

# DETERMINAÇÃO DE ALUMÍNIO TÓXICO ÀS RAÍZES DO TRIGO POR POTENCIOMETRIA COM ELETRODO SELETIVO DE FLUORETO<sup>1</sup>

MÁRIO MIYAZAWA<sup>2</sup>, GILBERTO O. CHIERICE<sup>3</sup> e MARCOS A. PAVAN<sup>4</sup>

**RESUMO** - Avaliou-se o método potenciométrico com o eletrodo seletivo de fluoreto (ESIF) para estimar as espécies tóxicas de Al às raízes do trigo em soluções pura e de solo e em solos ácidos tratados com doses de calcário. Comparou-se Al-ESIF com o método espectrofotométrico com a solução de ferron. O crescimento das raízes diminuiu exponencialmente com o aumento de Al-ESIF, cuja técnica detectou principalmente as espécies  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{AlOH}^{2+}$  e  $\text{Al(OH)}^{2+}$ . A concentração de Al-ESIF nos solos sem calcário (pH 4,0) variou de 30 a  $2100 \times 10^{-6}\text{M}$  e diminuiu com o aumento do pH até valores não detectáveis em pH > 5,6. Al-ferron foi superior ao Al-ESIF em todos os pH estudados. Os complexos de Al em pH > 5,6 foram reativos com ferron, mas não com  $\text{F}^-$ . Al-ESIF apresentou a melhor estimativa das espécies tóxicas de Al às raízes do trigo.

**Termos para indexação:** *Triticum aestivum*, especiação de Al, ligante orgânico, solos ácidos, toxicidade.

## DETERMINATION OF TOXIC ALUMINUM FOR WHEAT ROOTS BY POTENTIOMETRY WITH FLUORID ION SELECTIVE ELECTRODE

**ABSTRACT** - A potentiometric technique with fluoride ion selective electrode (FISE) was evaluated for its ability to estimate toxic Al species for wheat root growth in pure and soil solution, and in limed and unlimed treatments of selected acid soils. Al-FISE was compared with a spectrophotometric-ferron method. Root growth decreased exponentially with increasing Al-FISE. The dominant forms of Al-ESIF was estimated by Geochem as  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{AlOH}^{2+}$ , and  $\text{Al(OH)}^{2+}$ . Al-FISE concentration in unlimed soil solution ranged from 30 to  $2100 \times 10^{-6}\text{M}$  and decreased with increasing soil pH. Al-ferron was greater than Al-FISE for all pH studied. Above pH 5.6 Al-FISE was undetectable but Al-ferron increased in soils high in dissolved organic carbon. Al complexes above pH 5.6 was reactive with ferron but not with  $\text{F}^-$  ion. Al-FISE was better predictor of the toxic Al species for wheat root growth than Al-ferron.

**Index terms:** *Triticum aestivum*, Al speciation, organic ligand, acid soils, toxicity.

## INTRODUÇÃO

Os ânions inorgânicos ( $\text{OH}^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , etc.) e orgânicos (citrato, tartarato, oxalato, humato, etc.) podem complexar, polimerizar ou precipitar o Al, alterando a distribuição das espécies químicas na solução (Lind & Hem 1975, Singh 1982,

Hue et al. 1986). Na presença destes ânions, os métodos convencionais para determinação de Al (colorimétrico, espectrofotométrico, titulométrico, etc.) não refletem necessariamente o Al tóxico, porque não separam as espécies tóxicas [ $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$  e  $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ ] das não-tóxicas ( $\text{AlSO}_4^{4-}$ , Al-polímeros e Al-ligante orgânico) Pavan & Bingham 1982, Pavan et al. 1982 Alva et al. 1986, Cameron et al. 1986, Hue et al. 1986).

Algumas modificações têm sido sugeridas nas técnicas analíticas para a determinação da fração tóxica de al às plantas. Blamey et al. (1983) determinaram o al tóxico pelo método colorimétrico com alumínio sem acidificação e aquecimento. James et al. (1983) sugeriram uma modificação no

<sup>1</sup> Aceito para publicação em 8 fevereiro de de 1993.

