



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

CRISTINE ELIZABETH ALVARENGA CARNEIRO

**MANEJO DO SOLO FUNDAMENTADO NO EQUILÍBRIO
QUÍMICO**

Londrina
2008

CRISTINE ELIZABETH ALVARENGA CARNEIRO

**MANEJO DO SOLO FUNDAMENTADO NO EQUILÍBRIO
QUÍMICO**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Agronomia da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Agronomia, Área de concentração: Solos e nutrição de plantas.

Orientador: Roberto A. Fioretto
Co-orientador: Dimas A. M. Zaia

Londrina
2008

**Catálogo na publicação elaborada pela Divisão de Processos Técnicos da
Biblioteca Central da Universidade Estadual de Londrina.**

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)

C289m Carneiro, Cristine Elizabeth Alvarenga.

Manejo do solo fundamentado no equilíbrio químico / Cristine Elizabeth Alvarenga Carneiro. – Londrina, 2008.
105f. : il.

Orientador: Roberto A. Fioretto.

Co-orientador: Dimas A. M. Zaia.

Tese (Doutorado em Agronomia) – Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Agrárias, Programa de Pós-Graduação em Agronomia, 2008.

Inclui bibliografia.

1. Química do solo – Teses. 2. Solos – Manejo – Teses. 3. Solos – Fertilidade – Teses. I. Fioretto, Roberto Antunes. II. Zaia, Dimas Augusto Morozin. III. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Agrárias. Programa de Pós-Graduação em Agronomia. IV. Título.

CDU 631.41

CRISTINE ELIZABETH ALVARENGA CARNEIRO

**MANEJO DO SOLO FUNDAMENTADO NO EQUILÍBRIO
QUÍMICO**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Agronomia da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Agronomia.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. José Eduardo Creste – UNOESTE

Pesquisador Dr. Júlio Franchini – EMBRAPA

Prof. Dr. Henrique de Santana – UEL

Prof. Dr. José Carlos Vieira – UEL

Suplentes

Maria de Fátima Guimarães – UEL

Fábio Álvares de Oliveira – EMBRAPA

ROBERTO A. FIORETTO
Orientador – UEL

DIMAS A. M. ZAIA
Co-orientador – UEL

Londrina, 12 de fevereiro de 2008.

À minha querida irmã

Nádia Calixto de Alvarenga (in memoriam)

Saudades

DEDICO

AGRADECIMENTOS

Em especial ao meu orientador Dr. Roberto A. Fioretto e co-orientador Dr. Dimas A. Morozin Zaia pela orientação, apoio e amizade durante a realização deste trabalho;

Ao Professor Dr José Carlos Vieira do departamento de agronomia da UEL pelas sugestões e amizade;

Ao Professor Dr Henrique de Santana do departamento de química da UEL pelas sugestões e amizade;

Ao Professor Dr. Antonio Carlos Saraiva da Costa pelo enriquecimento do conhecimento, auxílio e pela paciência;

Aos amigos da pós-graduação pelas sugestões e amizade criada ao longo desses anos;

Ao professor Ricardo Ralich pela confiança depositada e quem foi o primeiro contato dentro do Departamento de Agronomia.

À Laborsolo (Central de Análises Agronômicas – Londrina) pelo apoio na realização das análises químicas;

Aos Professores do Departamento de Agronomia da UEL;

Aos Coordenadores do Curso de Pós-Graduação;

Ao CNPq pela concessão da bolsa de estudos e auxílio financeiro à pesquisa.

Feliz aquele que transfere o que sabe e aprende o que
ensina.

Cora Coralina, pseudônimo de Ana Lins dos Guimarães Peixoto Bretãs
(20/08/1889 - 10/04/1985)
Foi uma poetisa goiana.

Carneiro, Cristine E. A. **Manejo do solo fundamentado no equilíbrio químico.** 2008. 101f. Tese (Doutorado em Agronomia) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2008.

