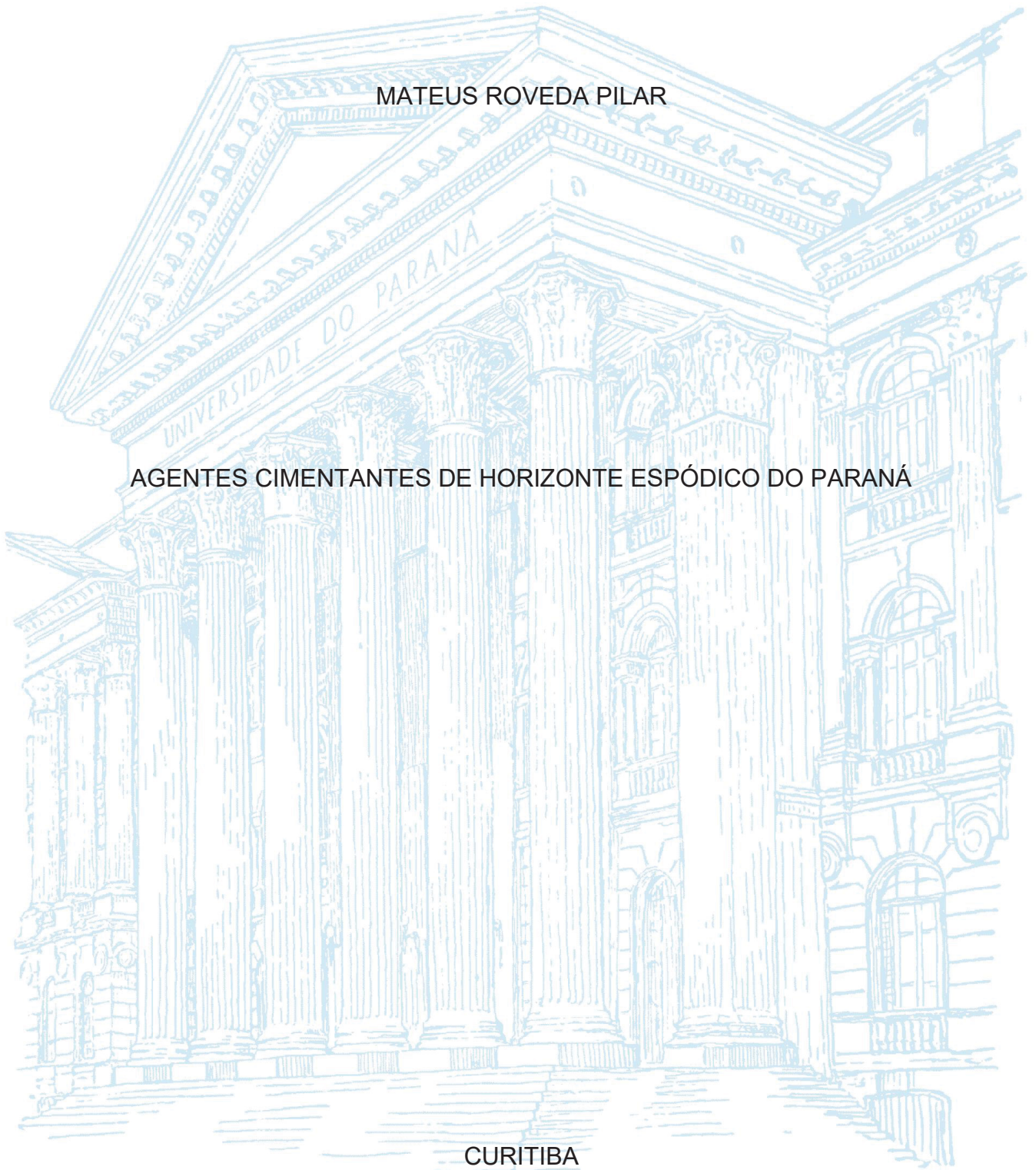


UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

MATEUS ROVEDA PILAR

AGENTES CIMENTANTES DE HORIZONTE ESPÓDICO DO PARANÁ



CURITIBA

2021

MATEUS ROVEDA PILAR

AGENTES CIMENTANTES DE HORIZONTE ESPÓDICO DO PARANÁ

Dissertação apresentada ao curso de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Ciência do Solo.

Orientador: Prof. Dr. Jairo Calderari de Oliveira Junior

Coorientador: Prof. Dr. Marcelo Ricardo de Lima

CURITIBA

2021

Pilar, Mateus Roveda

Agentes cimentantes de horizonte espódico do Paraná. - Curitiba, 2021.

45f. : il.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Paraná. Setor de Ciências Agrárias, Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo.

Orientador: Prof. Dr. Jairo Calderari de Oliveira Junior

Coorientador: Prof. Dr. Marcelo Ricardo de Lima

1. Ciência do Solo. 2. Solos - matéria orgânica. 3. Podzolização. I. Oliveira Junior, Jairo Calderari de. II. Lima, Marcelo Ricardo de. III. Título IV. Universidade Federal do Paraná.



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SETOR DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO CIÊNCIA DO SOLO -
40001016014P4

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em CIÊNCIA DO SOLO da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da Dissertação de Mestrado de **MATEUS ROVEDA PILAR** intitulada: **AGENTES CIMENTANTES DE HORIZONTE ESPÓDICO DO PARANÁ**, sob orientação do Prof. Dr. JAIRO CALDERARI DE OLIVEIRA JUNIOR, que após terem inquirido o aluno e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de mestre está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 30 de Agosto de 2021.

Assinatura Eletrônica

30/08/2021 14:27:17.0

JAIRO CALDERARI DE OLIVEIRA JUNIOR

Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica

30/08/2021 12:09:29.0

SAMARA ALVES TESTONI

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS)

Assinatura Eletrônica

31/08/2021 08:49:19.0

ELOANA JANICE BONFLEUR

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Rua dos Funcionários, 1540 - CURITIBA - Paraná - Brasil
CEP 80035-050 - Tel: (41) 3350-5648 - E-mail: pgcisolo@ufpr.br

Documento assinado eletronicamente de acordo com o disposto na legislação federal Decreto 8539 de 08 de outubro de 2015.
Gerado e autenticado pelo SIGA-UFPR, com a seguinte identificação única: 108908

Para autenticar este documento/assinatura, acesse <https://www.prrpg.ufpr.br/siga/visitante/autenticacaoassinaturas.jsp>
e insira o código 108908

AGRADECIMENTOS

A Deus, por ter permitido que eu tivesse saúde e determinação para não desanimar durante a realização deste trabalho.

A minha mãe Loreci, avó Maria e aos demais familiares que sempre estiveram ao meu lado, pela amizade incondicional e pelo apoio demonstrado ao longo de todo o período em que me dediquei a este trabalho. A Bianca e ao meu filho João Pedro que acabou de chegar em nossas vidas e já me motiva muito.

Em especial ao meu avô Pedro Roveda que me apoiou arduamente por quase toda essa minha jornada, me ensinou a respeitar, ser humilde, ter paciência, agradecer e a nunca desistir dos meus sonhos e que agora nessa reta final está descansando ao lado de Deus e iluminando a todos. Muito obrigado seu Pedro por me oportunizar aprender o básico.

A professora Eloana, Professor Marcelo e Jeferson por todos os ensinamentos, pela ajuda e pela paciência com a qual guiaram o meu aprendizado.

Ao professor e amigo Vander de Freitas Melo por dar vida a essa pesquisa, pela sua excelência, profissionalismo, atenção, paciência, amizade, pelo grande ser humano e que tive o privilégio de aprender muito, cujas palavras são poucas para agradecer.

Ao meu professor e orientador Jairo, que aceitou o desafio junto comigo e com o professor Vander para somar ainda mais nesta pesquisa. Além das conversas e conselhos extraclasse, um grande amigo.

Ao meu amigo, tio e professor Luis Fernando Roveda cujos incentivos e apoio foram essenciais.

Aos meus colegas de turma, em especial ao pessoal da mineralogia Edvaldo, Danilo, Fabi, Carla, Lenir, Samara, Bruna, Ricardo e a técnica Maria, cuja ajuda foi fundamental. Por compartilharem comigo tantos momentos de descobertas e aprendizado e todo o companheirismo ao longo deste percurso.

Aos demais professores e funcionários que de forma indireta ajudaram e em especial a Denise por nos acolher, orientar e ajudar tanto e sempre com muita educação e simpatia.

A todos da empresa Instituto Senai, que de alguma forma contribuíram para o desenvolvimento da pesquisa em especial a colega e amiga Débora.

À Universidade Federal do Paraná bem como o Departamento de Solos e Engenharia Agrícola – DSEA, essencial no meu processo de formação profissional, pela dedicação, e por tudo o que aprendi ao longo dos anos do curso.

RESUMO

Os Espodossolos, no Paraná, ocorrem com predomínio nas áreas costeiras e muitas áreas que apresentam esses solos estão dentro de unidades de conservação. Os Espodossolos em regiões tropicais podem apresentar características diferentes em seus horizontes, como por exemplo, a concentração de matéria orgânica (MO) e óxidos de Ferro e Alumínio que podem atuar como agentes cimentantes. As altas temperaturas e os elevados índices pluviométricos favorecem o intemperismo em diversos solos incluindo esta classe, nesses corpos pedogenéticos os óxidos e hidróxidos de ferro constituem parcela importante da fração argila. Assim, o objetivo do presente estudo foi realizar uma associação direta entre a presença de caráter de cimentação com a qualidade e a quantidade de compostos de Al, Fe, Si e Carbono orgânico CO e/ou materiais minerais de baixa cristalinidade, por meio de extrações químicas seletivas em amostras indeformadas de horizonte B espódico. O estudo foi realizado no Parque Estadual do Palmito, localizado no município de Paranaguá, Estado do Paraná, Sul do Brasil. Foram coletadas amostras em ESPODOSSOLO FERRILÚVICO no horizonte B espódico e foram realizadas análises físicas e químicas de rotina para a classificação do perfil do solo, dispersão e separação da fração argila + matéria orgânica. Os minerais foram estudados por difratometria de raios-X (DRX) e, para a avaliação dos compostos cimentantes, foram utilizadas diferentes soluções extratoras: pirofosfato de sódio, oxalato de amônio, hidróxido de sódio e água ultrapura; aplicadas em dois grupos de amostras padronizados em tamanho e forma: grupo de amostras sem mistura (ASM) – cor amarela predominante, indicando uma alta concentração de óxidos de Fe; grupo de amostra com mistura (ACM) – cor composta amarela (óxidos de Fe) e escura (matéria orgânica). Os resultados obtidos foram correlacionados (Pearson) e analisados pelo Teste de Tukey ($p < 0,05$) de probabilidade, onde verificou-se o efeito dos elementos e do CO liberados em cada extração. Observou-se que o horizonte B espódico possui predomínio absoluto das frações areia e silte e alta ocorrência de quartzo na fração argila. Verificou-se também forte associação do Fe com a matéria orgânica no horizonte B espódico. As amostras de cor amarela mais uniforme (ASM) foram mais estáveis (cimentação mais forte) que as amostras com cor variegada (ACM), o que garantiu a estabilidade do horizonte B espódico não foi a quantidade isolada de CO, Al, Fe e Si, mas sim a relação entre Al/Fe.

Palavras-chave: Podzolização. Espodossolo. Restinga. Óxidos. Matéria Orgânica do Solo.

ABSTRACT

The spodosols in the Paraná State occur predominantly in the coastal areas and many of them are inside conservation areas. The Spodosols in tropical regions can show different characteristics in their horizons, for example their organic matter concentration (OM) and iron and aluminum oxides that can act as cementing agents. The high temperatures and high rainfall rates favor the weathering of these soils. In these pedogenetic profiles, the iron oxides and hydroxides constitute an important part of the clay fraction. But there is still a lack of information about the Spodosols. Thus, the objective of this study was to perform a direct association between the presence of cementation characteristics with the quality and quantity of Al, Fe, Si and CO compounds, and or mineral materials with low crystallinity through selective chemical extractions in undisturbed samples of spodic B horizon. The study was carried out in the Palmito State Park, located in the Paranaguá County, State of Paraná, South Brazil. FERRILUVIC SPODOSOLE samples were collected in the spodic B horizon. Routine physical and chemical analyzes were performed to classify the soil profile, dispersion and separation of the clay fraction + organic matter. The minerals were studied by X-ray diffraction (XDR) and for the evaluation of cementing compounds different extracting solutions were used: sodium pyrophosphate, ammonium oxalate, sodium hydroxide and ultra pure water, applied in two groups of samples standardized in size and shape: unmixed sample groups (UMS) – predominant yellow color, indicating a high concentration of Fe oxides; mixed sample group (MS) – yellow composite color (Fe oxides) and dark (organic matter). Results obtained were correlated (Pearson) and analyzed by the probability Tukey Test ($p < 0,05$), where the effect of the elements and CO released in each extraction were verified. It was observed that the spodic B horizon has absolute predominance of sand and silt fractions and high occurrence of quartz in the clay fraction. There was also a strong association of Fe with organic matter on the spodic B horizon. The more uniform yellow color samples (UMS) were more stable (stronger cementation) than the variegated color samples (MS), what ensured the stability of the spodic B horizon was not the isolated amount of CO, Al, Fe and Si, but the ratio between Al/Fe.