Extraído da Tese de Doutorado do primeiro autor, apresentada ao Instituto de Física e Química de São Carlos, USP.

<sup>2</sup> Químico, Dr., Instituto Agronômico do Paraná (IAPAR), Caixa Postal 1331, CEP 86001, Londrina, PR.

<sup>3</sup> Prof., Dr., Instituto de Física e Química de São Carlos - USP, Caixa Postal 369, CEP 13650 São Carlos, SP.

<sup>4</sup> Eng.-Agr., Ph.D., IAPAR.

tempo de reação para 15 minutos no método espectrofotométrico com o reagente 8-hidroxiquinolina para a determinação do Al tóxico. entretanto, estas técnicas foram conduzidas experimentalmente utilizando-se sistemas simples de Al-OH ou sintéticos contendo baixo nível equimolar de Al-ligantes-orgânico-inorgânico.

Recentemente, Miyazawa (1990) propôs um método potenciométrico para a determinação indireta de Al utilizando o eletrodo seletivo de íon fluoreto (ESIF). Devido à simplicidade de manuseio, especificidade, sensibilidade e formação de complexos estáveis de  $\text{Al}^{3+}$  com  $\text{F}^-$ , há o interesse na avaliação do uso desta técnica para a determinação de Al tóxico às plantas.

O objetivo deste trabalho foi determinar as espécies de Al às raízes do trigo utilizando-se o ESIF em soluções sintéticas e em extratos de solo.

## MATERIAL E MÉTODOS

**Solução sintética** - Preparou-se uma solução-estoque de Al  $10^{-2}\text{M}$ , dissolvendo-se 0,269 g de lâmina de Al em HCl concentrado, evaporou-se o excesso do ácido e completou-se o volume para  $1000\text{cm}^3$  com água destilada. Transferiu-se um volume desta solução estoque para frascos de  $500\text{ cm}^3$  contendo uma solução nutritiva  $[\text{Ca}(\text{NO}_3)_2] 5 \times 10^{-5}\text{M}$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $2 \times 10^{-5}\text{M}$  e  $\text{KNO}_3$   $5 \times 10^{-5}\text{M}$ ] até obter as seguintes concentrações de Al: 0, 2, 4, 6, 9, 12, 15 e  $18 \mu\text{M}$ . Ajustou-se o pH para 4,5, completou-se o volume até à marca com água destilada e transferiram-se duas sementes pré-germinadas de trigo (*Triticum aestivum*, cv. Anahuac) sobre

uma tela de nylón em contato com a solução continuamente aerada. Diariamente, completou-se o volume de água evaporado, e após cinco dias mediu-se o comprimento das raízes primárias.

**Solução do solo** - Coletaram-se amostras de cinco solos de camada 0-20 cm de profundidade e transferiram-se para o laboratório onde foram secas ao ar, moídas, passadas em peneiras de 2 mm (TFSA) e analisadas (Tabela 1). O procedimento de extração da solução do solo consistiu na transferência de 1.000 g de TFSA para frascos de plástico, adição de água destilada até o ponto de saturação, repouso por um período de, aproximadamente, doze horas, extração de cerca de  $2,5\text{ cm}^3$  da solução do solo com bomba a vácuo, e centrifugação a 7.000 rpm por 10 minutos. A seguir analisou-se a solução do solo (Tabela 2).

Cinquenta centímetros cúbicos ( $50\text{ cm}^3$ ) das soluções de solo foram transferidos para frascos de  $500\text{ cm}^3$  e adicionou-se um volume da solução estoque de Al para obter as seguintes concentrações: 0, 5, 10, 15, 20 e  $15 \mu\text{M}$ . Ajustou-se o pH para 4,5 e foram transferidas duas sementes pré-germinadas de trigo da cultivar Anahuac sobre uma tela de nylón em contato com a solução. Conduziu-se o experimento de forma idêntica ao experimento a solução sintética.

