meio importante para nutrição dos vegetais, principalmente em solos com baixo teor de nutrientes. De acordo com Gonzalez & Gallardo (1986), a deposição de

serapilheira, a lavagem da vegetação pela chuva, que carrega substâncias minerais e orgânicas presas as estruturas da parte aérea e a decomposição de raízes mortas e da serapilheira são os principais mecanismos de transferência de nutrientes da biomassa de espécies arbóreas para o solo.

Pode-se assumir que os horizontes orgânicos formados pela serapilheira é um registro temporal das condições do solo em termos de disponibilidade de Al e nutrientes. O Al é um ligante metálico com preferência por doadores de O<sub>2</sub> e têm alta afinidade por fosfatos inorgânicos e grupos carboxílicos, portanto, se liga aos componentes da parede celular (Tolrà et al., 2005) e é transportado através da membrana plasmática da raiz para dentro das células com seu consequente sequestro pelo vacúolo (Taylor et al., 2000). Com a queda dessa parte aérea formando a serapilheira, o Al<sup>3+</sup> poderá ser devolvido para o solo através da mineralização dos compostos orgânicos.

Este trabalho teve como objetivo determinar as diferentes formas e concentração de Al extraído por diferentes métodos, na serapilheira e em dez classes de solos de locais diferentes, cultivados com *Pinnus taeda* L., nos estados do Paraná e Santa Catarina, em função do teor de matéria orgânica, da mineralogia da fração argila e grau de intemperismo dos solos.

## **2. MATERIAL E MÉTODOS**

### **2.1. Descrição das áreas experimentais.**

As áreas de coleta das amostras de solo pertencem a diferentes litologias, o que interfere diretamente nas formas minerais da fração argila. Os municípios foram de Quatro Barras, Jaguariaíva, Bituruna, Irati e Guarapuava no Paraná e Rio Negrinho e Rio dos Cedros em Santa Catarina. A localização de cada área com as respectivas coordenadas, encontram-se na Figura 1. Nos municípios de Jaguariaíva e Bituruna no Paraná foram selecionadas duas e três áreas, respectivamente.

### **2.2. Histórico das áreas experimentais.**

Em todos os solos cultivados com *Pinus taeda* L. esta cultura estava com 15 (quinze) anos sendo do segundo ciclo, com exceção dos solos de Guarapuava e Irati que tinham a

mesma idade de cultivo, porém, estavam no primeiro ciclo e não havia formado o horizonte fermentado e ou humificado (LFH).

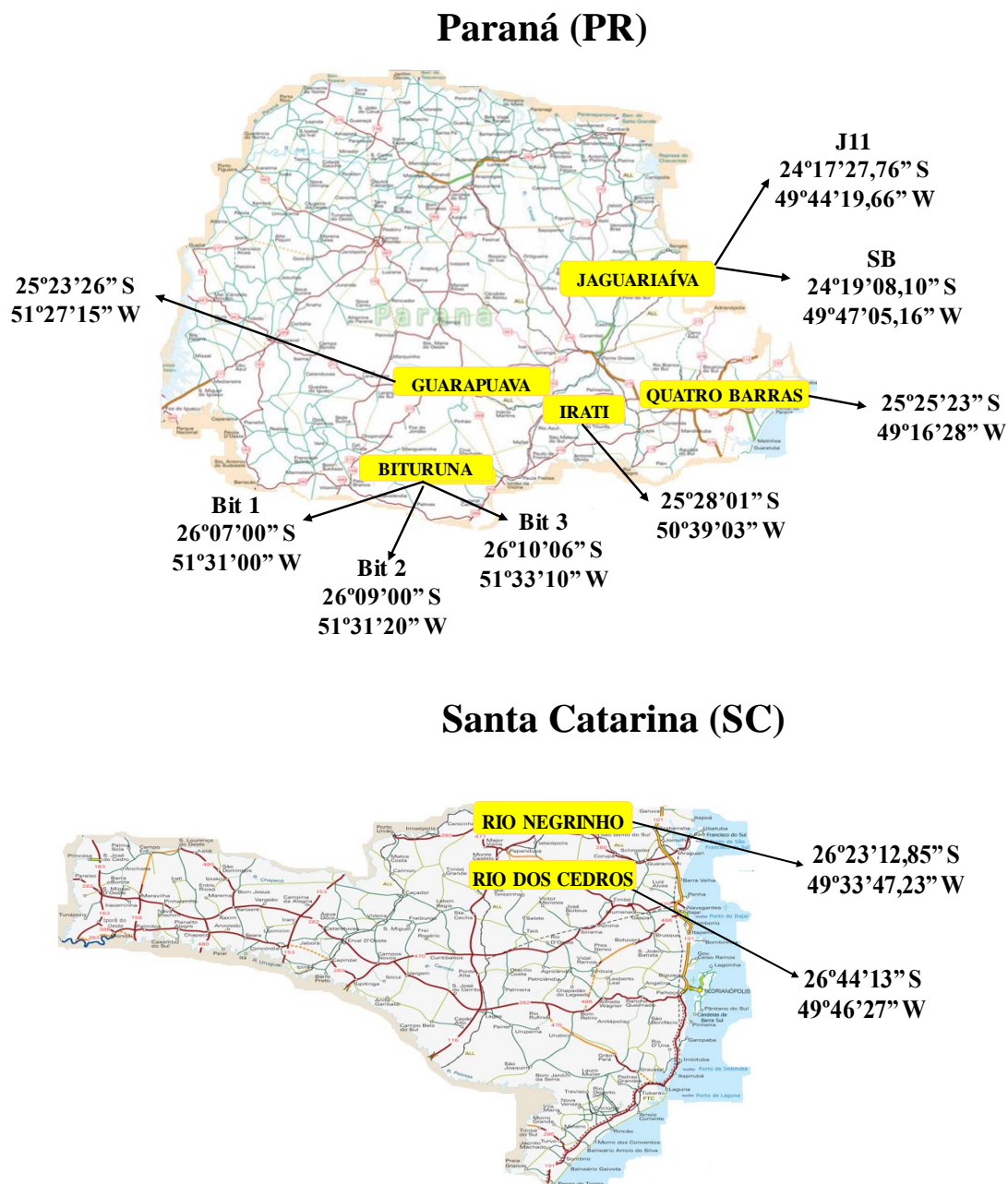


FIGURA1. Localização e coordenadas geográficas dos locais de coleta das amostras de solos nos Estados do Paraná e Santa Catarina.

### 2.3. Amostragem dos solos e análises de rotina.

Coletou-se amostras de solos de todos os horizontes até a profundidade de 90 a 210 cm nos dez perfis de solos. A profundidade de abertura dos perfis foi variável em função do número de horizontes amostrados e de contato lítico ou de camadas concrecionárias. O

número de horizontes amostrados por perfil variou de 4 a 8. A morfologia dos perfis foi descrita segundo IBGE (2007) e Santos et al. (2013). Os solos foram classificados de acordo com EMBRAPA (2013).

Essas amostras foram secas ao ar, destorroadas e passadas em peneiras de 2 mm para obtenção de terra fina seca ao ar (TFSA) e procedeu-se análises químicas de rotina (fertilidade) pelos métodos descritos em Embrapa (2011) e UFPR (2003): pH (em H<sub>2</sub>O) e em CaCl<sub>2</sub> 0,01 mol L<sup>-1</sup> relação solo: solução 1:2,5; carbono orgânico (dicromato de K); acidez potencial (Al<sup>+3</sup> + H) extraída por acetato de Ca 0,5 mol L<sup>-1</sup> pH 7,0; Al<sup>3+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> e Na<sup>+</sup> trocáveis extraídos por KCl 1,0 mol L<sup>-1</sup>; K<sup>+</sup> trocável e P disponível extraídos pelo método de Mehlich1 (HCl 0,05 mol L<sup>-1</sup>+ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,0125 mol L<sup>-1</sup>).

A análise da textura foi determinada pelo método do densímetro de Bouyoucos modificado (Camargo et al. 2009).

#### 2.4. Métodos de extração de alumínio.

O teor de Al nas amostras de cada horizonte dos solos (em triplicata) foram extraídos por diferentes métodos: 1) CuCl<sub>2</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup> - Al retido na matéria orgânica (Al-MO); 2) KCl 1,0 mol L<sup>-1</sup> - Al trocável (Al-Tro); 3) água - Al solúvel em água (Al-S) e; 4) HF + HNO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentrados - Al total (Al - Tot). Após as extrações das formas de Al CuCl<sub>2</sub>, KCl e solúvel foram determinados os valores de pH nas soluções de equilíbrio (pH CuCl<sub>2</sub>, pH KCl e pH H<sub>2</sub>O).

Na extração com CuCl<sub>2</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup> o pH da solução não foi ajustado para 5,4 ficando com o pH 2,8 para esta solução. Utilizou-se 5 g de solo agitados durante 1 hora com 50 mL da solução extratora (Pedrotti et al., 2003). Após agitação, a suspensão permaneceu em repouso durante 12 h para filtragem em papel-filtro lento lavado em ácido. Lavou-se o solo contido no papel-filtro com CuCl<sub>2</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup> até completar o volume para 100 mL (Juo & Kamprath, 1979). Os teores de Al foram determinados por espectrofotômetro de absorção atômica (AA).

Para a extração do alumínio pelo KCl 1,0 mol L<sup>-1</sup> (pH 5,4), 5 g de solo foram agitados durante 1 hora com 50 mL da solução extratora. Após as 12 h de repouso foi realizado a filtragem da suspensão em papel-filtro lento lavado em ácido (Raij et al., 2001), até completar o volume para 100 mL. Uma parte deste extrato, 20 mL, usou-se para fazer a determinação do Al por titulação com NaOH 0,025 mol L<sup>-1</sup> (KCl titulado) com o indicador azul de bromotimol e outra parte na determinação no aparelho de espectrofotômetro de absorção atômica (KCl AA).

Na extração do alumínio solúvel em água (Al-H<sub>2</sub>O), 5 g de solo foi agitado durante 1 hora com 50 mL de água deionizada (solução extratora) e após as 12 h de repouso, realizou-se a filtração da suspensão em papel-filtro lavado em ácido para extração da solução e determinação do Al por AA.

Para a determinação dos teores totais de Al, procedeu-se a digestão das amostras de solo em forno de microondas (Ethios, Milestone) colocando-se 0,25 g de solo, na presença de 4 mL de HNO<sub>3</sub> e 3 mL de HF concentrados e 1 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30% v/v) (Lim & Jackson, 1986, modificado por Melo et al., 2002). Os frascos foram submetidos a aquecimento por 10 min a uma potência de 1.000 W até atingir a temperatura de 200 °C, a qual foi mantida por mais 2,0 horas. Após 30 min de resfriamento das amostras no interior do aparelho, a suspensão foi filtrada para separar possível material residual refratário. Os teores de Al foram determinados por AA.

## 2.5. Análise sequencial dos minerais amorfos nos solos

A partir do protocolo de extrações sequenciais de minerais amorfos proposto por Simas *et al.* (2006), Poggere et al. (2016) confirmando novos estudos em relação a esta metodologia, incluíram mais três etapas usando menores concentrações de cada solução extratora: 1) pirofosfato de sódio 0,05 mol L<sup>-1</sup>; 2) pirofosfato de sódio 0,1 mol L<sup>-1</sup>; 3) oxalato de amônio 0,1 mol L<sup>-1</sup>; 4) oxalato de amônio 0,2 mol L<sup>-1</sup>; 5) NaOH 0,25 mol L<sup>-1</sup>; 6) NaOH 0,5 mol L<sup>-1</sup>. A duplicação do número de extrações sequenciais visou separar minerais amorfos mais reativos em cada fase mineral.

Para a primeira extração com pirofosfato de sódio (PYR - minerais amorfos ligados a matéria orgânica) cerca de 1,5 g de terra fina seca em estufa foi agitada em agitador orbital por 16 h com 150 mL de Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 0,05 mol L<sup>-1</sup> pH 10,0 (Dahlgreen, 1994). No resíduo desta extração foi realizada a segunda extração adicionando-se 150 mL de Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup> pH 10,0.

A extração com oxalato de amônio (OA - óxidos de Fe e Al amorfos) foi realizada em ausência de luz nas amostras previamente tratadas com PYR pela adição de 150 mL de C<sub>2</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup> pH 3,0 (Schwertmann, 1973). A segunda extração foi com oxalato de amônio 0,2 mol L<sup>-1</sup> pH 3. Em ambas as extrações as amostras foram agitadas em agitador orbital por 4 h.

Para extração com hidróxido de sódio (NaOH - aluminossilicatos amorfos) cerca de 0,4 g de resíduo de solo tratado com PYR e OA foram colocadas em béqueres de teflon

na presença de 2 mL de NaOH 0,25 mol L<sup>-1</sup> (Jackson *et al.*, 1986, modificado por Melo *et al.*, 2002). Os béqueres foram mantidos em banho de areia a 200°C por 2,5 minutos. Em seguida, foi adicionado 98 mL de NaOH com a mesma concentração, previamente aquecida a 200°C. No resíduo desta extração foi realizada uma segunda extração com NaOH 0,5 mol L<sup>-1</sup>, nas mesmas condições.

Os procedimentos comuns a todas as etapas foram: antes das extrações as amostras foram secas por 24 h em estufa a 40°C; após cada extração foi realizada a remoção do excesso de sais com (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup> e água deionizada; as amostras foram centrifugadas a 3500 rpm durante 10 min; os teores de Al nos extratos foram determinados por AA.

## 2.6. Separação da fração argila

Para realizar os procedimentos das análises mineralógicas de reconhecimento dos minerais cristalinos dos solos, queimou-se a matéria orgânica das amostras adicionando em cada Becker aproximadamente 35 mL de peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) a 30%, levando-se em banho maria a uma temperatura de 70°, mexendo-se sempre e readicionando o peróxido até completa remoção da matéria orgânica. Fez-se a separação da fração areia, silte e argila. Para cada horizonte B dos solos, pesou-se 40 g de TFSA que foram agitadas em agitador orbital com 100 mL de água pH 10 (0,1 g de carbonato de sódio em 10 litros de água) para promover a dispersão das frações. A fração areia foi retida em peneira de malha 0,053 mm e as frações silte e argila recolhidas em provetas de 1000 mL, as quais foram separadas baseando-se na Lei de Stokes (Lima & Luz, 2001). Estas etapas de preparação e tratamento das amostras foram realizadas no Laboratório de Mineralogia do Centro de Ciências Agrárias da UFPR.

## 2.7. Análises mineralógicas

Preparou-se lâminas de argila natural em pó para leitura no Difrátômetro de Raios-X (DRX), Shimadzu XRD 7000 do Departamento de Física da UFPR.

Para diferenciar os minerais 2:1 foi feita a desferrificação prévia da amostra com ditionito-citrato-bicarbonato de sódio (DCB) (Mehra e Jackson, 1960) e realizados tratamentos adicionais (Whittig & Allardice, 1986): saturação com Mg, saturação com Mg e solvatação com etileno glicol, saturação com K e secagem ao ar, saturação com K e secagem a 550 °C em mufla. Após os tratamentos, as amostras foram montadas em lâminas

de vidro utilizando-se a técnica do esfregaço (amostras orientadas) e analisadas por DRX, numa amplitude de 2 a 20 °2θ.

## 2.8. Amostras de litter no horizonte orgânico

O litter foi coletada com um gabarito medindo 0,25 x 0,25 m. (0,0625m<sup>2</sup>) em três pontos da área (Kleinpaul et al., 2005) de cada tipo de solo. Os horizontes da serapilheira foram classificados em função dos trabalhos de Reissmann (1983) e Trevisan et al. (1987): i) horizonte LN (litter novo) corresponde as acículas soltas, apenas sobrepostas umas sobre as outras e apresentando boa rigidez e tamanho original, sem fragmentação e sem rompimento do fascículo; ii) horizonte LV (litter velho) ou LV1, com acículas mais fragmentadas, ocorre o desbotamento e diminuição da elasticidade das acículas, contém fragmentos de 5,0 cm, mas a grande maioria ainda são acículas inteiras; iii) horizonte LFH (litter fermentado (LF) e/ou humificado (LH)) formado pela soma do LF e LH - as acículas apresentam achatamento, perda total de elasticidade, rompendo-se ao esforço, apresentando forte presença de hifas que as agregam fortemente. A transição é abrupta para este horizonte. Parte deste material se acha fragmentada em frações de 1 a 2 cm, fortemente agregada por grande número de raízes finas (16% do peso seco). Este horizonte representa o limite com o solo mineral.

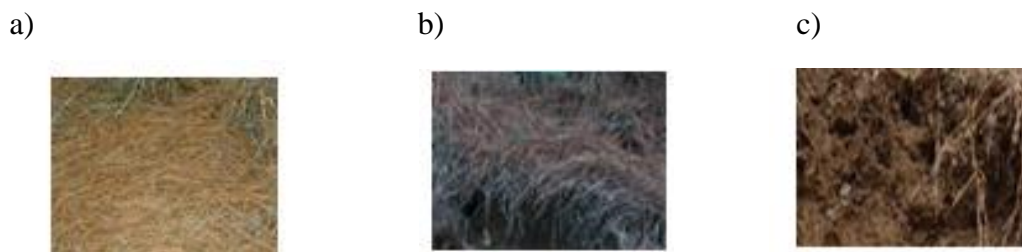


FIGURA 2. Divisão do litter em camadas ou horizontes: litter novo – LN (a), litter velho – LV (b) e litter fermentado e ou humificado (c).

## 2.9. Análises químicas do litter

As amostras de cada horizonte do litter foram lavadas com água deionizada e secas em estufa de circulação forçada de ar a 60° até peso constante para obtenção do peso seco (biomassa). Em seguida, as amostras secas foram moídas em moinho tipo Wiley, homogeneizadas. As análises de macronutrientes (P, K, Ca, Mg) e Al total foram feitas pelo método de digestão via seca à 500°C na mufla e solubilização em HCl 3,0 mols L<sup>-1</sup> (Martins

& Reissmann, 2007). Os teores de Al, Ca e Mg foram determinados por AA, P pelo complexo colorimétrico do amarelo de vanadato-molibdato e o K por fotometria de chama. Além das análises de Al total, procedeu-se análises de Al extraído pelo KCl e determinados por titulação com NaOH 0,025 mol L<sup>-1</sup> e absorção atômica (AA), solúvel em água (Al H<sub>2</sub>O) e CuCl<sub>2</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup> ambos determinados por AA. Estes métodos seguiram os mesmos procedimentos descritos no item 2.3 para métodos de extração de alumínio em solos. Todas as análises foram feitas nos Laboratórios de Nutrição Mineral de Plantas e Laboratório de Solos do Centro de Ciências Agrárias da UFPB

### 2.10. Análise estatística

Os resultados foram submetidos à análise de correlação simples de Pearson pelo programa SAS (Pimentel-Gomes & Garcia, 2002) e para determinação do grau de associação e ou dependência entre as variáveis, foi efetuada análise multivariada utilizando-se os softwares CANOCO (Ter Braak & Smilauer, 2002).

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1. Características granulométrica, morfológicas e químicas dos solos sob florestas de Pinus

Os locais, a classificação dos solos, suas classes granulométricas e propriedades químicas dos perfis destes, são mostrados nas Tabelas 1 a 11. As características morfológicas dos mesmos são apresentadas no Apêndice 1. As classificações dos solos estudados foram elaboradas pelo próprio autor, com base nos critérios estabelecidos pelo IBGE (2007), EMBRAPA (2013) e Santos et al. (2013).

Todos os solos apresentam boa drenagem e profundidade acima de 90 cm, sugerindo ausência de limitação no crescimento radicular e de percolação da água no perfil. Embora os solos 4 de Quatro Barras no Paraná e 5 de Rio Negrinho em Santa Catarina, (Tabela 1) tenham sido classificados como Cambissolos Húmicos apresentando consistência ligeiramente plástica e plástica, respectivamente (Apêndice 1) se enquadraram no 4º nível como típico (EMBRAPA, 2013), não apresentando nenhuma característica restritiva para drenagem.



TABELA 1. Locais e classificação dos solos estudados nos municípios do Paraná e Santa Catarina, de acordo com seus perfis, características morfológicas e análises químicas.

Nº	Locais	Símbolo	Classificação
01	Jaguariaíva-PR	LVAd	Latossolo Vermelho Amarelo Distrófico típico
02	Jaguariaíva-PR	LVAd	Latossolo Vermelho Amarelo Distrófico típico
03	Guarapuava-PR	LBd	Latossolo Bruno Distrófico típico
04	Quatro Barras-PR	CHal	Cambissolo Húmico Alítico típico
05	Rio Negrinho-SC	CHd	Cambissolo Húmico Distrófico típico
06	Bituruna-PR (1)	CXal	Cambissolo Háptico Alítico típico
07	Bituruna-PR (2)	CXbd	Cambissolo Háptico Tb Distrófico típico
08	Bituruna-PR (3)	CXbd	Cambissolo Háptico Tb Distrófico típico
09	Irati-PR	CXbd	Cambissolo Háptico Tb Distrófico léptico
10	Rio dos Cedros-SC	CXal	Cambissolo Háptico Alítico típico

A maioria dos solos classificados são Cambissolos que mostram baixo grau de intemperismo, podendo tal fato estar associado a condições do clima “subtropical” e, em algumas situações, a resistência do material de origem ao intemperismo. Além disso, tais sítios apresentam relevo mais acidentado, o que favorece aos processos erosivos e ao rejuvenescimento dos solos (Santos et al., 2010). As declividades de alguns perfis foram, inclusive, impeditivas a agricultura intensiva de grãos, o que os tornou aptos ao reflorestamento. O baixo grau de intemperismo foi confirmado pela ocorrência de argila de alta atividade no horizonte subsuperficial (BA ou B ou C) em cinco dos dez perfis: Cambissolo Húmico Alítico típico em Quatro Barras, Cambissolo Háptico Alítico típico e Cambissolo Háptico Tb Distrófico típico ambos de Bituruna, Cambissolo Háptico Tb Distrófico léptico de Irati, todos do Paraná e Cambissolo Háptico Alítico típico de Santa Catarina (Tabelas 2 a 10). A atividade da fração argila, de acordo com EMBRAPA (2013), refere-se à capacidade de troca de cátions (CTC ou T) correspondente à fração argila, sendo calculada pela expressão:  $T \times 1000$  em  $g.kg^{-1}$  de argila. Atividade alta (Ta) designa valor igual ou superior a  $27 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$  de argila e atividade baixa (Tb), valor inferior a  $27 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$  de argila, ambos sem correção para carbono.

TABELA 2. Análises granulométricas e químicas do Latossolo Vermelho Amarelo Distrófico típico (LVAd1), Jaguariaíva-PR. (SB)

Horizonte	Prof.	Areia	Silte	Argila	Relação silte/argila	K <sup>+</sup>	Ca <sup>+2</sup>	Mg <sup>+2</sup>	Ca <sup>+2</sup> + Mg <sup>+2</sup>	Al <sup>+3</sup>	H+Al <sup>+3</sup>	H
	Cm	-----g kg <sup>-1</sup> -----				-----cmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup> -----						
A1	0-6,0	640	75	285	0,3	0,01	0,1	0,7	0,8	1,50	4,70	3,20
A2	6,0-18	640	75	285	0,3	0,01	0,3	0,4	0,7	0,70	3,70	3,00
A3	18-33	665	60	275	0,2	0,01	0,4	0,4	0,8	0,70	3,40	2,70
BA	33-46	680	58	263	0,2	0,01	0,3	0,2	0,5	0,60	3,40	2,80
Bw1	46-60	602	73	325	0,2	0,01	0,4	0,2	0,6	0,60	3,40	2,80
Bw2	60-118	590	75	335	0,2	0,01	0,3	0,2	0,5	0,60	3,40	2,80
BC	118-158 +	605	70	325	0,2	0,01	0,3	0,4	0,7	0,35	3,20	2,85

Horizonte	Prof.	pH		P	C	SB	CTC	T	CTCef.	V	m	Relação
	Cm	H <sub>2</sub> O	CaCl <sub>2</sub>	mg kg <sup>-3</sup>	g kg <sup>-1</sup>	-----cmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup> -----			-----%-----		Al <sup>3+</sup> /H	
A1	0-6,0	4,3	3,90	1,00	23,1	0,81	5,51	19,3	2,31	15	65	0,47
A2	6,0-18	4,3	3,90	2,00	19,5	0,71	4,41	15,5	1,41	16	50	0,23
A3	18-33	4,4	3,90	1,00	18,9	0,81	4,21	15,3	1,51	19	46	0,26
BA	33-46	4,5	3,90	1,00	18,3	0,51	3,91	14,9	1,11	13	54	0,21
Bw1	46-60	4,7	4,00	1,00	4,4	0,61	4,01	12,3	1,21	15	49	0,21
Bw2	60-118	4,6	4,00	1,00	4,8	0,51	3,91	11,7	1,11	13	54	0,21
BC	118-158 +	4,6	4,10	1,00	3,8	0,71	3,91	12,0	1,06	18	33	0,12

Legenda: SB = soma de bases; T = Atividade argila; V = saturação de bases; m = saturação de alumínio

TABELA 3. Análises granulométricas e químicas do Latossolo Vermelho Amarelo Distrófico típico (LVAd2), Jaguariaíva-PR (J-11).

