

SELETIVIDADE DO PIROFOSFATO DE SÓDIO E DE CLORETOS NÃO TAMPONADOS (CuCl_2 E LaCl_3) COMO EXTRATORES DE ALUMÍNIO ASSOCIADO À MATÉRIA ORGÂNICA EM SOLOS DE RESTINGA DO ESTADO DE SÃO PAULO⁽¹⁾

Maurício Rizzato Coelho⁽²⁾, Pablo Vidal-Torrado⁽³⁾, Xosé Luis Otero Pérez⁽⁴⁾, Vanda Moreira Martins⁽⁵⁾ & Felipe Macías Vázquez⁽⁴⁾

RESUMO

O Al em complexos com matéria orgânica do solo é comumente determinado por técnicas de dissolução seletiva. Um extrator comum para essa forma do elemento é o pirofosfato de sódio. Devido à sua falta de seletividade para algumas amostras de solos, extratores não tamponados de Al, como CuCl_2 e LaCl_3 , têm sido recomendados. A seletividade do pirofosfato de sódio (Al_p) e dos cloretos não tamponados de cobre (Al_{Cu}) e de lantânio (Al_{La}) como extratores de Al ligado à matéria orgânica foi avaliada em 31 perfis de solos (Espodosolos e Neossolos Quartzarênicos), representativos das áreas sob vegetação de restinga do litoral paulista. Os resultados foram comparados aos obtidos com oxalato de amônio e KCl, seguindo-se as interpretações comumente observadas na literatura quanto à capacidade extratora e seletividade dos reagentes utilizados. Pirofosfato careceu de total seletividade para amostras que apresentaram formas inorgânicas de Al. Os reagentes CuCl_2 e LaCl_3 , por sua vez, foram mais seletivos para as formas de Al orgânico nas mesmas amostras, cuja ordem de extractabilidade foi: $\text{Al}_p > \text{Al}_{\text{Cu}} > \text{Al}_{\text{La}}$.

⁽¹⁾ Parte da Tese de Doutorado do primeiro autor apresentada à Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz” – ESALQ/USP. Realizada com auxílio da CAPES e FAPESP. Recebido para publicação em novembro de 2009 e aprovado em agosto de 2010.

⁽²⁾ Pesquisador do Centro Nacional de Pesquisa em Solos, Embrapa Solos. Rua Jardim Botânico 1.024, Jardim Botânico, CEP 22460-000 Rio de Janeiro (RJ). E-mail: mauricio@cnpes.embrapa.br

⁽³⁾ Professor do Departamento de Ciência do Solo, Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz” – ESALQ/USP. Caixa Postal 09, CEP 13418-900 Piracicaba (SP). Bolsista do CNPq. E-mail: pablo@esalq.usp.br

⁽⁴⁾ Professor do Departamento de Edafología de la Universidad de Santiago de Compostela. Campus Universitario Sur. Facultad de Biología. Espanha. E-mail: xl.otero@usc.es; felipe.macias.vazquez@usc.es

⁽⁵⁾ Professora do Curso de Geografia da Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Unioeste. Campus de Marechal Cândido Rondon. Rua Pernambuco 1777, Centro, CEP 85960-000 Marechal Cândido Rondon (PR). E-mail: mmvanda@hotmail.com

As diferentes habilidades extratoras e as relações entre os reagentes utilizados possibilitaram convergir evidências analíticas a fim de analisar e interpretar algumas determinações, como saturação por Al no húmus e estabilidade das interações Corg-metal. Horizontes espódicos Bs, Bhs e Bsm detiveram a maior estabilidade da interação Corg-metal e saturação por Al no húmus entre todos os horizontes estudados. Dos resultados encontrados, conclui-se que todos os reagentes analisados podem ser utilizados como extratores de Al associado à matéria orgânica dos solos, uma vez que permitiram estabelecer relações e interpretações contundentes quanto ao entendimento da química dos complexos Al-húmus dos solos de restinga estudados. Esses extratores, portanto, são adequados e têm potencial para os estudos e entendimento dos processos envolvidos na gênese dos Espodossolos tropicais derivados de sedimentos quartzosos costeiros.

Termos de indexação: podzolização, horizontes espódicos, complexos Al-húmus, saturação por Al na matéria orgânica.

SUMMARY: SELECTIVITY OF SODIUM PYROPHOSPHATE AND UNBUFFERED CHLORIDES ($CuCl_2$ AND $LaCl_3$) AS EXTRACTANTS OF ALUMINUM BOUND TO SOIL ORGANIC MATTER IN SOILS OF THE SANDY COASTAL PLAIN IN SÃO PAULO STATE

Aluminum in complexes with soil organic matter is usually determined by selective extraction techniques. A common extractant for this Al form is sodium pyrophosphate. Due to its lack of selectivity for some soil samples, unbuffered Al extractants, such as $CuCl_2$ and $LaCl_3$, have been recommended. The selectivity of sodium pyrophosphate (Al_p) and of unbuffered Cu (Al_{Cu}) and La (Al_{La}) chlorides to extract aluminum bound to soil organic matter (Al-humus) was evaluated in soil samples from 31 pedons (Spodosols and Quartzipsamments) representative of the sandy coastal plains of the state of São Paulo. The results were compared with those obtained by ammonium oxalate and KCl and the extraction capacity and selectivity of the reagents interpreted as commonly used in the literature. Pyrophosphate was not totally selective for some samples containing inorganic aluminum. $CuCl_2$ and $LaCl_3$, in turn, were more selective for Al-humus in the same samples and their order of extractability was: $Al_p > Al_{Cu} > Al_{La}$. Based on the different extraction capacities and the relations between the reagents used the analytic evidences were converged in order to analyze and interpret parameters such as Al saturation in the soil organic matter and stability of C-metal interactions. The stability of the interaction C-metal and humus Al saturation of all horizons studied was greater in the Bs, Bhs and Bsm spodic horizons. Based on the results it was concluded that all reagents studied can be used as Al extractants since they allow establishing relations and interpretations that may help understanding the complex chemistry of Al-humus on the studied Restinga soil. These extractors are therefore adequate and promising to study and understand processes involved in the genesis of tropical Spodosols derived from sandy coastal plain sediments.

Index terms: podzolization, spodic horizons, Al-humus complexes, Al-humus saturation degree.

INTRODUÇÃO

Os Espodossolos e, em menor extensão, os Neossolos Quartzarênicos são os solos predominantes nos ambientes de restinga (Oliveira et al., 1992; Coelho, 2008). Estes últimos são comumente intermediários para os Espodossolos (Gomes et al., 2007). As principais teorias relativas aos processos de podzolização foram revisadas por Sauer et al. (2007). Segundo esses autores, as hipóteses sobre a formação

desses solos, envolvendo mecanismos de mobilização e translocação de compostos, podem ser resumidas em três principais teorias: (1) formação de complexos solúveis em água de ácidos orgânicos, com íons Fe, Al e Si; (2) redução do Fe por ácidos orgânicos e migração de complexos organometálicos; e (3) translocação de Al, Si e Fe como coloides inorgânicos. Assim, esses elementos e a matéria orgânica são lixiviados do topo do solo e, pelo menos em parte e por algum motivo, imobilizados e acumulados no subsolo (De Coninck,

1980). A continuidade desses processos conduz à diferenciação de horizonte eluvial (perda) e iluvial (acumulação), os quais finalmente resultam na formação dos Espodossolos (Sauer et al., 2007).

Cinco são as principais formas de Al comumente encontradas nos Espodossolos (Farmer et al., 1980; Driscoll et al., 1985; Dahlgren & Ugolini, 1991): Al trocável; complexos Al-húmus; Al substituindo o Fe nos óxidos de Fe livres; polímeros de Al-hidroxi na posição entrecamada dos silicatos 2:1; e aluminossilicatos pouco cristalinos, como alofana e imogolita. A maioria dos Espodossolos contém apreciáveis quantidades das quatro primeiras fontes de Al, enquanto alofana e imogolita são menos comuns (Dahlgren & Walker, 1993) ou mesmo ausentes naqueles não boreais (Buurman & Jongmans, 2005), incluindo os Espodossolos tropicais. Nesses, geralmente formados em condições de hidromorfismo (van Breemen & Buurman, 2002), complexos de Al-húmus predominam nos horizontes B espódicos (Takahashi et al., 1995; van Breemen & Buurman, 2002) e são, portanto, as formas dominantes de Al ativo (Takahashi et al. 1995).