**Solo** - Foram coletadas e preparadas amostras de três solos de forma idêntica à descrita no experimento com a solução do solo (A análise química dos solos é apresentada na Tabela 1 (solo nº 6, 7 e 8). A seguir, adicionou-se  $\text{CaCO}_3$  em doses necessárias para neutralizar 0, 50, 100, 150 e 200% da acidez do solo extraída com a solução KCl 1M e titulada com NaOH 0,025N, denominada de Al-KCl. Para minimizar o efeito salino, adicionou-se  $\text{CaCl}_2$  em doses necessárias para manter o teor de  $\text{Ca}^{2+}$  em todos os tratamentos, equivalente a

**TABELA 1. Características dos solos utilizados nos experimentos: solução do solo (solo nº 1, 2, 3, 4 e 5) e incubação com  $\text{CaCO}_3$  (solos nº 6, 7 e 8).**

Solo nº	Local	Unidade de solo	pH $\text{CaCl}_2$	Al	Ca		Mg	K	C (%)
					(meq/100 g)				
1	Londrina	LRe	5,3	-	15,1	3,29	0,37	2,1	
2	Assai	LRe	6,1	-	22,6	6,17	2,00	1,8	
3	Medianeira	LRe	5,6	-	17,4	3,46	0,75	1,7	
4	Toledo	TRe	5,7	-	11,2	4,44	0,35	1,6	
5	Matelândia	LRe	5,8	-	8,1	3,00	1,20	1,4	
6	Irati	Ca	3,7	5,27	0,55	0,41	0,43	3,01	
7	Pato Branco	LRa	4,0	2,24	1,77	0,90	0,22	2,97	
8	Ortigueira	Ca	3,7	4,68	0,50	0,33	0,40	3,13	

**TABELA 2.** Composição química da solução do solo antes da adição das soluções padrões de Al.

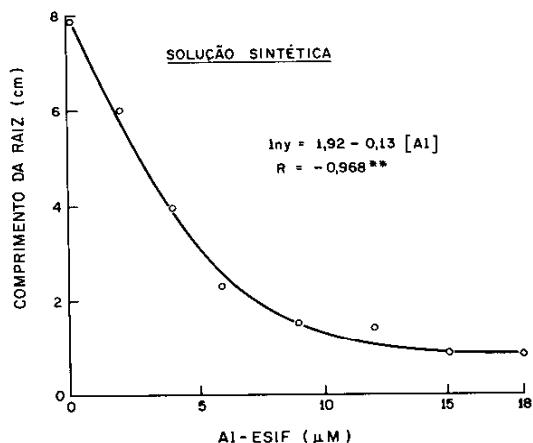
Solo	Al	Ca	Mg	K	Mn	Fe	PO <sub>4</sub>	NO <sub>3</sub>	SO <sub>4</sub>
(x 10 <sup>-6</sup> M)									
Londrina	5,2	75	32	1,5	6,3	5,8	0,2	36	75
Assai	2,1	97	41	11,4	0,8	1,2	0,4	28	57
Medianeira	1,6	47	16	2,2	1,2	4,4	0,4	30	55
Toledo	4,0	188	98	4,0	1,1	5,0	0,8	36	-
Matelândia	0,6	115	75	18,4	8,5	0,2	0,1	18	37

duas vezes Al-KCl. Após um período de incubação de 30 dias com a umidade mantida próxima à capacidade de campo, foram transferidos 1.000 de solo para vazos de plástico e plantadas em cada vaso seis sementes pré-germinadas de trigo da cultivar Anahuac. Após sete dias, foram retiradas as plantas dos vasos, separadas suas raízes do solo, através de lavagens em água corrente; determinou-se o comprimento das raízes primárias, e foram separadas as raízes da parte aérea, e secas em estufa a 60°C até peso constante (peso seco). Coletaram-se amostras de solo para determinação dos elementos trocáveis e solúveis.

**Determinação de Al** - Em todos os experimentos determinou-se Al por potenciometria com o eletrodo de ion fluoreto (Miyazawa 1990) e por espectrofotometria pelo método modificado com a solução de ferron (Kubota et al. 1986). Utilizou-se o programa GEO-CHEM para a especificação química de Al (Sposito & Mattigod 1980).