Keywords: Podzolization. Spodosols. Restinga. Oxides. Soil Organic Matter.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - LOCAL DE ESTUDO	12
FIGURA 2 - ESPODOSSOLO FERRILÚVICO	13
FIGURA 3 - PREPARAÇÃO DOS BLOCOS A PARTIR DE AMOSTRA INDEFORMADA	17
FIGURA 4 - GRUPO DE AMOSTRAS SEPARADOS POR CORES: (A) REPRESENTA GRUPO DE AMOSTRA SEM MISTURA (ASM) E (B) GRUPO DE AMOSTRA COM MISTURA (ACM).....	17
FIGURA 5 - ILUSTRAÇÃO DE TRÊS CONJUNTOS (REPETIÇÕES) DE SEIS AMOSTRAS (UNIDADE EXPERIMENTAL) SEM MISTURA (A) E COM MISTURA (B).....	18
FIGURA 6 - CONJUNTOS DE AMOSTRAS EM BANHO MARIA.....	18
FIGURA 7 – ASPECTO DOS CUBOS SEM (A) E COM (B) MISTURA RECOLHIDOS EM PAPEL DE FILTRO APÓS A EXTRAÇÃO COM OXALATO DE AMÔNIO. OBSERVAR A MAIOR DESTRUIÇÃO DOS CUBOS NAS AMOSTRAS COM MISTURA.....	19
FIGURA 8 - ASPECTO DOS CUBOS SEM (A) E COM (B) MISTURA RECOLHIDOS EM PAPEL DE FILTRO APÓS A EXTRAÇÃO HIDRÓXIDO DE SÓDIO. OBSERVAR A MAIOR DESTRUIÇÃO DOS CUBOS NAS AMOSTRAS SEM MISTURA.....	20
FIGURA 9 - ASPECTO DOS CUBOS SEM (A) E COM (B) MISTURA RECOLHIDOS EM PAPEL DE FILTRO APÓS A EXTRAÇÃO COM PIROFOSFATO DE SÓDIO. OBSERVAR A MAIOR DESTRUIÇÃO DOS CUBOS NAS AMOSTRAS COM MISTURA.....	20
FIGURA 10 - ASPECTO DOS CUBOS SEM (A) E COM (B) MISTURA RECOLHIDOS EM PAPEL DE FILTRO APÓS A EXTRAÇÃO COM ÁGUA. OBSERVAR A INEXPRESSIVA DESTRUIÇÃO DOS CUBOS NAS AMOSTRAS SEM E COM MISTURA	20
FIGURA 11 – DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X DA FRAÇÃO ARGILA DO HORIZONTE B ESPÓDICO (AMOSTRA ASM + ACM).....	23
FIGURA 12 - (A) AMOSTRA AMARELADA SEM MISTURA E (B) AMOSTRA VARIEGADA COM MISTURA.....	24
FIGURA 13 - ANÁLISE POR COMPONENTES PRINCIPAIS ENTRE OS EXTRATORES, AMOSTRAS ASM E ACM E ELEMENTOS QUÍMICOS	29

FIGURA 14 - COMPARAÇÃO DA % DE MASSA RETIDA EM CADA PENEIRA PARA AS SOLUÇÕES EXTRATORAS HIDRÓXIDO DE SÓDIO, OXALATO DE AMÔNIO PIROFOSFATO DE SÓDIO E ÁGUA PARA AMOSTRAS ASM	32
FIGURA 15 - COMPARAÇÃO DA % DE MASSA RETIDA EM CADA PENEIRA PARA AS SOLUÇÕES EXTRATORAS HIDRÓXIDO DE SÓDIO, OXALATO DE AMÔNIO PIROFOSFATO DE SÓDIO E ÁGUA PARA AMOSTRAS ACM.	33

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - CARACTERÍSTICAS MORFOLÓGICAS GERAIS.....	14
TABELA 2 - ANÁLISES QUÍMICAS E FÍSICAS DO PERFIL DO ESPODOSSOLO .	15
TABELA 3 - POSIÇÕES E IDENTIFICAÇÃO DAS REFLEXÕES DO DRX DA FRAÇÃO ARGILA DO B ESPÓDICO.....	23
TABELA 4 - ANÁLISE QUÍMICA DO B ESPÓDICO SEM (ASM) E COM (ACM) MISTURA DE MATERIAL COLOIDAL SUBMETIDAS A DIFERENTES EXTRATORES.....	27
TABELA 5 - CORRELAÇÃO ENTRE OS EXTRATORES E ELEMENTOS QUÍMICOS PARA AMOSTRA SEM MISTURA.....	28
TABELA 6 - CORRELAÇÃO ENTRE OS EXTRATORES E ELEMENTOS QUÍMICOS PARA AMOSTRA COM MISTURA.....	28
TABELA 7 - RESULTADOS OBTIDOS PARA AS AMOSTRAS ASM E ACM COM OS EXTRATORES HIDRÓXIDO DE SÓDIO, OXALATO DE AMÔNIO PIROFOSFATO DE SÓDIO E ÁGUA, ANÁLISE CONJUNTA DO TIPO DE AMOSTRA COM SOLUÇÃO EXTRATORA PARA O DIÂMETRO MÉDIO GEOMÉTRICO (DMG) E A % DE MASSA RETIDA NAS PENEIRAS (P) 9,5 MM, 8 MM, 4 MM, 2 MM, 1MM, 0,59 MM E O FUNDO DA PENEIRA (FU) REALIZANDO A COMPARAÇÃO PELO TESTE DE TUKEY.....	31
TABELA 8:RESULTADOS OBTIDOS DOS EXTRATOS DAS AMOSTRAS SEM MISTURA ASM E COM MISTURA ACM PARA AS EXTRAÇÕES COM ÁGUA, OA, PYR, NaOH.....	38

LISTA DE SIGLAS

ACM	Amostras com mistura
Al	Alumínio
ACP	Análise de componentes principais
AO	Oxalato amônio
ASM	Amostras sem mistura
At	Anastasio
Ca	Cálcio
Cb	Cristobalita
CaCl ₂	Cloreto de Cálcio
cm	Centímetro
CO	Carbono orgânico
Ct	Caulinita
Cu	Cobre
CHNS	Analisador elementar de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre
CTC	Capacidade de troca de cátions
Cr	Cromo
DMG	Diâmetro médio geométrico
DRX	Difração de raios-X
Fe	Ferro
g	Grama
ICP-OES	Espectroscopia óptica de emissão de chama com plasma acoplado indutivamente
K	Potássio
KCl	Cloreto de potássio
Kg	Quilograma
H	Hidrogênio
m%	Saturação por alumínio
mA	Miliampère
Mg	Magnésio
mL	Mililitro
mm	Milímetro
MO	Matéria orgânica

Na	Sódio
Ni	Níquel
NaOH	Hidróxido de sódio
Na ₄ P ₂ O ₇	Pirofosfato de sódio
P	Fósforo
pH	Potencial hidrogeniônico
PYR	Pirofosfato de sódio
Qz	Quartzo
SB	Soma de bases
Si	Silício
SiBCS	Sistema Brasileiro de Classificação de Solos
SMP	Solução tamponada
TFSA	Terra Fina Seca ao Ar
Ti	Titânio
V%	Saturação por bases

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	9
2 MATERIAL E MÉTODOS	12
2.1 ÁREA DE ESTUDO, AMOSTRAGEM E CARACTERIZAÇÃO DO SOLO	12
2.2 CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA DA FRAÇÃO ARGILA.....	16
2.2.1 Dispersão e separação da fração argila + matéria orgânica.....	16
2.3 MINERALOGIA DA FRAÇÃO ARGILA + MATÉRIA ORGÂNICA	16
2.4 AVALIAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS E MINERAIS CIMENTANTES DO HORIZONTE ESPÓDICO	16
2.5 TRATAMENTO DOS DADOS	21
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	22
3.1 MINERALOGIA DA FRAÇÃO ARGILA DO HORIZONTE B ESPÓDICO.....	22
3.2 EXTRAÇÕES QUÍMICAS SELETIVAS EM AMOSTRAS INDEFORMADAS DO HORIZONTE B ESPÓDICO.....	24
CONCLUSÃO.....	34
REFERÊNCIAS	36
ANEXO	40

1 INTRODUÇÃO

O solo é um agrupamento de corpos naturais, constituído pelas fases sólida, líquida e gasosa. A fase sólida é composta por materiais minerais e orgânicos que variam tridimensionalmente conforme as condições ambientais, numa escala continental ou local (RESENDE et al., 2007; EMBRAPA, 2018).

A dinâmica dos solos é complexa e a ocorrência de espécies minerais é condicionada pelo material de origem, intemperismo e pela pedogênese (KAMPF et al., 2012). O desenvolvimento do solo depende de diferentes processos, sendo eles: transformação, remoção, translocação e adição; em que suas atuações inter-relacionadas com os fatores de formação (material de origem, clima, relevo, organismos vivos e tempo), resultam em feições pedológicas peculiares, expressas pelos horizontes do solo (RESENDE, 2007).

O Brasil apresenta uma vasta heterogeneidade de solos dentro de toda a extensão do território e o Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (SiBCS) aponta no mapa 13 classes de solos diferentes e dentre eles os Espodossolos (EMBRAPA, 2018).

Os Espodossolos predominam na área de sedimentos marinhos, na região costeira litorânea e ocupam cerca de 0,5% do estado do Paraná (LIMA et al., 2012). No litoral do Paraná, muitas áreas que apresentam este solo são ocupadas por unidades de conservação e uma delas é o Parque Estadual do Palmito.

A formação dos Espodossolos ocorre através de processos pedogenéticos específico e processos múltiplos. Sendo a Podzolização o processo específico e os processos múltiplos a transformação e a translocação, em que ocorre a migração de ferro, alumínio e matéria orgânica no solo com acúmulo em horizonte iluvial, com ou sem sílica (EMBRAPA, 2018).

Os Espodossolos apresentam como característica um horizonte claro arenoso sobre outro escuro com a mesma característica arenosa, de concentração iluvial de húmus e ou compostos de ferro (LEPSCH, 2011); horizonte B espódico imediatamente abaixo de um horizonte E, A ou hístico (EMBRAPA, 2018). Além da conservação e preservação da fauna e flora do bioma Mata Atlântica, esses solos fora das áreas de preservação apresentam extrema importância para as atividades econômicas da região litorânea indo desde a construção civil até áreas de cultivo

como por exemplo do palmito. Nesse contexto, a carência de informações sobre os Espodossolos tem contribuído para a degradação ambiental.

Três subordens são reconhecidas no Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (SiBCS), tendo sua distinção feita em função dos componentes envolvidos no processo de podzolização, a saber: são solos com presença de horizonte espódico identificado com os sufixos Bh e/ ou Bhm, principalmente, de modo isolado ou sobrepostos a outros tipos de horizontes (espódicos ou não espódicos); ESPODOSSOLOS FERRILÚVICOS, são solos com presença de horizonte espódico identificado com os sufixos Bs e/ou Bsm, principalmente, de modo isolado ou sobrepostos a outros tipos de horizontes (espódicos ou não espódicos); ESPODOSSOLOS FERRI-HUMILÚVICOS, outros Espodossolos que não se enquadram nas classes anteriores, com acúmulo expressivo tanto de Fe quanto de CO (EMBRAPA, 2018; LEPSCH, 2011). O horizonte subordinado (indicado pela letra minúscula m) faz referência ao material com forte grau de cimentação, que não se desfaz em presença de água.

Os Espodossolos em regiões tropicais podem apresentar características diferentes em seus horizontes, como por exemplo, a concentração de matéria orgânica (MO). E estas regiões apresentam boa decomposição da MO, devido às condições climáticas, bem como forte interação com a fauna local, que atuam na decomposição e lixiviação de materiais orgânicos (BUURMAN, VIDAL-TORRADO, LOPES, 2013; BUURMAN, VIDAL-TORRADO, MARTINS, 2013; KINDEL, GARAY, 2002).

O excesso de chuvas, aliado à limitação de oxigênio durante o processo de decomposição da MO, favorece a formação de compostos orgânicos hidrossolúveis, que podem ser facilmente lixiviados (DAVID; ZECH, 1990). Nos Espodossolos, a fração areia é composta majoritariamente por quartzo, enquanto na fração coloidal predominam complexos organominerais com Fe e Al e compostos amorfos (oxi), hidróxidos de Fe e Al (LUNDSTRÖM et al., 2000). Na região tropical e subtropical, as altas temperaturas e elevados índices pluviométricos aumentam o intemperismo dos solos, dando origem a solos altamente intemperizados. Dessa maneira, os óxidos e hidróxidos de Fe constituem parcela importante da fração argila desses horizontes (COSTA E BIGHAM 2009).

Estas características são primordiais para formação dos horizontes cimentantes encontrados nos Espodossolos. Para ARAUJO FILHO (2004) em região

de tabuleiros costeiros os principais agentes cimentantes encontrados foram compostos aluminosos e secundariamente complexos organometálicos e o balanço geoquímico no geral foi apontamento do acúmulo de alumínio nos horizontes cimentados, constituídos principalmente por caulinita e quartzo.