O Al em complexos com matéria orgânica do solo comumente é determinado por técnicas de dissolução seletiva (García-Rodeja et al., 2004). Um extrator comum para essa forma de Al (e Fe) é o pirofosfato de Na $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 9,5 a 10,5; 16 h de agitação) (Kaiser & Zech, 1996). A interpretação de resultados do extrato obtido com pirofosfato tem sido tema de debates contínuos desde que Jeanroy & Guillet (1981) e Higashi et al. (1981) demonstraram que tanto formas orgânicas como inorgânicas de Fe de baixo grau de cristalinidade podem ser simultaneamente extraídas pelo extrator (Paterson et al., 1993). Kaiser & Zech (1996) afirmaram que o extrator pirofosfato não deveria mais ser utilizado para estimar metais em complexos húmicos. Segundo esses autores, tanto o conteúdo de Fe como o de Al associados à matéria orgânica podem ser superestimados, enfatizando que o Al extraído com pirofosfato não pode ser atribuído unicamente à associação do elemento à fração húmica do solo, mas também à dissolução alcalina de gibbsita e à peptização de hidróxidos de Al associados à matéria orgânica neles adsorvida.

Em vista da comprovada falta de seletividade do extrator pirofosfato para determinados solos e horizontes de diferentes classes de solos em que há predomínio de complexos Al-húmus, tem-se sugerido que, para a adequada caracterização do Al complexado à matéria orgânica, extratores não tamponados de cloro, como CuCl_2 (Juo & Kamprath, 1979; Hargrove & Thomas, 1981) e LaCl_3 (Bloom et al., 1979), podem dar melhores resultados (Oates & Kamprath, 1983b). No entanto, CuCl_2 , assim como pirofosfato, também carece de total seletividade. Esse extrator pode, pelo menos em parte, extrair Al-hidroxi entrecamadas e da superfície dos minerais de argila (Hargrove & Thomas, 1984), presumivelmente devido à

depolimerização induzida pelo baixo pH do extrator (Juo & Kamprath, 1979; Soon, 1993).

Oates & Kamprath (1983a), trabalhando com amostras de solos (Ultisols e Histosols) com conteúdos diferenciados de matéria orgânica (0 a 580 g kg^{-1}), mostraram que CuCl_2 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ foi mais efetivo na remoção de Al dos complexos orgânicos que LaCl_3 $0,33 \text{ mol L}^{-1}$. Assim, em geral, a quantidade extraída do elemento obedece à seguinte ordem: Al extraído com pirofosfato > Al extraído com CuCl_2 > Al extraído com LaCl_3 (Hargrove & Thomas, 1981, 1984; Oates & Kamprath, 1983a; Urrutia et al., 1995; García-Rodeja et al., 2004).

No presente estudo, procurou-se avaliar a seletividade dos reagentes pirofosfato de sódio, CuCl_2 e LaCl_3 como extratores de Al ligado a compostos orgânicos em amostras de solo obtidas de 31 perfis de Espodossolos e Neossolos Quartzarênicos, representativos da planície costeira paulista. Além disso, características como saturação por Al no húmus e estabilidade da interação C-metal foram analisadas, a fim de julgar o potencial dos extratores nos estudos de química e gênese dos solos estudados, sobretudo dos Espodossolos, cuja origem está predominantemente relacionada à (i)-mobilização de complexos organoaluminícos nos perfis. Esta classe de solos carece de atributos químicos diagnósticos identificadores de ordem e de subordem no Sistema Brasileiro de Classificação de Solos e, por isso, o Al obtido de tais extratores tem potencial como critério químico diagnóstico nesse sistema taxonômico.

MATERIAL E MÉTODOS

Foram coletadas amostras de 31 perfis de solos (27 Espodossolos e 4 Neossolos Quartzarênicos) descritos sob vegetação de restinga de três municípios do Estado de São Paulo: Bertioga, Cananeia e Ilha Comprida. A figura 1 mostra as localizações dos municípios no litoral paulista.

O clima do litoral do Estado de São Paulo é do tipo "Af", tropical úmido ou superúmido, com chuvas distribuídas durante todo o ano, conforme classificação climática de Köppen (Setzer, 1966). Segundo dados climatológicos da estação meteorológica do Departamento de Águas e Energia Elétrica (DAEE) em Bertioga ($24^\circ 45,6' \text{ S}$ e $46^\circ 04,2' \text{ W}$), obtidos entre 1941 e 1970, a temperatura e precipitação médias anuais são, respectivamente, de $24,8^\circ \text{ C}$ e 3.200 mm , sendo considerada uma das regiões mais úmidas do Brasil (Martins et al., 2008).

Os perfis estudados desenvolveram-se em sedimentos arenosos quaternários marinhos (Suguio & Martin, 1978; Suguio et al., 1999) e englobam aqueles genericamente classificados como Espodossolos e Neossolos Quartzarênicos (Oliveira et al., 1992) – estes últimos muitas vezes intermediários para Espodossolos (Gomes et al., 2007).

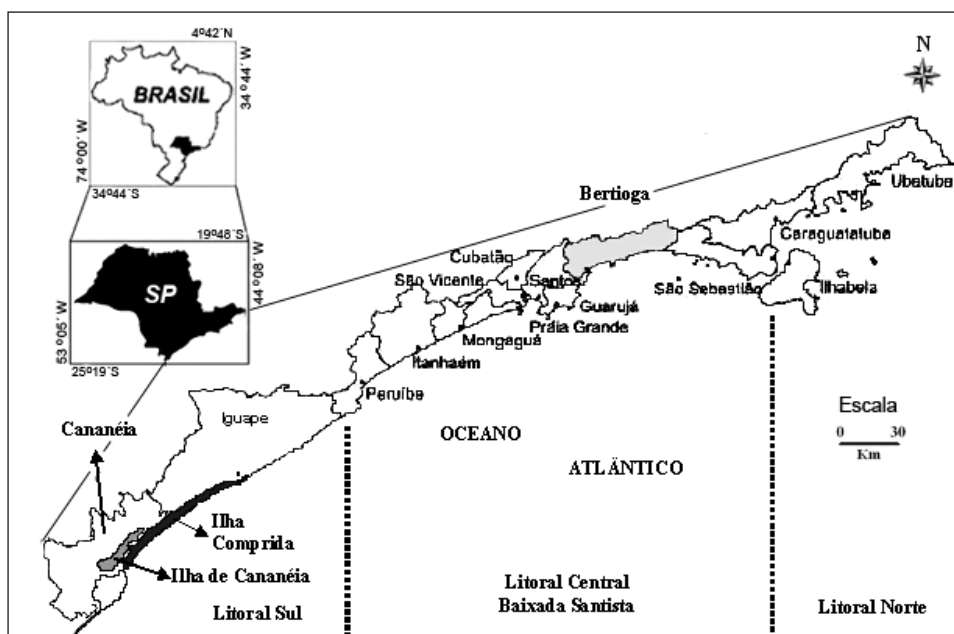


Figura 1. Localização dos municípios de Bertioga, Cananeia e Ilha Comprida no litoral do estado de São Paulo.

Após seleção dos locais de amostragem, foram abertas as trincheiras, descritos e amostrados os perfis conforme Santos et al. (2005), e os solos, classificados segundo Embrapa (2006). A descrição detalhada dos solos e paisagens estudadas é encontrada em Coelho et al. (2010a).

No laboratório, as amostras de solo foram secas ao ar, destorroadas com um martelo de borracha, quando necessário, e passadas em peneira com malha de 2 mm, obtendo-se a fração terra fina seca ao ar, onde foram realizadas as análises químicas.

O carbono orgânico (Corg) foi determinado por meio da oxidação da matéria orgânica via úmida com dicromato de potássio em meio sulfúrico, sendo o excesso de dicromato após oxidação titulado com solução-padrão de sulfato ferroso amoniacal (Embrapa, 1997).