Horizonte	Prof.	Areia	Silte	Argila	Relação silte/argila	K <sup>+</sup>	Ca <sup>+2</sup>	Mg <sup>+2</sup>	Ca <sup>+2</sup> + Mg <sup>+2</sup>	Al <sup>+3</sup>	H+Al <sup>+3</sup>	H
	Cm	-----g kg <sup>-1</sup> -----				-----cmolc kg <sup>-1</sup> -----						
A1	0-6,0	605	75	320	0,2	0,03	0,20	0,04	0,24	1,30	6,80	5,50
A2	6,0-14	600	113	288	0,4	0,05	0,30	0,07	0,37	1,00	4,46	3,46
A3	14-26	600	100	300	0,3	0,07	0,10	0,03	0,13	0,90	3,96	3,06
BA	26-47	562	100	338	0,3	0,02	0,30	0,02	0,32	0,80	3,57	2,77
Bw1	47-70	595	70	335	0,4	0,04	0,20	0,10	0,3	0,82	4,00	3,18
Bw2	70-90	570	90	340	0,2	0,02	0,03	0,10	0,13	0,50	3,20	2,70
Bw3	90-115	555	95	350	0,3	0,04	0,10	0,01	0,11	0,45	1,97	1,52
BC	115-140+	585	75	340	0,2	0,04	0,10	0,10	0,20	0,30	1,34	1,04

Horizonte	Prof.	pH		P	C	SB	CTC	T	CTCef.	V	m	Relação
	Cm	H <sub>2</sub> O	CaCl <sub>2</sub>	mg kg <sup>-3</sup>	g kg <sup>-1</sup>	-----cmolc kg <sup>-1</sup> -----			-----%-----		Al <sup>3+</sup> /H	
A1	0-6,0	4,3	3,70	1,00	21,5	0,27	7,07	22,1	1,57	4	83	0,24
A2	6,0-14	4,5	3,80	1,00	19,8	0,42	4,88	17,0	1,42	9	70	0,29
A3	14-26	4,4	3,90	1,00	20,5	0,20	4,16	13,9	1,10	5	82	0,29
BA	26-47	4,5	3,90	1,00	16,6	0,34	3,91	11,6	1,14	9	70	0,29
Bw1	47-70	4,6	4,00	1,00	3,2	0,34	4,34	15,1	1,16	8	71	0,26
Bw2	70-90	4,6	4,10	1,00	3,3	0,15	3,35	10,5	0,65	4	77	0,19
Bw3	90-115	4,8	4,20	1,00	3,3	0,15	2,12	6,1	0,60	7	75	0,30
BC	115-140+	4,9	4,20	1,00	3,1	0,24	1,58	4,6	0,54	15	56	0,29

Legenda: SB = soma de bases; T = Atividade argila; V = saturação de bases; m = saturação de alumínio

TABELA 4. Análises granulométricas e químicas do Latossolo Bruno Distrófico típico (LBd), Guarapuava-PR.

Horizonte	Prof.	Areia	Silte	Argila	Relação silte/argila	K <sup>+</sup>	Ca <sup>+2</sup>	Mg <sup>+2</sup>	Ca <sup>+2</sup> + Mg <sup>+2</sup>	Al <sup>+3</sup>	H+Al <sup>+3</sup>	H
	Cm	-----g kg <sup>-1</sup> -----				-----cmolc kg <sup>-1</sup> -----						
A	0-30	292	175	533	0,3	0,07	0,7	0,4	1,1	3,80	15,80	12,0
AB	30-50	288	125	588	0,2	0,05	0,1	0,3	0,4	3,60	12,10	8,50
BA	50-70	225	138	638	0,2	0,08	0,2	0,3	0,5	3,30	8,80	5,50
Bw	70-150+	167	183	650	0,3	0,03	0,1	0,2	0,3	3,30	7,80	4,50

Horizonte	Prof.	pH	P	C	SB	CTC	T	CTCef.	V	m	Relação	
	Cm	H <sub>2</sub> O	CaCl <sub>2</sub>	mg kg <sup>-3</sup>	g kg <sup>-1</sup>	-----cmolc kg <sup>-1</sup> -----			-----%-----		Al <sup>3+</sup> /H	
A	0-30	4,6	3,90	1,00	39,7	1,17	16,97	31,8	4,97	7	76	0,32
AB	30-50	4,7	3,90	1,00	34,1	0,45	12,55	21,4	4,05	4	89	0,42
BA	50-70	4,7	3,90	1,00	27,0	0,58	9,38	14,7	3,88	6	85	0,60
Bw	70-150+	4,8	4,00	1,00	6,5	0,33	8,13	12,5	3,63	4	91	0,73

Legenda: SB = soma de bases; T = Atividade argila; V = saturação de bases; m = saturação de alumínio

TABELA 5. Análises granulométricas e químicas do Cambissolo Húmico Alítico típico (CHal), Quatro Barras-PR.

Horizonte	Prof.	Areia	Silte	Argila	Relação silte/argila	K <sup>+</sup>	Ca <sup>+2</sup>	Mg <sup>+2</sup>	Ca <sup>+2</sup> + Mg <sup>+2</sup>	Al <sup>+3</sup>	H+Al <sup>+3</sup>	H
	Cm	-----g kg <sup>-1</sup> -----					-----cmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup> -----					
A	0-22	405	183	412	0,4	0,03	3,7	1,7	5,4	4,75	13,10	8,35
AB	22-52	306	231	463	0,5	0,03	2,2	1,3	3,5	5,10	11,30	6,20
BA	52-60	234	228	538	0,4	0,03	1,4	1,3	2,7	5,00	11,30	6,30
Bi1	60-82	159	274	567	0,5	0,02	0,7	0,5	1,2	5,90	12,10	6,20
Bi2	82-140	140	306	554	0,6	0,02	0,6	0,5	1,1	6,00	14,60	8,60

Horizonte	Prof.	pH	P	C	SB	CTC	T	CTCef.	V	m	Relação	
	Cm	H <sub>2</sub> O	CaCl <sub>2</sub>	mg kg <sup>-3</sup>	g kg <sup>-1</sup>	-----cmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup> -----			-----%-----		Al <sup>3+</sup> /H	
A	0-22	4,2	3,50	1,00	30,4	5,43	18,53	45,0	10,18	29	47	0,57
AB	22-52	4,6	3,70	1,00	22,7	3,53	14,83	32,1	8,63	24	59	0,82
BA	52-60	4,6	3,70	5,00	18,1	2,73	14,03	26,1	7,73	19	65	0,79
Bi1	60-82	4,4	3,70	1,00	5,6	1,22	13,32	23,5	7,12	9	83	0,95
Bi2	82-140	4,5	3,60	1,00	4,7	1,12	15,72	28,4	7,12	7	84	0,70

Legenda: SB = soma de bases; T = Atividade argila; V = saturação de bases; m = saturação de alumínio

TABELA 6. Análises granulométricas e químicas do Cambissolo Húmico Tb Distrófico típico (CHd), Rio Negrinho-SC.

Horizonte	Prof.	Areia	Silte	Argila	Relação silte/argila	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup> + Mg <sup>2+</sup>	Al <sup>3+</sup>	H+Al <sup>3+</sup>	H
		-----g kg <sup>-1</sup> -----			-----cmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup> -----							
A1	0-3,0	340	248	412	0,6	0,07	0,80	0,31	1,11	5,20	15,13	9,93
A2	3,0-12	362	250	388	0,6	0,04	0,24	0,11	0,35	4,60	13,10	8,50
A3	12-22	274	263	463	0,6	0,03	0,15	0,90	1,05	4,50	12,10	7,60
Ab	22-32	187	275	538	0,5	0,03	0,13	0,90	1,03	4,10	9,70	5,60
2ABb	32-52	237	225	538	0,4	0,02	0,70	0,90	1,6	3,90	9,00	5,10
2AB	58-66	238	225	537	0,4	0,04	0,40	0,10	0,5	3,60	7,60	4,00
2Bi	66-80	174	263	563	0,5	0,03	1,01	0,42	1,43	2,60	6,70	4,10
2BC	80-90+	200	270	530	0,5	0,03	0,40	0,20	0,6	2,50	8,40	5,90

Horizonte	Prof.	pH		P	C	SB	CTC	T	CTCef.	V	m	Relação
		H <sub>2</sub> O	CaCl <sub>2</sub>	mg kg <sup>-3</sup>	g kg <sup>-1</sup>	-----cmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup> -----			-----%-----		Al <sup>3+</sup> /H	
A1	0-3,0	4,2	3,30	2,00	32,0	1,18	16,31	39,6	6,38	7	81	0,52
A2	3,0-12	4,3	3,50	2,00	26,3	0,39	13,49	34,8	4,99	3	92	0,54
A3	12-22	4,4	3,60	2,00	31,1	1,08	13,18	28,5	5,58	8	81	0,59
Ab	22-32	4,4	3,70	1,00	29,5	1,06	10,76	20,0	5,16	10	80	0,73
2ABb	32-52	4,4	3,70	1,00	24,6	1,62	10,62	19,7	5,52	15	71	0,76
2AB	58-66	4,7	3,90	1,00	19,5	0,54	8,14	15,2	4,14	7	87	0,90
2Bi	66-80	4,7	3,90	1,00	11,6	1,46	8,16	14,5	4,06	18	64	0,63
2BC	80-90+	4,8	4,10	0,80	5,0	0,63	9,03	17,0	3,13	7	80	0,42

Legenda: SB = soma de bases; T = Atividade argila; V = saturação de bases; m = saturação de alumínio

TABELA 7. Análises granulométricas e químicas do Cambissolo Háplico Alítico típico (CXal), Bituruna-PR (1).

Horizonte	Prof.	Areia	Silte	Argila	Relação silte/argila	K <sup>+</sup>	Ca <sup>+2</sup>	Mg <sup>+2</sup>	Ca <sup>+2</sup> + Mg <sup>+2</sup>	Al <sup>+3</sup>	H <sup>+</sup> +Al <sup>+3</sup>	H
	cm	-----g kg <sup>-1</sup> -----				-----cmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup> -----						
A	0,0-15	363	197	440	0,4	0,12	6,02	1,08	7,10	0,80	5,80	5,00
Bi	15-155	288	248	464	0,5	0,10	3,12	0,75	3,87	4,30	11,03	6,73
BC	155-165	224	280	488	0,6	0,19	2,16	0,63	2,79	4,60	12,08	7,48
C	165-180+	251	272	477	0,6	0,25	1,87	0,56	2,43	5,00	12,10	7,10

Horizonte	Prof.	pH		P	C	SB	CTC	T	CTCef.	V	m	Relação
	cm	H <sub>2</sub> O	CaCl <sub>2</sub>	mg kg <sup>-3</sup>	g kg <sup>-1</sup>	-----cmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup> -----			-----%-----		Al <sup>3+</sup> /H <sup>+</sup>	
A	0,0-15	4,8	4,20	2,00	29,1	7,22	13,02	29,6	8,02	55	10	0,16
Bi	15-155	4,4	3,90	1,00	20,8	3,97	15,00	32,3	8,27	26	52	0,64
BC	155-165	4,5	3,90	1,00	5,5	2,98	15,06	30,9	7,58	20	61	0,61
C	165-180+	4,7	4,00	1,00	2,3	2,68	14,78	31,0	7,68	18	65	0,70

Legenda: SB = soma de bases; T = Atividade argila; V = saturação de bases; m = saturação de alumínio

TABELA 8. Análises granulométricas e químicas do Cambissolo Háplico Tb Distrófico típico (CXbd1), Bituruna-PR (2).

Horizonte	Prof.	Areia	Silte	Argila	Relação silte/argila	K <sup>+</sup>	Ca <sup>+2</sup>	Mg <sup>+2</sup>	Ca <sup>+2</sup> + Mg <sup>+2</sup>	Al <sup>+3</sup>	H+Al <sup>+3</sup>	H
	cm	-----g kg <sup>-1</sup> -----				-----cmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup> -----						
A	0,0-10	323	204	473	0,4	0,35	3,83	1,50	5,33	1,23	5,00	3,77
AB	10,0-20	271	257	472	0,5	0,20	1,51	0,54	2,05	2,70	7,80	5,10
Bi	20-85	163	324	513	0,6	0,17	0,88	0,40	1,28	2,60	7,80	5,20
BC	85-110	213	337	450	0,7	0,14	0,35	0,19	0,54	3,30	9,70	6,40
C	110-200+	283	330	387	0,9	0,08	1,13	1,04	2,17	3,20	9,00	5,80

Horizonte	Prof.	pH	P	C	SB	CTC	T	CTCef.	V	m	Relação	
	cm	H <sub>2</sub> O	CaCl <sub>2</sub>	mg kg <sup>-3</sup>	g kg <sup>-1</sup>	-----cmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup> -----			-----%-----		Al <sup>3+</sup> /H	
A	0,0-10	4,6	3,80	3,00	28,1	5,68	10,68	22,6	6,91	53	18	0,33
AB	10,0-20	4,6	3,80	2,00	20,4	2,25	10,05	21,3	4,95	22	55	0,53
Bi	20-85	4,7	3,90	1,00	13,8	1,45	9,25	18,0	4,05	16	64	0,50
BC	85-110	4,6	3,90	3,00	3,3	0,68	10,38	23,1	3,98	7	83	0,52
C	110-200+	4,7	4,00	4,00	2,8	2,25	11,25	29,1	5,45	20	59	0,55

Legenda: SB = soma de bases; T = Atividade argila; V = saturação de bases; m = saturação de alumínio



TABELA 9. Análises granulométricas e químicas do Cambissolo Háplico Tb Distrófico típico (CXbd2), Bituruna-PR (3).

Horizonte	Prof.	Areia	Silte	Argila	Relação silte/argila	K <sup>+</sup>	Ca <sup>+2</sup>	Mg <sup>+2</sup>	Ca <sup>+2</sup> + Mg <sup>+2</sup>	Al <sup>+3</sup>	H+Al <sup>+3</sup>	H
	Cm	-----g kg <sup>-1</sup> -----				-----cmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup> -----						
A	0,0-10	237	313	450	0,7	0,34	4,24	1,23	5,47	1,90	3,60	1,70
AB	10,0-50	112	265	623	0,4	0,01	0,36	0,20	0,56	2,65	6,30	3,65
Bi1	50-130	162	308	530	0,6	0,08	0,31	0,21	0,52	2,60	5,00	2,40
Bi2	130-170	164	338	498	0,7	0,08	0,02	0,02	0,04	2,80	7,80	5,00
C	185-210+	319	255	426	0,6	0,10	0,16	0,11	0,27	2,50	5,50	3,00

Horizonte	Prof.	pH	P	C	SB	CTC	T	CTCef.	V	m	Relação	
	Cm	H <sub>2</sub> O	CaCl <sub>2</sub>	mg kg <sup>-3</sup>	g kg <sup>-1</sup>	-----cmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup> -----			-----%-----		Al <sup>3+</sup> /H	
A	0,0-10	4,7	4,00	2,00	29,1	5,81	9,41	20,9	7,71	62	25	1,12
AB	10,0-50	4,4	3,90	1,00	19,3	0,57	6,87	11,0	3,22	8	82	0,73
Bi1	50-130	4,6	3,90	1,00	8,8	0,60	5,60	10,6	3,20	11	81	1,08
Bi2	130-170	4,4	3,70	1,00	0,6	0,12	7,92	15,9	2,92	2	96	0,56
C	185-210+	4,3	3,80	5,00	0,9	0,37	5,87	13,8	2,87	6	87	0,83

Legenda: SB = soma de bases; T = Atividade argila; V = saturação de bases; m = saturação de alumínio

TABELA 10. Análises granulométricas e químicas do Cambissolo Háplico Tb Distrófico léptico (CXbd), Irati-PR.

Horizonte	Prof.	Areia	Silte	Argila	Relação silte/argila	K <sup>+</sup>	Ca <sup>+2</sup>	Mg <sup>+2</sup>	Ca <sup>+2</sup> + Mg <sup>+2</sup>	Al <sup>+3</sup>	H+Al <sup>+3</sup>	H
	Cm	-----g kg <sup>-1</sup> -----				-----cmolc kg <sup>-1</sup> -----						
A	0-15	400	247	353	0,7	0,13	6,60	1,80	8,40	0,20	5,50	5,30
AB	15-25	357	280	363	0,8	0,16	6,21	1,26	7,47	0,20	5,00	4,80
B	25-45	287	311	402	0,8	0,12	3,06	0,98	4,04	1,70	6,00	4,30
Cr	45-85	260	360	380	0,9	0,08	1,03	0,69	1,72	5,20	10,20	5,00
Horizonte	Prof.	pH		P	C	SB	CTC	T	CTCef.	V	m	Relação
	Cm	H <sub>2</sub> O	CaCl <sub>2</sub>	mg kg <sup>-3</sup>	g kg <sup>-1</sup>	-----cmolc kg <sup>-1</sup> -----			-----%-----		Al <sup>3+</sup> /H	
A	0-15	5,3	4,80	8,00	24,6	8,53	14,03	39,7	8,73	61	2	0,04
AB	15-25	4,8	4,60	5,00	13,4	7,63	12,63	34,8	7,83	60	3	0,04
B	25-45	4,6	3,90	2,00	5,5	4,16	10,16	25,3	5,86	41	29	0,40
Cr	45-85	4,4	3,80	2,00	0,6	1,80	12,00	31,6	7,00	15	74	1,04

Legenda: SB = soma de bases; T = Atividade argila; V = saturação de bases; m = saturação de alumínio

TABELA 11. Análises granulométricas e químicas do Cambissolo Háplico Alítico típico (CXal), Rio dos Cedros-SC.

Horizonte	Prof.	Areia	Silte	Argila	Relação silte/argila	K <sup>+</sup>	Ca <sup>+2</sup>	Mg <sup>+2</sup>	Ca <sup>+2</sup> + Mg <sup>+2</sup>	Al <sup>+3</sup>	H+Al <sup>+3</sup>	H
	Cm	-----g kg <sup>-1</sup> -----				-----cmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup> -----						
A	0-30	475	163	288	0,57	0,14	0,90	0,40	1,30	12,10	16,70	4,60
AB	30-45	375	138	363	0,38	0,09	0,50	0,10	0,60	12,60	19,60	7,00
BA	45-70	263	175	488	0,36	0,09	0,50	0,10	0,60	9,40	15,60	6,20
Bi	70-100	275	138	563	0,24	0,08	0,40	0,10	0,50	9,10	15,60	6,50
C	100-140+	250	188	588	0,32	0,07	0,20	0,10	0,30	8,80	14,80	6,00

Horizonte	Prof.	pH	P	C	SB	CTC	T	CTCef.	V	m	Relação	
	Cm	H <sub>2</sub> O	CaCl <sub>2</sub>	mg kg <sup>-3</sup>	g kg <sup>-1</sup>	-----cmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup> -----			-----%-----		Al <sup>3+</sup> /H	
A	0-30	4,3	3,80	1,80	16,9	1,44	18,14	63,1	13,54	8	89	2,63
AB	30-45	4,2	3,70	0,30	13,5	0,69	20,29	56,0	13,29	3	95	1,80
BA	45-70	4,2	3,60	0,60	13,3	0,69	16,29	33,4	10,09	4	93	1,52
Bi	70-100	4,1	3,60	0,40	5,7	0,58	16,18	28,8	9,68	4	94	1,40
C	100-140+	4,1	3,60	0,60	4,1	0,37	15,17	25,8	9,17	2	96	1,47

Legenda: SB = soma de bases; T = Atividade argila; V = saturação de bases; m = saturação de alumínio

As análises químicas confirmaram a elevada acidez do solo sob *Pinus* (Batista et al, 2015, Bizon et al., 2005, Adams, 2015), com pH em  $\text{CaCl}_2$  próximo ou menor que 4. A única exceção foi o solo de Irati, com pH  $\text{CaCl}_2$  superior a 4,5 nos dois primeiros horizontes. Tanto o *Pinus taeda* quanto o *Pinus elliottii*, as espécies mais plantadas no sul do Brasil, são bem adaptados a solo ácidos. Ambas as espécies têm sua origem no sudeste dos Estados Unidos, onde os solos predominantes são ácidos e com baixa fertilidade. Por esta razão, a grande maioria dos plantios realizados no sul Brasil não utilizam calagem e adubação (Motta et al., 2014).

Os teores de P em todos os solos (Tabelas 2 a 10) estão próximos aos teores encontrados em solos sob mata nativa e indicam uma baixa disponibilidade do mesmo. É provável que os plantios de *Pinus* tenham ocorrido sem uso de adubação fosfatada. Martins (2011) constatou baixos teores e resposta ao uso de P em solos de *Pinus* na região de Jaguariaíva e Arapoti.

Ao contrário do P, a metade dos solos apresentaram teores médios a altos de K, especialmente na camada superficial, dado provavelmente, a maior reserva do nutriente nos solos. Hoogh (1981) constatou valores entre 5 a 20 vezes mais K total do que P total para diferentes materiais de origem, para 26 sítios com floresta de araucária angustifolia no sul e sudeste do Brasil. Todavia, em estudo na região de Jaguariaíva, em solos com elevado grau de intemperismo originados de arenito, os teores de K disponível e total foram baixos (Cherobim et al, 2010). No perfil 1 de Jaguariaíva (perfil SB), os teores de K trocável em todos os horizontes foram de  $0,01 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$  (Tabela 2).

Apesar da elevada acidez ativa, teores muito baixos de cálcio (Ca) e magnésio (Mg) trocáveis ao longo de todo o perfil só foram observados nos dois sítios (LVAd) de Jaguariaíva. A área de Jaguariaíva pertence a remanescente do bioma Cerrado, tendo como material de origem arenito com baixa quantidade de nutrientes. Assim, o alto grau de intemperismo característico da região do Cerrado, e a pobreza do próprio material de origem justificam os resultados obtidos neste estudo e outros realizados na mesma área (Cherobim et al., Martins, 2011; 2010; Batista et al., 2015; Adams, 2015). Os perfis de Rio Negrinho e Rio dos Cedros também apresentam baixos teores de Ca e Mg ao longo dos perfis, coerente com a pobreza do argilito e siltitos dessas regiões em bases.

O perfil de Rio Negrinho mostrou uma característica particular, com uma linha de cascalho entre 52 a 58 centímetros de profundidade, o que sugere uma descontinuidade

litológica (Apêndice 1; Perfil 5). Adicionalmente, a análise de carbono também sugeriu a ocorrência de um horizonte A enterrado. Isto explica o incremento Ca de 0,13 para 0,70 ao passar do horizonte Ab para o 2ABb (Tabela 6).

A textura dos solos refletiu a natureza dos materiais de origem (Tabelas 2 a 11). Variação granulométrica ao longo do perfil foi observada para os sítios de Irati e Rio dos Cedros, passando de textura média no horizonte A para argilosa no horizonte Bi e media para horizonte A para argilosa no horizonte BA, respectivamente.