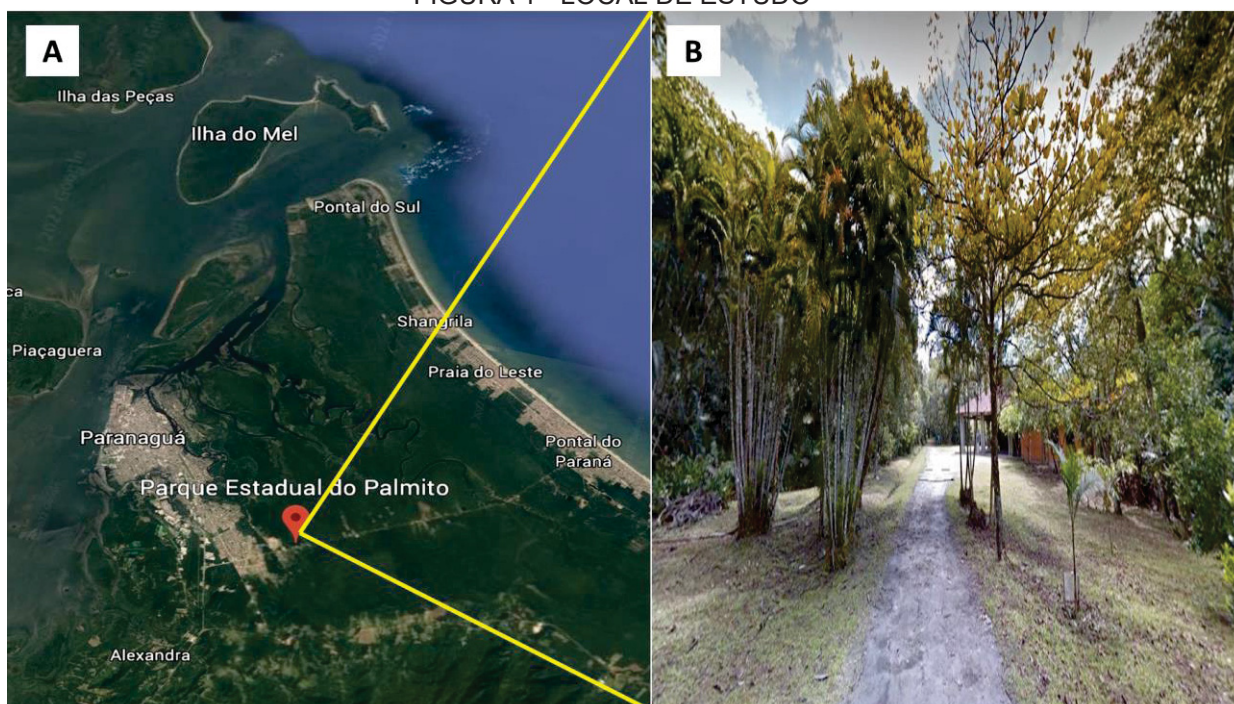
Embora bem pesquisada, a gênese dos horizontes espódicos tem sido estudada indiretamente por meio de correlações entre características físicas e análises químicas e mineralógicas realizadas em amostras de solo deformadas. No entanto, junto com a destruição da estrutura do solo nas amostras deformadas para análises químicas e mineralógicas, as informações sobre a fase mineral e orgânica que poderiam estar preenchendo os poros das amostras são invariavelmente perdidas. Sendo assim, o presente trabalho buscou realizar uma associação direta entre a presença de caráter de cimentação com a qualidade e a quantidade de possíveis agentes cimentantes como compostos de Al, Fe, Si e CO e/ou materiais minerais de baixa cristalinidade, por meio de extrações químicas seletivas em amostras indeformadas de horizonte B espódico.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 ÁREA DE ESTUDO, AMOSTRAGEM E CARACTERIZAÇÃO DO SOLO

O estudo foi realizado no Parque Estadual do Palmito, localizado no município de Paranaguá, na planície litorânea do Estado do Paraná, Sul do Brasil. O clima do local segundo a classificação climática de Köeppen é do tipo Cfa (Clima subtropical chuvoso e moderadamente quente), úmido em todas as estações e com verão quente. O acesso ao Parque ocorre pela Rodovia Eng.º Argus PR 407, e a unidade de conservação delimita-se ao sul pela PR 407, ao norte pelo canal da Ilha da Cotinga, ao leste com o rio dos Almeidas e ao oeste com o rio dos Correias. Na Figura 1 está ilustrado o local onde foi realizada a amostragem do horizonte B espódico.

FIGURA 1 - LOCAL DE ESTUDO

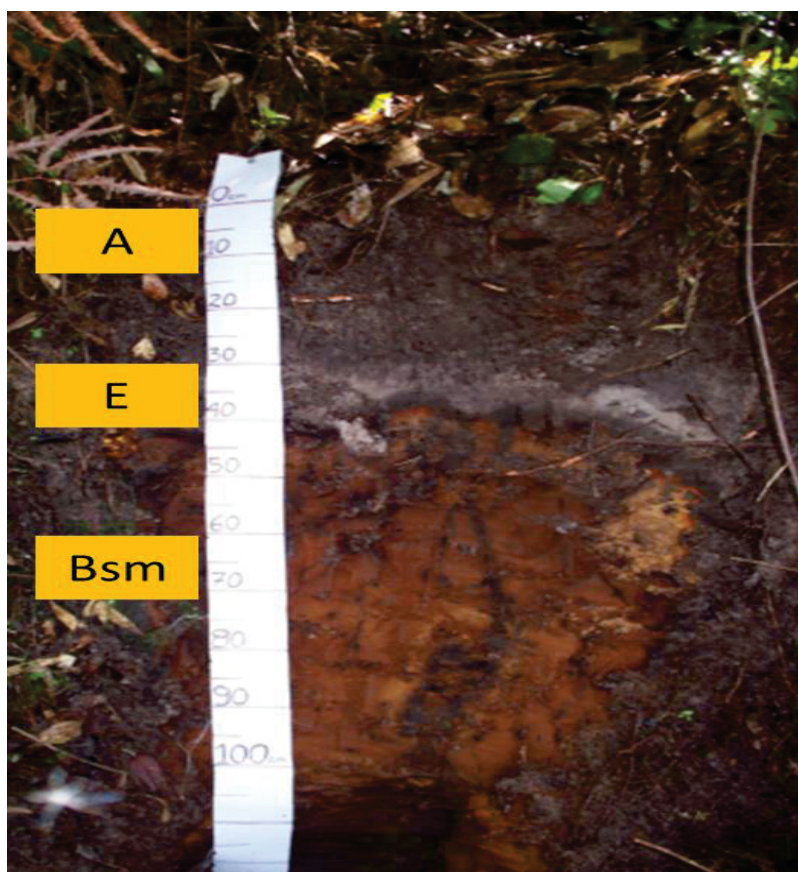


A – Litoral Paranaense – (Paranaguá, Paraná, Brasil) e B – Parque Estadual do Palmito
 FONTE: Google Earth (2020)

A vegetação predominante no parque é de restinga (Floresta Ombrófila Densa das Terras Baixas), semelhante às florestas de terras baixas do Atlântico sobre depósitos marinhos do Holoceno (MARQUES et al., 2011). Esta vegetação é típica em áreas com predominância dos solos do estudo. No ponto de amostragem

(UTM 746663 m E e 7167721 m S - fuso 22 J) foi aberta uma trincheira em ESPODOSSOLO FERRILÚVICO (FIGURA 2) para descrição morfológica (LEMOS et al., 2005) (TABELA 1) realizada por Lima (2017). Foram coletadas amostras deformadas e indeformadas no horizonte B espódico. Para garantir a confecção dos cubos para as análises químicas seletivas foram coletados cerca de 80 kg de amostra indeformada do horizonte B espódico cimentado (FIGURA 2). Devido aos reduzidos teores de argila, foram coletados cerca 60 kg de amostra deformada para separação e estudo da mineralogia da fração coloidal. Amostras indeformadas e deformadas foram secas ao ar, sendo as deformadas moídas e passadas em peneira de 2 mm de malha para obtenção da Terra Fina Seca ao Ar (TFSA) e na sequência preparadas para as análises químicas.

FIGURA 2 - ESPODOSSOLO FERRILÚVICO



FONTE: Adaptado de Lima (2017).

TABELA 1 - CARACTERÍSTICAS MORFOLÓGICAS GERAIS

Material de Origem	Altitude ao nível do mar (m)	Classe de solo ^a	Horizonte	Profundidade (Figura 2) (cm)	Cor úmido	Textura ^b	Estrutura ^c	Consistência ^d
Sedimentos marinhos arenosos do Quaternário (Holoceno)	13	ESODOSSOLO FERRILÚVICO	A	0-30	7,5YR 3/3	FA	FPG	NPLA, NPE
			E	30-40	2,5YR 6/1	AF	GS	NPLA, NPE
			Bsm	40-140+	5YR 4/6	A	M	NPLA, NPE

^a Conforme classificação de EMBRAPA (2018).

^b Textura: FA- textura franco arenosa, AF- textura areia franca, A- textura areia.

^c Estrutura: FPG- estrutura fraca pequena granular, GS- estrutura grãos simples, M- estrutura maciça.

^d Consistência: NPLA- consistência não plástica, NPE- consistência não pegajosa

FONTE: Adaptado de Lima (2017).

Análises físicas e químicas de rotina na TFSA, para classificação do perfil do solo, constam na Tabela 2. A análise granulométrica para obtenção dos teores das frações foi realizada pelo método do densímetro de Bouyoucos. Foram realizadas as seguintes análises químicas de rotina: pH (CaCl_2 0,01 ml L^{-1}) determinado potenciométricamente, utilizando-se relação 1:2,5 (solo:solução); teores de Ca^{2+} , Mg^{2+} e Al^{3+} extraídos com KCl 1 mol L^{-1} e determinados por espectrofotometria de absorção atômica (Ca^{2+} e Mg^{2+}) e, por titulação com NaOH 0,02 mol L^{-1} (Al^{3+}); teores de P disponível e de K^+ e Na^+ , extraídos com duplo ácido (Mehlich-1), determinados por colorimetria no espectrofotômetro UV-Vis (P) e fotometria de chama (K^+ e Na^+); a acidez potencial ($\text{H}^+ + \text{Al}^{3+}$) foi estimada com a adição de solução tamponada SMP, utilizando-se a correlação com o índice de SMP; o carbono orgânico (CO) foi determinado pelo método colorimétrico. Todas as análises químicas previamente citadas seguiram metodologia proposta por Marques e Motta (2003). Com base nos resultados obtidos destas análises, foram calculadas: soma de bases (SB) = $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + \text{K}^+ + \text{Na}^+$; capacidade de troca de cátions (CTC) a pH 7 = SB + ($\text{H}^+ + \text{Al}^{3+}$); saturação por bases (V%) = $100\text{SB}/\text{T}$; e saturação por alumínio (m%) = $100\text{Al}/\text{T}$.

TABELA 2 - ANÁLISES QUÍMICAS E FÍSICAS DO PERFIL DO ESPODOSSOLO

Horizonte	Profundidade Cm	Areia	Silte g kg^{-1}	Argila	Relação Silte/Argila	Ca^{2+}	K^+	Na^+	Al^{3+}	H+Al
A	0-30	706	119	175	0,68	0,5	0,2	0,02	1,2	7,8
E	30-40	834	41	125	0,33	0,4	0,1	0,01	0,5	2,5
Bsm	40-140+	885	40	75	0,53	0,5	0,1	0,01	2,3	8,4
Horizonte	Profundidade Cm	pH em CaCl_2	P mg kg^{-1}	C orgânico g kg^{-1}	SB cmol _c kg^{-1}	CTC pH 7	V	M		
									%	
A	0-30	3,8	2,7	23,2	0,74	8,5	9	71		
E	30-40	3,5	0,1	8,7	0,52	3,0	17	49		
Bsm	40-140+	4,0	9,9	26,4	0,62	9,0	7	79		

FONTE: Lima (2017).

2.2 CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA DA FRAÇÃO ARGILA

2.2.1 Dispersão e separação da fração argila + matéria orgânica do solo

As amostras de TFSA foram tamisadas em peneira com malha de 1 mm para excluir a fração areia grossa e facilitar a obtenção da fração argila. Devido ao reduzido teor de argila, as amostras não foram tratadas com agente oxidante para remoção da matéria orgânica. Em porções menores, toda a amostra deformada (cerca de 50 kg) foi macerada em água destilada, esfregando-se uma rolha de borracha. A suspensão resultante da maceração foi colocada sobre peneira com malha de 0,05 mm e a fração areia retida foi descartada. As frações remanescentes da separação (silte + argila + matéria orgânica) foram recolhidas em baldes. O volume dos baldes foi completado com água pH 10 para viabilizar a dispersão dos colóides. A fração argila + matéria orgânica e silte foi separada por velocidade de sedimentação, seguindo a lei de Stokes (GEE; BAUDER, 1986). A fração argila + matéria orgânica foi seca em estufa, moída e passada em peneira de 0,2 mm de malha para evitar qualquer resíduo da fração areia.

2.3 MINERALOGIA DA FRAÇÃO ARGILA + MATÉRIA ORGÂNICA

A assembleia mineralógica das amostras de solo foi obtida por difração de raios-X (DRX). O difratograma foi obtido em aparelho Panalytical X'Pert3 Powder, equipado com goniômetro vertical (45 kV, 40 mA Cu α radiação – 0,15418 nm) em uma faixa de varredura de 4 a 60 $^{\circ}2\theta$, com velocidade angular de 0.4 $^{\circ}2\theta$ s $^{-1}$. O difratômetro foi equipado com detector X'celerator Scientific e filtro de Ni.

2.4 AVALIAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS E MINERAIS CIMENTANTES DO HORIZONTE ESPÓDICO

As amostras indeformadas do horizonte espódico foram secas em estufa a 40 $^{\circ}$ C por 24 horas. Com o uso de lâmina de aço inox e paquímetro, preparou-se, manualmente, grande número de amostras deformadas com dimensões padronizadas (FIGURA 3). Foi adotada a forma de um cubo de dimensão

aproximada de 1,5 cm de aresta. Todos os cubos foram pesados e separados por conjuntos de cores, reunindo-se seis cubos de massa e cores similares (FIGURA 4).