## RESULTADOS E DICUSSÃO

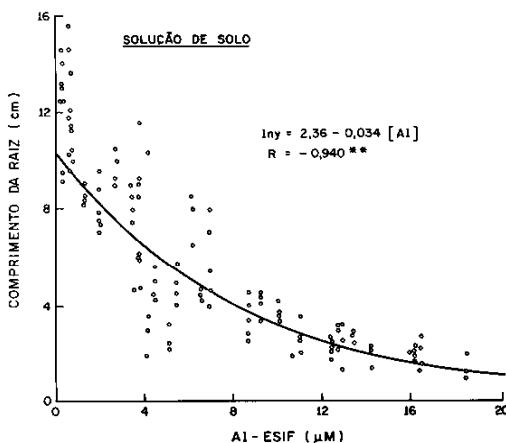
**Solução sintética** - O crescimento das raízes do trigo diminuiu exponencialmente com o aumento da concentração de Al-ESIF (Fig. 1). Considerando como 100% o valor do crescimento radicular correspondente ao tratamento sem Al, a concentração de 2 µM de Al proporcionou um crescimento de 80% das raízes primárias. Concentrações superiores a 8 µM de Al causaram inibição total no crescimento das raízes. Tem sido documentado que apenas as espécies Al<sup>3+</sup>, AlOH<sup>2+</sup> e Al(OH)<sub>2</sub><sup>+</sup> são tóxicas para as plantas (Pavan & Bingham 1982, Alva et al. 1986, Cameron et al. 1986, Pavan & Miyazawa 1991). Conforme estimativa do programa GEOCHEM nas condições do presente experimento, as espécies químicas dominantes de Al foram Al<sup>3+</sup>, AlOH<sup>2+</sup> e



**FIG. 1.** Efeito do Al-ESIF no crescimento das raízes do trigo em solução sintética.

Al(OH)<sub>2</sub><sup>+</sup>, contribuindo com 64%, 15% e 21%, respectivamente, aos valores das concentrações de Al tóxico apresentados na Fig. 1. Estes resultados de teores tóxicos de Al foram comparativamente inferiores aos obtidos por Camargo & Oliveira (1981), que estudaram a tolerância de cultivares de trigo ao Al. Esta diferença nos resultados de Al tóxico pode ser atribuída à metodologia utilizada na determinação de Al e no preparo da solução (pH, composição química, força iônica, etc.) e com a cultivar Anahuac utilizada no presente estudo, considerada como uma das mais sensíveis à toxidez de Al.

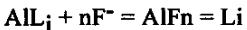
**Solução do solo** - O aumento da concentração de Al-ESIF diminuiu progressivamente o crescimento das raízes do trigo na solução do solo (Fig. 2). Comparando-se as duas soluções



**FIG. 2. Efeito do Al-ESIF no crescimento das raízes do trigo em solução de solo.**

(sintética e do solo) em uma determinada concentração de Al, o crescimento das raízes foi menor na solução sintética. Esta diferença provavelmente deveu-se à presença de ligantes orgânicos e inorgânicos na solução do solo, diminuindo a atividade do Al livre ( $Al^{3+}$ ). Adams & Lund (1966), Pavan et al. (1982) e Noble et al. (1988) também observaram que a presença de ligantes diminui a atividade de  $Al^{3+}$ . Estes autores também documentaram que a atividade de  $Al^{3+}$  foi o parâmetro que apresentou a melhor correlação com o crescimento das raízes de algodoeiro, cafeeiro e soja, respectivamente.

A provável reação química que ocorreu na determinação de Al-ESIF na solução do solo foi:



onde  $Li$  (ligante) =  $L_1 + L_2 + L_3 + \dots$  etc. A adição de  $F^-$  em excesso na amostra causou duas reações importantes: inicialmente, o  $F^-$  complexou-se com  $Al^{3+}$ , e depois deslocou o Al dos complexos orgânicos ( $Al-L$ ) com ligações mais fracas que  $Al-F$ , diminuindo a concentração de  $F^-$  livre. Como o ESIF estimou Al-tóxico indiretamente pela diferença de potencial ( $\Delta E$ ), o aumento na diferença entre  $[F^-]$  inicial e  $[F^-]$  final causou aumento no valor de Al-tóxico. Estes resultados indicam a necessidade de estudos complementares

para verificar a extensão das reações entre Al-F e Al-L na solução de solo como alto teor de carbono dissolvido.