### **3.2. Mineralogia da fração argila do horizonte B de 10 sítios florestais de Pinus no sul do Brasil**

Por meio das análises mineralógicas qualitativas dos Difratogramas de raios -X da fração argila natural (Figura 3) e desferrificadas submetidas a tratamentos adicionais com saturação com Mg + etileno glicol e K aquecido a 500 °C (Figura 4) do horizonte B dos solos, verifica-se que a fração argila dos solos é essencialmente caulinitica. Vários autores observaram o predomínio de caulinita na fração argila de solos de diferentes classes e de vários países (Juo & Kamprath, 1979; Dixon, 1989; Singh e Gilkes, 1999; Melo et al., 2001). Em solos sob clima tropical e subtropical e submetidos a intensa lixiviação de sílica e bases é comum a transformação direta de minerais primários, como feldspatos e micas, em caulinita (Grant, 1964; Rebertus et al., 1986; Anand et al., 1985; Nwadialo & Lietske, 1989).

A caulinita é um mineral secundário da classe dos filossilicatos. A lâmina octaédrica, por ser formada de octaedros de Al, representa fonte potencial de Al estrutural no solo. A caulinita apresenta pH do ponto de carga zero (pH PCZ) em torno de 3,5 (Bolland et al., 1976)., o que garante o predomínio de cargas negativas na superfície do mineral em valores de pH acima desse limite. O predomínio de CTC, em condições de solo ácido, como os perfis de solo do presente estudo (Tabelas 2 a 10), apresenta condições favoráveis para adsorção de formas trocáveis de Al (acidez potencial trocável). Na superfície da caulinita, de acordo com Motta & Melo (2009) ocorre uma intensa exposição de grupos silanol (-SiOH) e aluminol (-AlOH), o que torna o mineral uma importante fonte de acidez potencial não trocável (H). Como o grupo silanol é mais ácido, ele tampona fortemente o pH da solução para valores em torno de 2,0, incomum para os solos. Já o grupo aluminol de menor acidez, apresenta pH PCZ em torno de 7-8. Portanto, a caulinita contribui para tamponamento de dois tipos de acidez: potencial trocável (Al adsorvido na CTC do mineral) e potencial não trocável (H ligado covalentemente aos grupos aluminol).

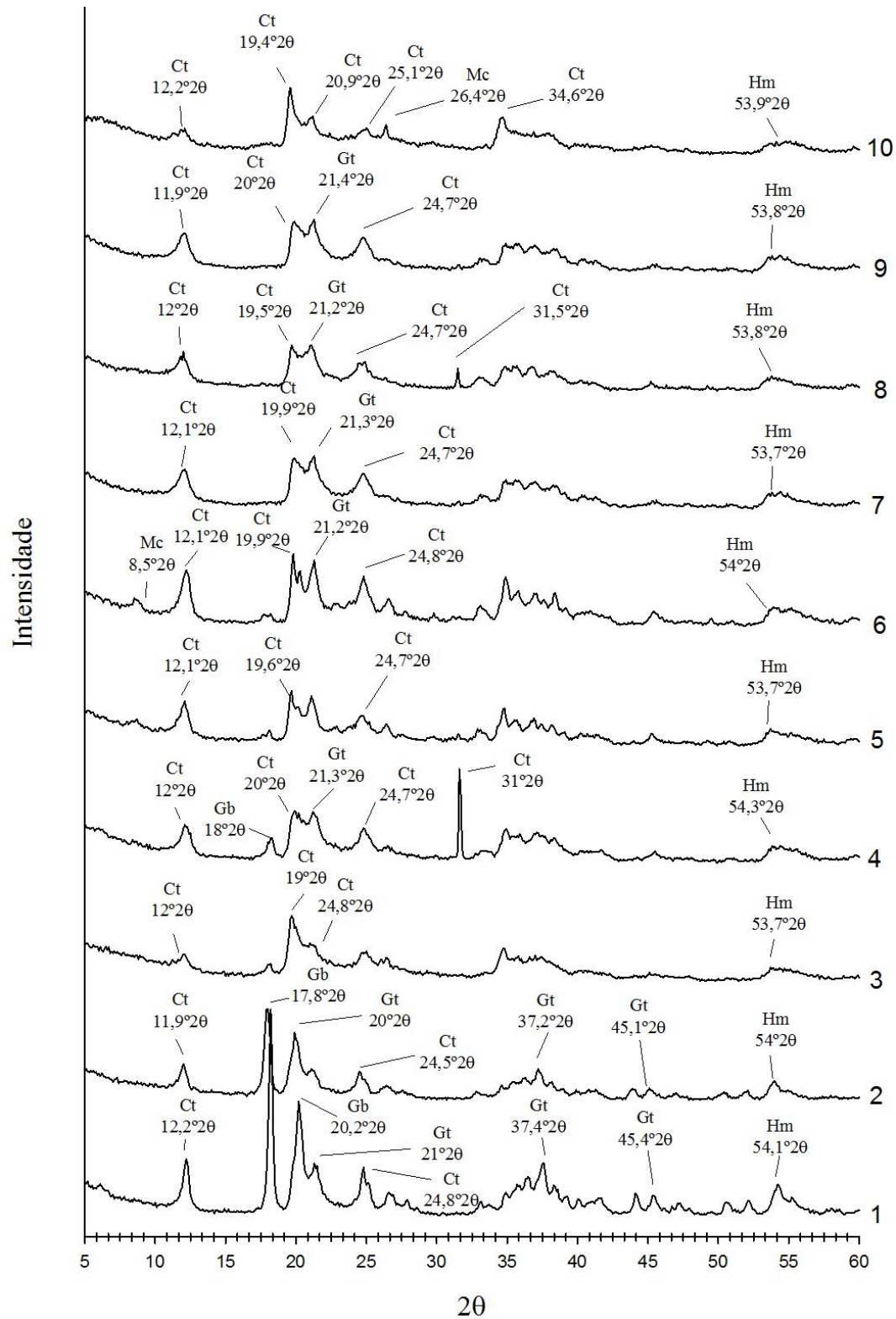
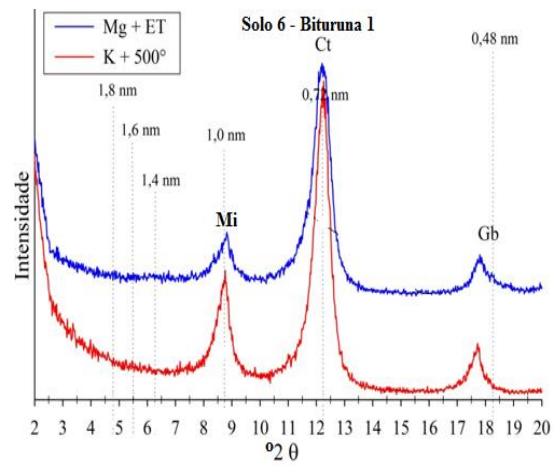
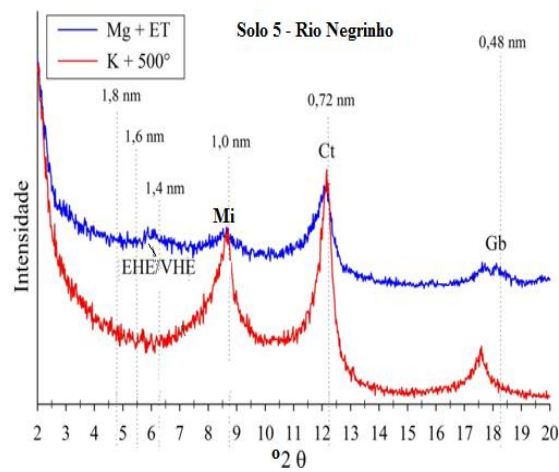
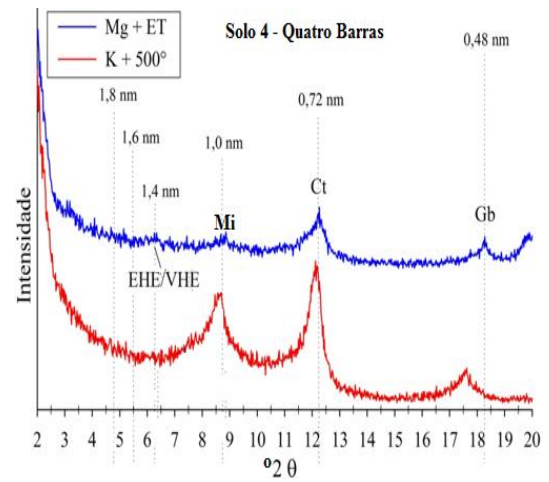
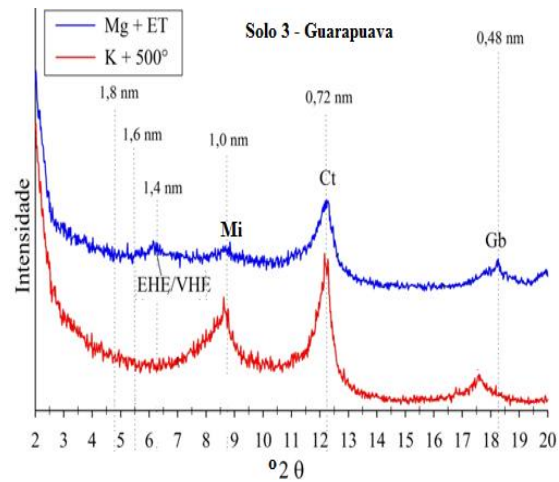
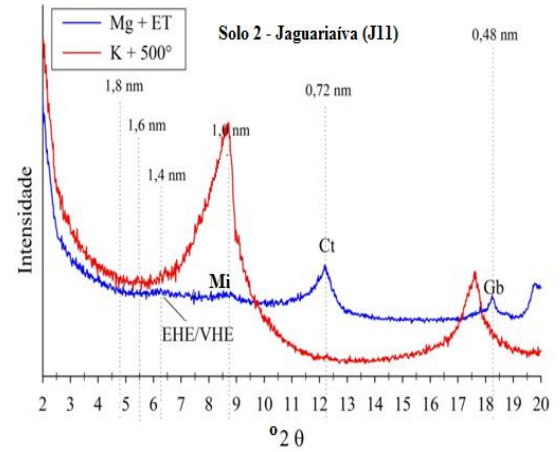
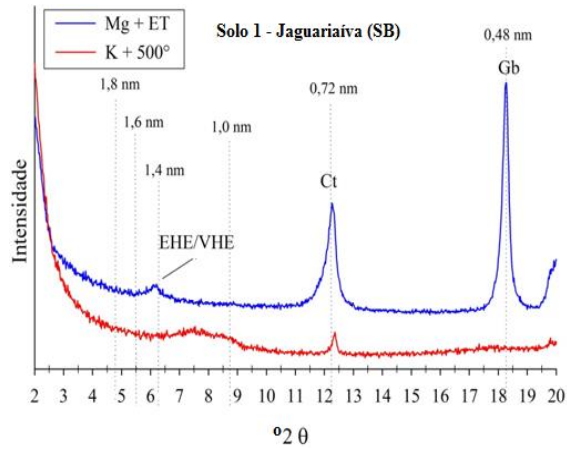


FIGURA 3 - Difratogramas de raios X da fração argila natural do horizonte B dos solos. 1 - Jaguariaíva (SB); 2 - Jaguariaíva J11; 3 - Guarapuava; 4 - Quatro Barras; 5 - Rio Negrinho; 6 - Bituruna 1; 7 - Bituruna 2; 8 - Bituruna 3; 9 - Iratí; 10 - Rio dos Cedros. Ct - caulinite; Mc - Mica; Gb - gibbsita; Gt - goethita; Hm - hematita.



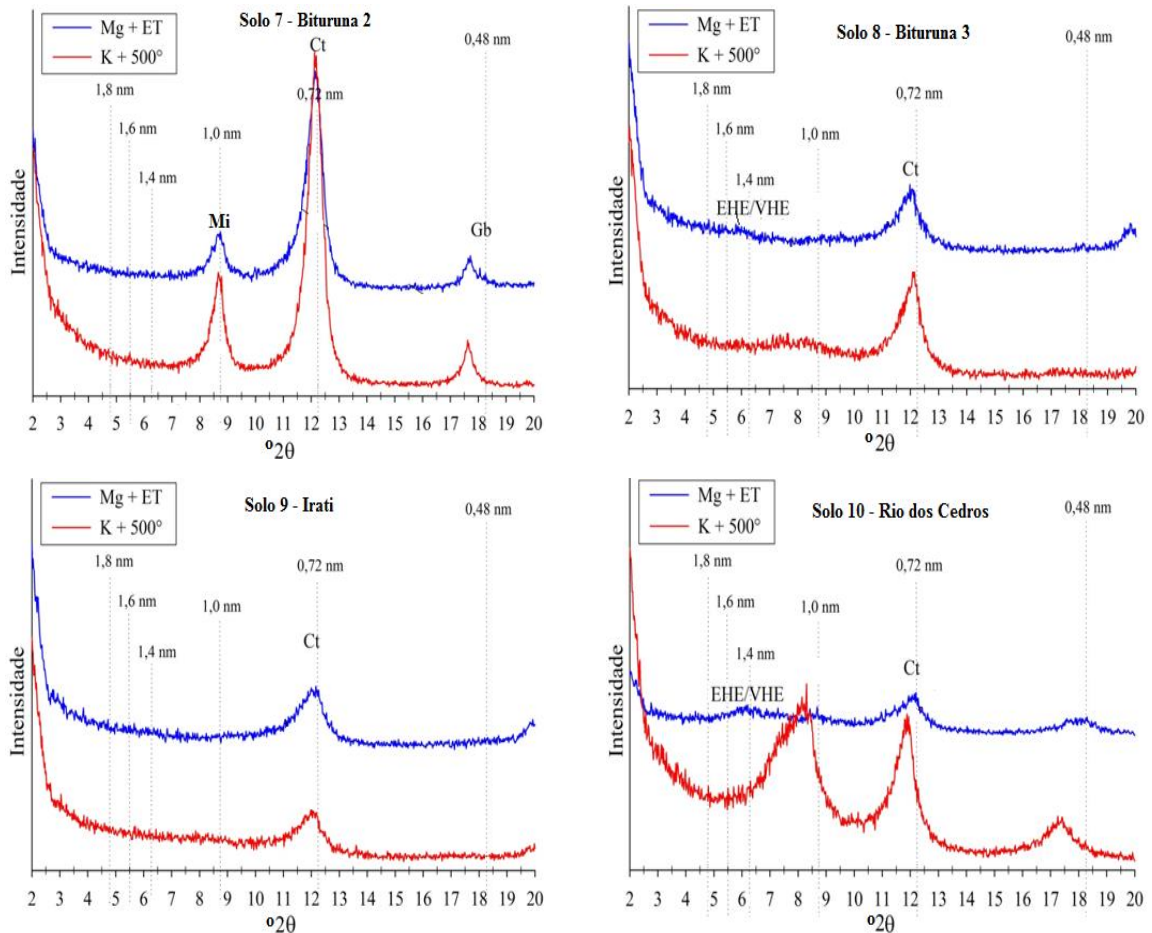


FIGURA 4 - Difratoogramas de raios X da fração argila desferrificada e submetida a tratamentos adicionais para identificação dos minerais 2:1 secundários. Tratamentos - saturação com Mg + etileno glicol e K mais aquecimento a 500 °C. EHE/VHE - esmectita e vermiculita com Al hidróxi entre camadas. Ct - caulinita; Mc - Mica; Gb - gibbsita.

Em ambientes abertos, como o solo, a lixiviação de Si favorece o intemperismo da caulinita e neogênese de gibbsita. Com exceção dos solos 8 (Bituruna 3), 9 (Irati) e 10 (Rio dos Cedros), foi observada a presença de gibbsita na fração argila dos solos do presente estudo (Figuras 3). Deve-se destacar a grande quantidade de gibbsita na fração argila dos solos de Jaguariaíva (solos 1 e 2). Nas condições pretéritas, esses solos pertenciam ao bioma cerrado, com temperaturas mais altas e condições mais favoráveis para a transformação da caulinita em gibbsita. A gibbsita é formada por lâminas de octaedros unidas entre si na direção do eixo Z por ligações de pontes de H. Em termos termodinâmicos, a gibbsita apresenta mais estabilidade que a caulinita e, portanto, a liberação de formas estruturais de Al na gibbsita é menos provável. Esse mineral também não é fonte importante de acidez potencial trocável, pois o pH PCZ do mineral está entre 7-8, ou seja, para valores de pH inferior a neutralidade tem-se o predomínio



de CTA e adsorção preferencial de ânions. Como discutido para a caulinita, os grupos aluminol da superfície da gibbsita são responsáveis pelo tamponamento da acidez para valores de pH próximo a neutralidade (Motta & Melo, 2009).

Outro mineral secundário que produziu reflexões basais típicas (1,4 nm no tratamento com Mg + etileno glicol) foi a esmectita ou vermiculita com Al-hidroxi entre camadas (EHE/VHE) (Figuras 4). Esse mineral apresenta grande importância no tamponamento e na dinâmica de Al nos solos. A EHE/VHE é comumente encontrada em solos ácidos e altamente intemperizados. Diversos autores têm observado esmectita e vermiculita com hidroxi entre camadas em Latossolos de várias regiões do Brasil ( Moller & Klamt., 1982; Tiê-Bi-Youan et al., 1983; Ker, 1995; Oliveira et al., 1998; Antonello, 2002; Ghidin et al., 2006; Silva et al., 2008). Os polímeros presentes nestes minerais aumentam suas resistências aos processos de intemperismo, mantendo as camadas unidas, o que permite a coexistência de um mineral 2:1 secundário com a gibbsita (0:1) (Figuras 3 e 4). Uma estrutura em anel com seis membros,  $[Al_6(OH)_{15}]^{3+}$ , tem sido proposta para o material intercamada nestes minerais (Hsu & Rich, 1960). Várias estruturas com seis anéis unem as camadas 2:1 adjacentes, o que torna o mineral não expansível. Portanto, a maior solubilidade desses polímeros em relação às camadas octaédricas do próprio 2:1 e da caulinita e gibbsita torna o EHE/VHE importante no tamponamento de formas trocáveis de Al. Com exceção das amostras 6 (Bituruna 1), 7 (Bituruna 2) e 9 (Irati), todas as demais amostras apresentaram reflexões discretas de EHE/VHE (Figura 4).

### 3.3. Alumínio no horizonte orgânico de 10 sítios florestais de Pinus no sul do Brasil.

Os teores de Al total no litter novo (LN) (Tabela 12) variaram de 310 a 903 mg kg<sup>-1</sup>, que podem ser considerados elevados para tecido vegetal em geral (Foy & Fleming, 1976). Contudo, Clough (1991) demonstrou que *Pinnus taeda* e *Pinnus elliottii* apresentaram maior capacidade de absorção e ciclagem de Al que floresta nativa na África do Sul, o que os incluem como plantas acumuladoras deste elemento, podendo acumular até 1000 mg kg<sup>-1</sup> em suas folhas, como as plantas da família Rubiaceae, Melastomataceae e Vochysiaceae (Jansem et al., 2004).

Aliada a elevada capacidade de absorção de Al do Pinus, o Al trocável é o cátion dominante dos pontos de troca da CTC efetiva (altos valores de m%) para a maior parte dos

perfis de solos do presente estudo (Tabelas 2 a 10), favorecendo a absorção deste elemento pelas plantas.

Certamente, a alta concentração de Al no LN deve estar próxima aos teores encontrados em acículas maduras. Corroborando com esta hipótese, teores de Al de 625 e 737 mg kg<sup>-1</sup> foram observados para acícula de *Pinus taeda* para sítios de grande e pequeno crescimento, respectivamente, no estado do Paraná (Reissmann & Wisniewski, 2005). Teores de Al em acículas maduras da ordem de 900 mg kg<sup>-1</sup> foram observados para LN em sítio de baixo crescimento no Estado do Paraná (Adam, 2015), confirmando os resultados do presente estudo em relação aos teores de Al no LN.

Verifica-se claro efeito do envelhecimento do litter no incremento da concentração de Al total (Tabela 12). O litter velho (LV) e litter fermentado e, ou, humificado (LFH) tem teores de Al total 1,4-3,8 e 1,5-7,8 vezes superiores ao LN, respectivamente. Resultados semelhantes também foram encontrados por Adam (2015) e Trevisan et al. (1987) em plantios de *Pinus* no Paraná. Esses autores justificaram os incrementos de Al em direção a base do litter como resultado da contaminação com solo, que apresentam concentrações dezenas, até centenas, de vezes maior que o tecido vegetal. Efeito semelhante foi verificado no presente estudo.

O enriquecimento de Al vindo do solo para camadas superiores pode ser também via capilaridade, na forma de ácidos orgânicos hidrossolúveis. Brandtberg e Simonsson (2003) acrescentam ainda como mecanismo de enriquecimento a transferência de Al do horizonte mineral para orgânico por meio das micorrizas.

Incrementos na ordem 7 e 10 vezes na concentração de Al também foram relatados em outros países em diferentes tipos de florestas (Janssens et al., 1999; Brandtberg e Simonsson, 2003; Yanai et al., 2005; Jonczak, 2012). Janssens et al. (1999) verificaram teor de Al de 175 mg kg<sup>-1</sup> na acícula de pinheiro silvestre e de 1030 mg kg<sup>-1</sup> para mistura dos horizontes Of e Oh em florestas da Bélgica. Jonczak (2012) encontrou incremento de Al total de 170 mg kg<sup>-1</sup> no horizonte O1 (4-2 cm) para 1750 mg kg<sup>-1</sup> no horizonte Ofh (2-0 cm) um sítio com abeto (*Fagus sylvatica* L.). O mesmo autor constatou ainda teores de Al de 250, 830 e 2050 mg kg<sup>-1</sup> para horizonte O1 (6-4 cm), Of (4-2 cm) e Oh (2-0 cm), respectivamente, para outro sítio com mistura de pinheiro (*Pinus sylvestris*) e abeto.

O método CuCl<sub>2</sub> extraiu entre 83 a 98% da quantidade total de Al, mostrando uma elevada eficiência na retirada do elemento contido no LN (Tabela 12). Esta alta capacidade de extração do Al sugere que o mesmo esteja ligado externamente ao composto orgânico ou em formas amorfas e não fazendo parte de estruturas orgânicas recalcitrantes deste LN (Juo &

TABELA 12. Teores de Al total e extraídos por CuCl<sub>2</sub>, KCl e H<sub>2</sub>O para frações de litter novo (LN), litter velho (LV) e litter fragmentado e humificado (LFH), para 10 sítios sob Pinus em dois Estados no sul do Brasil.

Solo	Horiz.	.....Al (g kg <sup>-1</sup> ).....				H <sub>2</sub> O/	KCl/	Cu/	H <sub>2</sub> O/	H <sub>2</sub> O/	KCl/	
		H <sub>2</sub> O	KCl	CuCl <sub>2</sub>	Total	Total	Total	KCl	CuCl <sub>2</sub>	CuCl <sub>2</sub>		
.....%.....												
1	LVAd	LN	0,023	0,051	0,380	0,386	6,0	13	98	45	6	13
		LV	0,032	0,057	0,397	1,102	2,9	5	36	57	8	14
		LFH	0,048	0,169	0,411	2,193	2,2	8	19	28	12	41
2	LVAd	LN	0,026	0,074	0,335	0,396	6,7	19	85	35	8	22
		LV	0,035	0,088	0,351	0,607	5,7	14	58	40	10	25
		LFH	0,046	0,201	0,672	2,281	2,0	9	29	23	7	30
3	LBd	LN	0,021	0,051	0,367	0,439	4,8	12	84	41	6	14
		LV	0,026	0,098	0,715	1,015	2,5	10	70	26	4	14
4	CHal	LN	0,019	0,032	0,266	0,314	6,0	10	85	60	7	12
		LV	0,034	0,101	0,572	1,369	2,5	7	42	34	6	18
		LFH	0,030	0,139	0,845	2,361	1,3	6	36	21	4	16
5	CHd	LN	0,019	0,036	0,725	0,883	2,2	4	82	54	3	5
		LV	0,020	0,075	0,902	1,255	1,6	6	72	27	2	8
		LFH	0,047	0,178	1,064	1,817	2,6	10	59	26	4	17
6	CHal	LN	0,013	0,032	0,340	0,360	3,7	9	95	42	4	9
		LV	0,031	0,087	0,403	1,661	1,8	5	24	35	8	22
		LFH	0,047	0,115	0,771	2,807	1,7	4	27	41	6	15
7	CXbd	LN	0,014	0,118	0,517	0,567	2,5	21	91	12	3	23
		LV	0,036	0,086	0,719	1,515	2,4	6	47	42	5	12
		LFH	0,046	0,091	0,775	2,570	1,8	4	30	51	6	12
8	CXbd	LN	0,011	0,036	0,531	0,578	1,9	6	92	31	2	7
		LV	0,016	0,037	0,793	1,226	1,3	3	65	44	2	5
		LFH	0,046	0,053	0,868	2,192	2,1	2	40	87	5	6
9	CXbd	LN	0,018	0,036	0,386	0,463	3,8	8	83	48	5	9
		LV	0,015	0,089	0,796	1,096	1,4	8	73	17	2	11
10	CXal	LN	0,017	0,024	0,766	0,903	1,8	3	85	70	2	3
		LV	0,030	0,040	0,830	2,202	1,4	2	38	75	4	5
		LFH	0,033	0,046	1,150	3,174	1,0	1	36	71	3	4

Solo: 1 - Jaguariaíva (SB); 2 - Jaguariaíva J11; 3 - Guarapuava; 4 - Quatro Barras; 5 - Rio Negrinho; 6 - Bituruna 1; 7 - Bituruna 2; 8 - Bituruna 3; 9 - Iratí; 10 - Rio dos Cedros.