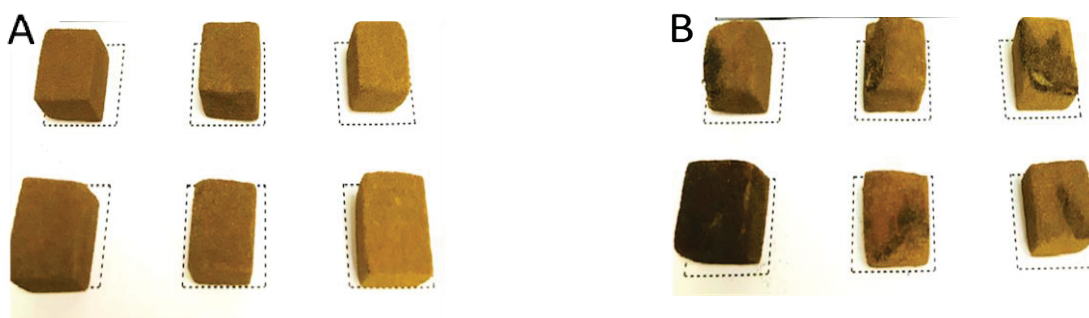
A separação gerou dois grupos de amostras principais com duas cores diferentes para os cubos: sem mistura (ASM) – cor amarela predominante, indicando uma alta concentração de óxidos de Fe; com mistura (ACM) – cor composta amarela (óxidos de Fe) e escura (matéria orgânica). Cada conjunto de amostra (unidade experimental) foi constituído de seis cubos. Todo o experimento de extrações químicas foi realizado com três repetições (três conjuntos com seis cubos) total de 144 cubos. Na Figura 5 são ilustrados os conjuntos de amostras.

FIGURA 3 - PREPARAÇÃO DOS BLOCOS A PARTIR DE AMOSTRA INDEFORMADA



FONTE: O autor (2021).

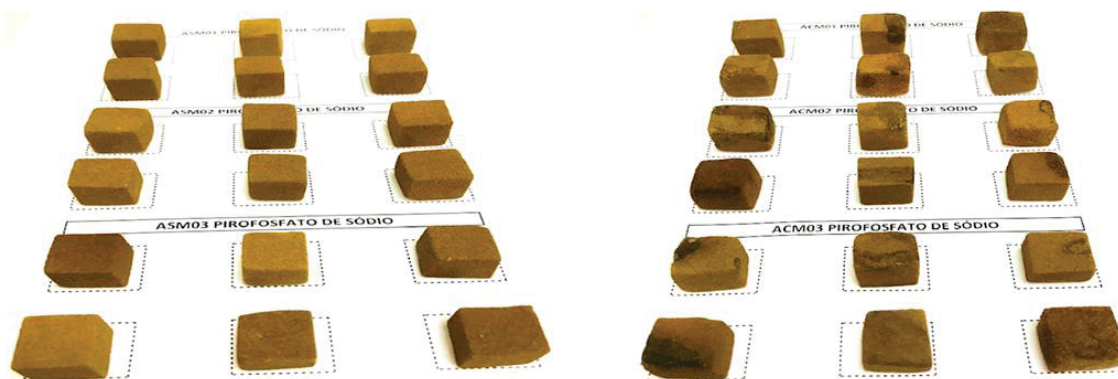
FIGURA 4 - GRUPO DE AMOSTRAS SEPARADOS POR CORES: (A) REPRESENTA GRUPO DE AMOSTRA SEM MISTURA (ASM) E (B) GRUPO DE AMOSTRA COM MISTURA (ACM)



Tamanho: (7,5x4,5 cm)

FONTE: O autor (2021).

FIGURA 5 - ILUSTRAÇÃO DE TRÊS CONJUNTOS (REPETIÇÕES) DE SEIS AMOSTRAS (UNIDADE EXPERIMENTAL) SEM MISTURA (A) E COM MISTURA (B)



FONTE: O autor (2021).

Para a avaliação dos compostos cimentantes (CO dissolvido, Al Fe, Si), foram utilizadas diferentes soluções: pirofosfato de sódio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, oxalato de amônio $0,2 \text{ mol L}^{-1}$, hidróxido de sódio $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ e água ultrapura ($18.2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$ a 25°C - Millipore Direct-Q System). Em todas as extrações foi adotada a relação amostra/solução de 1:2,3 (unidade experimental - conjunto com seis cubos), correspondendo a aproximadamente 22 g de amostra, para 50 mL de solução extratora). Cada conjunto de cubo foi colocado em erlenmeyer em banho maria a 40°C (FIGURA 6). Cada tratamento foi conduzido em triplicata.

FIGURA 6 - CONJUNTOS DE AMOSTRAS EM BANHO MARIA



FONTE: O autor (2021).

A extração com oxalato amônio (OA) teve como objetivo a dissolução de óxidos de Fe e Al de baixa cristalinidade. Para tal, nos erlenmeyers contendo os conjuntos de amostra foram adicionados 50 mL da solução de Oxalato de Amônio $0,2 \text{ mol L}^{-1}$, onde ficaram em repouso por 10 min em banho maria a 60°C , sem

agitação para que não ocorra a quebra dos cubos (adaptado de SCHWERTMANN, 1973).

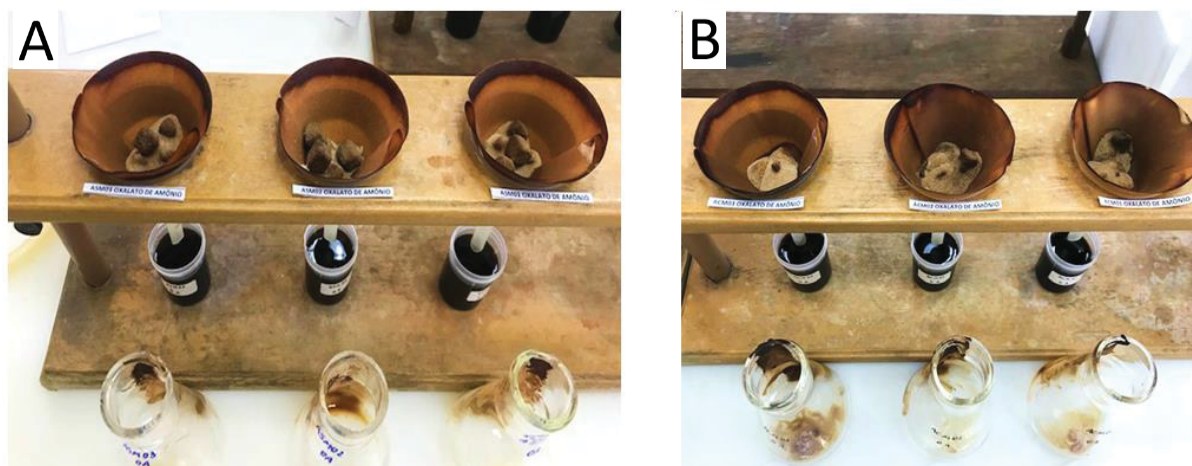
A extração com NaOH 0,2 mol L⁻¹ foi conduzida para retirar alumina e aluminossilicatos de baixa cristalinidade. Os conjuntos de amostras foram postos em erlenmeyers, onde adicionou-se 50 mL da solução de NaOH 0,2 mol L⁻¹, permanecendo em repouso por 10 min em banho maria sem agitação (modificado de JACKSON et al., 1986 e MELO et al., 2002a, 2002b).

A extração com pirofosfato de sódio 0,1 mol L⁻¹ teve como objetivo a separação de óxidos Al e Fe de baixa cristalinidade, associados à matéria orgânica. Os conjuntos de amostras foram alocados em erlenmeyers com 50 mL de Na₄P₂O₇ 0,1 mol L⁻¹ pH 10,0, onde permaneceram em repouso por 10 min em banho maria a 60 °C sem agitação (adaptado de DAHLGREEN, 1994).

Foi conduzido um tratamento controle, onde os conjuntos de amostras foram submetidos à extração com água ultrapura. As amostras foram acondicionadas em erlenmeyers com 50 mL de água ultrapura, permanecendo em repouso por 10 minutos em banho maria a 60 °C e sem agitação.

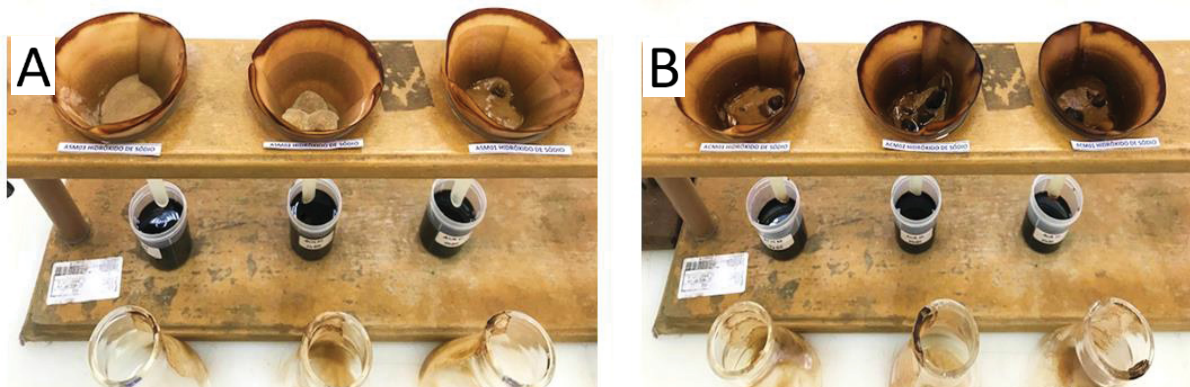
Após as extrações químicas seletivas, a suspensão foi passada por papel filtro (FIGURAS 7-10) faixa azul de porosidade 8 µm. O extrato foi recolhido para determinação dos teores de Si, Al, Fe, Mn, K, Mg, Ca, Cr, Cu, por espectroscopia óptica de emissão de chama com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES). O teor de CO dissolvido dos extratos foi determinado em aparelho elementar CNHS.

FIGURA 7 – ASPECTO DOS CUBOS SEM (A) E COM (B) MISTURA RECOLHIDOS EM PAPEL DE FILTRO APÓS A EXTRAÇÃO COM OXALATO DE AMÔNIO. OBSERVAR A MAIOR DESTRUIÇÃO DOS CUBOS NAS AMOSTRAS COM MISTURA



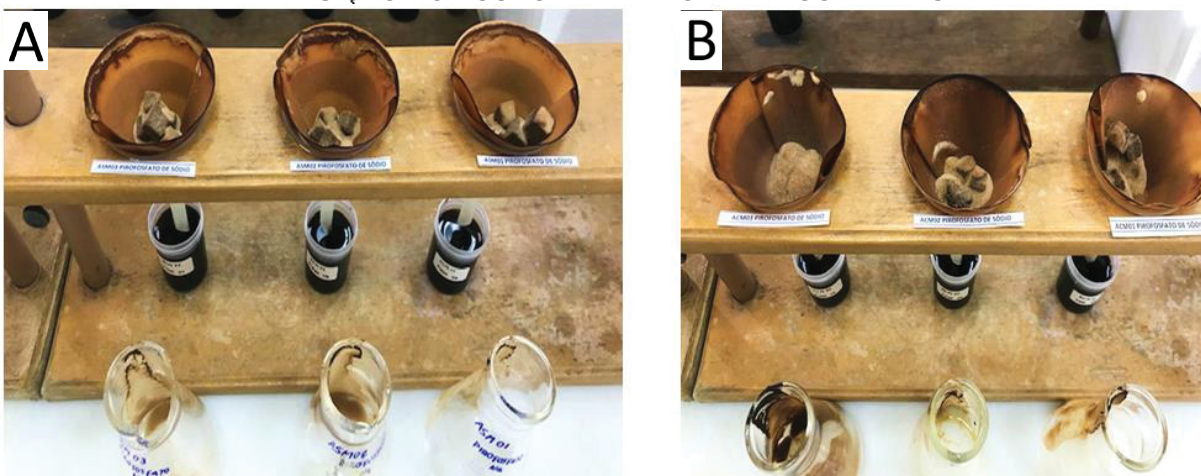
FONTE: O autor (2021).

FIGURA 8 – ASPECTO DOS CUBOS SEM (A) E COM (B) MISTURA RECOLHIDOS EM PAPEL DE FILTRO APÓS A EXTRAÇÃO HIDRÓXIDO DE SÓDIO. OBSERVAR A MAIOR DESTRUIÇÃO DOS CUBOS NAS AMOSTRAS SEM MISTURA



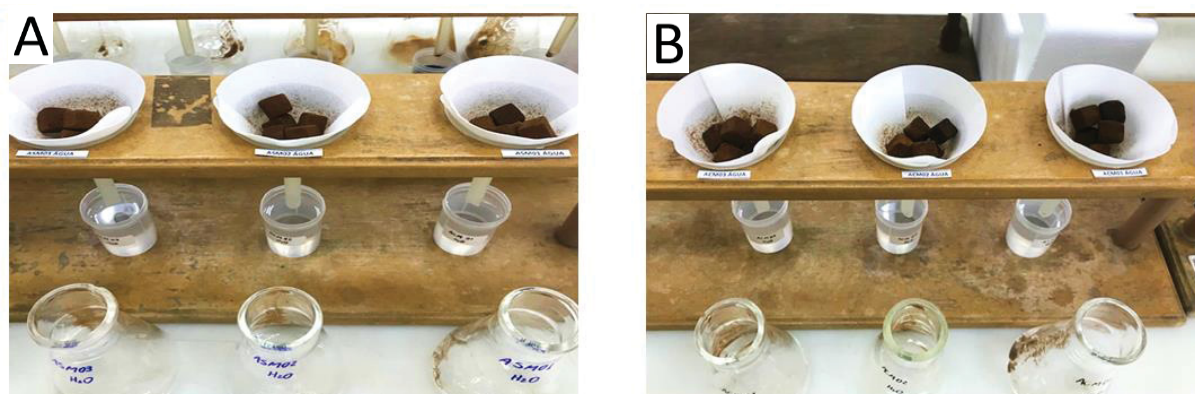
FONTE: O autor (2021).