RESUMO

A correção e fertilização dos solos cultivados são práticas indispensáveis quando os solos não são mais capazes de fornecer os nutrientes necessários ao crescimento e desenvolvimento das plantas. As formas com que são aplicadas estas técnicas são variadas, mas nenhuma leva em consideração o teor entre os elementos em função da capacidade de troca de cátions do solo e o equilíbrio entre outros elementos. O objetivo principal do trabalho foi a fertilização do solo baseado nos conceitos de Albrecht, que atribuiu para um equilíbrio químico do solo o balanço entre os cátions em função da CTC do solo. A fertilização foi realizada de forma que todos os elementos foram aplicados em uma única mistura dos fertilizantes potássico e fosfatado e corretivo, o calcário. Os elementos aplicados foram Ca, Mg, K, P e Si utilizando-se os compostos, carbonatos de cálcio e magnésio, cloreto de potássio, super fosfato simples e escória de siderurgia. A mistura do composto corretivo, calcário e o fertilizante potássico foi denominada CALPOT. O objetivo secundário foi verificar o comportamento do solo através da sua solução e seus extratores químicos durante o período de incubação de 0, 10, 25, 40, 50, 70 e 100 dias a 80 % da capacidade de campo para os tratamentos. Foi utilizado um latossolo roxo distroférico com os seguintes tratamentos: 1) testemunha; 2) CALPOT + Si + P; 3) CALPOT + P; 4) CALPOT + Si; 5) Si + P; 6) Calcário; 7) CALPOT e 8) Testemunha + P. Para o entendimento das reações e interações ocorridas no solo foi realizada a caracterização completa do solo em estudo, o que indicou se tratar de um solo altamente intemperizado, de baixa fertilidade, com altos teores de óxidos de ferro, portanto um solo com alta capacidade de adsorção de fósforo. Os estudos mostraram que através dos extratores do solo (análises de rotina em laboratório de solo) não foi possível verificar diferenças entre os tratamentos que receberam CALPOT e o tratamento Calcário, pois os teores totais dos cátions trocáveis no solo atingiram os teores previamente calculados e adicionados. Entretanto na análise da solução do solo foi possível observar as diferenças proporcionadas pelo balanço, indicando que a fertilidade do solo aumenta quando o modelo do equilíbrio químico é adotado (CALPOT + P + Si), sendo assim a disponibilidade dos cátions na solução. A correlação entre os elementos verificada nos extratores e na solução indicou que eles são uma função direta do equilíbrio, assim os teores na solução tanto dependem dos teores trocáveis como dos teores entre eles. Portanto, infere-se para uma averiguação mais detalhada da fertilidade e disponibilidade dos elementos são necessárias às realizações das análises através dos extratores e da solução do solo. Desta forma, a co-aplicação dos elementos na forma de CALPOT (Ca, Mg e K), restabelece e mantém o balanço entre os elementos através do equilíbrio entre íons, o que possibilita maior teor dos elementos em solução, assim sua disponibilidade, indicando que a forma de manejo visando o balanço entre os elementos é viável e deve ser adotada para proporcionar melhores produtividades com maior qualidade em função da maior disponibilidade dos nutrientes na solução do solo.

Palavras-chave: Cátions. Ânions. Fertilidade. Força iônica. Condutividade elétrica.

Carneiro, Cristine E. A. **Soil management based in chemistry balance**. 2008. 101f. Tese (Doutorado em Agronomia) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2008.