Kamprath, 1979). Hargrove & Thomas (1981) enfatizam com a premissa do presente estudo quando trabalhando com compostos orgânicos, observaram que quase 100% do Al foi extraído pelo Cu em compostos orgânicos (turfa). De forma similar, Wlaker et al. (1990) relatam que o Cu é muito eficiente para extrair Al adicionado a horizonte orgânico, recuperando entre 86-110% do Al adicionado.

O Al extraído com Cu também aumentou em profundidade no litter, mas as taxas de recuperações foram muito menores em relação ao Al total (Tabela 12). Tal fato pode ser visto na percentagem de Al extraído com Cu em relação ao total, que diminuiu de 24 a 72 % para o LV e de 19 a 59% para o LFH. Partindo do pressuposto que Cu extrai majoritariamente formas orgânicos de Al é possível afirmar que o grande aumento de Al total em relação ao Al  $\text{CuCl}_2$  veio de minerais de argila do solo, que contaminaram a base do litter (LV e LFH).

Braddtberg e Simonsson (2003) concluíram que 49 e 70% do total Al contido no litter não humificado e humificado, respectivamente, encontravam-se na forma orgânica para três sítios com *Picea labies* (L.) (Karst) na Noruega. Os autores utilizaram uma abordagem diferente para obter Al orgânico no litter, com uso pirofosfato de sódio como extrator e misturando resíduo recém caído e antigo (estrutura reconhecível), denominada de LF, e coletando os 5 cm superiores da camada de húmus, denominada de H. Os teores de Al orgânico (pirofosfato) foram de 417 e 3828  $\text{mg kg}^{-1}$  e para o Al total de 846 e 5460  $\text{mg kg}^{-1}$  para o LF e H, respectivamente. De forma similar, Braddtberg e Simonsson (2003) encontraram grande incremento de Al do LF para H, bem como teores Al orgânico próximo ao obtido no presente estudo (461,4 e 647,9  $\text{mg kg}^{-1}$  para LN e LV, respectivamente). Mas, no sentido oposto, eles encontraram um incremento de contribuição de Al orgânico sobre o Al total em profundidade. Tal fato pode estar relacionado a diferença na amostragem por Braddtberg e Simonsson (2003) e o presente estudo. Eles amostraram os 5 cm superior da camada de húmus, evitando o material orgânico que estava em contato com o solo e a contribuição do solo mineral. No presente estudo, foi recolhido até o contato com solo, o que proporcionou maior grau de contaminação. Yanai et al. (2005) alertam para uma grande variação na concentração de Al resultante de pequena diferença na profundidade de amostragem do litter sob floresta.

Os teores de Al extraídos por KCl foram muito menores que o Al total e os extraídos por  $\text{CuCl}_2$  (Tabela 12), dada a baixa capacidade do K em substituir o Al fortemente retido na matéria orgânica. Semelhante ao Al extraído pelo Cu houve um incremento no Al extraído por K do LN para o LV e LFH, bem como diminuição no percentual relativo ao Al total. O incremento na quantidade de Al extraído por KCl em profundidade no litter pode estar

relacionado: a) incremento da concentração de Al no material humificado dado a perda de massa via emissão de CO<sub>2</sub>, aumentando a possibilidade de troca do Al; b) diminuição da energia de ligação do Al com matéria orgânica, via saturação dos pontos de troca, e permitindo maior troca com K, especialmente sob condição de elevada acidez; c) diminuição da energia de ligação do Al com matéria orgânica dada a solubilização de Fe e Mn; d) formas orgânicas hidrossolúveis de Al podem estar sendo extraídas e determinadas pela espectrofotometria de absorção atômica (AA).

Usando os mesmos métodos de extração do Al trocável da camada de acículas e humificada do litter, Braddtberg e Simonsson (2003) também encontraram um incremento para Al da camada acículas para camada humificada, mas em maior grau de incremento do que o observado no presente estudo. A percentagem do Al extraído por KCl em relação ao total variou de 3 a 21% e 1 a 10% para LN e LV combinados e LFH, respectivamente (Tabela 12). Braddtberg e Simonsson (2003) encontraram variação de 3 a 7% e 15 a 33% do Al-KCl em relação ao Al-total para camadas equivalentes. Yanai et al. (2005) constataram que o Al trocável (KCl) representa um valor próximo de 10% do Al total para litter decomposto em floresta temperada do estado de New Hampshire, Estados Unidos..

Os teores de Al solúvel em água, em média, foram de 18,2; 28,7 e 42,8 mg kg<sup>-1</sup> para LN, LV e LFH, respectivamente (Tabela 12). Tais teores ficaram abaixo da média anual de 62 mg kg<sup>-1</sup> observada nos horizontes orgânicos de duas florestas temperadas e um área de floresta cortada na República Tcheca (Tejnecký et al, 2010). Como era esperado os teores de Al solúvel em água foram muito inferiores ao trocável (KCl), correspondendo entre 1,8 a 6,7; 1,3 a 5,7 e 1,0 a 2,6% do Al total encontrado no LN, LV e LFH, respectivamente (Tabela 12). Mais uma vez, a quantidade hidrossolúveis aumentou em profundidade, mas a percentagem em relação ao total diminuiu, sugerindo a estabilidade do Al em profundidade. Contudo, a quantidade de Al solúvel em água pode ser considerada elevada quando comparado ao observado para solo, devido, provavelmente, ao baixo pH do sistema litter-solo.

Os resultados da análise dos componentes principais (PCA) envolvendo os métodos de extração de Al nas diferentes classificações das camadas do litter (LN, LV e LFH) são apresentados na Figura 5 e os coeficientes de Pearson para esta análise na Tabela 13.

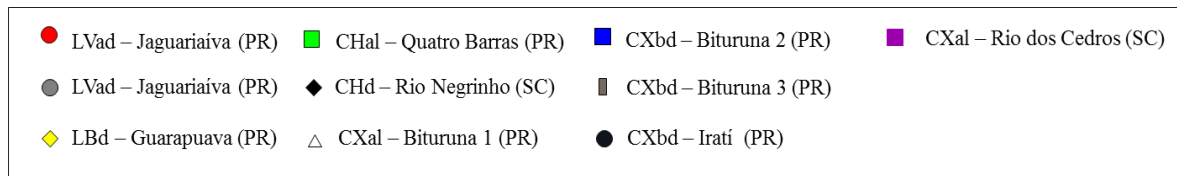
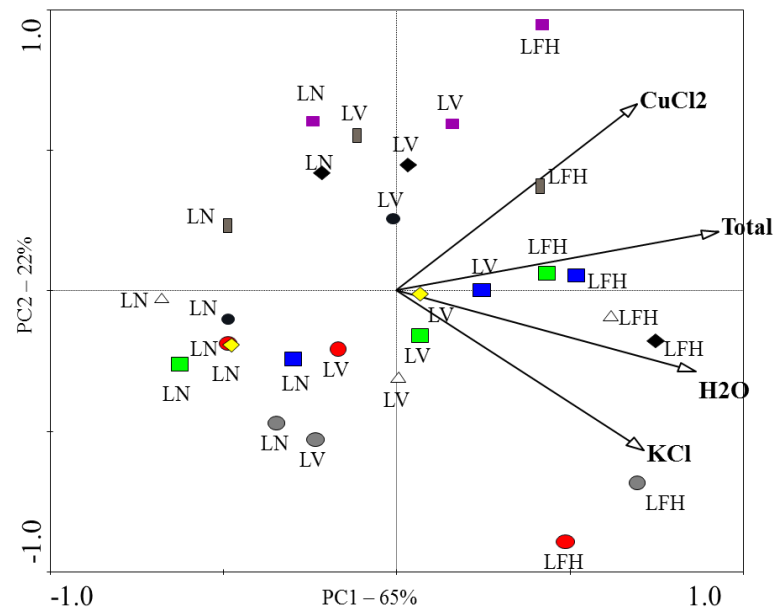


FIGURA 5. Análise de componente principal para concentração de Al na fração litter novo (LN), litter velho (LV) e litter fragmentado e humificado (LFH) de 10 sítios com Pinus nos estados do Paraná e Santa Catarina.

TABELA 13. Correlação Pearson para os métodos de extração de Al no litter dos 10 sítios cultivados com Pinus.

Variável	Al (g kg <sup>-1</sup> )			
	Al H <sub>2</sub> O	Al KCl	Al CuCl <sub>2</sub>	Al Total
Al H <sub>2</sub> O	1,00	0,64 **	0,29	0,74 **
Al KCl		1,00	0,18	0,45 **
Al CuCl <sub>2</sub>			1,00	0,68 **
Al Total				1,00

\*\* significativo ao nível de 5% de probabilidade ao teste de correlação de Pearson.

Para melhor compreender a relação entre as variáveis respostas no litter, fez-se uma correlação de Pearson e obteve correlação positiva e/ou diretamente proporcional entre os extratores H<sub>2</sub>O e KCl (64%), H<sub>2</sub>O e total (74%), KCl e Total (45%) e CuCl<sub>2</sub> e Total (68%).

Confirmando o que foi indicado anteriormente houve aumento na concentração de Al com envelhecimento do litter (LFH > LV > LN). Relações positivas entre Al total, Al-CuCl<sub>2</sub>, Al-H<sub>2</sub>O e Al-KCl também ficaram evidentes. Como esperado, o Al extraído com baixa grau de energia (KCl) demonstrou melhor relação com o Al solúvel em H<sub>2</sub>O, enquanto o extrator com alto grau de energia de troca do Al nos compostos orgânicos e elevada acidez (CuCl<sub>2</sub>) teve comportamento próximo da extração o total. O primeiro componente justificou 64 % das variações observadas, tendo Al total como maior peso, seguido pelo Al-H<sub>2</sub>O, Al-CuCl<sub>2</sub> e Al-KCl. O segundo componente principal explicou 23,4 % da variação dos dados e teve os teores de Al-CuCl<sub>2</sub> e Al-KCl como componentes com maior peso. A PC1 + PC2 explicaram 87,4% da variação dos dados.

A Análise do Componente Principal (PCA) em relação as formas de Al nos horizontes A (A e AB) e B (BA, B e BC) com as formas de Al nas diferentes fases do litter nos perfis de 10 solos cultivados com Pinus nos estados do Paraná e Santa Catarina é apresentada na Figura 6 e a determinação dos coeficientes de Pearson para estas variáveis na Tabela 14. A quantidade de Al KCl para LN e LV e Al H<sub>2</sub>O para LFH foram inversamente relacionadas com o Al no solo extraído por H<sub>2</sub>O e KCl no horizonte A e H<sub>2</sub>O no horizonte B. Os teores de Al total se correlacionaram com o Al CuCl<sub>2</sub> no LN, demonstrando que a sua totalidade está associada a matéria orgânica.

O Al total para LV e LN e Al CuCl<sub>2</sub> para o LN estão relacionados com Al extraído por KCl do horizonte B e CuCl<sub>2</sub> no horizonte A e B. Logo, é provável que não só a forma trocável do alumínio foi utilizada pela planta, mas também forma de Al mais fortemente ligada com a matéria orgânica. Zong-lei et al. (2001) encontraram correlação entre Al na folha de chá (*Camellia sinensis*) e Al obtido a partir da extração com CaCl<sub>2</sub> 0,02 mol L<sup>-1</sup> e com CuCl<sub>2</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup>. Com relação a profundidade de absorção (horizonte A e B), Ruan et al. (2006) encontraram correlação entre Al no tecido vegetal (chá) e Al trocável encontrado na camada de 20-40 cm de profundidade, sugerindo, também, a participação do Al encontrado nas camadas inferiores no suprimento de Al.

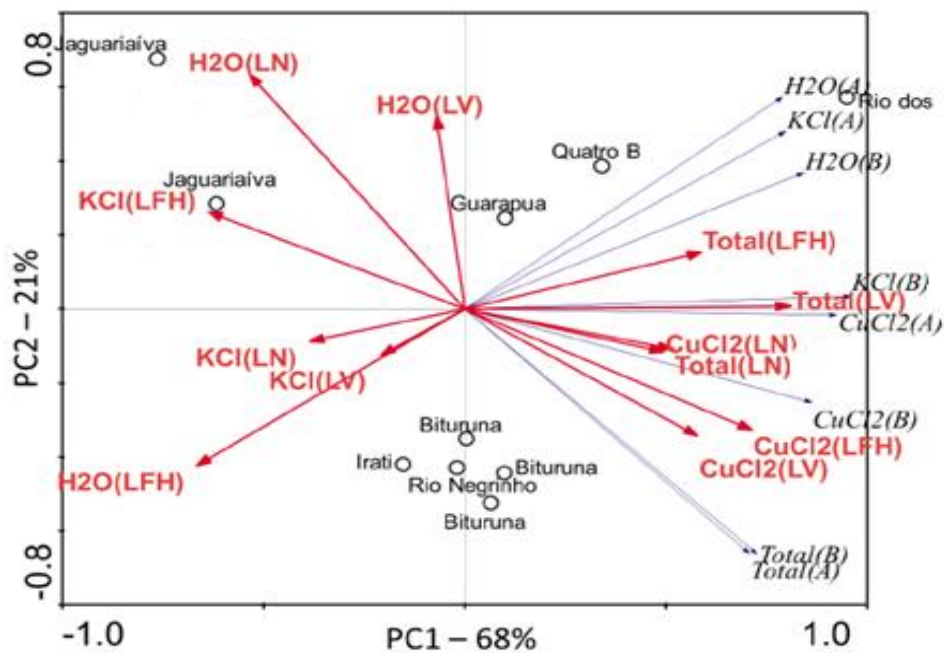


FIGURA 6. Análise de componente principal para formas de Al nos horizontes A (A e AB) e B (BA, B e BC) e suas correlações com as formas de Al nas diferentes fases do litter nos perfis de 10 solos cultivados com Pinus nos estados do Paraná e Santa Catarina.

### 3.4. Teor total e teores de Al extraídos por diferentes métodos para os horizontes de 10 solos cultivados com Pinus.

A acidez trocável extraída por KCl e determinada por titulação foi muito similar aos teores de Al determinados por AA (Tabela 14 e Figura 7). Isto sugere que a acidez extraída pelo KCl está relacionada majoritariamente com  $Al^{+3}$ , com pequena contribuição do  $H^+$  adsorvido. Cunha et al. (2015) também encontraram alta correlação entre Al extraído com solução de KCl tamponado a pH 5 e determinado por titulação e AA. O coeficiente angular de 0,74 encontrado no presente estudo foi próximo do coeficiente de 0,70 encontrado por Cunha et al. (2015). No entanto, o pH no presente estudo foi padronizado apenas quando do preparo da solução extratora (não tamponado), de modo a atingir o pH 5,4. Em sentido oposto, Wendling (2012) encontrou valores seis vezes mais elevados para acidez trocável obtida por titulação do que Al determinado por AA ao longo do perfil de um solo sob floresta nativa do sudoeste do Paraná. Esse mesmo comportamento foi observado por Perez et al. (2009), onde os valores médios foram de 3,57 e 1,07  $cmol_c\ kg^{-1}$  para acidez determinada por titulação e ICP-OES (espectrômetro de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado), respectivamente, para 18 solos minerais ácidos distribuído em diferentes regiões do Brasil. Os mesmos autores



encontraram o oposto em 19 solos orgânicos. Resultados tão divergentes indicam a necessidade de mais estudos na avaliação dos parâmetros associados a acidez trocável.

O Al solúvel mostrou uma grande variação, com valores entre 0,03 e 0,59  $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$ , e média de 0,17  $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$  (Tabelas 14 e 15). Os menores teores de Al-solúvel foram relacionados a solos mais intemperizados (Latosolos), de textura arenosa e com baixos valores de carbono orgânico (horizonte B). Quanto maior o grau de intemperismo dos solos, maior é a formação e estabilização do Al solúvel e trocável na forma de gibbsita. O intemperismo ainda faz com que ocorra uma diminuição da CTC efetiva, reduzindo, conseqüentemente, o Al trocável, que tampona instantaneamente o elemento na solução do solo. Além dos Latossolos, o Cambissolo de Irati também apresentou baixos valores de Al solúvel, visto que o pH em  $\text{CaCl}_2$  dos horizontes superficiais estarem próximo de 5,0. Em geral, solos com pH- $\text{CaCl}_2$  próximo a 5,0 ocorre a hidrólise completa do  $\text{Al}^{3+}$ , que passa para formas mais estáveis e menos solúveis.

Os teores obtidos (Tabela 14) para Al em solução foram maiores do que os observados por Pedrotti et al. (2003), que encontraram teores entre 0,03-0,28  $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$  e teor médio de 0,13  $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$  para 10 solos do sul de Minas Gerais. Maior amplitude de teores de Al solúvel, 0,09-2,18  $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$  e média de 1,24  $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$ , foram observados por Ruan et al. (2006), trabalhando com 22 solos muito ácidos cultivados com chá na China. Contudo, os autores utilizaram solução de  $\text{CaCl}_2$  0,02  $\text{mol L}^{-1}$  na simulação da solução do solo. Alto nível de Al na solução do solo sob floresta de coníferas tem sido relacionada com a acidez dos solos, somada a entrada do elemento e de carbono orgânico dissolvido via lavagem das acículas (Tejnecky' et al., 2010).

Assim como Al em solução, a acidez trocável (KCl) mostrou larga variação (0,1-12,6  $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$ ) (Tabela 14 e 15), o que era esperado dado a diferenças de pH, matéria orgânica, textura e mineralogia da argila dos solos. Os menores valores de acidez e m % foram observados para os horizontes A e AB do solo de Irati. O pH- $\text{CaCl}_2$  desses horizontes estavam próximos de 5,0, onde se observada a hidrólise completa do  $\text{Al}^{3+}$  (Ruan et al, 2006). O Latossolo de Jaguariáiva (solo SB) apresentou os menores teores de Al trocável (KCl) ao longo de todo o perfil (Tabela 4) e os picos mais intensos de caulinita e gibbsita na fração argila do horizonte B (Figura 3). Por outro lado, a maior acidez trocável e valores, de m % foram observados para o solo de Rio dos Cedros (Tabela 14).

TABELA 14. Valores de pH, carbono orgânico e Al total e extraídos pela H<sub>2</sub>O, KCl-1, KCl-2, CuCl<sub>2</sub> e relações percentuais dessas diferentes formas em relação ao Al total para os horizontes de 4 perfis de solo sob Pinus no Estado do Paraná, Brasil.

Solo	Horiz.	pH	pH	COT g kg <sup>-1</sup>	Al (cmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup> )					m %	H <sub>2</sub> O %	KCl <sup>1</sup> %	KCl <sup>2</sup> %	CuCl <sub>2</sub> %
		CaCl <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O		H <sub>2</sub> O	KCl <sup>1</sup>	KCl <sup>2</sup>	CuCl <sub>2</sub>	Total					
Jaguariaíva - PR (SB)	A1	3,9	4,3	23,1	0,14	1,5	1,2	7,4	688	65	0,020	0,22	0,17	1,08
	A2	3,9	4,3	19,5	0,06	0,7	0,6	4,4	783	50	0,008	0,09	0,08	0,56
	A3	3,9	4,4	18,9	0,07	0,6	0,6	3,4	743	46	0,009	0,08	0,08	0,46
	BA	3,9	4,5	18,3	0,1	0,6	0,5	4,3	983	54	0,010	0,06	0,05	0,44
	Bw1	4	4,7	4,4	0,05	0,7	0,5	3	1011	49	0,005	0,07	0,05	0,30
	Bw2	4	4,6	4,8	0,05	0,6	0,4	3,8	1024	54	0,005	0,06	0,04	0,37
	BC	4,1	4,6	3,8	0,03	0,4	0,3	3,1	941	33	0,003	0,04	0,03	0,33
Jaguariaíva - PR (j-11)	A1	3,7	4,3	21,5	0,11	1,3	1,1	5,3	1047	83	0,011	0,12	0,11	0,51
	A2	3,8	4,5	19,8	0,08	1,0	0,8	4,7	1040	70	0,008	0,10	0,08	0,45
	A3	3,9	4,4	20,5	0,07	0,8	0,8	3,6	1088	82	0,006	0,07	0,07	0,33
	BA	3,9	4,5	16,6	0,08	0,9	0,8	3,1	1225	70	0,007	0,07	0,07	0,25
	Bw1	4	4,6	3,2	0,07	0,8	0,6	4,4	1155	71	0,006	0,07	0,05	0,38
	Bw2	4,1	4,6	3,3	0,05	0,5	0,4	5	1223	77	0,004	0,04	0,03	0,41
	Bw3	4,2	4,8	3,3	0,04	0,3	0,3	5,3	1272	75	0,003	0,02	0,02	0,42
	BC	4,2	4,9	3,1	0,07	0,9	0,5	3,7	1289	56	0,005	0,07	0,04	0,29
Guarapuava - PR	A	3,9	4,6	39,7	0,14	3,6	3,3	20,1	1036	76	0,014	0,35	0,32	1,94
	AB	3,9	4,7	34,1	0,15	4,2	4	18,3	1490	89	0,010	0,28	0,27	1,23
	BA	3,9	4,7	27	0,13	3,3	3,1	12,9	1530	85	0,008	0,22	0,20	0,84
	Bw	4	4,8	6,6	0,14	3,3	3,3	11,9	1564	91	0,009	0,21	0,21	0,76
Quatro Barras - PR	A1	3,5	4,2	30,4	0,21	4,8	3,9	16,4	1327	47	0,016	0,36	0,29	1,24
	AB	3,7	4,6	22,7	0,23	5,1	4,1	14,1	1665	59	0,014	0,31	0,25	0,85
	BA	3,7	4,6	18,1	0,31	5,0	4,1	13,9	1605	65	0,019	0,31	0,26	0,87
	Bi1	3,7	4,4	5,6	0,34	5,9	4,6	12	1768	83	0,019	0,33	0,26	0,68
	Bi2	3,6	4,5	4,7	0,36	6,0	5,4	12,9	1832	84	0,020	0,33	0,29	0,70

1- acidez extraída por KCl e determinada por titulação; 2 - Al extraído por KCl e determinado por AA.