Os seguintes procedimentos analíticos foram utilizados para extração do Al: (a) extração com oxalato ácido de amônio (Al_o) de acordo com Buurman et al. (1996): relação solo:solução de 1:50, agitando por 4 h no escuro. A suspensão foi centrifugada por 15 min a 2.500 rpm, com quatro gotas de “superfloc”, após o que filtrou-se o sobrenadante, utilizando para isso papel-filtro lavado em ácido (7 a 11 μ m de tamanho de poro); (b) extração com pirofosfato de sódio 0,1 mol L⁻¹ (pH 10; Al_p): relação solo:solução 1:100, agitando por 16 h (Buurman et al., 1996). Após adição de quatro gotas de “superfloc” procedeu-se à centrifugação e filtragem de acordo com os procedimentos descritos no item (a); (c) extração com $CuCl_2$ 0,5 mol L⁻¹ (pH 3; Al_{Cu}): 5 g de solo foram agitados durante 5 min com 50 mL da solução extratora. Após agitação, a

suspensão permaneceu em repouso durante 12 h, seguida de nova agitação durante 30 min e filtragem em papel-filtro lavado em ácido. Lavou-se o solo contido no papel-filtro com $CuCl_2$ até completar o volume para 100 mL (Juo & Kamprath, 1979); (d) extração com $LaCl_3$ 0,33 mol L⁻¹ (pH 4; Al_{La}): 10 g de solo foram agitados durante 2 h com 50 mL da solução extratora. A suspensão foi filtrada utilizando papel-filtro lavado em ácido e o solo nele retido foi lavado com $LaCl_3$ até completar o volume para 100 mL (Hargrove & Thomas, 1981); (e) extração com KCl 1 mol L⁻¹ (pH 5; Al_K): 5 g de solo foram agitados durante 5 min com 50 mL da solução extratora. Após agitação, procedeu-se imediatamente à filtragem da suspensão em papel-filtro lavado em ácido (Rajj et al., 2001).

O Al nos extratos foi determinado por espectroscopia de absorção atômica. Os resultados apresentados para esse elemento representam a média das análises realizadas em duplicata que diferiram entre si em menos que 10 %.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Al extraído com pirofosfato de sódio

A falta de seletividade do extrator pirofosfato para formas Al-húmus refere-se à sua habilidade em extrair outras formas de Al (e Fe) que não somente aquela unida à matéria orgânica. A especificidade desse extrator em relação a essas formas de Al tem sido demonstrada considerando a máxima capacidade de

complexação da matéria orgânica (Childs et al., 1983; Lee et al., 1988; Urrutia et al., 1995). Esta, geralmente expressa pela relação $Al(+Fe)/C_{org}$, é obtida por meio da coextração desses elementos pelo reagente pirofosfato, tal como originalmente argumentado e estabelecido por Higashi et al. (1981). Com base em dados de literatura, esses autores concluíram que a acidez total da matéria orgânica de horizontes A e B espódicos de Espodosolos nunca excede $7,0 \text{ mmol}_c \text{ kg}^{-1}$ de C, mesmo em amostras compostas predominantemente de ácidos fúlvicos.

A figura 2 mostra a relação entre a acidez orgânica estimada e o conteúdo de Al_p para todas as amostras aqui estudadas. Observando-se a figura, está claro que Al_p excede o conteúdo de acidez orgânica para um número expressivo de amostras – aquelas situadas acima da linha de regressão, passando pela origem. Interpretação similar foi auferida por Kaiser & Zech (1996) para horizontes espódicos. Segundo esses autores, há ainda que se considerar o fato de que, devido ao baixo pH natural das amostras, somente parte dos grupos carboxílicos estará desprotonada. Além disso, os dados aqui utilizados referem-se ao C orgânico oxidado das amostras, que é sempre superior ao obtido do extrato pirofosfato, geralmente usado para estabelecer o grau de saturação por Al na matéria orgânica.

A presença expressiva de ácidos húmicos em muitos horizontes espódicos aqui estudados, predominantemente naqueles consolidados (Lopes et al., 2008), imprime-lhes menor conteúdo de grupos carboxílicos por unidade de C (Stevenson, 1982) e, conseqüentemente, menor acidez orgânica comparativamente aos ácidos fúlvicos. Os fatos relatados corroboram e evidenciam que Al no extrato pirofosfato pode ser atribuído não somente a complexos orgânicos monoméricos, mas também a polímeros hidroxí

(Kaiser & Zech, 1996) para um número expressivo das amostras analisadas, especialmente as situadas acima da linha 1:1 da figura 2. No entanto, não se pode descartar que isso também suceda para as demais amostras, fato já argumentado por Urrutia et al. (1995).

Relação entre a saturação por Al_p no húmus e os cloretos não tamponados

García-Rodeja et al. (1986) e Urrutia et al. (1995) comprovaram a ação do pirofosfato sobre formas inorgânicas de Al por meio de correlações entre extratores, tal como aquelas apresentadas na figura 3. Nela observa-se que a eficácia dos cloretos não tamponados diminui quando o reagente pirofosfato supostamente extrai outras formas que não unicamente Al unido à matéria orgânica, como demonstrado por Higashi (1983). Esse autor mostrou, por meio da coextração do Al e do C de formas sintéticas de substâncias húmicas, que sua máxima capacidade complexante (Al/C_{org}) varia de 0,12 a 0,22.

Utilizando o valor de 0,20 para a relação Al_p/C_{org} e multiplicando-o por 100, tem-se a saturação do Al na matéria orgânica (em %) (Urrutia et al., 1995), representada com linhas tracejadas verticais nas figuras 3 e 4. Acima desse valor, é evidente uma redução paulatina da capacidade de extração dos cloretos não tamponados em relação ao pirofosfato, acentuando-se a valores superiores a 40, quando $LaCl_3$ e KCl apresentam as mais baixas eficiências extratoras (Figura 3). De fato, a maioria das amostras com saturação por Al no húmus superior a 20 % são predominantemente oriundas de horizontes espódicos

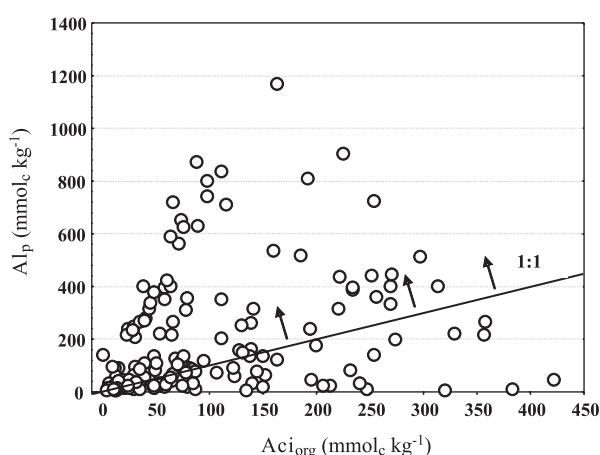


Figura 2. Relação entre o Al extraído com pirofosfato (Al_p) e o conteúdo de acidez orgânica (Aci_{org}) estimada para todos os horizontes e solos estudados, com valores de Al_p e carbono orgânico (Corg) detectáveis pelos respectivos métodos analíticos.

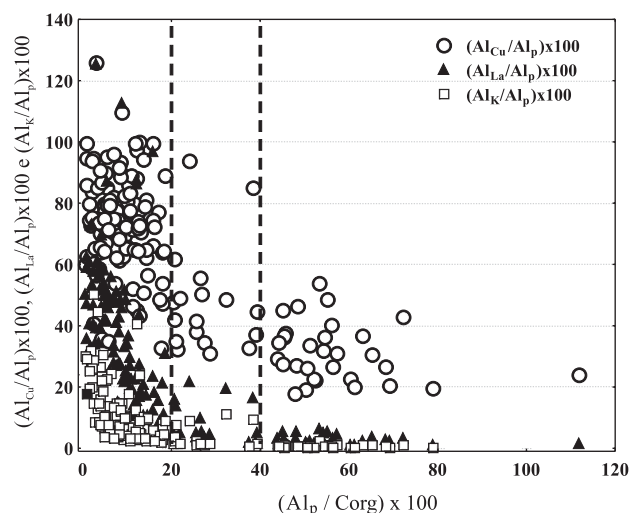


Figura 3. Relação entre a saturação por Al extraído por pirofosfato no húmus dos solos estudados ($(Al_p/C_{org}) \times 100$) e a percentagem de Al removido por $CuCl_2$, $LaCl_3$ e KCl em relação ao elemento no extrato pirofosfato ($(Al_{Cu}/Al_p) \times 100$), $(Al_{La}/Al_p) \times 100$ e $(Al_K/Al_p) \times 100$, respectivamente). As linhas tracejadas delimitam os valores de 20 e 40 para a saturação por Al no húmus.