FIGURA 9 – ASPECTO DOS CUBOS SEM (A) E COM (B) MISTURA RECOLHIDOS EM PAPEL DE FILTRO APÓS A EXTRAÇÃO COM PÍROFOSFATO DE SÓDIO. OBSERVAR A MAIOR DESTRUIÇÃO DOS CUBOS NAS AMOSTRAS COM MISTURA



FONTE: O autor (2021)

FIGURA 10 - ASPECTO DOS CUBOS SEM (A) E COM (B) MISTURA RECOLHIDOS EM PAPEL DE FILTRO APÓS A EXTRAÇÃO COM ÁGUA. OBSERVAR A INEXPRESSIVA DESTRUIÇÃO DOS CUBOS NAS AMOSTRAS SEM E COM MISTURA



FONTE: O autor (2021).

Após a extração, a amostra que ficou retida no papel filtro foi gentilmente transferida com água para o conjunto de peneiras de malha: 9,5; 8; 4; 2; 1 e 0,59 mm e fundo. O material retido em cada conjunto de peneiras foi seco em estufa a 105 °C por 12 horas, e a massa foi determinada por gravimetria. Com a separação de classes granulométricas foi possível avaliar o diâmetro médio geométrico (DMG) e a proporção de amostra cimentada que foi desagregada pelas soluções extratoras.

Para expressar a distribuição das partes dos cubos, utilizou-se o índice por tamanho (diâmetro médio geométrico – DMG) (SOARES et al., 2018), calculado pela seguinte fórmula:

$$\text{DMG} = 10^X$$
$$X = [\Sigma(n \log d) / \Sigma n]$$

Onde:

n = % dos cubos retidos em uma determinada peneira

d = diâmetro médio de uma determinada faixa de tamanho do cubo (mm)

2.5 TRATAMENTO DOS DADOS

Os dados foram correlacionados (Pearson) e analisados pelo Teste de Tukey a 5% de probabilidade, onde verificou-se o efeito dos elementos e do CO liberados em cada extração química com a intensidade de dispersão das amostras indeformadas dos horizontes cimentados. A percentagem de massa retida das amostras ACM e ASM no conjunto de peneiras, após as extrações, foi avaliada pelo Teste de Tukey ($p < 0,05$).

Correlacionou-se as soluções extratoras com a percentagem de massa retida em cada peneira e para as amostras ASM e ACM através da análise de componentes principais (PCA) utilizando o programa Rx64 4.1.0.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

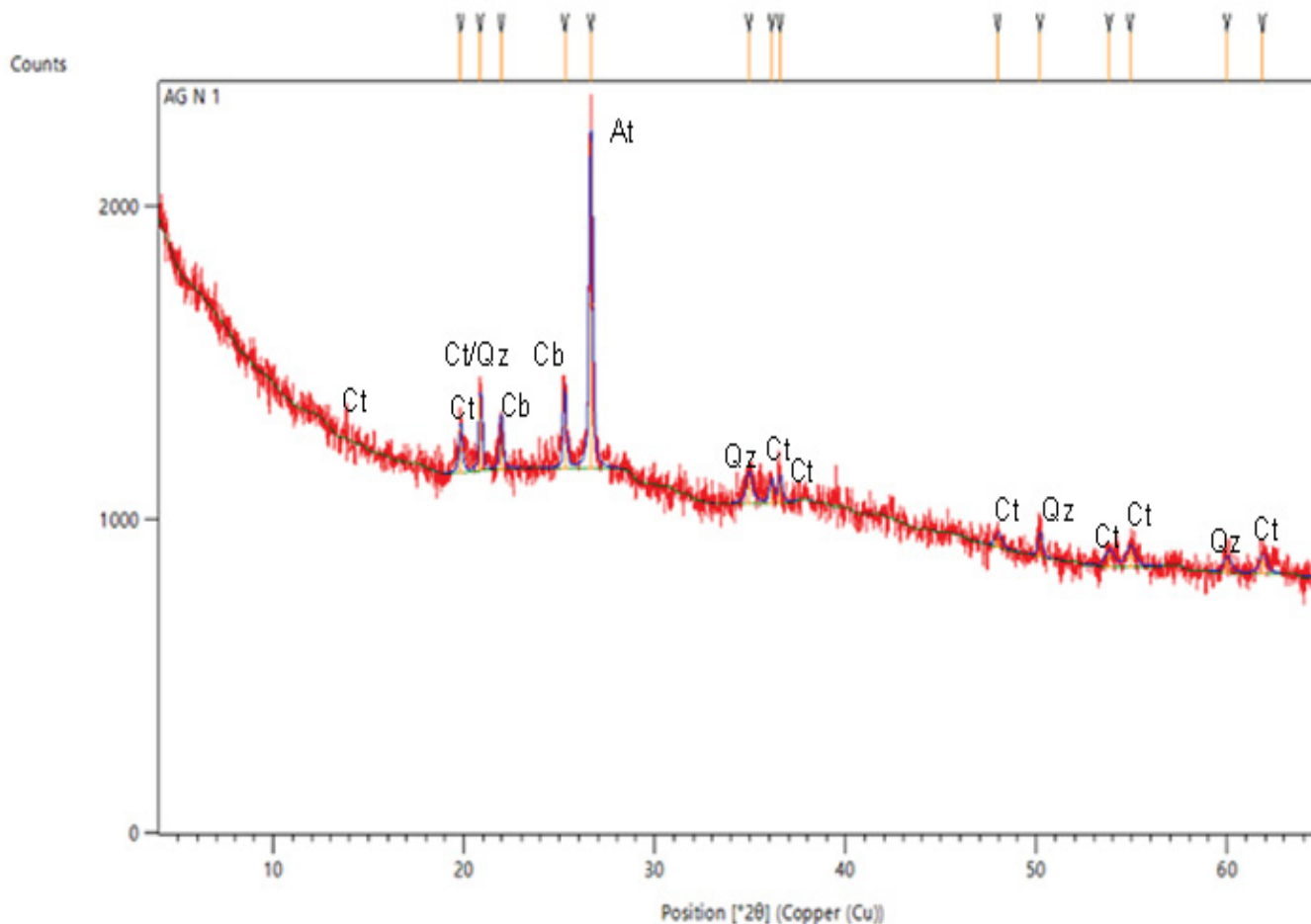
3.1 MINERALOGIA DA FRAÇÃO ARGILA DO HORIZONTE B ESPÓDICO

A fração argila do B espódico apresentou mineralogia predominantemente composta por quartzo, com menores quantidades de caulinita, cristobalita e anatásio (FIGURA 11 e TABELA 3). A presença de quartzo na fração argila é comum em solos derivados de materiais de origem quartzosos (MELO, 1994). Mesmo tendo alta solubilidade na fração argila, a neoformação de quartzo é bastante intensa pelo alto teor de Si na solução do solo nesses ambientes silicatados (atividade de Si na solução do solo superior a 10^{-4} mol L⁻¹ – Lindsay, 1979). A cristobalita é um polimorfo do quartzo. A alta resistência dos óxidos de Ti, fez com que o anatásio permanecesse de forma residual na fração argila do B espódico.

Pelo padrão de DRX, a caulinita apresentou baixo grau de cristalinidade; intensidade da reflexão (002) (0,42 nm) superior à reflexão (001) (0,72 nm) (MELO; WYPYCH, 2009) (FIGURA 11). Devido ao baixo nível de detecção da DRX (em torno de 40 g kg⁻¹ – MELO, 1994), outros minerais podem estar presentes na fração argila, como óxidos de Fe.

De forma consolidada, o horizonte B espódico apresentou alta fragilidade ambiental por apresentar predomínio absoluto das frações areia e silte (TABELA 2) e alta ocorrência de quartzo e seu polimorfo, cristobalita, na fração argila. Esse predomínio de quartzo favorece os processos de lixiviação de elementos e eluviação de materiais coloidais no perfil de solo e formação do horizonte B espódico isto ocorre pela elevada permeabilidade dos horizontes A e E e a formação de complexos organometálicos retidos no horizonte Bsm.

FIGURA 11 – DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X DA FRAÇÃO ARGILA DO HORIZONTE B ESPÓDICO (AMOSTRA ASM + ACM)



At- Anastasio, Ct- Caulinita, Cb- Cristobalita e Qz- Quartzo
 FONTE: O autor (2021).

TABELA 3 - POSIÇÕES E IDENTIFICAÇÃO DAS REFLEXÕES DO DRX DA FRAÇÃO ARGILA DO B ESPÓDICO (AMOSTRA ASM + ACM)

Pos. [°2θ]	Espaçamento basal d [nm]	Mineral	Pos. [°2θ]	Espaçamento basal d [nm]	Mineral
12,20	0,723	Caulinita	36,11	0,248	Caulinita
20,85	0,425	Caulinita / Quartzo	36,36	0,246	Caulinita
21,79	0,407	Cristobalita	50,17	0,181	Quartzo
22,04	0,403	Cristobalita	53,92	0,169	Caulinita
25,24	0,352	Anastasio	54,81	0,167	Caulinita
26,63	0,334	Quartzo	59,99	10,54	Quartzo
34,93	0,256	Caulinita	62,44	0,138	Caulinita

FONTE: O autor (2021).

3.2 EXTRAÇÕES QUÍMICAS SELETIVAS EM AMOSTRAS INDEFORMADAS DO HORIZONTE B ESPÓDICO

A escolha e a separação das amostras sem e com mistura foi adequada. A amostra com mistura (ACM) apresenta coloração variegada escura e amarela, evidenciando a contribuição conjunta da eluição de óxidos de Fe e matéria orgânica (FIGURA 12). Já na amostra sem mistura a coloração era amarela, indicando o predomínio de eluição de óxidos de Fe. O teor médio de CO de todas as extrações da ACM foi de $4.202,5 \text{ mg kg}^{-1}$, significativamente superior ao teor de CO da ASM ($3.167,5 \text{ mg kg}^{-1}$) (TABELA 4).

FIGURA 12 - (A) AMOSTRA AMARELADA SEM MISTURA E (B) AMOSTRA VARIEGADA COM MISTURA



FONTE: O autor (2021).

A eluição conjunta de CO resultou no maior teor de todos os elementos identificados por ICP, sendo os mais significativos Al, Fe e Si (TABELA 4). A matéria orgânica pode adsorver cátions (Al^{3+} , Fe^{3+} , Si^{4+} , Ca^{2+} , K^+ , etc.) nos horizontes superiores, e no processo de formação do horizonte B espódico, concentrar esses elementos nos horizontes mais profundos. As correlações entre o CO e os elementos no horizonte B espódico são superiores e mais significativas na ACM em relação a ASM (TABELAS 5 e 6). Outra forma de associação é a interação organomineral. Em valores de pH superiores a 4 predominam cargas negativas na matéria orgânica (RAMALHO, 2020) e para valores de pH inferiores a 7 – 9 predominam cargas positivas nos óxidos de Fe e Al (ALLEONI et al., 2009). Os teores de Al e Fe da ACM foram 1,3 e 12,7 vezes superior aos teores desses elementos na ASM, respectivamente (TABELA 4). Como os óxidos de Al são incolores, ambas as amostras apresentaram coloração amarelada, indicativa da

presença de óxidos de Fe hidratados (tipo goethita). Contudo, os teores de Al foram superiores aos teores de Fe: $Al_{ASM}/Fe_{ASM} = 19,2$ vezes; $Al_{ACM}/Fe_{ACM} = 2,05$. Essas relações indicam forte associação do Fe com a matéria orgânica por apresentar sítios para troca de cátions; quando o processo de iluviação é preferencial por material mineral, verificou-se intenso predomínio de óxidos de Al, ao passo que quando a iluviação foi de material mineral e orgânico, esse predomínio de óxidos de Al foi reduzido (relação Al/Fe passou de 19,2 para 2,05). O Si foi apenas coadjuvante no processo de formação do B espódico, principalmente na ACM (TABELA 4).

O predomínio de K em relação ao Ca e Mg na ASM e ACM (TABELA 4) é coerente com o caráter alcalino dos migmatitos próximos ao perfil de solo. Como o perfil se encontra próximo a um rio que drena as áreas com solos formados do embasamento cristalino, o K provavelmente foi adicionado ao solo pelo curso d'água. Para Bertol et al.,(2004) alguns nutrientes como K são perdidos tanto por água de enxurrada como por sedimento da enxurrada, podendo este também ter sido adicionado ao curso d'água e depositado em outros locais.

Quando se analisa apenas os extratores (teores médios da ASM e ACM), as extrações de CO e Fe foram mais eficientes pelo oxalato de amônio (OA), reforçando a intensa associação entre matéria e compostos de Fe. O OA é usado preferencialmente para extração de óxidos de Al e Fe de baixa cristalinidade (SCHWERTMANN, 1973). Ao solubilizar os óxidos de Fe, o OA também liberou o CO associado a essa fração mineral; verificando a forte correlação entre Fe e CO e a proximidade do grupo das amostras OA com essas variáveis (FIGURA 13).