Este solo combina pH baixo, reflexão discreta de EHE/VHE, reflexões de menores intensidades em relação aos demais solos de caulinita e ausência de gibbsita (Figuras 3 e 4) e atividade da fração argila do horizonte B maior que 27 cmol<sub>c</sub> kg<sup>-1</sup>, limite para classificação da argila como alta atividade (Tabela 11). Enfatizando esta premissa, Motta & Melo (2009) comentam que solos jovens, com alta atividade de argila, quando ácidos, tem apresentado altos teores de Al trocável devido a elevados valores de CTC efetiva e intenso tamponamento de Al dada a menor estabilidade de argilas do tipo 2:1, principalmente das ilhas de Al hidróxi ente camadas. Essa relação entre atividade da fração argila (valor T) fica mais evidente tomando apenas o último horizonte de cada perfil, eliminando-se, assim, o efeito da matéria orgânica nos valores de CTC a pH 7,0. Nessa condição, os solos de Quatro Barras, Bituruna 1 e Irati

apresentaram os maiores valores de T (em torno de 30  $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$ ) (Tabelas 2 a 11) e os maiores teores de Al-KCl (superior a 4  $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$ ) (Tabela 14 e 15). Recentemente, Cunha et al. (2015) indicaram que a concentração de KCl 1,0 mol L<sup>-1</sup> com pH da solução de 5,4 é elevada e pode resultar na extração de formas não trocáveis de Al na presença de argila de atividade elevada, como esmectita.

TABELA 15. Valores de pH, carbono orgânico e Al total e extraídos pela H<sub>2</sub>O, KCl-1, KCl-2, CuCl<sub>2</sub> e relações percentuais dessas diferentes formas em relação ao Al total para os horizontes de 6 perfis de solo sob Pinus em dois Estados do sul do Brasil.

Solo	Horiz.	pH		COT g kg <sup>-1</sup>	Al ( $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$ )					m %	H <sub>2</sub> O %	KCl <sup>1</sup> %	KCl <sup>2</sup> %	CuCl <sub>2</sub> %
		CaCl <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O		H <sub>2</sub> O	KCl <sup>1</sup>	KCl <sup>2</sup>	CuCl <sub>2</sub>	Total					
Rio Negrinho - SC	A1b	3,3	4,2	32	0,25	4,5	4,5	12,8	1516	81	0,016	0,30	0,30	0,84
	A2b	3,5	4,3	26,3	0,33	5,2	4,6	12,4	1399	92	0,024	0,37	0,33	0,89
	A3b	3,6	4,4	31,1	0,34	4,6	4,2	13,2	1529	81	0,022	0,30	0,27	0,86
	A4b	3,7	4,4	29,5	0,33	4,1	4,1	8,7	1753	80	0,019	0,23	0,23	0,50
	2ABb	3,7	4,4	24,6	0,21	3,9	3,7	8,2	1634	71	0,013	0,24	0,23	0,50
	2AB	3,9	4,7	19,5	0,23	3,6	3,5	9,2	1596	87	0,014	0,23	0,22	0,58
	2Bi	3,9	4,7	11,6	0,21	2,6	2,5	5,8	2201	64	0,010	0,12	0,11	0,26
	2BC	4,1	4,8	5	0,15	2,5	2,4	7	2254	80	0,007	0,11	0,11	0,31
Bituruna - PR (1)	A	4,2	4,8	29,1	0,06	0,8	0,8	10,4	1763	10	0,003	0,05	0,05	0,59
	Bi	3,9	4,4	20,8	0,07	4,6	3,7	11,9	2247	52	0,003	0,20	0,16	0,53
	BC	3,9	4,5	5,5	0,07	4,3	3,7	12,3	2229	61	0,003	0,19	0,17	0,55
	C	4	4,7	2,3	0,16	5,0	4,0	13,6	2124	65	0,008	0,24	0,19	0,64
Bituruna - PR (2)	A	4	4,6	28,1	0,08	1,2	0,9	13	1799	18	0,004	0,07	0,05	0,72
	AB	3,9	4,6	20,4	0,07	2,7	2,0	12,7	1793	55	0,004	0,15	0,11	0,71
	Bi	3,9	4,7	13,8	0,16	2,6	2,0	11,3	1919	64	0,008	0,14	0,10	0,59
	BC	3,7	4,6	3,3	0,09	3,3	2,2	12,8	1745	83	0,005	0,19	0,13	0,73
	C	3,8	4,7	2,8	0,09	3,2	2,3	14,5	1902	59	0,005	0,17	0,12	0,76
Bituruna - PR (3)	A	3,9	4,7	29,1	0,12	1,9	1,6	13,9	1734	25	0,007	0,11	0,09	0,80
	AB	3,7	4,4	19,3	0,14	2,7	2,3	12,6	2081	82	0,007	0,13	0,11	0,61
	Bi1	3,9	4,6	8,8	0,07	2,6	1,8	14	2134	81	0,003	0,12	0,08	0,66
	Bi2	4	4,4	0,6	0,12	2,8	2,0	14,9	2209	96	0,005	0,13	0,09	0,67
	C	3,8	4,3	0,9	0,13	2,5	2,4	13,2	1837	87	0,007	0,14	0,13	0,72
Iratí PR	A	4,8	5,3	24,6	0,06	0,2	0,1	9,7	1091	2	0,005	0,02	0,01	0,89
	AB	4,6	4,8	13,4	0,08	0,2	0,1	8,5	1729	3	0,005	0,01	0,01	0,49
	Bi	3,9	4,6	5,5	0,14	1,7	1,3	11,6	1872	29	0,007	0,09	0,07	0,62
	Cr	3,8	4,4	0,6	0,13	5,2	4,9	14,6	1809	74	0,007	0,29	0,27	0,81
Rio dos Cedros - SC	A	3,8	4,3	16,9	0,5	12,1	8,0	43,2	1596	89	0,031	0,76	0,50	2,71
	AB	3,7	4,2	13,5	0,53	12,6	7,5	41,5	1761	95	0,030	0,72	0,43	2,36
	BA	3,6	4,2	13,3	0,44	9,4	8,0	23,9	1852	93	0,024	0,51	0,43	1,29
	Bi	3,6	4,1	5,7	0,45	9,1	8,3	21,1	2431	94	0,019	0,37	0,34	0,87
	C	3,6	4,1	4,1	0,59	8,8	6,8	19	2263	96	0,026	0,39	0,30	0,84

1- acidez extraída por KCl e determinada por titulação; 2 - Al extraído por KCl e determinado por AA.

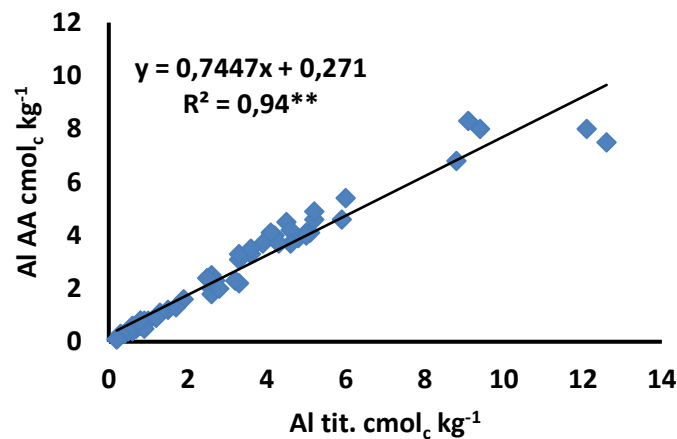


FIGURA 7. Relação entre Al extraído por KCl 1 M e determinado por titulação e AA para 10 solos cultivados com Pinus em dois estados ao sul do Brasil.

A acidez trocável diminuiu ao longo do perfil do solo para os Latossolos de Jaguariaíva (sítios SB e J11) e Rio Negrinho, sem alterações no pH (Tabelas 14 e 15). Este comportamento tem sido relacionada a solo muito intemperizados, onde a matéria orgânica tem grande participação na CTC na superfície do solo. O decréscimo no teor de matéria orgânica em profundidade reduz a CTC na base do perfil e a capacidade de adsorver formas trocáveis de Al (Motta e Melo, 2009). Já nos perfis com argila de alta atividade, como Quatro Barra, Bituruna 1 e Irati, a redução do teor de matéria orgânica foi compensado pelo aumento nos teores de minerais secundários 2:1, que amplia a CTC e a liberação de Al em profundidade.

O Al extraído por KCl e determinado por titulação e AA correspondeu a cerca de 0,02-0,76 % e 0,02-0,50% do Al total, respectivamente (Tabelas 14 e 15 e Figura 7). Esta percentagem é importante pois pode estar diretamente relacionada a estabilidade dos compostos de Al no solo. Tal fato, explica a alta correlação entre Al trocável e a % de Al trocável em relação ao total (Figura 8 a e b), o mesmo não ocorrendo entre Al trocável e Al total (Figura 8 c e d). Assim, o aumento do Al trocável significa que mais da fração total encontra-se sujeito a extração pelo KCl.

Confirmando os resultados de estudos prévios (Pedrotti et al, 2003; Perez et al., 2009; Coelho et al, 2011; Wendling, 2012; Auxtero et al, 2012 Cunha et al, 2015), relatam que a extração com  $\text{CuCl}_2$  foram sempre superiores em extrair Al do que o KCl. Esta alta capacidade de extração do  $\text{CuCl}_2$  tem sido relacionada com a presença de Cu e baixo pH da solução de extração (pH de 2,8). O alto grau de energia envolvendo a ligação do Cu com compostos orgânicos e minerais de argila permite que o mesmo substitua o Al ligado fracamente ou fortemente nestes compostos (Juo & Kamprat, 1983).

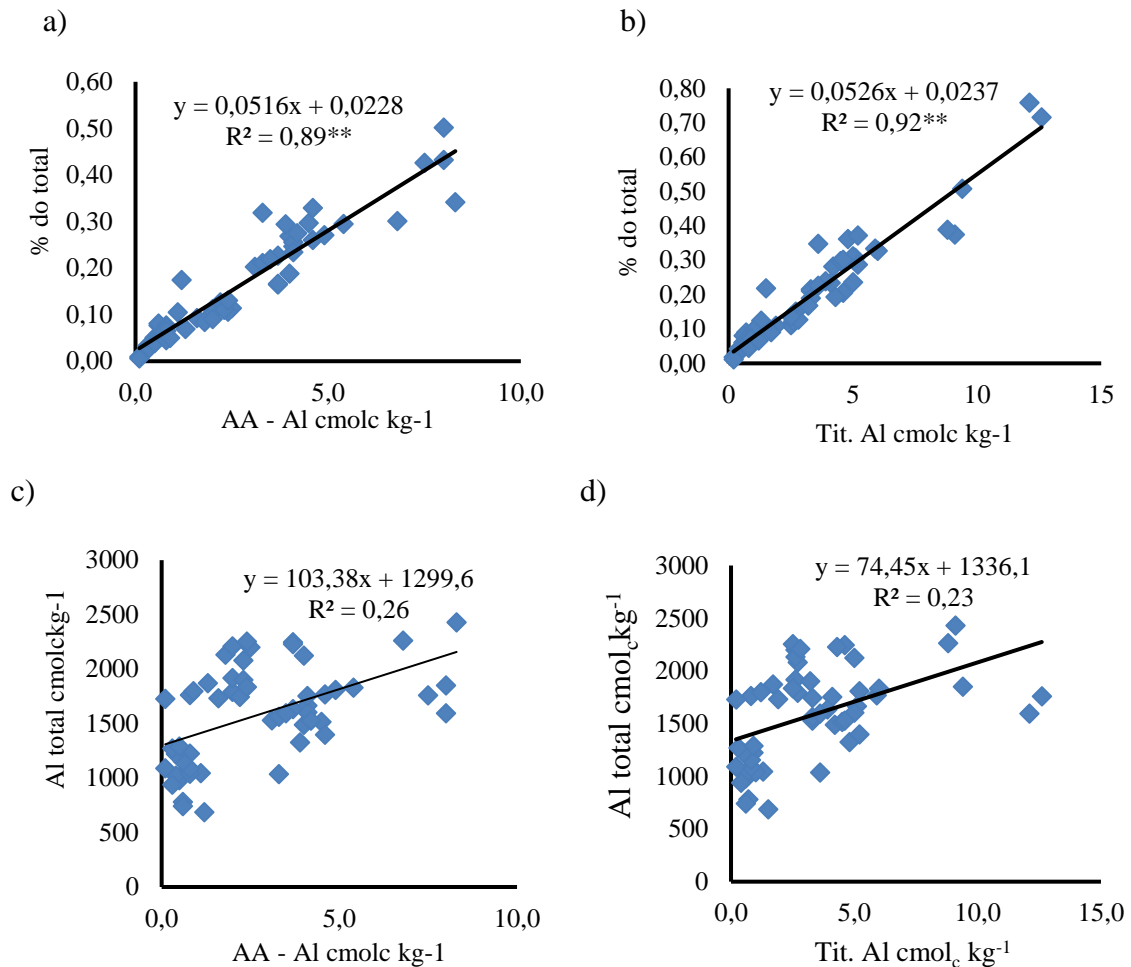
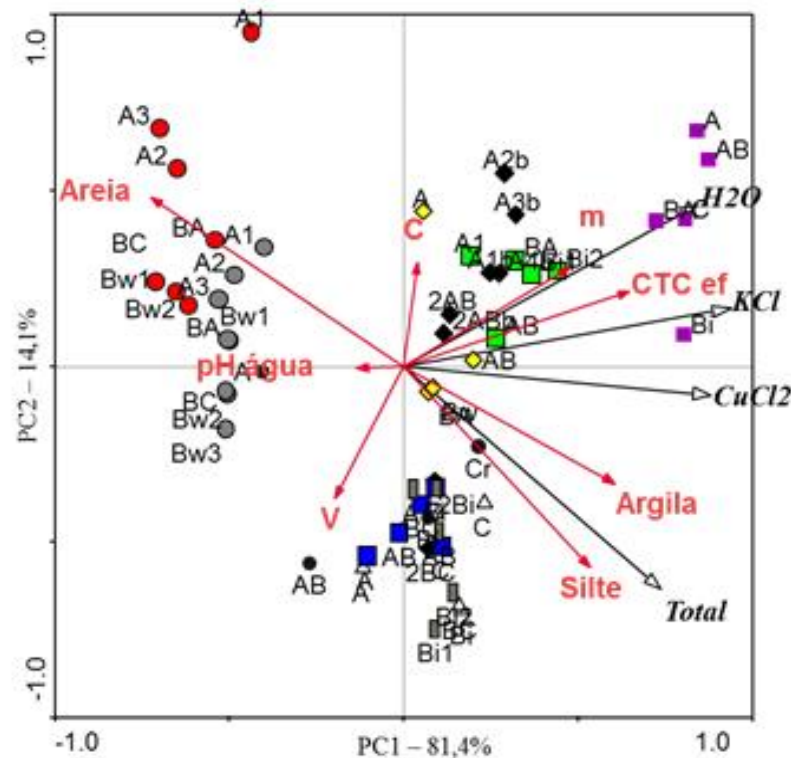


FIGURA 8. Relação entre Al extraído por KCl 1,0 molL<sup>-1</sup> e determinado por titulação (a) e espectrofotometria de absorção atômica (AA) (b) e percentagem dessas formas em relação ao Al total, Al extraído por KCl 1,0 molL<sup>-1</sup> e determinado por titulação (c) e espectrofotometria de absorção atômica (AA) (d) e Al total, para 10 solos perfil sob Pinus em dois estados ao sul do Brasil.

Ainda, combinação de baixo pH e presença de Cu mostra ser capaz de solubilizar compostos amorfos de Al (Gracias-Rodeja et al, 2004; Coelho et al, 2011, Cunha et al, 2015.). Esta capacidade de ataque a compostos de baixa solubilidade pode ser uma das explicações que determina a pequena mudança no valor da Al-Cu em profundidade, ou seja, o Cu retira Al associado a MO na camada superficial e Al amorfos nas camadas inferiores. Em geral, o incremento de extração de Al com CuCl<sub>2</sub> em profundidade tem sido observada em variados tipos de solo e condições (Auxtero et al, 2012; Cunha et al, 2015).

Além disso, a extração com CuCl<sub>2</sub>, por não estar restrita aos Al fracamente retido, pode extrair Al mesmo quando o elemento está precipitado (não extraível pelo KCl), como observado para solo de Irati que apresentava pH-CaCl<sub>2</sub> próximo de 5 (Tabela 14). Menor sensibilidade do CuCl<sub>2</sub> para extração do Al em função do pH comparado com KCl foi também observado por Coelho et al. (2011) e Cunha et al. (2015).

A análise de componentes principais para a extração de Al total e pelos diferentes métodos é apresentada na Figura 9. A extração de Al por KCl e CuCl<sub>2</sub> foram os principais parâmetros que explicaram 81,4% da variação obtida no primeiro componente. O Al solúvel em água foi independente do Al total e apresentou estreita relação com m% (saturação por Al) e CTC efetiva. Além disso, os solos de origem sedimentar Quatro Barras, Rio Negrinho e Rio dos Cedros (especialmente) e o solo de Guarapuava (andesito) apresentaram alta relação com o Al solúvel e Al KCl. Como era esperado, os teores de Al total foram diretamente associados aos teores de argila e silte e inversamente relacionados com areia.



● LVad – Jaguariaiva (PR)	■ CHal – Quatro Barras (PR)	■ CXbd – Bituruna 2 (PR)	■ CXal – Rio dos Cedros (SC)
● LVad – Jaguariaiva (PR)	◆ CHd – Rio Negrinho (SC)	■ CXbd – Bituruna 3 (PR)	
◆ LBd – Guarapuava (PR)	△ CXal – Bituruna 1 (PR)	● CXbd – Irati (PR)	

FIGURA 9. Análise de componente principal para Al total e extraído por diferentes métodos nos perfis de 10 solos cultivados com Pinus nos estados do Paraná e Santa Catarina.

### 3.5. Extração sequencial de formas amorfas de Al dos horizontes (TFSA) de 10 solos cultivados com Pinus no sul do Brasil.

Métodos de extração sequencial para minerais amorfos são importantes para entendimento da dinâmica de Al nos solos, pois esses compostos são mais solúveis, portanto, representam o tamponamento direto e mais imediato do Al da solução do solo. As fases amorfas liberadas podem ser divididas em três fases (Poggere et al., 2016): amorfos ligados a matéria orgânica (pirofosfato de sódio 0,05 e 0,1 mol L<sup>-1</sup>) - Am/MO; óxidos de Al amorfos (oxalato de amônio 0,1 e 0,2 mol L<sup>-1</sup>) - Am/AIOA; gibbsita + aluminossilicatos amorfos (NaOH 0,25 e 0,5 mol L<sup>-1</sup>) - Gb + Am/AlSi. Em termos de métodos padrões, para esses três métodos, se utiliza sempre as maiores concentrações (Dahlgreen, 1994; Schwertmann, 1973; Melo et al., 2002). Poggere et al. (2016) incluíram uma concentração menor para cada extração com o objetivo de separar, dentro de cada compartimento, minerais amorfos ainda mais reativos.

Os teores totais nas extrações sequenciais (somatório das seis extrações) variaram de 96,8 a 259,3 g kg<sup>-1</sup> (Tabela 16 e 17). Essa variação da extração sequencial representou de 35 a 90% em relação aos teores totais de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtidos por uma única extração na TFSA por digestão com ácidos concentrados em microondas, o que pode ser considerado uma quantidade excessiva de minerais amorfos para solos de clima tropical úmido (Simas et al., 2006). Contudo, pode-se afirmar, que os teores de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> amorfos estão superestimados, pois a solução de NaOH extrai, além de aluminossilicatos amorfos, praticamente toda a gibbsita e uma percentagem expressiva de caulinita, principalmente as de pior cristalinidade (Melo, 1998); observar que a primeira extração com NaOH 0,25 mol L<sup>-1</sup> solubilizou uma proporção significativa do total obtido na análise sequencial (Figura 9). Para se ter maior segurança na interpretação dos resultados, pode-se considerar apenas as extrações com pirofosfato e com oxalato de amônio. Nas Tabelas 16 e 17 são apresentados os somatórios das extrações com pirofosfato e com oxalato de amônio. Essas extrações são mais brandas (PYR + OA) e apresentam poucas possibilidades de dissolver matrizes cristalinas da fração argila.

A primeira extração com pirofosfato mais diluído solubilizou muito mais Al que a segunda extração com pirofosfato 0,2 mol L<sup>-1</sup> (Figura 9). Esse comportamento indica o predomínio de formas amorfas ainda mais reativas, que foram solubilizadas já na primeira extração com pirofosfato. Em termos de tamponamento das formas solúveis e trocáveis de Al, quanto mais reativo for o composto amorfo, mais rápido será esse tamponamento. A extração com pirofosfato solubilizou muito mais Al que a extração com oxalato de amônio (Figura 8),

indicando que o Al amorfo nos solos se encontrava principalmente associado à matéria orgânica. Contudo, essa conclusão deve ser olhada com cautela, principalmente nos horizontes subsuperficiais, com baixos teores de matéria orgânica. O pirofosfato também apresenta habilidade de extração de óxidos de Al amorfos, sobrepondo o espectro de extração com o oxalato de amônio (Dahlgren, 1994). Com todas essas premissas, no presente trabalho, optou-se por discutir os óxidos de Al amorfos nos solos de acordo com o parâmetro pirofosfato (PYR) + oxalato de amônio (OA) (Tabela 16 e 17).

Os menores teores de PYR + OA foram para o Latossolo de Jaguariaíva (SB), que também apresentou as reflexões mais intensas de gibbsita (Figura 3) e os menores teores de Al-KCl e Al-CuCl<sub>2</sub> (Tabela 16 e 17). Ou seja, esse solo apresentou menor acidez potencial trocável (Al-KCl) e o menor potencial de tamponamento dessa forma de Al por meio do intemperismo e solubilização de minerais amorfos dos solos. No outro extremo, tem-se o solo de Rio dos Cedros, com maiores teores de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Pyr+OA (maior potencial de tamponamento de Al) e maiores teores de Al na solução do solo e adsorvidos nos colóides do solo. Possivelmente, somente espécies tolerantes ao Al, como o *Pinus*, serão capazes de se desenvolver satisfatoriamente nos solos de mesma unidade pedológica em Rio dos Cedros. Nesse solo os teores de Al-PYR decrescem em profundidade, acompanhando a redução de matéria orgânica no perfil. Portanto, nesses ambientes ácidos, a matéria orgânica é uma importante fonte de formas de reserva de Al, sobrepondo os efeitos dos óxidos de Al amorfos.



TABELA 16. Teores de óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) obtidos pelas extrações sequenciais com pirofosfato de sódio (PYR), oxalato de amônio (OA) e hidróxido de sódio (NaOH) nos horizontes (TFSA) dos perfis de 4 solos cultivados com Pinus no Estado do Paraná.

Local	Hor	Prof. cm	PYR		Total PYR	OA		Total OA	NaOH		PYR + OA <sup>(1)</sup>	Total Seq. <sup>(2)</sup>	Total <sup>(3)</sup>	PYR+ OA/ total <sup>(4)</sup> %
			0,05	0,1		0,1	0,2		0,25	0,5				
----- g kg <sup>-1</sup> -----														
Jaguariáva - PR (SB)	A1	0-6,0	31,7	7,6	39,3	2,8	2,7	5,5	33,1	19,8	44,8	97,7	117,0	84
	A2	6,0-18	24,2	6,8	31,0	2,0	1,8	3,8	39,0	23,1	34,7	96,8	133,1	73
	A3	18-33	25,5	7,7	33,3	4,3	4,0	8,3	47,5	20,2	41,6	109,3	126,3	87
	BA	33-46	42,8	4,8	47,6	5,7	5,1	10,8	47,1	22,9	58,3	128,2	167,1	77
	Bw1	46-60	45,2	5,1	50,2	4,5	3,5	8,0	59,9	22,0	58,2	140,1	171,9	82
	Bw2	60-118	43,9	6,2	50,1	3,9	3,9	7,8	62,8	23,6	57,8	144,2	174,1	83
	BC	118-158+	40,6	8,4	49,1	5,2	4,5	9,7	57,6	28,0	58,7	144,3	160,0	90
Jaguariáva - PR (j-11)	A1	0-6,0	47,5	8,9	56,4	4,6	4,2	8,9	55,2	18,0	65,2	138,4	178,0	78
	A2	6,0-14	42,3	7,3	49,6	4,9	4,4	9,2	70,5	20,8	58,9	150,2	176,8	85
	A3	14-26	35,2	6,5	41,7	4,0	3,4	7,5	69,3	26,4	49,2	144,9	185,0	78
	BA	26-47	49,5	5,8	55,4	4,3	4,2	8,4	66,5	17,0	63,8	147,3	208,3	71
	Bw1	47-70	46,8	9,4	56,2	4,2	3,7	7,9	49,5	23,9	64,1	137,6	196,4	70
	Bw2	70-90	39,4	7,9	47,3	2,7	2,4	5,1	55,8	24,4	52,4	132,6	207,9	64
	Bw3	90-115	39,5	6,3	45,8	4,7	4,2	8,9	49,1	20,4	54,7	124,2	216,3	57
BC	115-140+	21,2	7,1	28,4	5,1	5,1	10,2	46,6	23,2	38,6	108,4	219,1	49	
Guarapuava - PR	A	0-30	23,5	14,6	38,1	2,5	2,5	5,1	30,0	27,1	43,2	100,3	176,1	57
	AB	30-50	52,5	11,6	64,1	4,1	4,0	8,1	52,3	20,2	72,1	144,7	253,3	57
	BA	50-70	75,9	11,7	87,6	5,0	4,0	9,0	83,5	24,0	96,5	204,0	260,1	78
	Bw	70-150+	33,9	9,4	43,3	3,7	3,5	7,2	69,4	22,9	50,6	142,9	265,9	54
Quatro Barras - PR	A1	0-22	42,9	12,2	55,1	2,7	3,7	6,5	69,0	20,5	61,5	151,0	225,6	67
	AB	22-52	44,5	9,9	54,4	1,7	1,7	3,3	99,0	30,7	57,8	187,5	283,1	66
	BA	52-60	45,6	9,6	55,2	2,0	1,5	3,5	98,5	20,3	58,7	177,6	272,9	65
	Bi1	60-82	40,0	12,7	52,7	3,0	2,2	5,3	82,4	26,8	58,0	167,2	300,6	56
	Bi2	82-140	32,3	11,1	43,4	2,2	2,1	4,3	87,7	28,4	47,7	163,8	311,5	53

(1) somatório dos teores de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  das duas extrações com PYR e com OA; (2) total geral das extrações sequenciais; (3) teor total de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  no solo obtido por digestão direta com ácidos concentrados; 4) relação percentual entre total PYR + OA em relação ao teor total do solo.