Bs, Bhs ou Bsm e de alguns horizontes C (Figura 4) de perfis bem drenados. Nessas condições ambientais e horizontes, Coelho et al. (2010b) identificou a presença e condições adequadas à formação e manutenção de compostos inorgânicos amorfos de Al para um conjunto de perfis aqui estudados, os quais podem contribuir para o extrato pirofosfato, conforme relatado por vários autores (Bascomb, 1968; McKeague et al., 1971; McKeague & Schuppli, 1982; Jarvis, 1986; Pagé & Kimpe, 1989; Paterson et al., 1993; Kaiser & Zech, 1996).

A presença de amorfos inorgânicos pode ser evidenciada na figura 4, que mostra a correlação entre $Al_p/Corg$ e as variáveis pH (em água) do solo e a relação Al_o/Al_p das amostras estudadas. Acima de 20 % de saturação por Al há aumento dos valores médios de pH e da relação Al_o/Al_p . As linhas tracejadas na horizontal delimitam os valores de 5 e 1, respectivamente para pH e Al_o/Al_p . Segundo Shoji & Fujiwara (1984), a acidez do solo controla a formação de complexos de Al e Fe-húmus, de tal forma que, em valores de pH inferiores a 4,9, o Al forma complexos estáveis com a matéria orgânica do solo. Observa-se na figura 4 que os valores médios de pH aproximam-se de 5 à medida que aumenta a relação $(Al_p/Corg) \times 100$, tornando-se mais evidente em valores superiores a 40. A isso soma-se o aumento da relação Al_o/Al_p acima de uma unidade à medida que também há aumento dos valores médios de pH, indicando que compostos inorgânicos amorfos estão presentes (Childs et al., 1983).

A relação entre os extratores e a variação dos valores de pH da figura 4 sugerem a presença de

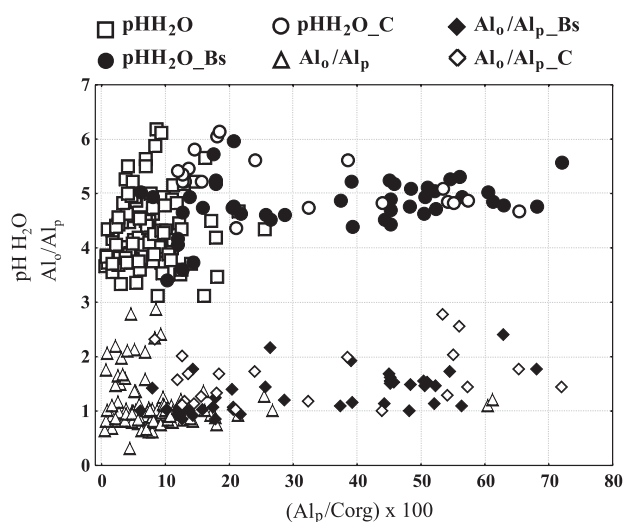


Figura 4. Relação entre $(Al_p/C) \times 100$ e as seguintes variáveis: pH extraído em água (pH_{H_2O}) e a relação Al_o/Al_p ; pH_{H_2O} e Al_o/Al_p referem-se a todo o conjunto de horizontes e perfis estudados, excetuando-se horizontes Bs, Bhs, Bsm e C; $pH_{H_2O_Bs}$ e Al_o/Al_p_Bs , aos horizontes espódicos bem drenados dotados de subscrito "s" (Bs, Bhs e Bsm); $pH_{H_2O_C}$ e Al_o/Al_p_C , aos horizontes C. As linhas tracejadas indicam os valores de 1 e 5 para Al_o/Al_p e pH, respectivamente.

condições favoráveis à formação e manutenção de complexos inorgânicos amorfos de Al em detrimento da completa complexação desse elemento com a matéria orgânica. Além disso, esse fato indica a relativa especificidade ou adequabilidade dos extratores pirofosfato e oxalato na extração de formas orgânicas e não cristalinas de Al dos solos estudados, respectivamente, muito embora essas últimas formas possam também ser extraídas pelo reagente pirofosfato (Kaiser & Zech, 1996). Essa adequabilidade do extrator pirofosfato é corroborada pelos resultados ilustrados na figura 5.

Os resultados da figura 5 evidenciam que o pirofosfato extrai o Al ligado a compostos orgânicos, como indica o alto grau de correlação obtido entre o Al_p e o Corg. No entanto, a relação entre Corg e Al_p tem uma curva de pior ajuste ($r = 0,78^{***}$) nas amostras com relação $(Al_p/Corg) \times 100$ entre 20 e 40, bem como naquelas com valor dessa relação superior a 40 ($r = 0,79^{***}$; dados não mostrados). Isso sugere que tais reagentes, embora não específicos, são adequados aos solos estudados pelo fato de proporcionarem relevantes tendências e relações na interpretação dos resultados das análises, conforme argumentado por McKeague & Schuppli (1982). Essa adequabilidade permite genericamente afirmar que os reagentes pirofosfato e oxalato podem ser utilizados para estabelecer contundentes relações entre as formas orgânicas e inorgânicas amorfas de Al para os solos de restinga do litoral paulista, considerando-se a habilidade do primeiro para a extração das formas orgânicas (McKeague, 1967; Childs et al., 1983; Farmer et al., 1983; Shoji & Fujiwara, 1984) e do oxalato para aquelas inorgânicas (McKeague & Day, 1966; McKeague et al., 1971; Parfitt & Henmi, 1982; Kodama & Ross, 1991; García-Rodeja et al., 2004).

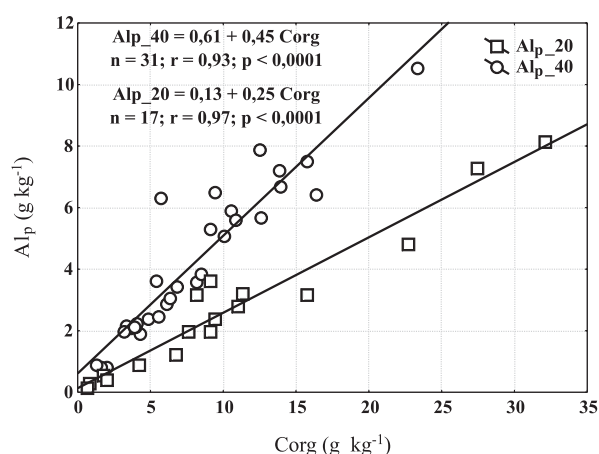


Figura 5. Correlação entre carbono orgânico (Corg) e alumínio extraído por pirofosfato (Al_p) para o conjunto de amostras com relação $(Al_p/Corg) \times 100$ superior a 20. Alp_{20} e Alp_{40} referem-se, respectivamente, às amostras com relação entre 20 e 40, e acima de 40.

O aumento da saturação por Al no húmus das amostras representadas na figura 3 dá-se, predominantemente, pela diminuição dos conteúdos médios de C, havendo um pequeno aumento do elemento no extrato pirofosfato, como pode ser evidenciado da figura 6. A mencionada redução da eficácia dos cloretos não tamponados em relação ao pirofosfato a valores de $(Al_p/Corg) \times 100$ superiores a 20 também parece ser consequência da menor habilidade dos cloretos em extrair Al para esse conjunto de amostras, sobretudo se forem considerados os reagentes $LaCl_3$ e KCl e a relação $(Al_p/Corg) \times 100$ superior a 40. A figura 7 mostra essa tendência.