**Solo** - Como seria esperado, os aumentos do pH pela adição de  $CaCO_3$  proporcionaram reduções nos teores de Al-trocável em KCl 1M (Tabela 3) e Al-solúvel (Tabela 4). Os teores de Al-trocável variaram de zero (não detectável) no pH 5,2 do solo nº 6 a  $3,7 \times 10^{-2} eq. kg^{-1}$  no solo nº 8. Os teores de Ca trocável aumentaram em função da quantidade de  $CaCO_3$  aplicada. Na solução do solo (Tabela 4), os teores de Al-ESIF variaram de  $1,0 \times 10^{-6} M$  a  $2,100 \times 10^{-6} M$ . Os teores de Al-ferron foram sempre superiores ao Al-ESIF. Esta diferença provavelmente deveu-se à presença de complexos solúveis de Al com ligantes orgânicos, os quais reagiram com ferron, mas não foram detectados com ESIF. Jardine & Zelazny (1986) observaram que complexos de Al podem reagir com ferron em pH próximo a neutro. Segundo Miyazawa (1990), o método potenciométrico com ESIF estima principalmente a somatória das espécies  $Al^{3+}$ ,  $AlOH^{2+}$  e  $Al(OH)_2^+$ , calculadas pelo programa GEOGHEM, não incluindo complexos de Al.

O aumento dos teores de Al-ferron observado em todos os solos na mais alta dose de  $CaCO_3$  pode ser devido, em parte, ao efeito do pH na atividade microbiana, causando aumentos na produção de ácidos orgânicos na solução, os quais complexaram Al em pH superior a 5,0. Esta fração de Al-orgânico solúvel reagiu com ferron, mas não foi detectada com ESIF. Resultados semelhantes foram obtidos por Hargrove (1986), que constatou por densidade ótica um aumento na solubilidade de Al-orgânico na faixa de pH entre 5 a 7. A diminuição no teor de Ca solúvel com o aumento das doses de  $CaCO_3$  pode ser devido ao efeito do pH na química de superfície dos colóides com cargas variáveis, aumentando a adsorção de Ca pela sua maior seletividade aos sítios de troca (Loyola Junior & Pavan 1989).

Os efeitos dos tratamentos no crescimento das raízes da parte aérea do trigo são apresentados na Tabela 5. O comprimento radicular foi o parâmetro mais sensível para avaliação da toxicidade ao Al. Nos solos nºs 6 e 8 sem adição de  $CaCO_3$ , praticamente houve inibição total no desenvolvimento

**TABELA 3.** Efeito da incubação do solo com  $\text{CaCO}_3$  no pH e nos cátions trocáveis.

Solo	$\text{CaCO}_3$ ( $10^{-2}$ eq. Al kg $^{-1}$ )	pH $\text{CaCl}_2$	Cátions trocáveis			
			Al	Ca ( $10^{-2}$ eq. kg $^{-1}$ )	Mg	K
Irati	0,0	4,0	3,43	3,62	0,29	0,30
	0,5	4,2	2,14	7,37	0,29	0,30
	1,0	4,5	1,01	8,20	0,29	0,30
	1,5	4,7	0,48	8,77	0,33	0,30
	2,0	5,2	-	9,30	0,33	0,35
Pato Branco	0,0	4,3	1,22	5,20	0,70	0,20
	0,5	4,4	0,96	5,37	0,78	0,20
	1,0	4,5	0,66	5,87	0,86	0,20
	1,5	4,7	0,47	5,97	0,95	0,22
	2,0	4,8	0,63	5,82	0,95	0,22
Ortigueira	0,0	3,8	3,71	7,50	0,33	0,32
	0,5	4,0	2,38	7,25	0,29	0,32
	1,0	4,4	1,21	7,75	0,33	0,30
	1,5	4,6	0,60	8,65	0,37	0,32
	2,0	4,8	0,16	9,00	0,33	0,32