TABELA 17. Teores de óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) obtidos pelas extrações sequenciais com pirofosfato de sódio (PIR), oxalato de amônio (OA) e hidróxido de sódio (NaOH) nos horizontes (TFSA) dos perfis de 6 solos cultivados com Pinus nos estados do Paraná e Santa Catarina.

Local	Hor	Prof. cm	PYP		Total PYP	OA		Total OA	NaOH		PYP + OA <sup>(1)</sup>	Total Seq. <sup>(2)</sup>	Total <sup>(3)</sup>	PYP+OA/total <sup>(4)</sup>
			0,05	0,1		0,1	0,2		0,25	0,5				
----- g kg <sup>-1</sup> -----														
----- % -----														
Rio Negrinho - SC	A1b	0-3,0	45,1	15,4	60,5	5,3	2,5	7,8	69,5	20,1	68,3	157,9	257,7	61
	A2b	3,0-12	54,7	15,2	69,8	5,1	2,4	7,5	87,0	27,9	77,4	192,3	237,8	81
	A3b	12-22	61,2	9,6	70,8	4,7	2,4	7,0	84,7	25,5	77,8	188,0	259,9	72
	A4b	22-32	38,5	13,4	51,9	5,0	2,2	7,3	96,9	38,4	59,1	194,4	298,0	65
	2AB <sub>b</sub>	32-52	38,6	13,3	51,9	5,1	2,3	7,4	84,7	48,5	59,3	192,5	277,8	69
	2AB	58-66	33,0	8,2	41,3	5,5	2,5	8,0	99,1	41,7	49,2	190,1	271,3	70
	2Bi	66-80	28,5	20,2	48,7	2,8	2,7	5,5	47,3	31,3	54,2	132,8	374,2	35
	2BC	80-90+	37,6	14,2	51,8	2,0	1,8	3,8	64,3	25,5	55,6	145,3	383,2	38
Bituruna - PR (1)	A	0,0-15	39,9	23,9	63,8	4,3	4,0	8,3	49,8	21,3	72,1	143,2	299,7	48
	Bi	15-155	46,0	23,1	69,1	5,7	5,1	10,8	64,6	29,4	79,9	173,8	382,0	45
	BC	155-165	31,4	27,7	59,1	4,5	3,5	8,0	50,2	21,2	67,1	138,5	379,0	37
	C	165-180+	31,7	21,8	53,4	3,9	3,9	7,8	66,8	28,0	61,2	156,0	361,1	43
Bituruna - PR (2)	A	0,0-10	45,6	24,5	70,1	5,2	4,5	9,7	53,5	26,4	79,8	159,7	305,8	52
	AB	10,0-20	34,1	19,6	53,6	4,6	4,2	8,9	60,3	28,2	62,5	151,0	304,8	50
	Bi	20-85	31,6	32,3	63,9	4,9	4,4	9,2	61,1	31,4	73,1	165,6	326,2	51
	BC	85-110	22,5	19,7	42,2	4,0	3,4	7,5	64,7	27,4	49,7	141,7	296,7	48
	C	10-200+	25,1	25,8	50,9	4,3	4,2	8,4	66,1	30,4	59,4	155,8	323,4	48
Bituruna - PR (3)	A	0,0-10	44,9	26,3	71,2	4,2	3,7	7,9	56,3	24,6	79,1	160,0	294,8	54
	AB	10,0-50	33,9	16,6	50,5	2,7	2,4	5,1	69,9	31,1	55,6	156,6	353,8	44
	Bi1	50-130	31,3	19,6	51,0	4,7	4,2	8,9	78,3	33,3	59,9	171,5	362,8	47
	Bi2	130-170	29,8	18,4	48,2	5,1	5,1	10,2	92,3	32,8	58,4	183,4	375,6	49
	C	185-210+	23,0	13,7	36,7	2,5	2,5	5,1	89,3	36,4	41,8	167,6	312,3	54
Iraí PR	A	0-15	39,2	20,7	59,9	4,1	4,0	8,1	65,9	25,2	68,0	159,1	185,5	86
	AB	15-25	38,9	17,3	56,2	5,0	4,0	9,0	93,4	40,3	65,1	198,9	293,9	68
	Bi	25-45	24,9	19,9	44,9	3,7	3,5	7,2	90,8	34,0	52,1	176,9	318,3	56
	Cr	45-85	42,5	19,7	62,2	2,7	3,7	6,5	97,3	41,4	68,7	207,4	307,5	67
Rio Cedros -SC	A	0-30	75,3	30,5	105,8	1,7	1,7	3,3	93,9	37,8	109,1	240,7	271,3	89
	AB	30-45	69,4	21,4	90,8	2,0	1,5	3,5	102,2	46,3	94,3	242,9	299,4	81
	BA	45-70	54,7	21,7	76,4	3,0	2,2	5,3	101,7	32,2	81,7	215,6	314,9	68
	Bi	70-100	53,9	20,3	74,2	2,2	2,1	4,3	130,8	50,0	78,5	259,3	413,3	63
	C	100-140+	56,0	22,2	78,2	2,7	2,1	4,7	111,8	59,0	82,9	253,7	384,7	66

(1) somatório dos teores de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  das duas extrações com PYP e com OA; (2) total geral das extrações sequenciais; (3) teor total de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  no solo obtido por digestão direta com ácidos concentrados; 4) relação percentual entre total PYP + OA em relação ao teor total do solo.

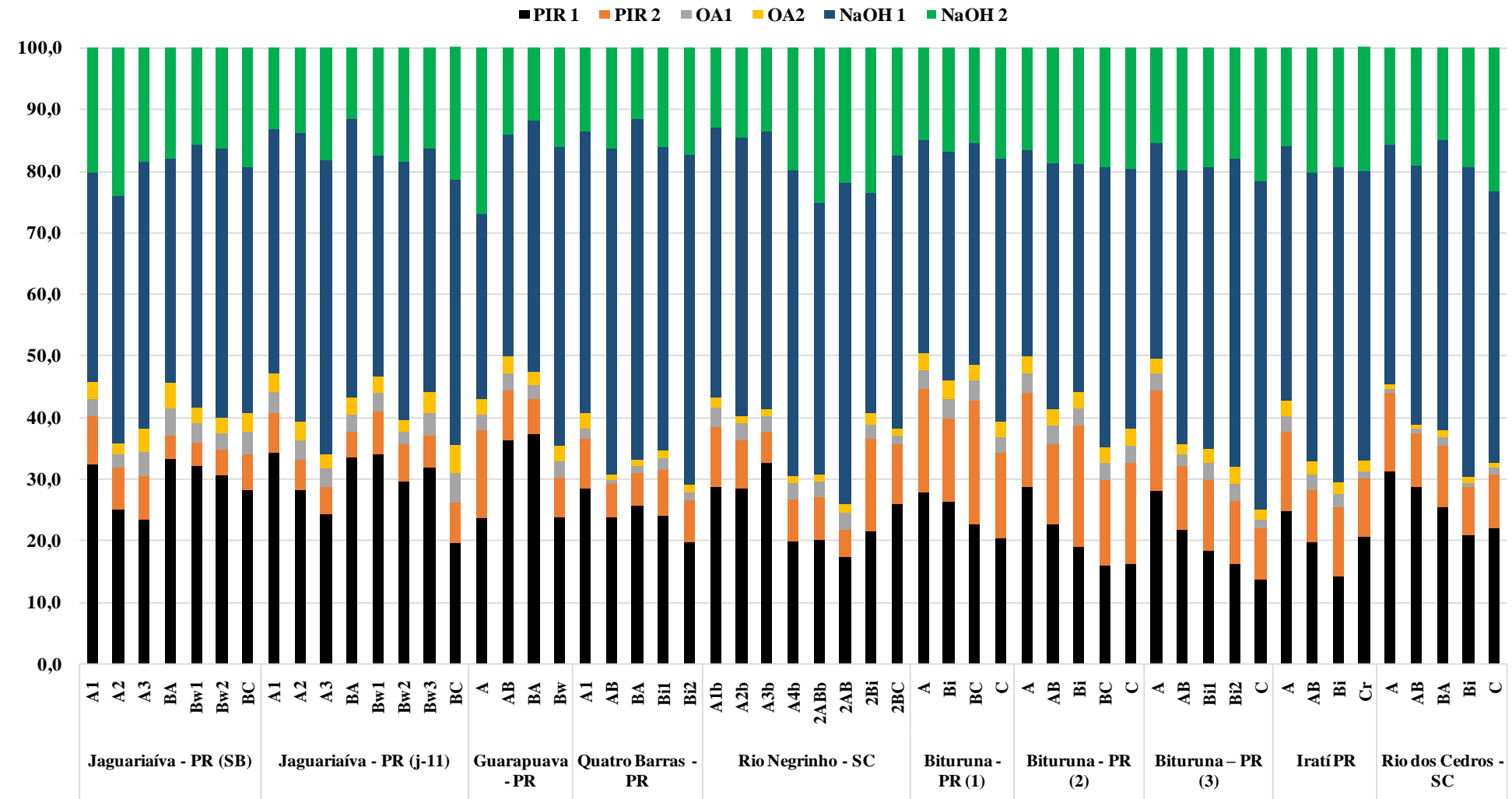


FIGURA 10. Teores de óxido de alumínio obtidos pelas extrações sequenciais com pirofosfato de sódio (PIR), oxalato de amônio (OA) e hidróxido de sódio (NaOH) nos horizontes dos perfis de 10 solos cultivados com Pinus nos estados do Paraná e Santa Catarina.

## 5. CONCLUSÕES

A predominância das formas de Al nos solos estudados foram as cristalinas, amorfas, complexadas pela matéria orgânica, trocável e solúvel em ordem decrescente.

Os dez solos cultivados com Bituruna Pinus neste estudo apresentaram uma alta acidez e cinco deles mostraram um baixo grau de intemperismo (Cambissolos Alíticos de Quatro Barras, Bituruna 1 e Cambissolo Háplico de Irati, todos no Paraná, além dos Cambissolos Alítico e Húmico de Rios dos Cedros e Rio Negrinho, respectivamente, de Santa Catarina.

A fração argila desses solos foi predominantemente caulinítica, embora se tenha constatado a presença de gibbsita, principalmente nos solos de Jaguariaíva, além de mostrarem reflexões discretas de minerais 2:1 EHE/VHE, conferindo uma contribuição desses no tamponamento de dois tipos de acidez: a potencial trocável e a não trocável.

Para os métodos de extração de Al nos horizontes do litter, pode-se concluir que o  $\text{CuCl}_2$  extraiu mais este elemento que os métodos pelo KCl e solúvel em água em todos os horizontes variando de 83 a 98% da quantidade total no litter novo (LN), contra 3 a 21% e 1,8 a 6,7, respectivamente para Al-KCl e Al-Solúvel. Todos os teores de Al extraídos pelos métodos aumentaram em profundidade e com o envelhecimento do litter.

Em relação aos métodos de extração de Al nos horizontes dos solos, a acidez trocável extraída por KCl e determinada por titulação apresentou uma correlação altamente significativa com os teores de Al determinado por absorção atômica. Para as extrações do Al solúvel ocorreu uma variação nos valores de 0,03 a 0,59  $\text{cmol}_c \cdot \text{Kg}^{-1}$  sendo o menor valor para os solos mais intemperizados. A maior acidez trocável e valores de m % foram observados no solo de Rio dos Cedros e o menores valores para os horizontes A e AB do solo de Irati e ao longo de todo o perfil para os Latossolos de Jaguariaíva. Pode-se aferir que a extração com o  $\text{CuCl}_2$  extraiu mais que o KCl e solúvel e todos foram muito inferiores a extração total.

Nas análises de extrações sequenciais os teores de Al amorfos foram superestimados pelo NaOH com uma variação de 35 a 90 % dos valores totais. Os maiores teores de Al amorfos foram para o solo de Rio dos Cedros onde esses valores decresceram em profundidade acompanhando os teores de matéria orgânica e os menores para os solos de Jaguariaíva.

## 6. LITERATURA CITADA

ABRAF: Anuário estatístico da associação brasileira de produtores de florestas plantadas. Brasília: ABRAF, ano base 2012. 148p. 2013.

ADAM, W. M. Composição química da litter e raízes finas de pinus taeda sob fertilização e calagem. (Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo). UFPR. 2015.

ALLEONI L. R. F & CAMARGO O. A. Óxidos de ferro e de alumínio e a mineralogia da fração argila deferrificada de latossolos ácidos. *Sci. Agric. Piracicaba*, 52: 416-421, 1995.

ANAND, R. R.; GILKES, R. J.; ARMITAGE, T. M. & HILLER, J. W. Feldspar weathering in lateritic saprolite. *Clays Clay Miner.* 33:31-43, 1985.

BACHE, B. W. Aluminium mobilization in soils and waters. *J. Geol. Soc.*, 143:699-706, 1986.

BALIEIRO, F. C. FRANCO, A. A.; PEREIRA, M. G.; CAMPELLO, DIAS, L. E; E. F. C.; FARIA, S. M. & ALVES, B. J. R. Dinâmica da serapilheira e transferência de nitrogênio ao solo, em plantios de *Pseudosamanea guachapele* e *Eucalyptus grandis*. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, v.39, n.6, p.597-601, 2004.

BATISTA, A. H.; MOTTA, A. C. V.; REISSMANN, C. B.; SCHNEIDER, T.; MARTINS, I. L. & HASHIMOTO, M. Liming and fertilisation in *Pinus taeda* plantations with severe nutrient deficiency in savanna soils. *Acta Scientiarum. Agronomy*, v. 37, n. 1, p. 117-125, Jan.-Mar., 2015.

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

BERGER, R.; JÚNIOR, R. T.; SANTOS, A. J. DOS; BITTENCOURT, A. M.; SOUZA, V. S. DE; EISFELD, C. DE L. & POLZ, W. B. Rentabilidade econômica da produção de *Pinus* spp. por mesorregião homogênea no estado do Paraná. FLORESTA, Curitiba, PR, v. 41, n. 1, p. 161-168, 2011.

BERNARDI, A. C. C.; SILVA, C. A.; PÉREZ, D. V. & MENEGUELLI, N. A. Analytical quality program of soil fertility laboratories that adopt EMBRAPA methods in Brazil. *Comm. Soil Sci. Plant Anal.*, 33:2661-2672, 2002.

BIZON, J. M. C. Avaliação da sustentabilidade nutricional de plantios de *Pinus taeda* L. usando um balanço de entrada-saída de nutrientes. Piracicaba: Universidade de São Paulo (Dissertação de mestrado), 96p. 2005.

BLOOM, P. R. & ERICH, M. S. The quantification of aqueous aluminum. In: SPOSITO, G. (Ed.) *The environmental chemistry of aluminum*. Boca Raton: Lewis, p. 1-38. 1995.

BLOOM, P. R.; MACBRIDE, M. B. & WEAVER, R. M. Aluminum organic matter in acid soils: Salt-extractable aluminum. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 43:488-493, 1979.

BRANDTBERG, P. O. & SIMONSSON, M. Aluminum and iron chemistry in the O horizon changed by a shift in tree species composition. *Biogeochemistry*, v. 63: 207–228, 2003.

BOLLAND, M. D. A.; POSNER, A. M.; QUIRK, J. P. Surface Charge on Kaolinites in Aqueous Suspension. *Australian Journal Soil Res.*, v: 14, p. 197-216, 1976.

CAMARGO, O. A.; MONIZ, A. C.; JORGE, J. A. & VALADARES, J. M. A. S. Métodos de Análise Química, Mineralógica e Física de Solos do Instituto Agronômico de Campinas. Campinas, Instituto Agronômico, 77 p. (Boletim técnico, 106), 2009.

CAO, X. R.; MA, L. Q.; CHEN M.; SINGH S. P. & HARRIS, W. G. Phosphate-induced metal immobilization in a contaminated site. *Environmental Pollution*, 122:19-28, 2003.

CHEROBIM, V. F., POGGERE, G. C., SANTOS, A. K. N., MOTTA, A. C. V., REISSMANN, C. B. & MELO, V. DE F. Soil Fertility of *Pinus taeda* L. areas with low growth rates in Jaguariaíva - Paraná state, Brazil. In: 19 World Congress of Soil Science, 2010, Brisbane. Proceedings... Brisbane: Australian Society of Soil Science, p. 142-145. 2010.

CLOUGH, M. E. Comparison of aluminium, basic cations and acidity in the soil of indigenous forests and pine stands in the southern Cape. *S. Afr. J. Plant Soil*, v. 8(4) 177-183, 1991.

COELHO, M. R.; VIDAL-TORRADO, P; MARTINS, V. M.; PEREZ, X. L .O. & VÁSQUEZ, F. M. Avaliação de Cloretos não tamponados como extratores de Alumínio associado a matéria orgânica em solos da planície costeira do Estado de São Paulo. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v. 35, p. 1619-1632, 2011.

COMISSÃO DE FERTILIDADE DO SOLO-RS/SC. Manual de adubação e de calagem para os estados do Rio Grande do Sul e de Santa Catarina. 10. ed. Passo Fundo: SBCS-Núcleo Regional Sul, 400p., 2004.

CONYERS, M. K. The control of aluminium solubility in some acidic Australian soils. *Journal of Soil Science*, 41:147-156, 1990.

COSCIONE, A. R.; MONIZ, A. C.; PERÉZ, D. V.; FERREIRA, M. M. C. & CAMARGO, O. A. Chemical and electrochemical properties of an Oxisol-Ultisol transition in the State of São Paulo, Brazil. *Geoderma*, 126:375-388, 2005.

COSTA, A. C. S.; ALMEIDA, V. DE C.; LENZI, E. & NOZAKI, J. Determinação de cobre, alumínio e ferro em solos derivados do basalto através de extrações sequenciais. *Quim. Nova*, Vol. 25, No. 4, 548-552, 2002.

CUNHA, G. O. DE M.; ALMEIDA, J. A. DE; TESTONI, S. A. & BARBOZA, B. B. Formas de alumínio em solos ácidos brasileiros com teores excepcionalmente altos de  $Al^{3+}$  extraível com KCl. R. Bras. Ci. Solo, 39:1362-1377, 2015.

DAHLGREEN, R. A. Quantification of allophane and imogolite. In: AMONETTE, J .E. & ZELAZNY, L. W (Eds.). Quantitative Methods in Soil Mineralogy. Madison, Soil Science Society of America, 430-448, 1994.

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

DICK, D. P.; NOVOTNY, E. H.; DIECKOW, J. & BAYER, C. Química da matéria orgânica do solo. In ALLEONI, L.R.F.; MELO, V. F. Química e mineralogia do solo. V. 2: 1-67. Viçosa, 2009.

DIXON, J. B. Kaolin and serpentine group minerals. In: DIXON, J. B. & WEED, S. B., eds. Minerals in soil environments. 2.ed. Madison, Soil Science Society of America. 467-525. 1989.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. Sistema Brasileiro de Classificação de Solos. EMBRAPA SOLOS, Rio de Janeiro, 3ª ed. 353 p. 2013.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. Manual de métodos de análise de solo. 2. ed. (revista) EMBRAPA SOLOS, Rio de Janeiro, 230p. 2011.

FERNANDES, M. S. Nutrição mineral de plantas, 432p. Viçosa: SBCS, 2006.

FERREIRA, R. A. Análise genética e seleção em testes dialélicos de *Pinus taeda* L. Tese (Doutorado em Engenharia Florestal) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba. FIER, I. S. 220 p. 2005.



FOY, C. D., FLEMING, A. L. Crop tolerance to sub-optimal land conditions. Madison: ASA Meet. Houston. The physiology of plant tolerance to excess available aluminum and manganese in acid soils: p.301-328. 1976.

FREITAS, F. A.; KOPP, M. M.; SOUSA, R. O.; ZIMMER, P. D.; CARVALHO, F. I. F. & GHIDIN, A. A. et al. Topossequências de Latossolos originados de rochas basálticas no Paraná. I-Mineralogia da fração de argila. R. Bras. Ci. Solo, v. 30, n. 2, p. 293-306, 2006.

GARCÍA-RODEJA, E.; NÓVOA, J. C.; PONTEVEDRA, X.; MARTÍNEZ-CORTIZAS, A. & BUURMAN, P. Aluminium fractionation of European volcanic soils by selective dissolution techniques. *Catena*, 56:155-183, 2004.

GHIDIN, A. A.; MELO, V. DE F.; LIMA, V.C. & LIMA, J. M. J. C. Topossequência de Latossolos originados de rochas basálticas no Paraná. I – Mineralogia da fração argila. R. Bras. Ci. Solo. V. 30:293-306, 2006.

GONZÁLEZ, M. I. M. & GALLARDO, J. F. El efecto hojarasca: una revisión. *Anales de Edafología y Agrobiología*, v.41, p.1130-1157, 1986.

GRANT, W. H. Chemical weathering of biotite-plagioclase gneiss. *Clays Clay Miner.*, 12:455-463, 1964.

HARGROVE, W. L. & THOMAS, G. W. Extraction of aluminum organic matter in relation to titratable acidity. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 48:1458-1460, 1984.

HOOGH, R. J. DE. Site nutrition growth relationship of *Araucaria angustifolia* O. Kuntze, in southern Brasil. 170 f. Tese (Doutorado) - Freiburg: Forstwissenschaftlichen Fakultat. 1981.

HSU, P., H. & RICH, C., I. Aluminum fixation in a synthetic cation exchanger. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, v. 24, p. 21-25, 1960.

HUE, N. V., CRADDOCK, G. R. & ADAMS, F. Effect of organic acids on aluminum toxicity in subsoils. *Soil Science of America Journal*, Madison, v.50, p. 28-34, 1986.

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Manual Técnico de Pedologia. Coordenação de Recursos Naturais e Estudos Ambientais. 2 eds. Rio de Janeiro, IBGE, 323 p., 2007.

JANSEN, S.; WATANABE, T.; DESSEIN, S.; ROBBRECHT, E. & SMETS, E. The evolution of aluminium accumulation in angiosperms. In: HEMSLEY, A. R. (ed). The evolution of plant physiology. p. 467-479, 2004.

JANSSENS, I. A.; SAMPSON, D. A.; CERMAK, J.; MEIRESONNE, L.; RIGUZZI, F.; OVERLOOP, S. & CEULEMANS, R. Above- and belowground phytomass and carbon storage in a Belgian Scots pine stand. *Annals of Forest Science*. v. 56 (2), p.81-90, 1999.