O $CuCl_2$, no entanto, tem outro comportamento em relação aos demais cloretos. Sua habilidade de extração é ainda considerável em elevados valores de saturação por Al no húmus (Figuras 3 e 7a). Dois fatores podem ser corresponsáveis por tal comportamento: (a) a maior capacidade do $CuCl_2$ em liberar Al não acessível aos demais cloretos não tamponados (Urrutia et al., 1995); e (b) sua habilidade em dissolver outras formas de Al que não unicamente aquelas complexadas à matéria orgânica do solo, conforme relatado por Juo & Kamprath (1979), Hargrove & Thomas (1984) e Soon (1993). Daí a maior dispersão e conteúdo de Al extraído com $CuCl_2$ em relação aos demais extratores em valores de $(Al/Corg) \times 100$ superiores a 20, o que pode ser observado nas figuras 3 e 7a.

Do exame das figuras 5 e 7, pode-se sugerir que a interpretação da menor eficácia dos extratores não tamponados auferida da figura 3 para valores de $(Al_p/Corg) \times 100$ superiores a 20, originalmente argumentada por Urrutia et al. (1995), pode ser consequência tanto da reduzida habilidade deles em dissolver compostos orgânicos de maior estabilidade para o conjunto de amostras aqui estudadas, sobretudo de alguns horizontes Bs, Bhs e Bsm e horizontes C bem drenados, como pela reconhecida capacidade do pirofosfato de extrair formas inorgânicas de Al. A boa correlação entre Al_p e Corg para esse conjunto de amostras contempladas na figura 5, bem como a evidência de que

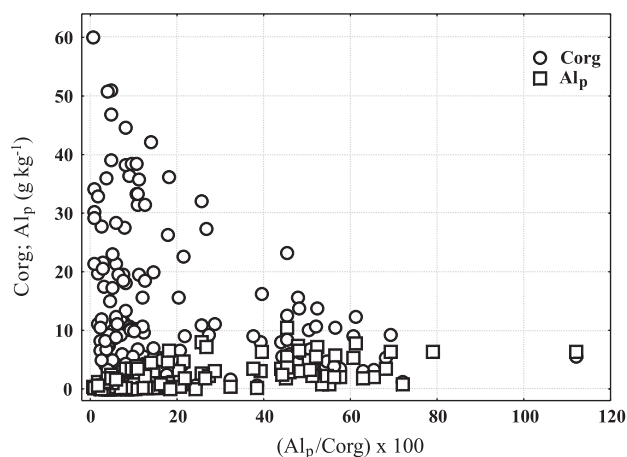


Figura 6. Relação entre $Al_p/Corg$ e as variáveis Corg e Al_p .

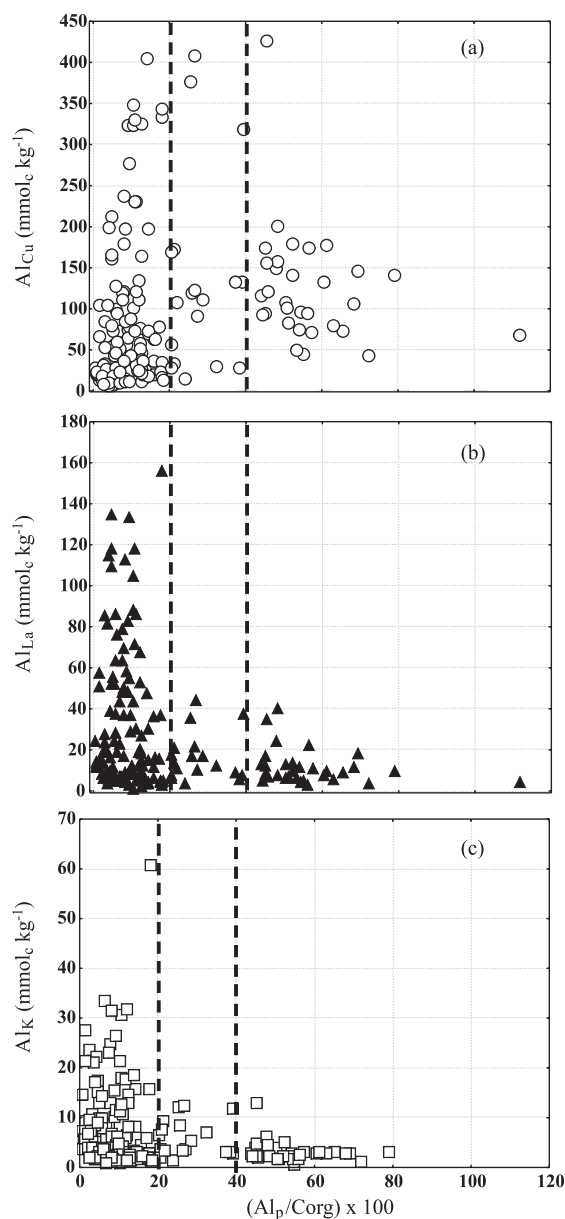


Figura 7. Relação entre $(Al_p/Corg) \times 100$ e o conteúdo de Al extraído por $CuCl_2$ (a), Al_2Cl_3 (b) e KCl (c). Para valores de $(Al_p/Corg) \times 100$ superiores a 20 (linha tracejada) há redução dos valores médios de Al extraído pelos diferentes extratores não tamponados, sobretudo para $LaCl_3$ e KCl , acentuando-se para valores acima de 40. $CuCl_2$, no entanto, mostra elevada capacidade extratora para um amplo limite de saturação por Al no húmus.

essas amostras reconhecidamente apresentam compostos inorgânicos amorfos de Al (Figura 4), ajudam a corroborar essa assertiva e somam-se à interpretação sobre a adequabilidade de todos os reagentes aqui utilizados na extração de diferentes formas de Al, o que também pode ser extraído da figura 8a,b,c. Nela, observa-se a relação entre a saturação por Al no húmus e seu grau de estabilidade.

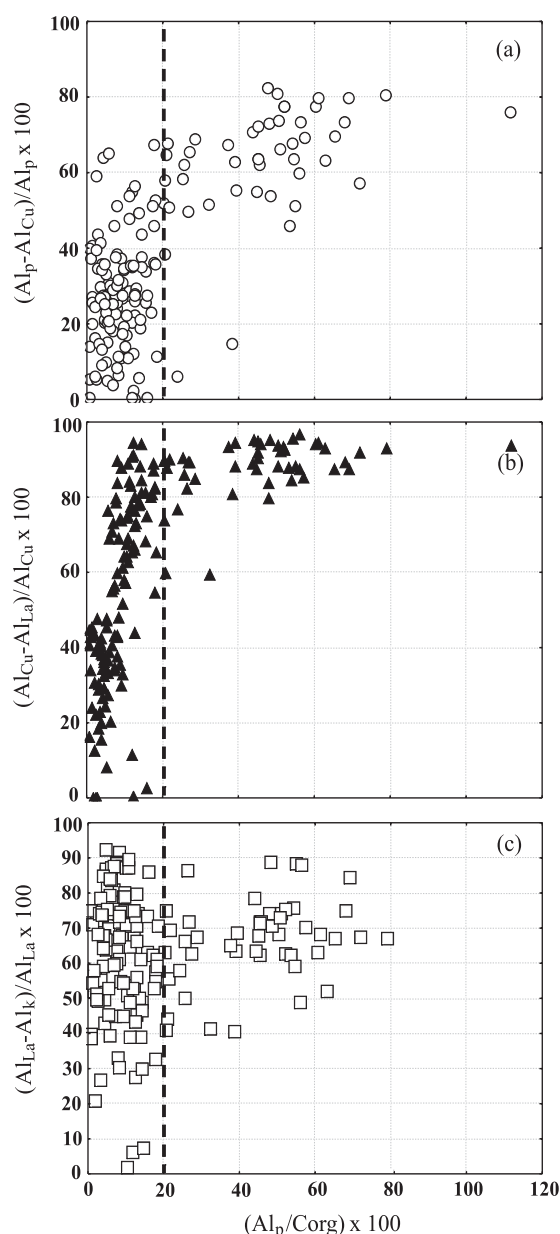


Figura 8. Relação entre $(Al_p/Corg) \times 100$ e (a) $((Al_p - Al_{Cu})/Al_p) \times 100$, (b) $((Al_{Cu} - Al_{La})/Al_{Cu}) \times 100$ e (c) $((Al_{La} - Al_K)/Al_{La}) \times 100$ para o conjunto de amostras com valores positivo ou nulo da diferença entre extratores. Amostras de horizontes Bs, Bhs e C são predominantes para valores de saturação por Al no húmus superiores a 20 (linha tracejada), as quais detêm as formas mais estáveis da associação Corg-Metal.