O Al responsável pela cimentação do B espódico encontrava-se de forma isolada. O maior teor de Al foi para a extração com NaOH e o maior teor de Si pela extração com pirofosfato (PYR - TABELA 4). Caso a cimentação do horizonte B espódico fosse pela presença de aluminossilicato, o maior teor de Si também seria pelo NaOH. Outra observação relevante é a elevada relação Al/Si pela extração com NaOH (41,2), reforçando a ocorrência isolada do Al na forma de géis de óxidos de Al. Como verificado na comparação entre ASM e ACM, o principal agente mineral cimentante do B espódico foram as diferentes formas possíveis de Al: elementar e óxidos de Al amorfos (géis). Nesse ambiente, não se espera a forma cristalina de óxido e hidróxido de Al. Na análise por DRX não foram observados picos de gibbsita na fração argila (FIGURA 11).

A análise conjunta de ASM e ACM com os diferentes extratores corroboram as observações anteriores: maiores teores de CO, Al, Fe e Si na ACM em relação a ASM (TABELA 4). O método mais eficiente para extração de CO e Fe do B espódico foi o OA e de Al foi o NaOH. O Si no B espódico, possivelmente, ocorre na forma elementar ou de gel de sílica adsorvido à matéria orgânica, devido a maior extração do elemento pelo PYR. Contudo, como comentado anteriormente, a interferência do Si no B Espódico é muito baixa, pois seus teores são muito inferiores aos teores de Al e Fe.

A escolha de métodos de extração de fases de baixa cristalinidade com OA, NaOH e PYR também foi adequada, pois a fração argila é constituída apenas de caulinita com fase mais reativa. Essas extrações priorizam a solubilização de óxidos de baixa cristalinidade, não detectadas pelo DRX: PYR – Si, Al e Fe de baixa cristalinidade ligados à matéria orgânica; OA - óxidos de Fe e Al de baixa cristalinidade; NaOH – gel de Al e aluminossilicatos de baixa cristalinidade (POGGERE et al., 2016). Apenas a caulinita de muito baixa cristalinidade é extraída pelo NaOH (MELO, 1994). A relação Si/Al ideal para caulinita é 1,14. Essa relação para extração com NaOH foi inexpressiva (ACM = 0,02 e ASM = 0,03), indicando a ausência de solubilização de caulinita, mesmo aquelas de pior cristalinidade. O Si da ACM foi preferencialmente extraído pelo PYR: o posicionamento das amostras na extração com PYR ficaram próximas ao Si (FIGURA 13).

Como esperado, os teores dos elementos com água foram próximos a zero (TABELA 4).

TABELA 4 - ANÁLISE QUÍMICA DO B ESPÓDICO SEM (ASM) E COM (ACM) MISTURA DE MATERIAL COLOIDAL SUBMETIDAS A DIFERENTES EXTRATORES

VÁRIÁVEIS ANALIZADAS	CO dissolvido	Al	Ca	Fe	Mg	Mn	Si	K	Cu	Cr
mg kg ⁻¹										
B ESPÓDICO ^a										
ACM	4.202,54 a	1.643,84 a	3,94 a	801,02 a	4,49 a	0,15 a	66,48 a	11,30 a	0,56 a	2,61 a
ASM	3.167,52 b	1.205,13 b	3,25 b	63,17 b	3,06 b	0,13 b	35,81 b	8,27 b	0,50 b	1,55 b
EXTRATORES ^b										
Oxalato de Amônio	7.550,28 a	1.371,41 c	2,39 c	915,31 a	4,15 b	0,17 b	52,43 b	5,40 b	0,47 b	2,69 b
Hidróxido de Sódio	4.491,65 b	2.594,18 a	6,94 a	146,88 c	3,93 b	0,17 b	63,15 b	7,67 b	1,10 a	2,61 b
Pirofosfato de Sódio	2.698,21 c	1.732,24 b	4,94 b	666,19 b	6,74 a	0,21 a	89,01 a	25,66 a	0,55 b	3,03 a
Água	0,00 d	0,095 d	0,12 d	0,00 d	0,27 c	0,01 c	0,00 c	0,41 c	0,00 c	0,01 c
ANÁLISE CONJUNTA ^c										
ACM Oxalato	8.085,67 a	1.775,12 c	3,11 d	1.745,79 a	5,28 b	0,20 ab	66,04 b	7,96 cd	0,57 b	3,94 a
ASM Oxalato	7.014,88 a	967,69 e	1,67 e	84,83 d	3,03 c	0,14 c	38,81 c	2,84 de	0,36 c	1,45 c
ACM Hidróxido	5.345,66 b	2.620,59 a	7,08 a	197,18 c	3,96 bc	0,17 bc	51,67 bc	8,02 c	1,10 a	2,85 b
ASM Hidróxido	3.637,63 c	2.567,77 a	6,79 a	96,59 d	3,90 bc	0,17 bc	74,63 b	7,33 cd	1,11 a	2,37 b
ACM Pirofosfato	3.378,84 c	2.179,54 b	5,50 b	1.261,11 b	8,41 a	0,23 a	148,19 a	28,77 a	0,56 b	3,66 a
ASM Pirofosfato	2.017,57 d	1.284,94 c	4,38 c	71,28 d	5,073 b	0,18 abc	29,81 c	22,56 b	0,54 b	2,39 b
ACM Água	0,00 e	0,10 f	0,08 f	0,00 e	0,29 d	0,01 d	0,00 d	0,46 e	0,00 d	0,003 d
ASM Água	0,00 e	0,09 f	0,17 f	0,00 e	0,25 d	0,01 d	0,00 d	0,36 e	0,00 d	0,003 d

Letras diferentes na mesma coluna e dentro de cada grupo de variáveis indicam significância dos resultados ao nível de 5% pelo Teste de Tukey.
 Nota: (a) B ESPÓDICO: correlação entre a amostra ACM e ASM com todos os extratores, a tabela com resultados encontra-se em anexo.
 (b) EXTRATORES: correlação entre as soluções extratoras por elemento analisado.

(c) ANÁLISE CONJUNTA: correlação entre as soluções extratoras e as amostras ACM e ASM por elemento analisado.
 FONTE: O autor (2021).

TABELA 5 - CORRELAÇÃO ENTRE OS EXTRATORES E ELEMENTOS QUÍMICOS PARA AMOSTRA SEM MISTURA.

CORRELAÇÃO ENTRE ELEMENTOS	CO	Al	Ca	Fe	Mg	Mn	Si	K	Cu	Cr
CO	-									
Al	0,37	-								
Ca	0,16	0,96*	-							
Fe	0,70*	0,80*	0,69*	-						
Mg	0,37	0,72*	0,77*	0,79*	-					
Mn	0,51	0,80*	0,81*	0,86*	0,97*	-				
Si	0,54	0,96*	0,86*	0,84*	0,64*	0,76*	-			
K	-0,14	0,34	0,52	0,33	0,81*	0,69*	0,16	-		
Cu	0,32	0,99*	0,97*	0,76*	0,70*	0,78*	0,95*	0,34	-	
Cr	0,39	0,86*	0,88*	0,84*	0,97*	0,98*	0,79*	0,71*	0,85*	-

* indica significância ao nível de 5% pela Correlação de Pearson

FONTE: O autor (2021).

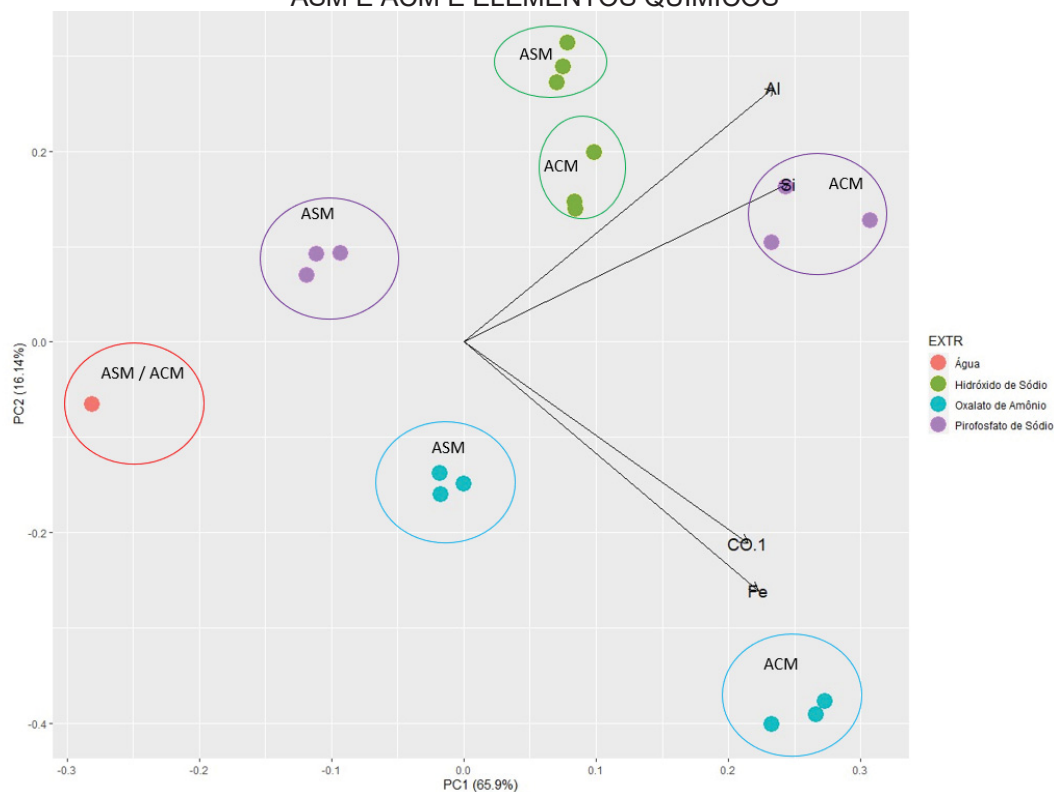
TABELA 6 - CORRELAÇÃO ENTRE OS EXTRATORES E ELEMENTOS QUÍMICOS PARA AMOSTRA COM MISTURA.

CORRELAÇÃO ENTRE ELEMENTOS	CO	Al	Ca	Fe	Mg	Mn	Si	K	Cu	Cr
CO	-									
Al	0,69*	-								
Ca	0,49	0,96*	-							
Fe	0,69*	0,38	0,15	-						
Mg	0,47	0,72*	0,64*	0,72*	-					
Mn	0,71*	0,85*	0,75*	0,73*	0,89*	-				
Si	0,31	0,64*	0,60*	0,64*	0,94*	0,86*	-			
K	0,12	0,55	0,55	0,51	0,89*	0,75*	0,98*	-		
Cu	0,65*	0,94*	0,93*	0,12	0,44	0,63*	0,34	0,25	-	
Cr	0,84*	0,85*	0,69*	0,80*	0,84*	0,94*	0,75*	0,62*	0,66*	-

* indica significância ao nível de 5% pela Correlação de Pearson

FONTE: O autor (2021).

FIGURA13 - ANÁLISE POR COMPONENTES PRINCIPAIS ENTRE OS EXTRATORES, AMOSTRAS ASM E ACM E ELEMENTOS QUÍMICOS



FONTE: O autor (2021).

Um passo à frente ao teor de elementos e melhores métodos de suas extrações é o conhecimento da estabilidade do horizonte B espódico, ou seja, qual (is) elemento (s) e qual combinação estão propiciando maior cimentação do horizonte B. Mesmo com menor concentração de matéria orgânica e elementos, as amostras ASM foram mais estáveis que as amostras ACM, pois as partes maiores dos cubos após as extrações químicas ficaram retidas nas peneiras com maiores aberturas de malha (maior DMG) (TABELA 7). A diferença mais expressiva em favor da ASM é sua maior relação Al/Fe (TABELA 4): $Al/Fe_{ASM} = 19$; $Al/Fe_{ACM} = 2$. Dessa forma, o que garantiu a estabilidade do horizonte B espódico não foi a quantidade de CO, Al, Fe e Si, mas sim a relação entre Al/Fe. Em ambiente mais puro em géis de óxidos de Al, a cimentação do horizonte B espódico foi mais estável.

Quando se analisa apenas as amostras ASM é possível verificar que a extração com NaOH proporcionou maior destruição dos cubos e concentração dos fragmentos no fundo das peneiras (agregados < 0,59 mm) (FIGURA 14). No lado oposto é visível a concentração dos cubos na peneira de 9,5 mm de diâmetro para a extração com água. As extrações com OA e PYR ficaram em posições

intermediárias. Esse comportamento não é tão evidente nas amostras ACM (FIGURA 15). Como discutido anteriormente, a extração com NaOH foi mais eficiente na extração de géis de óxidos de Al, o que reforça a sua alta capacidade de cimentação do horizonte B espódico no ambiente do presente estudo. A maior capacidade geral (média das amostras ASM e ACM) do NaOH em fragmentar os blocos é reforçada na comparação dos extratores (TABELA 7). Os maiores teores de Fe e CO extraídos pelo OA não propiciaram a maior estabilidade da cimentação; essa e a extração com PYR apresentaram valores intermediários de DMG (2,31 e 2,63 mm, respectivamente). O DMG da extração com água foi de 8,28 mm.

Na análise conjunta ASM/ACM com os extratores, apenas com a água houve diferença significativa para o tipo de amostra (TABELA 7). A maior estabilidade da amostra ASM indica que o simples molhamento e aquecimento da amostra a 60 °C resultou em maior desagregação da ACM. Como os teores de elementos extraídos pela água em ambos os tipos de amostra foram próximos a zero (TABELA 4), pode-se concluir que o ambiente da ACM é mais passível a processos de dispersão. Os maiores teores de matéria orgânica dessas amostras podem resultar na maior quantidade residual de cargas negativas no sistema. Com a presença de água ocorre maior distensão da dupla camada difusa e dispersão das partículas.