JONCZAK, J. Effect of pine admixture in a beech stand on the intensity of dissolved organic carbon, iron and aluminium leaching from organic and humic horizons of Dystric Arenosols. *Leone Prace Badawcze (Forest Research Papers)*, v. 73 (2): 143–151. (abstract and tables titles in English), 2012.

JUO, A. S. & KAMPRATH, E. J. Cooper chloride as an extractant for estimating the potentially reactive aluminium pool in acid soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 43:35- 38, 1979.

KÄMPF, N.; CURI, N. & MARQUES, J J. Óxidos de alumínio, silício, manganês e titânio. In: MELO, V. DE F. & ALLEONI, L. R. F., eds. *Química e mineralogia do solo (Parte I – Conceitos básicos)*. Viçosa, MG, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, v.1., p.573- 610, 2009.

KANG J., ZHANG Z. & WANG J. J. Influence of humic substances on bioavailability of Cu and Zn during sewage sludge composting. *Bioresource Technology*, v.102, p. 8022 - 8026, 2011.

KER, J. C. Mineralogia, sorção e dessorção de fosfato, magnetização e elementos traços de Latossolos do Brasil. Viçosa, Universidade Federal de Viçosa, 181p. (Tese de Doutorado), 1995.

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

KLEINPAUL, I. S.; SCHUMACHER, M. V.; BRUN, E. J., BRUN, F. G. K. & KLEINPAUL, J. J. Suficiência amostral para coletas de litter acumulada sobre o solo em *Pinus elliottii* E., *Eucalyptus* sp. e floresta estacional decidual. *Revista Árvore*, v. 29, n.6, p.965-972, 2005.

KRONKA, F. J. N.; BERTOLANI, F. & PONCE, R. H. A cultura do Pinnus no Brasil. São Paulo: Sociedade Brasileira de Silvicultura, 156 p. 2005.

KUMMER, L.; MELO, V. DE F.; BARROS, Y. J. & AZEVEDO, J. C. R. DE. Extrações sequenciais de chumbo e zinco em solos de área de mineração e metalurgia de metais pesados. *Rev. Bras. Ci. Solo*, v. 35:2005-2018, 2011.

LACERDA, M. P. C; ANDRADE, H. & QUÉMÉNEUR J. J. G. Transformações mineralógicas ao longo de perfis de alteração pedogenética na região de lavras. *R. Bras. Ci. Solo*, v. 25:799-809, 2001.

LIMA, R. M. F. & LUZ, J. A. M. DA. Análise granulométrica por técnicas que se baseiam na sedimentação gravitacional: Lei de Stokes. *Rem: Rev. Esc. Minas [online].*, vol.54, n.2, pp.155-159. 2001.

LIM, C. H. & JACKSON, M. L. Dissolution for total elemental analysis. In: PAGE, A. L., ed. *Methods of soil analysis. Part 2: Chemical and microbiological properties*. Madison, American Society of Agronomy., p.1-12, 1986.

MARTINS, I. L.; BATISTA, A. H.; HASHIMOTO, M.; SCHNEIDER, P. R.; REISSMANN, B. & MOTTA, A. C. V. Determinação de formas de P em *Pinus taeda* L. e na serapilheira. In: II Reunião Paranaense Ciência do Solo, Curitiba: UFPR, v. 1. p. 246-246. 2011.

MARTINS, A. P. L & REISSMANN, C. B. Material vegetal e as rotinas laboratoriais nos procedimentos químico-analíticos. *Revista Scientia Agraria*, v.8, n.1, p.1-17, 2007.

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

MEHRA, O. P. & JACKSON, M. L. Remoção de óxidos de ferro de solos e argilas através do sistema tamponante ditionito-citrato com bicarbonato de sódio. *Argilas e Argilominerais*, 7:317-327, 1960.

MELO, V. DE F.; SCHAEFER, C. R. G. R.; FONTES, L. E. F.; CHAGAS, A. C.; LEMOS JUNIOR, J. B. & ANDRADE, R. P.de; Caracterização física, química e mineralógica de solos da colônia agrícola do Apiaú (Roraima, Amazônia), sob diferentes usos e após queima. *R. Bras. Ci. Solo*, v. 30:1039-1050, 2006.

MELO, V. DE F.; FONTES, M. P. F.; NOVAIS, R. F.; SINGH, B. & SCHAEFER, C. E. G. R. Características dos óxidos de ferro e de alumínio de diferentes classes de solos. *R. Bras. Ci. Solo*, v. 25, n. 1, p. 19-32, 2001.

MELO, V. DE F.; MATTOS, J. M. & LIMA, V. C. Métodos de concentração de amostras da fração argila e de identificação de minerais 2:1. *R. Bras. Ci. Solo*, v. 33:527-539, 2009.

MELO, V. DE F.; SCHAEFER, C. E. G. R.; NOVAIS, R. F.; SINGH, B. & FONTES, M. P. F. Potassium and magnesium in clay minerals of some Brazilian soil as indicated by a sequential extraction procedure. *Comm. Soil Sci. Plant Anal.* 33:2203-2225, 2002.

MENDONÇA, T.; MELO, V. DE F.; ALLEONI, L. R. F. SCHAEFER, C. E. G. R. & MICHEL, R. F. M. Lead adsorption in the clay fraction of two soil profiles from Fildes Peninsula, King George Island. *Antarctic Science*, 25:389-396, 2013.

MENDONÇA, E.S. & ROWEL, D. L. Dinâmica do alumínio e de diferentes frações orgânicas de um Latossolo argiloso sob cerrado e soja. *R. Bras. Ci. Solo*, v. 18: 295-303, 1994.

MEURER, E. J. Fundamentos da química do solo. 3. ed. Porto Alegre: Evangraf, 285 p., 2006.

MIYAZAWA, M.; PAVAN, M. A. & CALEGARI, A. Efeito do material vegetal na acidez do solo. R. Bras. Ci. Solo, v. 17, p.411-416, 1993.

MOLLER, M. R. F. & KLAMT, E. Identificação e gênese de argilominerais em latossolo roxo de Santo Ângelo (RS). R. Bras. Ci. Solo, Campinas, v.6, p.161-166, 1982.

MOTTA, A. C. V.; BARBOSA, J. Z.; CONSALTER, R. & REISSMANN, C. B. Nutrição e adubação da cultura do pinus. In: Renato de Mello Prado. (Org.). Nutrição e adubação de espécies florestais e palmeiras. 1ed. Jaboticabal: Gráfica e Editora Santa Terezinha, v. 1, p. 383-425. 2014.

MOTTA, A. C. V. & MELO, V. DE F. Química dos solos ácidos. In: ALLEONI, L. R. F. & MELO V. DE F. Química e mineralogia do solo. V. 2.: 313-380. Viçosa, 2009.

MOUSTAKAS, M., OUZOUNIDOU, G. & LANNOYE, R. Rapid screening for aluminum tolerance in cereals by use the chlorophyll fluorescence test. Plant Breeding, Berlin, v.111, p.343-346, 1993.

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. Revista Ciência Rural, Santa Maria, v.37, n.1, p.97-101, 2007.

NWADIALO, B. E. & LIETZKE, D. A. Mineralogy and weathering of soils in the Tennessee Copper basin. Soil Science, 147: 162-173, 1989.

OATES, K. M. & KAMPRATH, E. J. Soil acidity and liming: II. Evaluation of using aluminum extracted by various chloride salts for determining lime requirements. Soil Sci. Soc. Am. J., 47:690-692, 1983.

OLIVEIRA, A. C. Absorção de P, Mg, Ca e K e tolerância de genótipos de arroz submetidos a estresse por alumínio em sistemas hidropônicos. *Revista Ciência Rural*, Santa Maria, v. 36, n. 1, p. 72-79, 2006.

OLIVEIRA, C. V.; KER, J. C.; FONTES, L. E. F.; CURI, N. & PINHEIRO, J. C. Química e mineralogia de solos derivados de rochas do grupo Bambuí no norte de Minas Gerais. *R. Bras. Ci. Solo*, v. 22:583-593, 1998.

PEDROTTI, A.; FERREIRA, M. M.; CURI, N.; SILVA, M. L. N.; LIMA, J. M. & CARVALHO, R. Relação entre atributos físicos, mineralogia da fração argila e formas de alumínio no solo. *R. Bras. Ci. Solo*, v. 27:1-9, 2003.

PEIXOTO, P. H. P.; PIMENTA, D. S. & CAMBRAIA, J. Alterações morfológicas e acúmulo de compostos fenólicos em plantas de sorgo sob estresse de alumínio. *Bragantia*, Campinas, v. 66, n.1, p.17-25, 2007.

PEREZ, D. V.; ANJOS, L. H. C. DOS; EBELING, A. G.; PEREIRA, M. G. Comparison of H/Al stoichiometry of mineral and organic soils in Brazil. *R. Bras. Ci. Solo*, v. 33: 4, pp. 1071-1076, 2009.

PIMENTEL-GOMES, F. & GARCIA, C.H. Estatística aplicada a experimentos agronômicos e florestais: exposição com exemplos e orientações para uso de aplicativos. Piracicaba, FEALQ, 309p. 2002.

POGGERE, G. C.; MELO, V. DE F.; FRANCELINO, M. R.; SCHAEFER, C. E. G. R. & SIMAS, F. N. B. Characterization of products of the early stages of pedogenesis in ornithogenic soil from Maritime Antarctica. *European Journal of Soil Science*, v. 67, p. 70-78, 2016.

RAIJ, B. VAN; ANDRADE, J. C.; CANTARELLA, H. & QUAGGIO, J. A. Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais. Campinas, Instituto Agrônomo de Campinas, 285p. 2001.

REBERTUS, R. A.; WEED, S. B. & BUOL, S. W. Transformations of biotite to kaolinite during saprolite-soil weathering. *Soil Sci Soc. Am J.*, 50:810-819, 1986.

REISSMANN, C.B. Morfologia dos horizontes de húmus em florestas de coníferas exóticas no Sul do Brasil. *Revista do Setor de Ciências Agrárias*, v. 5:11-16, 1983.

REISSMANN, C. B. & WISNIEWSKI, C. Aspectos nutricionais de plantios de Pinus. In: GONÇALVES, J. L. M.; BENEDETTI, V. (4 Eds.). *Nutrição e fertilização florestal*. Piracicaba: IPEF, p. 135-166, 2005.

RUAN, J.; MA, L. & SHI, Y. Aluminium in tea plantations: mobility in soils and plants, and the influence of nitrogen fertilization. *Environ Geochem Health*. 28:519–528. 2006.

SANTOS, A. DO C.; PEREIRA, M. G.; ANJOS, L. H. C. DOS; BERNINI, T. DE A.; COOPER, M.; NUMMER, A. R. & FRANCELINO, M. R. Gênese e classificação de solos numa topossequência no ambiente de mar de morros do médio Vale do Paraíba do Sul, RJ. *R. Bras. Ci. Solo*, v. 34:1297-1314, 2010.

SANTOS, R. D.; LEMOS, R. C.; SANTOS, H. G.; KER, J. C. & ANJOS, L. H. C. Manual de descrição e coleta de solo no campo. 6.ed. rev. e ampl. Viçosa, MG, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo/Ed. Suprema Gráfica e Editora Ltda., 100p. 2013.

SCHNEIDER, T. Crescimento e teores de B, Cu, Mn, Fe e Zn em Pinus taeda L., como resultado da adubação e calagem sob a técnica da omissão de nutrientes. 51 f. Dissertações (Mestrado em Ciência do Solo) – Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2011.

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

SHIMIZU, J. Y. Pinus na Silvicultura Brasileira. REMADE, Ed. Especial n.99, 2006.

SILVA, I. R. & SÁ MENDONÇA, E. Matéria orgânica do solo. In: NOVAIS, R. F. et al., (Eds) Fertilidade do Solo. Viçosa, MG. Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, n. 1, p. 275 – 374, 2007.

SILVA, V. DA; MOTTA, A. C. V., MELO V. DE F. & LIMA V. C. Variáveis de acidez em função da mineralogia da fração argila do solo. R. Bras. Ci. Solo, v. 32: 551-559, 2008.

SIMAS, F. N. B.; SCHAEFER, C. E.; MELO, V. DE F.; GUERRA, M. B. B.; SAUNDERS, M. & GILKES, R. J. Clay sized minerals in permafrost-affected soils (Cryosols) from King George Island, Antarctica. Clays and Clay Minerals, 54:721-736, 2006.

SINGH, B. & GILKES, R. J. Concentration of iron oxides from soil clays by 5 M NaOH treatment: The complete removal of sodalite and kaolin. Clay Minerals, 26:463-472. 1991

SUMMER, M. E & NOBLE, A. D. Soil acidification: The world story. In: RENGEL, Z., ed. Handbook of soil acidity. New York, Marcel Dekker, P. 1-28, 2003.

TAYLOR, G. J.; MACDONALD-STEPHENS, J. L.; HUNTER, D. B.; BERTSCH, P. M.; ELMORE, D.; RENGEL, Z. & REID, R. J. Direct measurement of aluminum uptake and distribution in single cells of *Chara corallina*. Plant Physiol., 123: 987-996, 2000.

TEJNECKY, V., DRÁBEK, O., BORUVKA, L., NIKODEM, A., KOPÁC, J., VOKURKOVÁ, P. & SEBEK, O. Seasonal variation of water extractable aluminium forms in acidified forest organic soils under different vegetation cover. Biogeochemistry 101, 151–163, 2010.

TER BRAAK, C. J. F. & SMILAUER, P. CANOCO Reference manual and CanoDraw for Windows user's guide: Software for Canonical Community Ordination (version 4.5). Ithaca, Microcomputer Power, 500p. 2002.

TIÊ-BI-YOUAN, M.; SAKAI, E.; LEPSCH, I. F. & CHAUVEL, A. Caracterização e classificação de solos da Formação Pariquera-açu (SP). R. Bras. Ci. Solo, v. 7, p. 183-190, 1983.



TOLRÀ, R. P.; POSCHENRIEDER, C.; LUPPI, B. & BARCELO, J. Aluminiuminduced changes in the profiles of both organic acids and phenolic substances underlie Al tolerance in *Rumex acetosa* L. *Environmental and Experimental Botany* 54:231–238. 2005.

TOMAZELHO FILHO, M. & KRUGNER, T. L. Formação de ectomicorrizas e crescimento de mudas de *Pinus caribaea* var. *bahamensis* em solo de viveiro infestado artificialmente com *Thelephora terrestris* e *Pisolithus tinctorius* no litoral sul da Bahia. *IPEF*, 21:21-37. 1980.

TREVISAN, E.; REISSMANN, C. B.; KOEHLER, C. W. & LIMA, J. M. J. C. Morfologia de horizontes orgânicos acumulados sob povoamento de *Pinus taeda* L., em três sítios distintos. *Revista do Setor de Ciências Agrárias*. v. 9, p. 59-62. 1987.

TURPAULT, M.-P.; UTÉRANO, C.; BOUDOT, J.-P. & RANGER, J. Influence of mature Douglas fir roots on the solid soil phase of the rhizosphere and its solution chemistry. *Plant and Soil*, 275: 327-336, 2005.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ – UFPR. Manual de diagnóstico da fertilidade e manejo dos solos agrícolas. 2. ed. Curitiba: Universidade Federal do Paraná, 143 p., 2003.

VALERI, S. V. & REISSMANN, C. B. Composição da manta florestal sob povoamentos de *Pinus taeda* L. na região de Telêmaco Borba – PR. *Revista Floresta*, 19:55-61, 1989.

VIERA, M. & SCHUMACHER, M. V. Concentração e retranslocação de nutrientes em acículas de *Pinus taeda* L. Nutrients concentration and retranslocation in the *Pinus taeda* L. needles. *Ciência Florestal*, Santa Maria, v. 19, n. 4, p. 375-382, 2009.

VITAL, A. R. T.; GUERRINI, J. A.; FRANKEN, W.K. & FONSECA, R. C. B. Produção de serapilheira e ciclagem de nutrientes de uma Floresta Estacional Semidecidual em Zona Ripária. *Revista Árvore*, v.28, n.6, p.793-800, 2004.

WALKER, W. J.; CRONAN, C. S. & BLOOM, P. R. Aluminum solubility in organic soil horizons from Northern and Southern forested watersheds. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 54:369-374, 1990.

WENDLING, G. F. D. Formas de alumínio em solo submetido a diferentes manejos e rotações de culturas. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo) - Centro de Ciências Rurais, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 80 p., 2012.

WHITTIG, L. D. & ALLARDICE, W. R. X-ray diffraction techniques. In: KLUTE, A. (Ed.) *Methods of soil analysis. Part 1. Physical and mineralogical methods.* 2. ed. Madison: SSSA, p. 331-362. 1986.

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

YANAI, R. D.; PHILLIPS, R. P., ARTHUR, M A.; SICCAMI, T. G. & HANE, E. N. Spatial and temporal variation in calcium and aluminum in northern hardwood forest floors. *Water, Air, and Soil Pollution.* 160: 109–118, 2005.

ZHONG-LEI, X.; DE-MING, D.; GUO-ZHANG, B.; SHEG-TIAN, W. & YAO-GUO, D. LI-MIN, Q. Aluminium content of tea leaves and factors affecting the uptake of aluminium from soil into tea leaves. *Chinese Geographic Science.* 11(1): 87-91, 2001.

## **APÊNDICES**

**APÊNDICE 1.** Localização, características morfológicas e classificação dos solos das áreas experimentais de *Pinus taeda L.* nos estados do Paraná e Santa Catarina.

## DESCRIÇÃO MORFOLÓGICA DOS PERFIS DE SOLOS

**PERFIL 1: Latossolo Vermelho Amarelo Distrófico típico (SB)**

### DESCRIÇÃO GERAL

**Instituição:** Universidade Federal do Paraná

**Localização, coordenadas, município, estado:** município Jaguariaíva (PR), 300 m antes do pedágio da Rodovia BR 227 (sentido Curitiba-Ponta Grossa), em barranco dentro de uma área cultivada com *Pinus taeda L.* Coordenadas: Longitude Sul 24° 15'28 e Latitude Oeste 49° 43'21''.

**Material de Origem:** Formação Furnas, arenito e folhelhos do 2° Planalto Paranaense dos Campos Gerais.

**Altitude:** 927 m

**Relevo local:** suave ondulado **Drenagem:** bem drenado

**Situação, cobertura vegetal:** terço médio da encosta, sob cobertura de *Pinus taeda L.*

**Clima:** Cfb **Erosão:** ligeira

### DESCRIÇÃO MORFOLÓGICA

A 1 0-6 cm, bruno- escuro (7,5YR 3/4, úmido); textura média; moderada, pequena a muito pequena e granular, solta, não plástica e não pegajosa.

A 2 6-18 cm, bruno- escuro (7,5YR 4/2, úmido); textura média; moderada, pequena a muito pequena e granular, solta, não plástica e não pegajosa.

A 3 18-33 cm, bruno- escuro (7,5Y 4/2, úmido); textura média; fraca, pequena e blocos subangulares, solta, não plástica e não pegajosa.

BA 33-46 cm, bruno- escuro (7,5YR 4/3, úmido); textura média; fraca, pequena a muito pequena e blocos subangulares, solta, não plástica e não pegajosa.

Bw1 46-60 cm, bruno (5YR 4/4, úmido); textura média; moderada, pequena e blocos subangulares, muito friável, não plástica e não pegajosa.

Bw2 60-118 cm, bruno (5YR 5/4, úmido); textura média; moderada, pequena e blocos subangulares, muito friável, não plástica e não pegajosa.

BC 118-158<sup>+</sup> cm, bruno (7,5YR 5/4, úmido); textura média moderada, pequena e blocos subangulares, muito friável, não plástica e não pegajosa.



FIGURA 1: (a) Perfil de Latossolo Vermelho Amarelo Distrófico típico localizado no barranco em área com *Pinus taeda* L, município de Jaguariaíva (PR), setor SB e (b) paisagem de ocorrência.

**PERFIL 2: Latossolo Vermelho Amarelo Distrófico típico (J-11)**

### **DESCRIÇÃO GERAL**

**Localização, coordenadas, município, estado:** município Jaguariaíva (PR), 500 m à esquerda de uma entrada do posto de combustível da Petrobras na saída da cidade na Rodovia BR 227, em barranco em área cultivada com *Pinus taeda* L. Coordenadas: Longitude Sul 24° 15' 26'' e Latitude Oeste 49° 43' 21''

**Material de Origem:** Formação Furnas, arenito e folhelhos do 2º Planalto Paranaense dos Campos Gerais.

**Altitude:** 927 m

**Relevo local:** ondulado **Drenagem:** bem drenado

**Situação, cobertura vegetal:** terço médio da encosta, sob cobertura de *Pinus taeda L*

**Clima:** Cfb **Erosão:** ligeira

### DESCRIÇÃO MORFOLÓGICA

A 1 0-6 cm, bruno (7,5Y 4/4, úmido); textura média; moderada pequena a média blocos subangulares, não plástica e não pegajosa.

A 2 6-14 cm, bruno (7,5Y 4/4, úmido); textura média moderada, pequena e blocos subangulares, muito friável, não plástica e não pegajosa.

A 3 14-26 cm, bruno (7,5Y 4/4, úmido); textura média moderada, pequena e blocos subangulares, muito friável, não plástica e não pegajosa.

BA 26-47 cm, bruno (5YR 4/4, úmido); textura média moderada, pequena e blocos subangulares, muito friável, não plástica e não pegajosa.

Bw1 47-70 cm, bruno avermelhado (5YR 4/4, úmido); textura média, moderada pequena e blocos subangulares; friável, ligeiramente plástica e ligeiramente pegajosa.

Bw2 70-115 cm, bruno avermelhado (5YR 4/4, úmido); argilosa; moderada, pequena e blocos subangulares, friável, ligeiramente plástica e ligeiramente pegajosa.

BC 115-140<sup>+</sup> cm, bruno avermelhado (5YR 4/3, úmido); textura média, moderada, pequena e blocos subangulares, friável, ligeiramente plástica e ligeiramente pegajosa.



FIGURA 2: (a) Perfil de Latossolo Vermelho Amarelo Distrófico típico localizado no barranco em área com *Pinus taeda* L, município de Jaguariaíva (PR), setor J11 e (b) paisagem de ocorrência.

### PERFIL 3: Latossolo Bruno Distrófico típico

#### DESCRIÇÃO GERAL

**Instituição:** Universidade Federal do Paraná

**Localização, coordenadas, município, estado:** município Guarapuava (PR), aproximadamente 500m à esquerda antes da entrada da cidade na propriedade da antiga fábrica de fósforo Fiat Lux 4,7 km da Rodovia BR 227, em barranco no carreador da direita das plantações de *Pinus taeda* L. Coordenadas: Longitude Sul 25° 23'26'' e Latitude Oeste 51° 27'15''

**Material de Origem:** Formação Botucatu, na Serra da Esperança e formação Serra Geral de rochas vulcânicas de riodacitos, no 3° Planalto Paranaense

**Altitude:** 1228 m

**Relevo local:** suave ondulado

**Drenagem:** bem drenado

**Situação, cobertura vegetal:** terço médio da encosta, sob cobertura de *Pinus taeda* L

**Clima:** Cfb

**Erosão:** ligeira

### DESCRIÇÃO MORFOLÓGICA

A 0-30 cm, preto (10YR 2/1, úmido); argilosa; moderada, pequena a média blocos subangulares e pequena granular; muito friável, ligeiramente plástica e ligeiramente pegajosa.

B B 30-50 cm, bruno escuro (7,5Y 3/4, úmido); argilosa; moderada pequena a média blocos subangulares e pequena granular, muito friável, ligeiramente plástica e ligeiramente pegajosa.

B A 50-70 cm, bruno avermelhado (5YR 4/4, úmido); muito argilosa; moderada pequena a média blocos subangulares e pequena granular muito friável, ligeiramente plástica e ligeiramente pegajosa.

Bw 70-150<sup>+</sup> cm, bruno-avermelhado (5YR 4/4, úmido); muito argilosa; moderada, grandes blocos subangulares; friável, plástica e pegajosa.