Estabilidade da interação Al-húmus

García-Rodeja et al. (2004), seguindo as interpretações comumente utilizadas na literatura sobre reagentes seletivos e formas de Al, estabeleceram os seguintes parâmetros para avaliar a interação desse elemento à matéria orgânica em ordem decrescente de estabilidade: $Al_p - Al_{Cu}$, $Al_{Cu} - Al_{La}$ e $Al_{La} - Al_K$. Na

figura 8, observa-se que há tendência de aumento médio da diferença entre extratores à medida que aumenta a saturação por Al no húmus, sobretudo ao se analisarem as formas mais estáveis da interação, $Al_p - Al_{Cu}$ e $Al_{Cu} - Al_{La}$. Assim, quanto maior a diferença entre extratores, maior a estabilidade da interação Al-húmus (Urrutia et al., 1995), tendendo a aumentar concomitantemente com a saturação do elemento no húmus, o que é evidente na figura 8a,b. No entanto, a diferença $Al_{La} - Al_K$ (Figura 8c) não se mostra máxima em valores de saturação por Al no húmus superiores a 20, o que está de acordo com os apontamentos de García-Rodeja et al. (2004), uma vez que essa diferença ($Al_{La} - Al_K$) representa compostos de menor estabilidade Al-húmus em relação às demais analisadas ($Al_p - Al_{Cu}$ e $Al_{Cu} - Al_{La}$), as quais foram máximas acima desse valor, corroborando a maior estabilidade da interação C-metal para alguns horizontes Bs, Bhs e C aqui estudados. Esses horizontes apresentaram valores de saturação por Al no húmus predominantemente superiores a 20 (Figura 4).

Urrutia et al. (1995) também identificaram a presença de complexos Al-húmus mais lábeis em horizontes A, E e Bh de Espodosolos europeus, comparativamente aos horizontes Bs e horizontes A de Andossolos. Daí a baixa eficácia do $LaCl_3$ e KCl a valores de saturação por Al no húmus superiores a 20, reduzindo concomitantemente ao aumento tanto da saturação (Figuras 7b,c) como da estabilidade (Figura 8) da interação C-metal. Esses fatos são comprovados pela correlação da diferença entre extratores e a saturação por Al no húmus. A figura 9 evidencia que a fração de Al de maior estabilidade (Figura 9a) encontra-se acima de 20 ($(Al/Corg) \times 100$), havendo redução dos valores médios da diferença à medida que reduz a estabilidade da interação Al-húmus (Figura 9b,c), o que é mais evidente para valores de saturação do elemento no húmus acima de 40.

As considerações e interpretações enunciadas concernentes à estabilidade e ao grau da interação do Al no húmus são inverossímeis se tanto o extrator pirofosfato como o $CuCl_2$ extraírem significativas porções inorgânicas de Al, sobretudo em valores de saturação por Al no húmus superiores a 20. Além da boa correlação entre Corg e Al_p (Figura 5), o quadro 1 ajuda a analisar esses fatos. Nele, observa-se que o Corg relaciona-se significativamente com as variáveis $Al_p - Al_{Cu}$ ($r = 0,71^{***}$), $Al_{Cu} - Al_{La}$ ($r = 0,89^{***}$) e $Al_{La} - Al_K$ ($r = 0,74^{***}$), enquanto apenas a fração especificamente extraída com pirofosfato ($Al_p - Al_{Cu}$; $r = 0,51^{***}$), bem como as frações Al_p ($0,60^{***}$) e Al_o ($r = 0,86^{***}$), relacionam-se significativamente a 1% com o Al presente na estrutura dos minerais amorfos ($Al_o - Al_p$; $r = 0,51^{***}$).

Os parâmetros estatísticos do quadro 1 sugerem – para esse conjunto de amostras que reconhecidamente apresentam Al inorgânico não cristalino na sua composição (Figura 4) – que tanto o $CuCl_2$ como o $LaCl_3$ extraem predominantemente Al ligado à matéria orgânica, visto que os maiores valores de r ocorrem

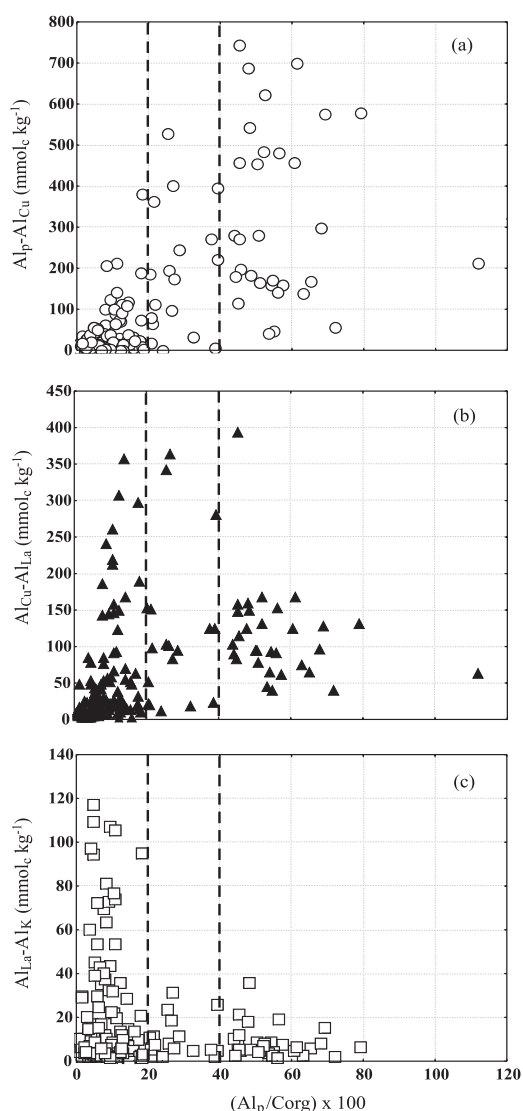


Figura 9. Relação entre $(Al_p/Corg) \times 100$ e (a) Al_p-Al_{Cu} , (b) $Al_{Cu}-Al_{La}$ e (c) $Al_{La}-Al_K$. As frações de maior estabilidade da interação Corg-Metal (Al_p-Al_{Cu}) encontram-se a valores de $(Al_p/Corg) \times 100$ acima de 20, acentuando-se a valores acima de 40 (linhas tracejadas).

para a relação entre as variáveis Al_{Cu} ($r = 0,91^{***}$) e $Al_{Cu}-Al_{La}$ ($r = 0,89^{***}$) com o Corg. Além disso, há decréscimo desse parâmetro à medida que se relacionam as formas inorgânicas não cristalinas (Al_o-Al_p) à menor estabilidade da interação Al-húmus, com valores não significativos a 1 % para a relação entre Al_o-Al_p e as variáveis $Al_{Cu}-Al_{La}$ ($r = 0,33^{ns}$) e $Al_{La}-Al_K$ ($r = 0,27^{ns}$). Esse decréscimo dos valores de r também ocorre entre Al_o-Al_p e as formas de Al analisadas em ordem decrescente de extractabilidade, de forma que Al_o ($r = 0,86^{***}$) e Al_p ($r = 0,60^{***}$) mostram correlações significativas com Al_o-Al_p a 1 %, enquanto para Al_{Cu} ($r = 0,31^{ns}$) e Al_{La} ($0,13^{ns}$) essas correlações não são significativas no mesmo nível de significância.

O comportamento da fração mais estável de Al e especificamente extraída pelo pirofosfato (Al_p-Al_{Cu}) mostra-se diferente do das demais (Quadro 1). Essa fração relaciona-se significativamente tanto às formas inorgânicas não cristalinas (Al_o-Al_p) como ao Corg (Quadro 1), sugerindo que ambas as formas (orgânicas e inorgânicas de Al) podem ser corresponsáveis pelo conteúdo do elemento especificamente extraído pelo pirofosfato (Al_p-Al_{Cu}). Isso corrobora o enunciado acima de que a menor eficácia dos extratores não tampoados em valores de saturação por Al no húmus superiores a 20 (Figura 3) pode ser consequência tanto da reduzida habilidade deles em dissolver compostos orgânicos de maior estabilidade, como da reconhecida capacidade do pirofosfato de extrair formas inorgânicas de Al.