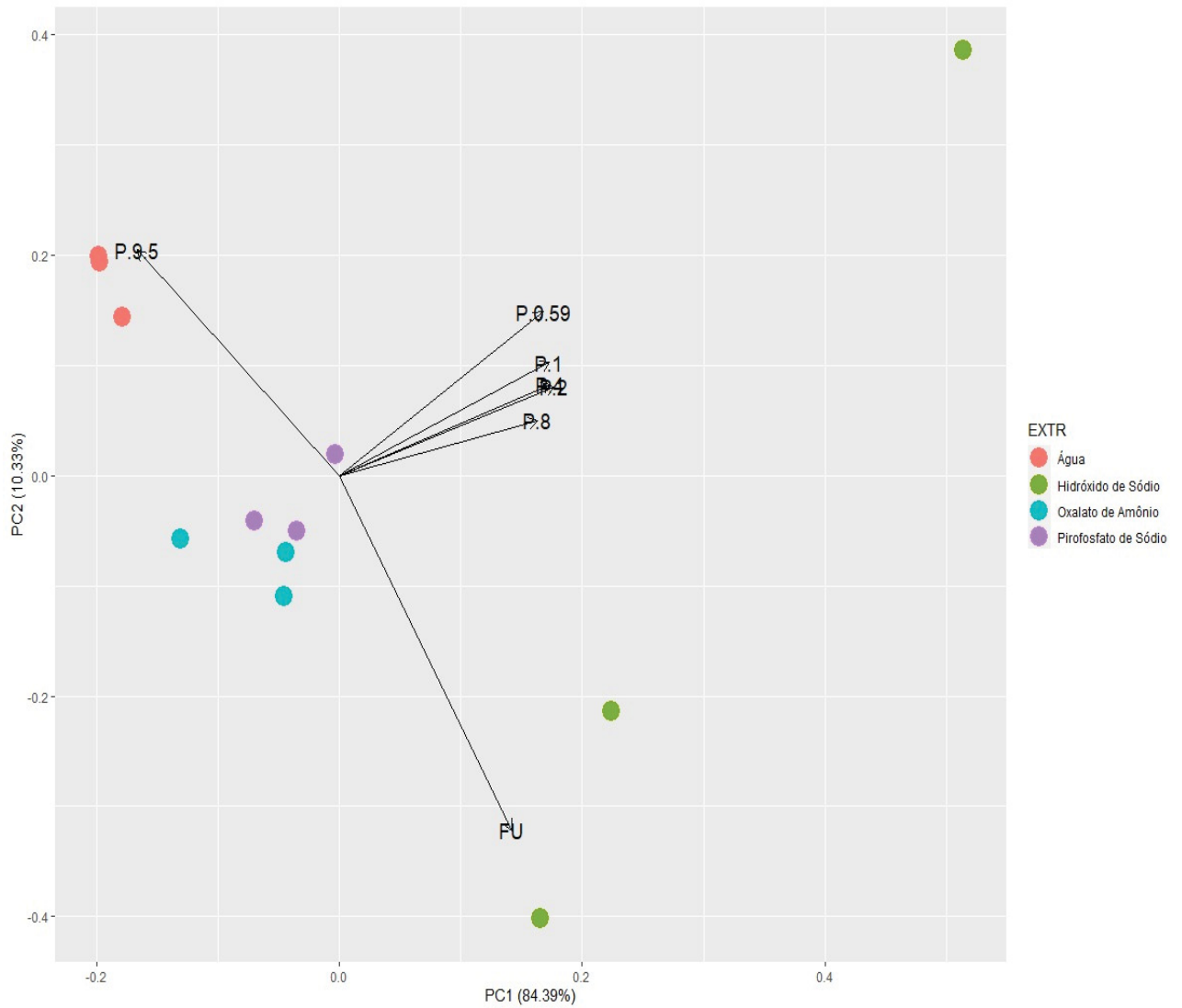
TABELA 7 - RESULTADOS OBTIDOS PARA AS AMOSTRAS ASM E ACM COM OS EXTRATORES HIDRÓXIDO DE SÓDIO, OXALATO DE AMÔNIO PIROFOSFATO DE SÓDIO E ÁGUA, ANÁLISE CONJUNTA DO TIPO DE AMOSTRA COM SOLUÇÃO EXTRATORA PARA O DIÂMETRO MÉDIO GEOMÉTRICO (DMG) E A % DE MASSA RETIDA NAS PENEIRAS (P) 9,5 MM, 8 MM, 4 MM, 2 MM, 1MM, 0,59 MM E O FUNDO DA PENEIRA (FU) REALIZANDO A COMPARAÇÃO PELO TESTE DE TUKEY

VÁRIÁVEIS ANALIZADAS	DMG	P 9,5	P 8	P 4	P 2	P 1	P 0,59	FU
B ESPÓDICO								
ASM	4,20 a	56,00 a	1,42 a	3,71 a	1,81 a	0,67 a	0,47 a	35,89 b
ACM	2,89 b	44,08 b	2,900 a	4,79 a	2,22 a	0,64 a	0,43 a	44,90 a
EXTRATORES								
Oxalato de Amônio	2,31 b	45,84 b	1,68 a	3,99 ab	1,97 b	0,53 b	0,48 ab	45,48 b
Hidróxido de Sódio	0,97 c	17,05 c	4,50 a	8,36 a	3,98 a	1,38 a	0,89 a	63,80 a
Pirofosfato de Sódio	2,63 b	51,20 b	1,03 a	3,94 ab	1,94 b	0,67 ab	0,37 ab	40,81 b
Água	8,28 a	86,06 a	1,41 a	0,72 b	0,18 b	0,04 b	0,06 b	11,49 c
ANÁLISE CONJUNTA								
ACM Oxalato de Amônio	1,43 cd	31,18cd	3,37 a	5,84 a	3,47 ab	0,78 a	0,57 a	54,76 ab
ASM Oxalato de Amônio	3,19 c	60,50 b	0,00 a	2,13 a	0,46 bc	0,28 a	0,39 a	36,20 c
ACM Hidróxido Sódio	1,06 d	22,11 de	4,43 a	6,90 a	2,80 abc	0,97 a	0,51 a	62,24 ab
ASM Hidróxido Sódio	0,87 d	12,00 e	4,57 a	9,82 a	5,15 a	1,78 a	1,28 a	65,37 a
ACM Pirofosfato Sódio	1,94 cd	42,68 bc	0,95 a	5,06 a	2,33 abc	0,75 a	0,53 a	47,67 bc
ASM Pirofosfato Sódio	3,32 c	59,72 b	1,11 a	2,82 a	1,55 bc	0,59 a	0,21 a	33,96 c
ACM Água	7,14 b	80,36 a	2,83 a	1,38 a	0,29 c	0,06 a	0,12 a	14,94 d
ASM Água	9,43 a	91,76 a	0,00 a	0,06 a	0,08 c	0,02 a	0,01 a	8,04 d

Letras diferentes na mesma coluna indicam significância dos resultados ao nível de 5% pelo Teste de Tukey.

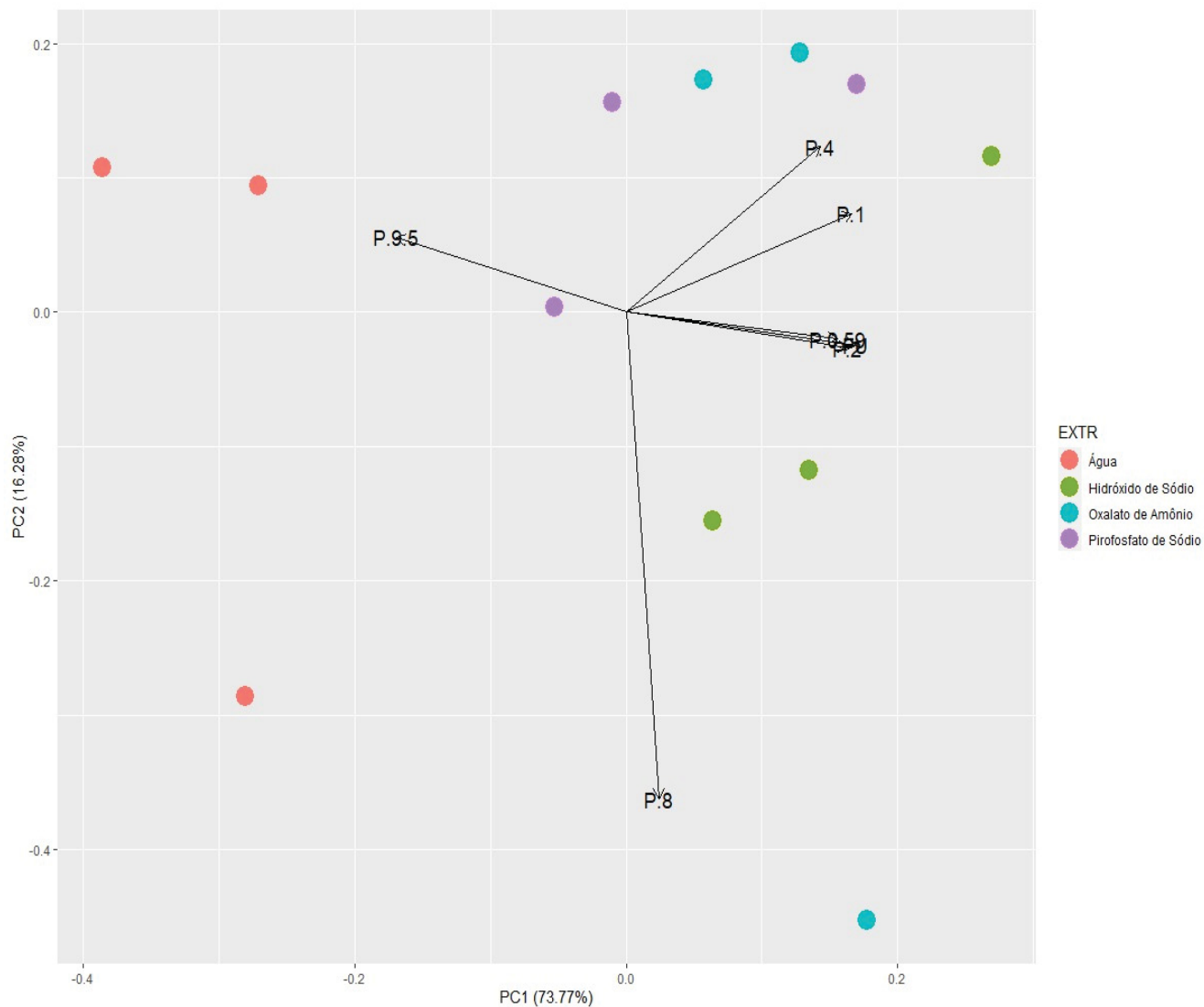
FONTE: O autor (2021).

FIGURA 14 - COMPARAÇÃO DA % DE MASSA RETIDA EM CADA PENEIRA PARA AS SOLUÇÕES EXTRATORAS HIDRÓXIDO DE SÓDIO, OXALATO DE AMÔNIO PIROFOSFATO DE SÓDIO E ÁGUA PARA AMOSTRAS ASM



FONTE: O autor (2021)

FIGURA 15 - COMPARAÇÃO DA % DE MASSA RETIDA EM CADA PENEIRA PARA AS SOLUÇÕES EXTRATORAS HIDRÓXIDO DE SÓDIO, OXALATO DE AMÔNIO PIROFOSFATO DE SÓDIO E ÁGUA PARA AMOSTRAS ACM.



FONTE: O autor (2021)

CONCLUSÃO

O horizonte B espódico apresentou predomínio absoluto das frações areia e silte, com alta ocorrência de quartzo e seu polimorfo cristobalita na fração argila, demonstrando assim que é um solo que requer atenção em questões da sua fragilidade ambiental. Dentre as características físicas e químicas do B espódico o único mineral de importância encontrado foi a caulinita. Nas análises mineralógicas realizadas por DRX não foi detectado a presença de óxidos de ferro e Alumínio na fração argila.

Verificou-se duas associações relevantes sendo associação do Fe com a matéria orgânica no horizonte B espódico e associação de quando a iluviação foi de material mineral (amostras com cor amarela predominante) mostrando que os óxidos de alumínio foram os principais agentes cimentantes do horizonte B espódico (Bsm). Nesse sentido, sugere-se revisão do Sistema Brasileiro de Classificação dos Solo (SiBCS). Os ESPODOSSOLOS FERRILÚVICOS são identificados com os sufixos Bs e/ou Bsm, principalmente, de modo isolado ou sobrepostos a outros tipos de horizontes espódicos ou não espódicos.

Como os óxidos de Al amorfos são incolores, o maior acúmulo dessa fase no horizonte Bs foi mascarado pela coloração amarelada dos hidróxidos de Fe. Recomenda-se inserir os métodos de extrações de fases amorfas adaptadas no presente estudo com oxalato de amônio e NaOH, para correta classificação dos horizontes Bs e Bsm (identificar o predomínio de Al em relação ao Fe). Com isso, poder-se-ia incluir no SiBCS um sufixo adicional para identificar horizonte espódico com acúmulo preferencial de óxidos de Al. O Si foi apenas coadjuvante no processo de formação do B espódico. Com os extratores de elementos e materiais amorfos foi possível estabelecer as seguintes relações: oxalato de amônio – associação Fe e carbono orgânico; NaOH - géis de óxidos de Al; pirofostato de sódio – inexpressiva contribuição dos óxidos de Si.