ABSTRACT

The soil fertilization is an essential aim when the soils are not able to give the necessary nutrients to plant growing and development. Diverse are applications forms, but neither taking in consideration the elements balance in function the CEC and the balance among others elements. So, the main aim this work was fertilize the soil based in Albrecht's concepts, that seek the chemistry soil balance through the balance among cations as function the CEC. The soil fertilization was accomplished as one mix of all elements. The Ca, Mg, K, P e Si were applied elements and the calcium, magnesium carbonates, potassium chloride, single super phosphate and metallurgy scoria were the composts used. The mix of corrective compost, lime and potassium fertilizer was denominate CALPOT. The secondary aim was verified the behavior of soil to the treatments through soil solution and chemistry extractors during 0, 10, 25, 40, 50, 70 e 100 days in incubation period under 80 % of the field capacity. The oxisol was incubating in three replicates with the treatments: 1) Check; 2) CALPOT + Si + P; 3) CALPOT + P; 4) CALPOT + Si; 5) Si + P; 6) Lime; 7) CALPOT e 8) Check + P. To reaction and interaction knowledge in soil was make the complete soil characterization in study, and this indicated to be the greater weathering material, low fertility, with great oxides iron, so with greater adsorption phosphorus capacity. The studied showed that through soil extractors was not possible to verify among treatments that received CALPOT and the treatment Lime, because the total content exchange cation in soil reached the content before calculate and add. However, in soil solution analyze it was possible to see differences provided by chemical balance, indicating that the soil fertility increased when if is used the chemical balance (CALPOT + P + Si), so the cation in solution availability. The correlation among ions in solution activity and exchange showed greater significance to Ca, Mg and K elements, what result in dependency among variables, thereby the capacity of elements reposition in soil solution depend of exchange content as the content among them. Therefore to a verification more detailed of the process is necessary realization of analyses through extractors and in soil solution. The co-application of elements as CALPOT (Ca, Mg e K) forms did not decrease the element content in its individual form, this is true to soil solution and extractors analyze effect, and show that the management used is viable and may be accept to provide better yield with greater quality in function of larger nutrients available in soil solution.

Keywords: Cation. Anion. Fertility. Strength ionic. Electrical conductivity.

SUMÁRIO

1.INTRODUÇÃO	10
2.REVISÃO DE LITERATURA	12
2.1 SOLO	12
2.2 FORMAÇÃO DOS SOLOS	12
2.3 FERTILIDADE DO SOLO.....	13
2.4 EQUILÍBRIO QUÍMICO DO SOLO.....	15
2.5 QUEM FOI DR. WILLIAM A. ALBRECHT	17
2.6 MANEJO DO SOLO A PARTIR DO EQUILÍBRIO QUÍMICO FUNDAMENTADO NOS CONCEITOS DE ALBRECHT	17
3 ARTIGO A: Caracterização mineralógica, química e física do horizonte B do Latossolo Vermelho distroférico do Campus UEL, Londrina-PR	19
3.1 RESUMO E ABSTRACT	19
3.2 INTRODUÇÃO	20
3.3 MATERIAL E MÉTODOS	21
3.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	22
3.5 CONCLUSÕES	29
3.6 REFERÊNCIAS.....	30
4 ARTIGO B: Dinâmica química do solo após incubação visando o equilíbrio entre os elementos Ca, Mg e K.....	33
4.1 RESUMO E ABSTRACT	33
4.2 INTRODUÇÃO	34
4.3 MATERIAL E MÉTODOS	35
4.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
4.5 CONCLUSÕES	46
4.6 REFERÊNCIAS.....	46
5 ARTIGO C: Composição química da solução do solo afetada pela adição de cátions e ânions visando o equilíbrio químico	49
5.1 RESUMO E ABSTRACT	49

5.2 INTRODUÇÃO	50
5.3 MATERIAL E MÉTODOS	52
5.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	56
5.5 CONCLUSÕES	63
5.6 REFERÊNCIAS.....	64

6 ARTIGO D: Relações entre os íons da solução e os extratores do solo

após o manejo químico visando o equilíbrio dos elementos	67
6.1 RESUMO E ABSTRACT	67
6.2 INTRODUÇÃO	69
6.3 MATERIAL E MÉTODOS	70
6.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	75
6.5 CONCLUSÕES	86
6.6 REFERÊNCIAS.....	87

8.CONCLUSÕES GERAIS	90
----------------------------------	-----------

REFERÊNCIAS	92
--------------------------	-----------

1 INTRODUÇÃO

Com a experiência adquirida em manejos dos solos constatou-se já a muito tempo que os solos explorados continuamente perdem sua fertilidade, ou seja, deixam de fornecer os nutrientes necessários para o desenvolvimento das culturas. Desde então foram desenvolvidas práticas no intuito de devolver ao solo os elementos retirados pelas plantas ou mesmo por perdas durante o próprio período de intemperismo natural, que conduz ao empobrecimento.