**TABELA 4.** Efeito da incubação do solo com  $\text{CaCO}_3$  na composição química da solução do solo.

Solos	$\text{CaCO}_3$ ( $10^{-2}$ eq. Al kg $^{-1}$ )	pH	Ca	Mg	Mn	Fe	Al-ferron	Al-ESIF
							( $10^{-3}$ M)	( $10^{-6}$ M)
Irati	0,0	3,8	25,4	0,94	216	12	1150	1100
	0,5	4,1	24,9	1,00	187	14	270	256
	1,0	4,5	20,1	0,89	106	8	48	47
	1,5	5,6	12,1	0,57	16	5	11	3
	2,0	6,3	1,5	0,09	2	12	41	1
Pato Branco	0,0	4,5	8,5	1,51	648	5	44	30
	0,5	4,6	7,0	1,29	396	4	30	19
	1,0	4,9	6,4	1,81	131	5	22	16
	1,5	5,6	1,8	0,48	5	12	41	4
	2,0	5,7	0,8	0,21	1	75	203	3
Ortigueira	0,0	3,2	24,5	1,50	414	37	2120	2100
	0,5	4,0	29,4	1,30	297	32	485	433
	1,0	4,4	20,3	0,95	167	17	63	55
	1,5	4,5	10,0	0,55	22	7	18	15
	2,0	5,3	1,3	0,83	1	63	359	6

das plantas de trigo, refletindo a alta sensibilidade da cultivar Anhuac à acidez do solo. Os aumentos nas doses de  $\text{CaCO}_3$  causaram maiores crescimentos do sistema radicular. O crescimento das raízes foi correlacionado negativamente com os teores de Al-ferron e Al-ESIF (Fig. 3). Entretanto,

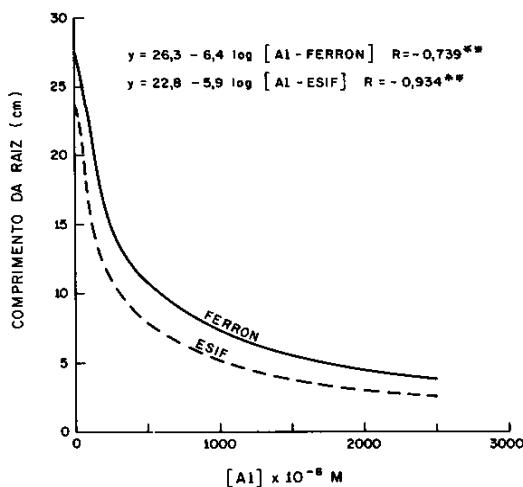
a melhor correlação foi obtida com Al-ESIF, o que indica que nas condições do experimento, a técnica potenciométrica foi a que melhor caracterizou as espécies tóxicas de Al às raízes do trigo.

## CONCLUSÃO

A determinação indireta de Al com ESIF refletiu as espécies tóxicas de Al às raízes do trigo.

**TABELA 5.** Efeito da incubação do solo com  $\text{CaCO}_3$  no crescimento e peso seco das raízes e no peso seco da parte aérea das mudas de trigo.

Solo	$\text{CaCO}_3$ ( $10^{-2}$ eq. Al kg $^{-1}$ )	Comprimento raiz (cm)	Peso seco raiz (mg)	Peso seco parte aérea (mg)
Irati	0,0	2,9	7,5	-
	0,5	10,0	8,1	8,8
	1,0	12,5	6,5	17,7
	1,5	15,7	7,2	13,2
	2,0	20,9	6,4	11,5
	0,0	14,3	6,7	13,9
Pato Branco	0,5	18,0	6,9	13,7
	1,0	19,1	7,8	12,6
	1,5	19,3	6,8	13,3
	2,0	21,8	8,8	10,1
	0,0	2,6	6,2	2,0
	0,5	7,4	6,4	7,9
Ortigueira	1,0	12,1	6,1	11,5
	1,5	16,1	6,0	12,0
	2,0	20,6	7,2	12,7