Mesmo com menor concentração de matéria orgânica e elementos cimentantes, as amostras de coloração amarelada mais uniformes (ASM) foram mais estáveis (cimentação mais forte) que as amostras com cor variegada amarela (óxidos de Fe) e escura (matéria orgânica). O que garantiu a estabilidade do horizonte B espódico não foi a quantidade isolada de CO, Al, Fe e Si, mas sim a

relação entre Al/Fe. Em ambiente mais puro em géis de óxidos de Al (alta relação Al/Fe), a cimentação do horizonte B espódico foi mais estável.

REFERÊNCIAS

- ALLEONI, L. R. F.; MELLO, V. W. J. & ROCHA, W. S. D. Eletroquímica, Adsorção e troca iônica no solo. Parte 2, capítulo 12, In: MELO, V. F.; ALLEONI, L. R. F. **Química e Mineralogia do Solo**. Viçosa, MG: SBCS, 2009.
- ARAÚJO FILHO, José Coêlho de. **Horizontes cimentados em Argissolos e Espodossolos dos tabuleiros costeiros e em Neossolos Regolíticos e Planossolos da depressão sertaneja no Nordeste do Brasil**. Tese (Doutorado em Geoquímica e Geotectônica) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2004.
- BERTOL I. GUADAGNINP J. C. CASSOLA C. AMARALF J. Barbosa T. Perdas de fósforo e potássio por erosão hídrica em um inceptisol sob chuva natural. **Revista Brasileira Ciência Solo** v.28, n.3, 2004.
- BUURMAN, P.; VIDAL-TORRADO, P.; LOPES, J. M. The podzol hydrosequence of itaipuaré. São Paulo. Brazil. 2. Soil organic matter chemistry by Pyrolysis-GC/MS. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 77, n.4.p 1307-1318, 2013.
- BUURMAN, P.; VIDAL-TORRADO, P.; MARTINS, V.M. The podzol hydrosequence of itaipuaré. São Paulo. Brazil. 1. Geomorphology and interpretation of profile morphology. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 77, n.4.p 1294-1306, 2013.
- COSTA, A. C. S.; BIGHAM, J. M. Óxidos de Ferro. In: Melo VF, Alleoni LRF. **Química e Mineralogia do Solo**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo; 2009.
- DAHLGREN, R. A. Quantification of allophane and imogolite. In: AMONETTE, J. E.; ZELAZNY, L. W. Quantitative Methods in Soil Mineralogy. Wisconsin, **Soil Science Society of America**, p. 430-448, 1994.
- DAVID, B.M.; ZECH W. Adsorption of dissolved organic carbon and sulfate by acid forest soils in the fichtelgebirge, FRG **Journal of Plant Nutrition and Soil Science**. v. 153 p 374-384, 1990.
- EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Sistema Brasileiro de Classificação de Solos**. 3.ed. rev. e Ampl. Brasília: Embrapa, p. 167, 2018.
- GEE, G. W.; BAUDER, J. W. Particle-size analysis. In: KLUTE, A., ed. Methods of soil analysis. Parte 1: Physical and mineralogical methods. Madison, **Soil Science Society of America**, p. 383-412, 1986.
- GOOGLE EARTH. <https://earth.google.com/web/search/floresta+estadual+do+palmito>. Acesso em 10/12/2020.
- HUGHES, J. C.; BROWN, G. A crystallinity index for soil kaolinite and its relation to parent rock, climate and soil maturity. **Journal of Soil Science**, 30:557-563, 1979.

JACKSON, M. L. Soil chemical analysis - advanced course. Madison, **Prentice-Hall**, p.895, 1979.

JACKSON, M. L.; LIM, C. H.; ZELAZNY, L. W. Oxides, hydroxides and aluminosilicates. In: KLUTE, A. Methods of Soil Analysis. Part 1: Physical and Mineralogical Methods. Wisconsin, **Soil Science Society of America**, p. 101-150, 1986.

KÄMPF, N.; SCHWERTMANN, U. **The 5M NaOH concentration method for iron oxides in soils**. Clays Clay Miner., 30:401-408, 1982.

KINDEL, A.; GARAY, I. Humus form in ecosystems of the Atlantic Forest. Brazil. **Geoderma**, Amsterdam, v. 108, p. 101-118, 2002.

KLUG, H. P. & ALEXANDER, L. E. **X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials**. New York, John Wiley & Sons, p. 716, 1954.

KUNZE, G. W. & DIXON, J. B. Pretreatment for mineralogical analysis. In: KLUTE, A., ed. Methods of soil analysis. Part 1: Physical and mineralogical methods. Madison, **American Society of Agronomy**, p. 91-100, 1986.

LEMOS, C. F.; SILVA, E. T. Comparação das características morfológicas, mineralógicas, químicas e físicas do solo entre áreas de cultivo com plantio direto e plantio convencional. **Revista Acadêmica Ciência Animal**, v. 3, n. 1, p. 11-18, 2005.

LEPSCH, I. F. **19 Lições de Pedologia**. São Paulo: Oficina de Textos. p.456, 2011,

LIMA, V. C.; LIMA, M. R.; MELO, V. F. Conhecendo os principais solos do Paraná: abordagem para professores do ensino fundamental e médio. Curitiba: **Sociedade Brasileira de Ciência do Solo**, p.13, 2012.

LIMA, M. R. **Roteiro da aula prática no litoral Paranaense**. Curitiba: Universidade Federal do Paraná, p.7, 2017.

LUNDSTROM, U.S.; BREEMEN, V.N. & BAIN, D. **The podzolization process**. A review. Geoderma, Amsterdam, v. 94, p. 91-107, 2000.

MARQUES, R.; MOTTA, A.C.V. Análise química do solo par fins de fertilidade. In: Lima. M.R.; LIMA et al. **Manual de Diagnóstico da Fertilidade e Manejo dos Solos Agrícolas**. Curitiba: Departamento de Solos e Engenharia Agrícola, 2003. p 82-101.

MARQUES, M. C. M.; SWAINE, M. D.; LIEBSCH, D. Diversity distribution and floristic differentiation of the coastal lowland vegetation: implications for the 29 conservation of the Brazilian Atlantic Forest. **Biodiversity and Conservation**. v. 20. p. 153-168. 2011.

MCKEAGUE, JA. **Manual on soil sampling and methods of analysis**. Ottawa: Canadian Society of Soil Science; 1978.

MEHRA, O. P.; JACKSON, M. L. Iron oxide removal from soils and clay by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. In: SWINEFORD, A. ed. **National conference on clays and clay minerals**. London, Pergamon Press, p.317-327, 1960.

MELO, V.F. **Relação entre a reserva de solos e a produção de nutrientes em povoamentos de Eucaliptus saligna Smith, no Rio Grande do Sul**. Tese de Mestrado. Viçosa, Universidade Federal de Viçosa, 145p. 1994

MELO, V. F.; NOVAIS, R. F.; SCHAEFER, C. E. G. R.; FONTES, M. P. F.; SINGH, B. Mineralogia das frações areia, silte e argila de sedimentos do Grupo Barreiras no município de Aracruz, estado do Espírito Santo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 26, 1: 22-35, 2002a.

MELO, V. F.; SCHAEFER, C. E. G. R.; NOVAIS, R. F.; SINGH, B.; FONTES, M. P. F. Potassium and magnesium in clay minerals of some Brazilian soils as indicated by a sequential extraction procedure. **Communication in Soil Science and Plant Analysis**, 33, 13-14: 2203-2225, 2002b.

MELO, V. F.; SINGH, B.; SCHAEFER, C. E. G. R.; NOVAIS, R. F.; FONTES, M. P. F. Chemical and mineralogical properties of kaolinite-rich Brazilian soils. **Soil Science Society of America Journal**, 65:1324- 1333, 2001b.

NETTO, A. R. **Influência da mineralogia da fração argila sobre propriedades físico-químicas de solos brasileiros**. Viçosa, Universidade Federal de Viçosa, (Tese de Mestrado). p.144, 1996.

NORRISH, K. & TAYLOR, M. The isomorphous replacement of iron by aluminium in soil goethites. **Journal of Soil Science**, 12:294-306, 1961.

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

RAMALHO, B.; **Caracterização das interações organo-minerais em terra preta de índio**. Tese de Doutorado (Programa de Pós-Graduação em Ciência do solo) Universidade Federal do Paraná. 2020.

RESENDE, M.; CURI, N.; RESENDE, S. B.; CORRÊA, G. F.; **Pedologia: Base para distinção de ambientes**. Minas Geais – MG, Lavras; UFLA, p.322, 2007

SCHWERTMANN, U. Use of oxalate for Fe extraction from soils. **Canadian Journal of Soil Science**, v. 53, n. 2, p. 244-246, 1973.

SCHWERTMANN, U.; FITZPATRICK, R. M.; TAYLOR, R. M.; LEWIS, D. G. **The influence of aluminum substitution on iron oxides: 2**. Preparation and properties of Al-substituted hematites. *Clays and Clay Miner.*, 27:105-122, 1979.

SINGH, B.; GILKES, R. J. Properties of soil kaolinites from south-western Australia. **Journal of Soil Science**, 43:645-667, 1992.

SOARES, R.; MADDOCK, J. E. L.; CAMPOS, D. V. B.; MADARI, B. E.; MACHADO, P. L. O. A.; SANTELLI, R. E. Avaliação da Estabilidade de Agregados em Marcadores Ambientais Terrestres do Antropoceno Submetidos a Diferentes Períodos de Pousio. **Revista Virtual Química**, V. 10, p. 1693-1718, 2018.

TEIXEIRA, W.; FAIRCHILD, T. R.; TOLEDO, M. C. M.; TAIOLI, F. **Decifrando a Terra** – 2a edição. Companhia Editora Nacional. São Paulo. 2009.

TORRENT, J.; CABEDO, A. Sources of iron oxides in reddish brown soil profiles from calcarenites in southern Spain. **Geoderma**, 37:57-66, 1986.

ANEXO

TABELA 8 :RESULTADOS OBTIDOS DOS EXTRATOS DAS AMOSTRAS SEM MISTURA ASM E COM MISTURA ACM PARA AS EXTRAÇÕES COM ÁGUA, OA, PYR, NaOH.

AMOSTRA ¹	SOL. EXTR. ²	CO ³	Al ⁴	Ca ⁴	Fe ⁴	Mg ⁴	Mn ⁴	Si ⁴	K ⁴	Cu ⁴	Cr ⁴
		mg/kg									
ASM 01	Água	ND ⁵	0,09	0,22	ND	0,26	0,01	ND	0,40	ND	ND
ASM 02	Água	ND	0,09	0,16	ND	0,25	0,01	ND	0,38	ND	ND
ASM 03	Água	ND	0,08	0,13	ND	0,25	0,01	ND	0,32	ND	ND
ASM 01	OA	7.093,29	993,96	1,75	120,86	3,28	0,15	42,47	3,03	0,38	1,58
ASM 02	OA	6.788,57	965,04	1,51	72,32	3,02	0,13	38,71	2,84	0,35	1,44
ASM 03	OA	7.162,79	944,09	1,77	61,33	2,80	0,14	35,27	2,67	0,36	1,34
ASM 01	PYR	1.808,14	1.285,39	4,42	79,66	5,20	0,19	29,87	20,28	0,56	2,38
ASM 02	PYR	2.276,78	1.339,28	4,55	62,28	5,07	0,21	34,37	24,55	0,59	2,46
ASM 03	PYR	1.967,81	1.230,17	4,17	71,93	4,95	0,17	25,20	22,86	0,49	2,36
ASM 01	NaOH	3.701,13	2.652,10	6,29	107,86	3,84	0,17	69,48	7,36	1,05	2,36
ASM 02	NaOH	3.387,66	2.556,55	6,59	96,44	3,95	0,17	81,53	7,50	1,11	2,35
ASM 03	NaOH	3.824,11	2.494,67	7,51	85,48	3,91	0,19	72,88	7,15	1,18	2,41
ACM 01	Água	ND	0,08	0,08	ND	0,29	0,01	ND	0,44	ND	ND
ACM 02	Água	ND	0,11	0,13	ND	0,29	0,01	ND	0,46	ND	ND
ACM 03	Água	ND	0,11	0,04	ND	0,32	0,01	ND	0,48	ND	ND
ACM 01	OA	8.584,23	1.932,71	3,30	1.698,98	4,38	0,21	65,85	6,99	0,65	4,40
ACM 02	OA	7.809,07	1.764,68	2,96	1.735,57	5,15	0,17	54,19	6,34	0,58	3,92
ACM 03	OA	7.863,74	1.627,99	3,09	1.802,82	6,31	0,23	78,11	10,58	0,50	3,50
ACM 01	PYR	2.989,38	2.168,41	5,24	1.177,90	8,25	0,20	147,46	28,56	0,59	3,66
ACM 02	PYR	3.154,66	2.149,68	5,57	1.266,37	9,46	0,23	132,72	25,69	0,58	3,49
ACM 03	PYR	3.992,50	2.220,55	5,72	1.339,06	7,54	0,29	164,41	32,07	0,52	3,86
ACM 01	NaOH	5.251,10	2.596,75	7,18	232,64	4,01	0,18	48,08	8,11	1,07	2,97
ACM 02	NaOH	5.743,21	2.603,74	6,99	162,76	3,93	0,17	45,85	8,81	1,11	2,89
ACM 03	NaOH	5.042,70	2.661,30	7,09	196,15	3,95	0,17	61,09	7,15	1,12	2,70

Nota:

- (1) Triplicata das amostras sem mistura (ASM) e com mistura (ACM).
- (2) Sol. Extr.: Soluções extratoras utilizadas nas amostras.
- (3) CO dissolvido dos extratos determinado em aparelho elementar CNHS.
- (4) Determinação dos teores totais dos elementos por espectroscopia óptica de emissão de chama com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES).
- (5) ND: Não detectado.