Uma das principais práticas do manejo do solo da agricultura é a calagem, adotada para restituir o pH dos solos, que com o processo de intemperismo ficam mais ácidos elevando os teores de alguns elementos que são tóxicos para as plantas, assim como o alumínio. A prática de calagem eleva o pH através da dissociação de um carbonato a um nível adequado para o desenvolvimento das culturas e fornece Ca e Mg, nutrientes essenciais.

A restituição dos nutrientes no solo vem sendo usada desde a antiga Grécia, entretanto no decorrer dos tempos esta prática se tornou muito mais comercial do que preocupada com a sustentabilidade na relação homem-natureza, que deveria privilegiar o uso racional dos solos sem que ocorressem desequilíbrios concomitando com sua a degradação. Uma calagem exagerada e sem critérios quanto aos teores de cálcio e magnésio que estão sendo aplicados pode provocar uma maior degradação do solo do que nenhuma adoção de manejo dependendo das características de cada solo. Nos últimos tempos esta preocupação com a relação sustentável homem-natureza culmina com a explosão demográfica, que pede maiores produtividades dos alimentos juntamente com a necessidade da preservação ambiental, fazendo-se necessário à otimização das áreas agrícolas já utilizadas para preservar as áreas sob matas.

Frente à demanda por maiores produtividades os estudos de utilização e manutenção das áreas agrícolas são primordiais. Uma maneira para estudar e preservar as áreas agrícolas em uso é através da utilização de conceitos químicos básicos quais preconizam o equilíbrio químico. A tentativa de melhorar a estabilização do sistema fazendo com que este forneça teores adequados e suficientes de nutrientes para as plantas através do fornecimento em níveis adequados dos elementos químicos para cada tipo de solo pode ser alcançado.

Estes estudos relacionados com a mineralogia de cada solo, com o manejo e a interação na superfície das partículas do solo pode ser a chave para evitar a degradação do solo, proporcionando maiores produtividades sem a necessidade de exploração de novas áreas.

O objetivo do trabalho foi avaliar a química do solo através dos extratores e da solução quando este foi submetido a um manejo baseado no balanço dos elementos Ca, Mg e K em função da CTC de acordo com a proposta de Albrecht mais o fornecimento de fósforo e silício. Sendo que foi realizada uma única mistura e aplicação dos elementos nas formas de calcário calcítico e dolomítico e cloreto de potássio, super fosfato simples e silicato de cálcio.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 SOLO

Para a agricultura o solo é o alicerce para a produção agrícola. O conceito de solo é dependente da atividade e conhecimento de quem o analisa. À medida que os conhecimentos sobre a ciência do solo evoluíram, foram desenvolvidos conceitos como: solo sendo o meio para o desenvolvimento das plantas; o produto da alteração das rochas; e um corpo natural organizado (Meurer, 2006).

Na antiguidade os povos se preocupavam com a capacidade dos solos em produzir alimentos, daí o conceito do solo ser o meio para o desenvolvimento para as plantas (Meurer, 2006). No final do século XVIII os solos eram considerados produto da alteração das rochas, pois houve um grande avanço na Geologia, desta forma foram criados métodos para a classificação dos solos de acordo com as rochas de origem. Somente na metade do século XIX é que se reconheceu que o solo não era apenas formado pelas alterações das rochas, mas também pelas interações dos fatores ambientais; clima, relevo e organismos vivos ao longo do tempo.

2.2 FORMAÇÃO DOS SOLOS

Sendo os solos resultados das interações entre os materiais de origem (rochas), clima e organismos vivos, sob influência do tempo, pode-se dizer que ele é do ponto de vista químico um sistema aberto que troca matéria e energia com as vizinhanças, sendo estas a atmosfera, biosfera e hidrosfera. Este fluxo de matéria e energia é altamente variável com o tempo e espaço e é este fluxo que desenvolve os horizontes e governam a fertilidade do solo (Sposito, 1989).

Como um sistema dinâmico complexo, está sob freqüentes transformações biológicas e químicas que representam um reservatório de

elementos químicos fundamentais para a nutrição das plantas. No processo de intemperismo das rochas os elementos que facilmente podem sofrer dissociação e ionização são rapidamente liberados para a solução do solo. Quando estes não são aproveitados pelas plantas eles rapidamente são lixiviados, deixando um material mineral pobre, incapacitando o uso agrícola.