Considerações sobre a seletividade do pirofosfato de sódio

A máxima capacidade complexante de 0,22, determinada pela coextração de Al e C para formas sintéticas de substâncias húmicas (Higashi, 1983), é extrapolada para muitas amostras aqui estudadas (Figuras 3 e 4). Os seguintes fatores podem ser corresponsáveis por esses resultados: (a) na determinação da saturação por Al no húmus ($Al_p/Corg$) normalmente utiliza-se o teor de Corg do extrato pirofosfato, o qual é geralmente inferior ao C obtido da amostra, conforme método aqui adotado (Gomes et al., 2007); (b) a capacidade do pirofosfato de extrair

Quadro 1. Coeficientes de correlação r e níveis de significância p do momento do produto Pearson para o conjunto de dados com valores de $(Al_p/Corg) \times 100$ iguais ou superiores a 20 e diferenças Al_o-Al_p positivas

Variáveis ⁽¹⁾ / _n ⁽²⁾	Al_o		Al_p		Al_{Cu}		Al_{La}		Al_p-Al_{Cu} ⁽³⁾		$Al_{Cu}-Al_{La}$ ⁽⁴⁾		$Al_{La}-Al_K$ ⁽⁵⁾	
	r	p	r	p	r	p	r	p	r	p	r	p	r	p
Corg / 48	0,83	<0,0001	0,80	<0,0001	0,91	<0,0001	0,81	<0,0001	0,71	<0,0001	0,89	<0,0001	0,74	<0,0001
Al_o-Al_p / 39	0,86	<0,0001	0,60	<0,0001	0,31	0,048	0,13	0,41	0,51	0,0006	0,33	0,04	0,27	0,09

⁽¹⁾ Al_o-Al_p : subtração entre o Al extraído com oxalato (Al_o) e o Al extraído por pirofosfato (Al_p), referindo-se ao elemento presente na estrutura dos minerais amorfos (García-Rodeja et al., 2004); Corg: carbono orgânico. ⁽²⁾ n: número de amostras. ⁽³⁾ Al_p-Al_{Cu} : Al extraído por pirofosfato (Al_p) menos o Al extraído por $CuCl_2$ (Al_{Cu}), ou seja, a fração do Al especificamente extraída pelo pirofosfato. ⁽⁴⁾ $Al_{Cu}-Al_{La}$: Al extraído por $CuCl_2$ (Al_{Cu}) menos o Al extraído por $LaCl_3$ (Al_{La}), ou seja, a fração do elemento especificamente extraída pelo $CuCl_2$. ⁽⁵⁾ $Al_{La}-Al_K$: Al extraído por $LaCl_3$ (Al_{La}) menos o Al extraído por KCl (Al_K), ou seja, a fração do Al especificamente removida pelo $LaCl_3$.

outras formas de Al que não somente aquelas associadas à matéria orgânica do solo; e (c) a natureza diferenciada das substâncias húmicas dos solos estudados, o que pode resultar no Al sendo retido com diferentes afinidades (Tadashi et al., 1995), quantidades (Stevenson, 1982; Skjemstad, 1992) e com interações químicas outras que não somente a sua complexação (Kaiser & Zech, 1996), provavelmente em sítios específicos da matéria orgânica (Ponette et al., 1996). Esse último fator pode ser o principal responsável pela significativa correlação entre o Corg e as variáveis Al_p (Figura 5) e Al_{Cu} (Quadro 1).

A saturação por Al no húmus ($Al_p/Corg$), segundo método aqui utilizado, pode ser considerada um parâmetro adicional na avaliação da mineralogia dos solos estudados, bem como da seletividade do reagente pirofosfato, uma vez que valores acima de 20 de ($Al_p/Corg$) x 100 alertam para uma provável presença de formas inorgânicas de Al (Figura 4) e a contribuição dessas formas para o extrato pirofosfato (Quadro 1).

CONCLUSÕES

1. A máxima capacidade complexante de 0,22 determinada pela coextração de Al e Corg para formas sintéticas de substâncias húmicas foi extrapolada aqui para muitas amostras, sobretudo para alguns horizontes Bs, Bhs, Bsm e horizontes C, todos bem drenados. A falta de seletividade do reagente pirofosfato para formas orgânicas de Al pode ser parcialmente responsável por esse resultado.

2. Enquanto o pirofosfato parece extrair outras formas que não somente Al ligado à matéria orgânica, os reagentes $CuCl_2$ e $LaCl_3$, menos eficazes que o pirofosfato na sua capacidade extratora, mostraram maior seletividade para essa forma do elemento, mesmo para aquelas amostras que reconhecidamente apresentam Al inorgânico.

3. Os cloretos não tamponados podem ser utilizados como critério na avaliação da seletividade do reagente pirofosfato.

4. Os resultados apresentados convergem para a adequabilidade de todos os extratores utilizados, inclusive do pirofosfato, por permitirem estabelecer relações e interpretações contundentes quanto ao entendimento da química dos complexos Al-húmus dos solos de restinga estudados. Assim, esses extratores são adequados aos estudos e entendimento dos processos envolvidos na gênese de Espodosolos tropicais.

AGRADECIMENTOS

À CAPES, pelo financiamento do doutorado-sanduiche do primeiro autor (convênio CAPES/MECD-DGU); à FAPESP, por meio do projeto "Solos sob

vegetação de restinga no Estado de São Paulo: relações solo-paisagem, pedogênese e alterações com o uso agrícola", pelo apoio financeiro; e à Maria Santiso Taboada, técnica do laboratório da USC, pelo auxílio nas análises laboratoriais.

LITERATURA CITADA

- BASCOMB, C.L. Distribution of pyrophosphate-extractable iron and organic carbon in soils of various groups. *J. Soil Sci.*, 19:251-268, 1968.
- 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.
- BUURMAN, P. & JONGMANS, A.G. Podzolisation and soil organic matter dynamics. *Geoderma*, 125:71-83, 2005.
- BUURMAN, P.; LAGEN, B. & VELTHORST, E.J. Manual of soil and water analysis. Leiden, Backhuys Publishers Leiden, 1996. 314p.
- CHILDS, C.W.; PARFITT, R.L. & LEE, R. Movement of aluminium as an inorganic complex in some podzolized soils, New Zealand. *Geoderma*, 29:139-155, 1983.
- COELHO, M.R. Caracterização e gênese de Espodosolos da planície costeira do Estado de São Paulo. São Paulo, Universidade de São Paulo, 2008. 270p. (Tese de Doutorado).
- COELHO, M.R.; MARTINS, V.M.; VIDAL-TORRADO, P.; OTERO-PÉREZ, X.L.; VAZQUEZ, F.M. Relação solo-relevo-substrato geológico nas restingas da planície costeira do Estado de São Paulo. *R. Bras. Ci. Solo*, 34:833-846, 2010a.
- COELHO, M.R.; VIDAL-TORRADO, P.; MARTINS, V.M.; OTERO-PÉREZ, X.L.; VÁZQUEZ, F.M. Fracionamento do Al por técnicas de dissoluções seletivas em Espodosolos da planície costeira do estado de São Paulo. *Rev. Bras. Ci. Solo*, 34:1081-1092, 2010b.
- DAHLGREN, R.A. & WALKER, W.J. Aluminum release rates from selected Spodosol Bs horizons: Effect of pH and solid-phase aluminum pools. *Geochem. Cosmochim. Acta*, 57:57-66, 1993.
- DAHLGREN, R.A. & UGOLINI, F.C. Distribution and characterization of short-range-order minerals in Spodosols from the Washington Cascades. *Geoderma*, 48:391-413, 1991.
- DE CONINCK, F. Major mechanisms in formation of spodic horizons. *Geoderma*, 24:101-126, 1980.
- DRISCOLL, C.J.; van BREEMEN, N. & MULDER, J. Aluminum chemistry in a forested Spodosol. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 49:437-444, 1985.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA – EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa em Solos. Sistema brasileiro de classificação de solos. 2.ed. Brasília, Embrapa, Produção de informação; Rio de Janeiro, Embrapa, Centro Nacional de Pesquisa em Solos, 2006. 306p.

- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA – EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa em Solos. Manual de métodos de análise de solo. 2.ed. Rio de Janeiro, 1997. 212p.
- FARMER, V.C.; RUSSEL, J.D. & BERROW, M.L. Imogolite and proto-imogolite allophone in spodic horizon: Evidence for a mobile aluminum silicate complex in podzol formation. *J. Soil Sci.*, 31:673-684, 1980.
- GARCÍA-RODEJA, E.; SILVA, B.; GARCÍA, C. & MACÍAS, F. Propiedades de los suelos desarrollados sobre las anfibolitas de Santiago-Ponte Ulla. *An. Edaf. Agrób.*, 45:1271-1297, 1986.
- 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.
- GOMES, F.H.; VIDAL-TORRADO, P.; MACÍAS-VAZQUEZ, F.; GHERARDI, B. & OTERO, X.L. Solos sob vegetação de restinga na Ilha do Cardoso-SP: I- Caracterização e classificação. *R. Bras. Ci. Solo*, 31:1563-1580, 2007.
- HARGROVE, W.L. & THOMAS, G.W. Extraction of aluminum-organic matter complexes. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 45:151-153, 1981.
- 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.
- HIGASHI, T. Characterization of Al/Fe-humus complexes in dustrandpeats through comparison with synthetic forms. *Geoderma*, 31:277-288, 1983.
- HIGASHI, T.; DE CONINCK, F. & GELAUE, F. Characterization of some spodic horizons of the Campine (Belgium) with dithionite-citrate, pyrophosphate and sodium hydroxide-tetraborate. *Geoderma*, 25:131-142, 1981.
- JARVIS, S.C. Forms of aluminum in some acid permanent grassland soils. *J. Soil Sci.*, 37:211-222, 1986.
- JEANROY, E. & GUILLET, B. The occurrence of suspended ferruginous particles in pyrophosphate extracts of some soil horizons. *Geoderma*, 26:95-106, 1981.
- JUO, A.S. & KAMPRATH, E.J. Cooper chloride as an extractant for estimating the potentially reactive aluminum pool in acid soils. *Soil Sci Soc. Am. J.*, 43:35-38, 1979.
- KAISER, K. & ZECH, W. Defects in estimation of aluminum in humus complexes of podzolic soils by pyrophosphate extraction. *Soil Sci.*, 161:452-458, 1996.
- KODAMA, H. & ROSS, G.J. Tiron dissolution method used to remove and characterize inorganic components in soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 55:1180-1186, 1991.
- LEE, F.Y.; YUAN, T.L. & CARLISLE, V.W. Nature of cementing materials in ortstein horizons of selected Florida Spodosols: II. Soil properties and chemical form(s) of aluminum. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 52:1796-1801, 1988.
- LOPES, J.M.; VITAL-TORRADO, P. COELHO, M.R. & MARTINS, V.M. Influência da idade nas substâncias húmicas de horizontes espódicos na planície costeira do Estado de São Paulo. In: SIMPÓSIO INTERNACIONAL DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 16., 2008. Piracicaba. Anais... Piracicaba, ESALQ, 2008. CD-ROM.
- McKEAGUE, JA. An evaluation of 0,1 M pyrophosphate and pyrophosphate-dithionite in comparison with oxalate as extractants of the accumulation products in podzols and some other soils. *Can. J. Soil Sci.*, 46:12-22, 1967.
- McKEAGUE, J.A.; BRYDON, J.E. & MILES, N.M. Differentiation of forms of extractable iron and aluminum in soils. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 35:33-38, 1971.
- McKEAGUE, J.A. & SCHUPPLI, P.A. Changes in concentration of iron and aluminum in pyrophosphate extracts of soil and composition of sediment resulting from ultracentrifugation in relation to spodic horizon criteria. *Soil Sci.*, 134:265-270, 1982.
- MARTINS, S.E.; ROSSI, L.; SAMPAIO, P.S.P. & MAGENTA, M.A.G. Caracterização florística de comunidades vegetais de restinga em Bertiooga, SP, Brasil. *Acta Bot. Bras.*, 22:249-274, 2008.
- OATES, K.M. & KAMPRATH, E.J. Soil acidity and liming: I. Effect of the extracting solution cation and pH on the removal of aluminum from acid soils. *Soil Sci Soc. Am. J.*, 47:686-689, 1983a.
- 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, 1983b.
- OLIVEIRA, J.B.; JACOMINE, P.K.T. & CAMARGO, M.N. Classes gerais de solos do Brasil: Guia auxiliar para seu reconhecimento. 2.ed. Jaboticabal, FUNEP, 1992. 201p.
- PAGÉ, C.R. & KIMPE, C.R. Dissolution des composés ferrugineux et alumineux des horizons B podzoliques de sols du Québec par de dithionite-citrate, l'oxalate, le pyrophosphate et le tetraborate. *Can. J. Soil Sci.*, 69:451-459, 1989.
- PARFITT, R.L. & HENMI, T. Comparison of an oxalate-extraction method and an infrared spectroscopic method for determining allophane in soil clays. *Soil Sci. Plant Nutr.*, 28:183-190, 1982.
- PATERSON, E.; CLARK, L. & BIRNIE, C. Sequential selective dissolution of iron, aluminium, and silicon from soils. *Comm. Soil Sci. Plant Anal.*, 24:2015-2023, 1993.
- PONETTE, Q.; ANDRE, D. & DUFEY, J.E. Chemical significance of aluminium extracted from three horizons of an acid forest soil, using chloride salt solutions. *Eur. J. Soil Sci.*, 47:89-95, 1996.
- RAIJ, B.van; ANDRADE, J.C.; CANTARELLA, H. & QUAGGIO, J.A. Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais. Campinas, Instituto Agrônomo, 2001. 285p.
- 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. 5.ed. Viçosa, MG, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2005. 100p.

- SAUER, D.; SPONAGEL, H.; SOMMER, M.; GIANI, L.; JAHN, R. & STAHR, K. Review article – Podzol: Soil of the year 2007 – A review on its genesis, occurrence, and functions. *J. Plant Nutr. Soil Sci.*, 170:581-597, 2007.
- SETZER, J. Atlas climático e ecológico do Estado de São Paulo. São Paulo, Centrais Elétricas de São Paulo, 1966. 61p.
- SHOJI, S. & FUJIWARA, Y. Active aluminum and iron in the humus horizons of Andosols from northeastern Japan: Their forms, properties and significance in clay weathering. *Soil Sci.*, 137:216-226, 1984.
- SKJEMSTAD, J.O. Genesis of podzols on coastal dunes in Southern Queensland. III. The role of aluminium-organic complexes in profile development. *Aust. J. Soil Res.*, 30:645-665, 1992.
- SOON, Y.K. Fractionation of extractable aluminum in acid soils: A review and a proposed procedure. *Comm. Soil Sci Plant Anal.*, 24:1683-1708, 1993.
- STEVENSON, F.J. Humus chemistry: Genesis, composition and reactions. New York, Wiley, 1982. 443p.
- SUGUIO, K & MARTIN, L. Quaternary marine formations of the state of São Paulo and southern Rio de Janeiro. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON COASTAL EVOLUTION IN THE QUATERNARY. 1978, São Paulo. Anais...São Paulo, IGCB/IG-USP/SBG, 1978. 55p. (Special Publication, 1).
- SUGUIO, K.; TATUMI, S.H. & KOWATA, E.A. The Comprida Island inactive dune ridges and their possible significance for the island evolution during the Holocene, State of São Paulo, Brazil. *An. Acad. Bras. Ci.*, 71:623-630, 1999.
- TAKAHASHI, T.; FUKUOKA, T. & DAHLGREN, R.A. Aluminum solubility and release from soil horizons dominated by aluminum-humus complexes. *Soil Sci Plant Nutr.*, 41:119-131, 1995.
- URRUTIA, M.; MACÍAS, F. & GARCÍA-RODEJA, E. Evaluación del CuCl_2 y del LaCl_3 como extractantes de aluminio en suelos ácidos de Galicia. *Nova Acta Cient. Comp. (Biología)*, 5:173-182, 1995.
- van BREEMEN, N. & BUURMAN, P. Soil formation. 2.ed. Dordrecht, Kluwer Academic Publishers, 2002. 404p.