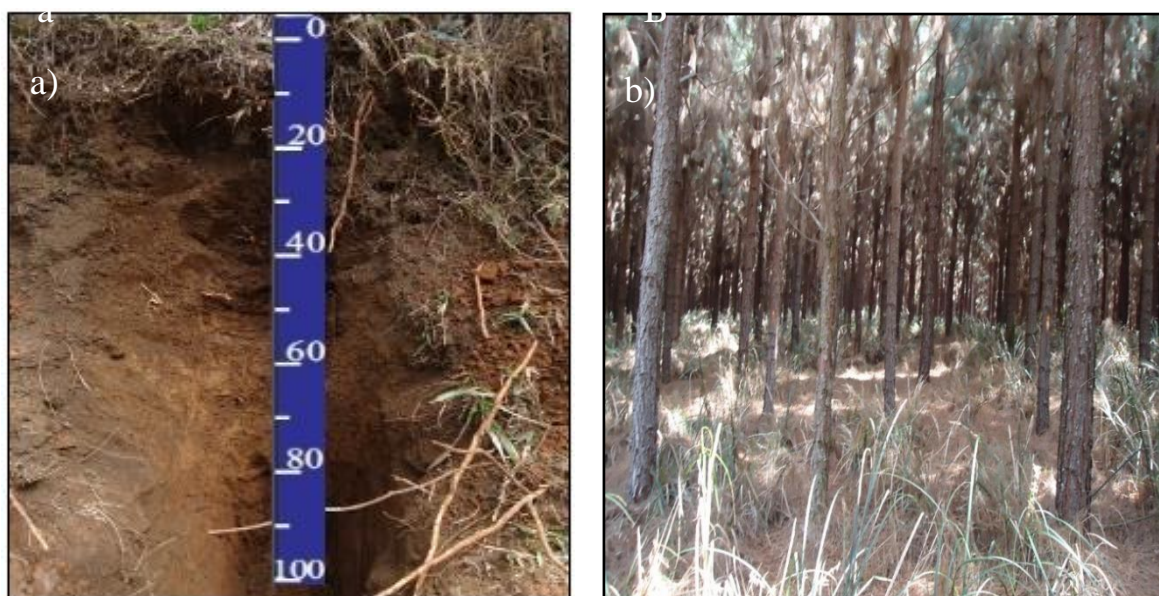


FIGURA 3: (a) Perfil de Latossolo Bruno Distrófico típico, cultivado com *Pinus taeda* L, Guarapuava (PR) e (b) paisagem de ocorrência.



#### PERFIL 4: Cambissolo Húmico Alítico típico

#### DESCRIÇÃO GERAL

**Instituição:** Universidade Federal do Paraná

**Localização, coordenadas, município, estado:** município Quatro Barras (PR), na Fazenda Canguiri 4,7 km após o pedágio da Rodovia BR 116, em barranco ao lado de acesso a antiga pedreira. Coordenadas Longitude Sul 25° 25'23'' e Latitude Oeste 49° 16'28''

**Material de Origem:** argilitos ricos em esmectitas seguidos de ardósias e depósitos reodáceos.

**Altitude:** 930 m

**Relevo local:** ondulado

**Drenagem:** bem drenado

**Situação, cobertura vegetal:** terço médio da encosta, sob cobertura de *Pinus taeda L*

**Clima:** Cfb

**Erosão:** ligeira

#### DESCRIÇÃO MORFOLÓGICA

A 0-22 cm, preto (10YR 2/1, úmido); argilosa; moderada pequena e granular; solta, friável, ligeiramente plástica e ligeiramente pegajosa.

AB 22-52 cm, bruno (7,5YR4/4, úmido); argilosa; moderada pequena e granular; solta, friável, ligeiramente plástica e ligeiramente pegajosa.

BA 52-60 cm, bruno- avermelhado (5YR 5/4, úmido); argilosa; moderada pequena a média blocos subangulares, ligeiramente dura, friável, plástica e ligeiramente pegajosa.

Bi1 60-110 cm, bruno- avermelhado (2,5YR 5/4, úmido); argilosa; forte pequena a média blocos subangulares; ligeiramente dura, friável, ligeiramente plástica e ligeiramente pegajosa.

Bi2 110-140 cm, bruno- avermelhado (2,5YR 5/4, úmido); argilosa; forte pequena a média blocos subangulares, dura, friável, plástica e ligeiramente pegajosa.



FIGURA 4: (a) Perfil de Cambissolo Húmico Alítico típico, cultivado com *Pinus taeda* L, Quatro Barras (PR) e (b) paisagem de ocorrência.

#### PERFIL 5: Cambissolo Húmico Distrófico típico

##### DESCRIÇÃO GERAL

**Instituição:** Universidade Federal do Paraná

**Localização, coordenadas, município, estado:** município Rio Negrinho (SC), fazenda Queimados, da empresa Modo Battistella Reflorestamento S/A – MOBASA, em trincheira aberta na área do experimento de Efeito Estufa de Gases da EMBRAPA Londrina-PR. coordenadas: Longitude Sul 26°23'12,85" e Latitude Oeste 49°33'47,23".

**Material de Origem:** rochas sedimentares de argilitos e siltitos

**Altitude:** 897 m **Relevo local:** ondulado

**Drenagem:** moderadamente drenado

**Situação, cobertura vegetal:** terço médio da encosta, sob cobertura de *Pinus taeda* L

**Clima:** Cfb (Köppen).

**Erosão:** ligeira

## DESCRIÇÃO MORFOLÓGICA

A 1 0-3 cm, bruno- escuro (7,5YR 4/3, úmido); argilosa; moderada pequena a média blocos subangulares, dura, fiável, ligeiramente plástica e ligeiramente pegajosa.

A 2 3-12 cm, bruno- escuro (7,5YR 3/3, úmido); argilosa; moderada pequena a média blocos subangulares, dura, fiável, ligeiramente plástica e ligeiramente pegajosa.

A 3 12-22 cm, bruno- escuro (7,5YR 3/3, úmido); argilosa; moderada pequena a média blocos subangulares, dura, fiável, ligeiramente plástica e ligeiramente pegajosa.

A b 22-32 cm, bruno- escuro (7,5YR 3/1, úmido); argilosa; moderada pequena a média blocos subangulares, dura, fiável, ligeiramente plástica e ligeiramente pegajosa.

A Bb 32-52 cm, bruno-escuro (10YR 4/3, úmido); argilosa; forte, pequena a média blocos subangulares, dura, fiável, ligeiramente plástica e ligeiramente pegajosa.

2A B 58- 66 cm, vermelho (10R 4/6, úmido); argilosa; forte, pequena a média blocos subangulares, dura, fiável, ligeiramente plástica e pegajosa.

2Bi 66-80 cm, vermelho-escuro (10R 3/6, úmido); argilosa; forte, pequena a média blocos subangulares, dura, fiável, plástica e pegajosa.

2B C 80-90<sup>+</sup> cm, vermelho-escuro (10R 5/6, úmido); argilosa; forte, pequena a média blocos subangulares, dura, fiável, plástica e pegajosa.

Observação: Presença de linha de pedras de 52 a 58 cm de profundidade.

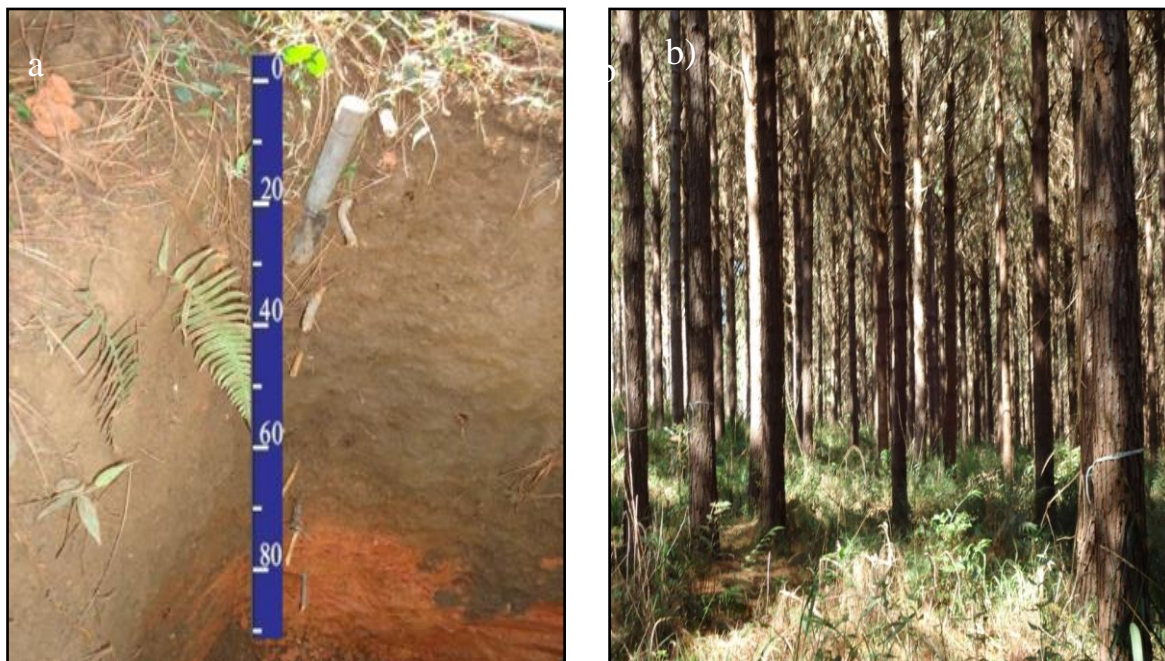


FIGURA 5: (a) Perfil de Cambissolo Húmico Distrófico típico, cultivado com *Pinus taeda* L. e (b) Paisagem de ocorrência.

#### PERFIL 6: Cambissolo HáplicoAlítico típico

##### DESCRIÇÃO GERAL

**Instituição:** Universidade Federal do Paraná

**Localização, coordenadas, município, estado:** município de Bituruna (1) localiza-se no sul do Estado do Paraná, a margem esquerda do Rio Iguaçu ao norte a ao sul com o rio Iratim. Coordenadas Latitude Sul: 26° 07' 00'' e Longitude Oeste: 51° 31' 00''.

**Material de Origem:** basalto, siltito e folhelos.

**Altitude:** 900 m

**Relevo local:** ondulado a fortemente ondulado

**Drenagem:** bem drenado

**Situação, cobertura vegetal:** terço inferior da encosta, sob cobertura de *Pinus taeda* L

**Clima:** Cfb

**Erosão:** ligeira

## DESCRIÇÃO MORFOLÓGICA

A 0-15 cm, bruno-avermelhado (2,5YR 5/4, úmido); argilosa; moderada pequena a média blocos subangulares, dura, fiável, ligeiramente plástica e ligeiramente pegajosa.

Bi 15-155 cm, bruno-avermelhado (5YR 4/4, úmido); argilosa; forte, pequena a média blocos subangulares, dura, fiável, ligeiramente plástica e ligeiramente pegajosa.

BC 155-165 cm, bruno-avermelhado (2,5YR 4/4, úmido); argilosa; forte, pequena a média blocos subangulares, dura, fiável, ligeiramente plástica e ligeiramente pegajosa.

C 165-180<sup>+</sup> cm, bruno-avermelhado (5YR 5/4, úmido); argilosa; forte, média, blocos subangulares, dura, fiável, ligeiramente plástica e ligeiramente pegajosa.



FIGURA 6: (a) Perfil de Cambissolo Háplico Alítico típico, cultivado com *Pinus taeda L.*, Bituruna (PR) e (b) paisagem de ocorrência.

### PERFIL 7: Cambissolo Háplico Tb Distróficotípico

#### DESCRIÇÃO GERAL

**Instituição:** Universidade Federal do Paraná

**Localização, coordenadas, município, estado:** município de Bituruna (2) localiza-se no sul do Estado do Paraná, a margem esquerda do Rio Iguazu ao norte a ao sul com o rio Iratim. Coordenadas Latitude Sul: 26° 09' 00'' e Longitude Oeste: 51° 31' 20''.

**Material de Origem:** siltito e folhelos.

**Altitude:** 900 m. **Relevo local:** ondulado e fortemente ondulado

**Drenagem:** moderadamente drenado

**Situação, cobertura vegetal:** terço superior da encosta, sob cobertura de *Pinus taeda L.*,

**Clima:** Cfb

**Erosão:** ligeira

### DESCRIÇÃO MORFOLÓGICA

A 0-10 cm, bruno-escuro (10YR 4/4, úmido); argilosa; moderada pequena a média blocos subangulares e pequena granular.

AB 10-20 cm, bruno-avermelhado (5YR 4/4, úmido); argilosa; moderada pequena a média blocos subangulares, dura, fiável, ligeiramente plástica e ligeiramente pegajosa.

Bi 20-85 cm, vermelho-amarelado (5YR 5/8, úmido); argilosa; fraca, pequena a média blocos subangulares; dura, fiável, plástica e ligeiramente pegajosa.

BC 85-110 cm, amarelo-avermelhado 7,5Y 6/8, úmido); textura média; fraca, pequena a média blocos subangulares, dura, fiável, ligeiramente plástica e ligeiramente pegajosa.

C 110-200<sup>+</sup> cm, amarelo brunado (10YR 5/6, úmido); argilosa; maciça pequena a média blocos subangulares, dura, fiável, ligeiramente plástica e ligeiramente pegajosa.

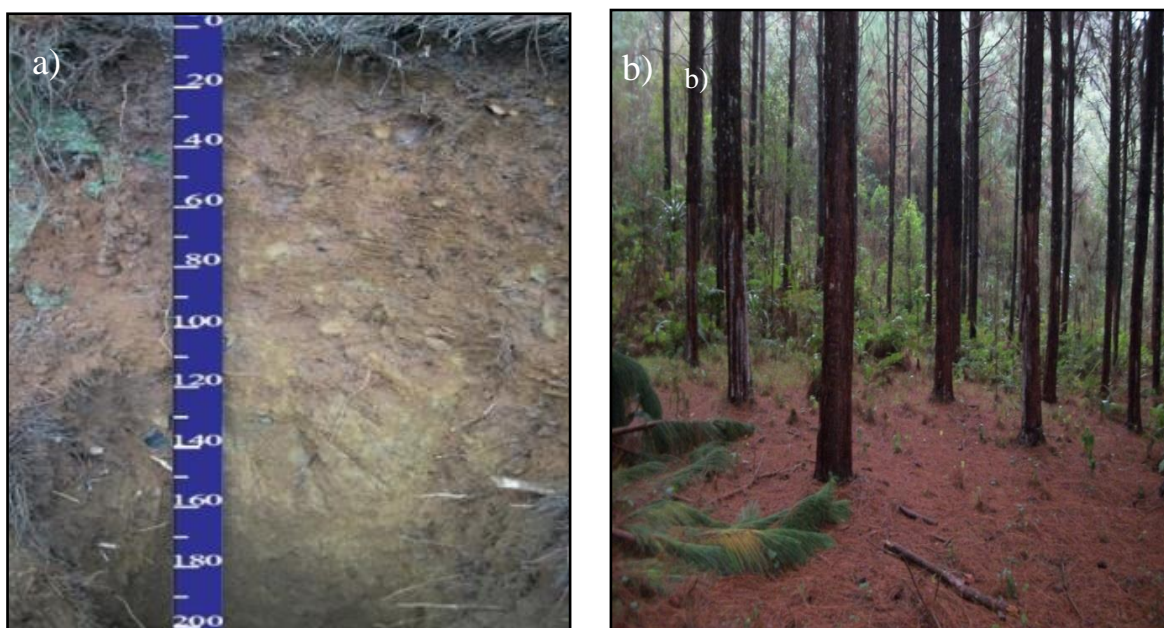


FIGURA 7: (a) Perfil de Cambissolo Háplico Tb Distrófico típico, cultivado com *Pinus taeda L.*, Bituruna (PR) e (b) paisagem de ocorrência.

## PERFIL 8: Cambissolo Háplico Distrófico típico

### DESCRIÇÃO GERAL

**Instituição:** Universidade Federal do Paraná

**Localização, coordenadas, município, estado:** município de Bituruna (3) localiza-se no sul do Estado do Paraná, a margem esquerda do Rio Iguaçu ao norte a ao sul com o rio Iratim. Coordenadas Latitude Sul: 26° 10' 06'' e Longitude Oeste: 51° 33' 10''.

**Material de Origem:** siltito e folhelos.

**Altitude:** 900 m      **Relevo local:** ondulado      **Drenagem:** moderadamente drenado

**Situação, cobertura vegetal:** terço médio da encosta, sob cobertura de *Pinus taeda* L

**Clima:** Cfb      **Erosão:** ligeira

### DESCRIÇÃO MORFOLÓGICA

A 0-10 cm, bruno amarelado (10YR 5/4, úmido); argilosa; moderada pequena a média blocos subangulares, dura, fiável, ligeiramente plástica e ligeiramente pegajosa.

AB 10-50 cm, bruno-forte (7,5Y 4/6, úmido); muito argilosa; moderada pequena a média blocos subangulares, extremamente dura, fiável, muito plástica e ligeiramente pegajosa.

Bi 50-130 cm, bruno-avermelhado (5YR 4/4, úmido); argilosa; moderada pequena a média blocos subangulares, dura, fiável, muito plástica e ligeiramente pegajosa.

Bi 2 130-170 cm, vermelho-amarelado (5YR 4/6, úmido); argilosa; moderada pequena a média blocos subangulares, dura, fiável, plástica e ligeiramente pegajosa.

Cf ou F 170-172

C 185-210<sup>+</sup> cm, bruno-amarelado-escuro e bruno forte (10YR 4/4; 7,5 4/6 úmido, cor variegada com mosqueados comum 8%); argilosa; moderada pequena a média blocos subangulares, dura, fiável, plástica e pegajosa.



FIGURA 8: (a)Perfil de Cambissolo Háplico Distrófico típico, cultivado com *Pinus taeda* L, Bituruna (PR) e(b) paisagem de ocorrência.

#### PERFIL 9: Cambissolo Háplico Tb Distrófico léptico

#### DESCRIÇÃO GERAL

**Instituição:** Universidade Federal do Paraná

**Localização, coordenadas, município, estado:** município de Irati localiza-se na Região Sul do Brasil, na porção Centro-Sul do Estado do Paraná, na Mesorregião Sudeste Paranaense no Segundo Planalto Paranaense. Coordenadas Latitude Sul: 25 28'1" e Longitude Oeste: 50° 39'3"

**Material de Origem:** Rochas sedimentares argilosas.

**Altitude:** 855 m

**Relevo local:** ondulado

**Drenagem:** moderadamente drenado

**Situação, cobertura vegetal:** terço superior da encosta, sob cobertura de *Pinus taeda* L

**Clima:** Cfb



**Erosão:** ligeira

### DESCRIÇÃO MORFOLÓGICA

A 0-15 cm, cinzento-escuro (5YR 4/1, úmido); textura média; moderada, pequena, blocos subangulares, ligeiramente dura, muito fiável, não plástica e não pegajosa.

A B 15-25 cm, vermelho-amarelado (5YR 4/6, úmido); argilosa; moderada, pequena, blocos subangulares, ligeiramente dura, fiável, ligeiramente plástica e ligeiramente pegajosa.

Bi 25-45 cm, amarelo-brunado (10YR 6/8, úmido); argilosa; forte, pequena a média blocos subangulares, dura, fiável, plástica e ligeiramente pegajosa.

Cr 45-95 cm, amarelo brunado (10YR 6/8, úmido); argilosa; fraca, pequena a média blocos subangulares, dura, fiável, ligeiramente plástica e ligeiramente pegajosa.

R 100-140<sup>+</sup>.



FIGURA 9: (a) Perfil de Cambissolo Háplico Tb Distrófico léptico, cultivado com *Pinus taeda* L, em Irati (PR) e (b) paisagem de ocorrência de Cambissolo Háplico Tb Distrófico léptico.

### PERFIL 10: CAMBISSOLO Háplico Alítico típico

#### DESCRIÇÃO GERAL

**Instituição:** Universidade Federal do Paraná

**Localização, coordenadas, município, estado:** município Rio dos Cedros se localiza ao Norte do Médio Vale do Itajaí, a uma distância de 190 km de Florianópolis-SC. O solo situa-se em uma fazenda produtora de *Pinus taeda* L, da Empresa Modo Battistella Reflorestamento S.A. Coordenadas Latitude :26 ° 44" 13" S e Longitude 49 ° 46"27" W

**Material de Origem:** Argilitos / Siltitos.

**Altitude:** 780 m **Relevo local:** ondulado **Drenagem:** moderadamente drenado

**Situação, cobertura vegetal:** terço médio da encosta, sob cobertura de *Pinus taeda* L

**Clima:** Cfb **Erosão:** ligeira

### DESCRIÇÃO MORFOLÓGICA

A 0-30 cm, preto (5Y 2,5/1, úmido); textura média; moderada, pequena a média blocos subangulares e pequena granular;dura, fiável, ligeiramente plástica e ligeiramente pegajosa.

A B 30-45 cm, preto (5Y 2,5/1, úmido); argilosa; moderada pequena a média blocos subangulares e pequena granular.

B A 45-70 cm, preto (10YR 2,5/1, úmido); argilosa; moderada pequena a média blocos subangulares e pequena granular;dura, fiável, ligeiramente plástica e ligeiramente pegajosa.

Bit 70-100 cm, amarelo brunado (10YR 6/8, úmido); argilosa; forte, grandes blocos subangulares;dura, fiável, plástica e pegajosa.

C 100-140 cm+, amarelo avermelhado (5Y 6/8, úmido); argilosa; forte grande a muito grandes blocos subangulares; dura, fiável, plástica e pegajosa.

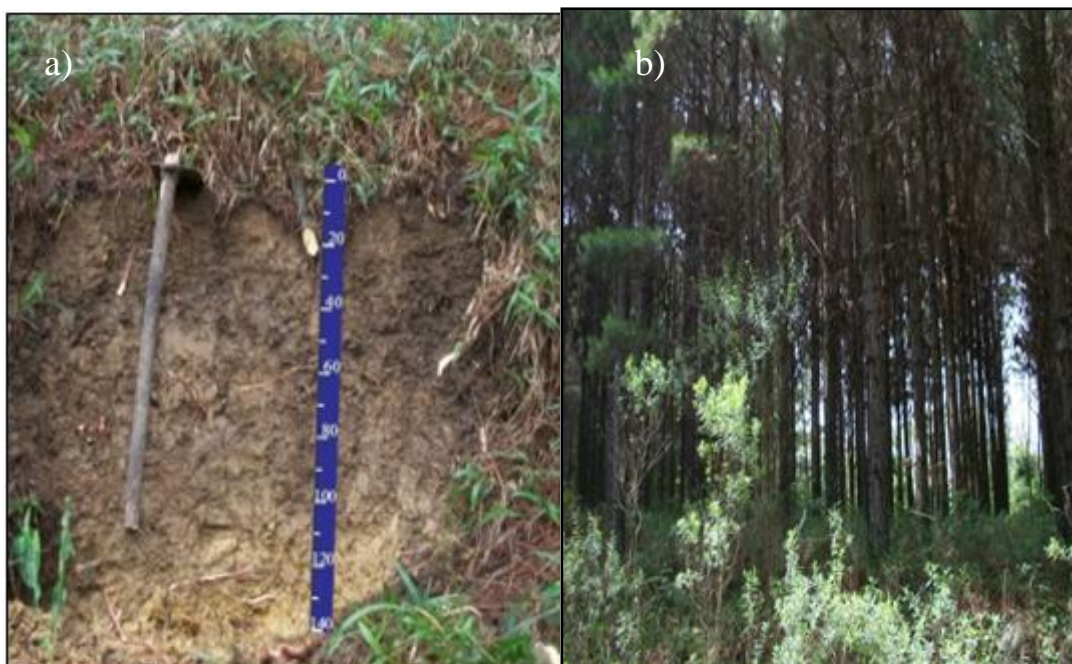


FIGURA 10: (a) Perfil de Cambissolo Háptico Alítico típico, cultivado com *Pinus taeda* L, Rio dos Cedros-SC (b) paisagem de ocorrência.