**FIG. 3.** Efeito do Al-ESIF e Al-ferron no crescimento das raízes do trigo em solos ácidos do Paraná.

## REFERÊNCIAS

- ADAMS, F.; LUND, Z.F. Effect of chemical activity of soil solution aluminum on cotton root penetration of acid subsoils. *Soil Science*, v.101, p.193-198, 1966.
- ALVA, A.K.; EDWARDS, D.G.; ASHER, C.J.; BALMEY, F.P.C. Relationships between root length of soybean and calculated activities of aluminum monomers in nutrient solution. *Soil Science Society of America, Journal*, v.50, p.959-962, 1986.
- BLAMEY, F.P.C.; EDWARDS, D.G.; ASHER, C.J. Effects of aluminum, OH:Al and P:Al molar ratios, and ionic strength on soybean root elongation in solution culture. *Soil Science*, v.136, p.197-207, 1983.
- CAMARGO, C.E.O.; OLIVEIRA, O.F. Tolerância de cultivares de trigo a diferentes níveis de alumínio em solução nutritiva e no solo. *Bragantia*, v.40, p.21-31, 1981.
- CAMERON, R.S.; RITCHIE, G.S.P.; ROBSON, A.D. Relative toxicities of inorganic aluminum complexes to barley. *Soil Science Society of America, Journal*, v.50, p.1231-1236, 1986.
- HARGROVE, W.L. The solubility of aluminum-organic matter and its implication in plant uptake of aluminum. *Soil Science*, v.142, p.179-181, 1986.
- HUE, N.V.; CRADDOCK, G.R.; ADAMS, F. Effect of organic acid on aluminum toxicity in subsoils. *Soil Science Society of America, Journal*, v.50, p.28-34, 1986.
- JAMES, B.R.; CLARK, C.J.; RIHA, S.H. An 8-hydroxyquinoline method for labile total aluminum in soil extracts. *Soil Science Society of America Journal*, v.47, p.893-897, 1983.

- JARDINE, P.M.; ZELAZNY, L.W. Mononuclear and polynuclear aluminum speciation through differential kinetic reactions with ferron. *Soil Science Society of America Journal*, v.50, p.895-900, 1986.
- KUBOTA, L.T.; MIYAZAWA, M.; ISHIKAWA, D.N.; PAVAN, M.A. Método modificado de determinação de alumínio por ferron. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, Brasília, v.21, p.1297-1302, 1986.
- LIND, C.J.; HEM, J.D. Effects of organic solutes on chemical reactions of aluminum. In: CHEMISTRY of aluminum in natural water. Washington: United States Government Printing Office, 1975. p.G1-G83.
- LOYOLA JUNIOR, E.; PAVAN, M.A. Seletividade de troca de cátions em solos ácidos. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v.13, p.131-138, 1989.
- MIYAZAWA, M. Determinação potenciométrica indireta de alumínio tóxico em solução do solo com eletrodo seletivo de fluoreto. São Carlos: Universidade de São Carlos, Instituto de Física e Química, 1990. 262p. Tese de Doutorado.
- NOBLE, A.D.; SUMNER, M.E.; ALVA, A.K. Stability of the aluminum technique for measuring phytotoxic aluminum in soil solutions with varying sulfate concentrations. *Communications of Soil Science and Plant Analysis*, v.19, p.1495-1508, 1988.
- PAVAN, M.A.; BINGHAM, F.T. Toxicity of aluminum to coffee seedlings grown in nutrient solution. *Soil Science Society of America Journal*, v.46, p.993-997, 1982.
- PAVAN, M.A.; MIYAZAWA, M. Influence of chemical forms of phytotoxic aluminum on the uptake of aluminum by wheat roots. In: SAUNDERS, D.A. (Ed.) *Wheat for the nontraditional warm areas*. México: CIMMYT, 1991. p.496-499.
- PAVAN, M.A.; BINGHAM, F.T.; PRATT, P.F. Toxicity of aluminum to coffee in ultisols and oxisols amended with  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MgCO}_3$ , and  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . *Soil Science Society of America Journal*, v.46, p.1201-1207, 1982.
- SING, S.S. Hydrolytic reactions and properties of dilute aluminum salt solutions. *Canadian Journal of Soil Science*, v.62, p.559-569, 1982.
- SPOSITO, G.; MATTIGOD, S.V. **GEOCHEM: a computer program for the calculation of chemical equilibrium in soil solution and other natural water systems**. Riverside: Kearny Foundations of Soil Science, University of California, 1980. 110p.