2.3 FERTILIDADE DO SOLO

As combinações de vários processos que ocorrem no solo definem sua fertilidade, ou a capacidade de suprir nutricionalmente as plantas. As propriedades dos solos (textura, estrutura, conteúdo e tipo de minerais de argila e conteúdo e tipo de matéria orgânica), são muito importantes para o entendimento dos fenômenos físico-químicos que afetam sua fertilidade e a disponibilidade dos nutrientes (Fontes e Alleoni, 2006).

A textura do solo refere-se ao tamanho de partícula e está intimamente ligada as reações físico-químicas, pois determina a quantidade de superfície nas quais as reações podem ocorrer, de forma que quanto menor a partícula maior a superfície de reação.

A estrutura indica a agregação das partículas e é resultante da atração entre as partículas e a ação de agentes cimentantes, sendo os agentes cimentantes compostos ou substâncias capazes de unir partículas coloidais do solo (Fassbender e Bornemisza, 1987).

O conteúdo e tipo de matéria orgânica demonstram a ação de agentes biológicos, nas quais as transformações bioquímicas são importantes para a ciclagem de nutrientes e a qualidade ambiental. Os minerais de argila indicam a reatividade do solo, sendo esta dependente da estrutura dos minerais, por meio de sítios ativos na superfície das partículas que interagem com outras substâncias ou com componentes da solução do solo (Kämpf e Curi, 2003). Solos menos intemperizados são mais férteis, pois ainda contém elevados teores de cálcio, magnésio ou potássio e desta forma alta CTC. Entretanto, são facilmente dispersos em água o que favorece a erosão hídrica (Meurer, 2006).

No processo natural do intemperismo os solos ficam mais ácidos devido às perdas dos cátions e substituição destes por Al e H na superfície do colóide. Com a acidez dos solos o crescimento da planta é inibido pela combinação dos fatores que incluem a toxidez pelo alumínio e deficiência de nutrientes (Wright, 1989). A acidez de cada solo varia de acordo com a composição do mesmo e pelas reações de troca de íons e de hidrólise que ocorrem nos componentes inorgânicos e orgânicos existentes. Os solos ácidos estão presentes na grande maioria das regiões agrícolas do Brasil, quais apresentam predominantemente, minerais de argila do tipo caulinita e óxidos de ferro e alumínio, superfícies com cargas variáveis e baixa saturação de cátions básicos (PAVAN et al., 1995).

O cultivo agrícola dos solos ácidos exige a aplicação de corretivos e adubos, os quais elevam o pH, neutralizando o efeito dos elementos tóxicos e fornecem cálcio, magnésio, potássio e fósforo (VELOSO et al., 1992).

A calagem é a prática mais utilizada no controle da acidez do solo, aumenta o pH e promove a neutralização de Al e H, resultando em aumentos na CTC e na energia de ligação pelos cátions Ca e Mg (KAMINSKI, 2000). Segundo Alcarde (1983), os materiais que podem ser usados na correção da acidez são aqueles que contém como princípio ativo, hidróxidos, carbonatos e silicatos de cálcio e ou magnésio, tais como; calcário dolomítico, calcário calcítico, óxido de cálcio ou magnésio, hidróxido de cálcio ou de magnésio e escórias. Os calcários, calcíticos e dolomíticos, são os corretivos da acidez mais utilizados na agricultura, onde os dolomíticos fornecem além do Mg o Ca. O comportamento e a eficiência dos corretivos dependem de suas características, como a natureza química, o poder de neutralização, a solubilidade, a granulometria e outros (VELOSO et al., 1992).

A aplicação de potássio, seja na forma de KCl ou resíduos orgânicos (Abreu et al., 2001), libera o elemento para a solução do solo, disponibilizando-o para a planta, a qual absorve em grande quantidade, exportando até $18,5 \text{ kg de K t}^{-1}$ de grãos de soja (TANAKA & MASCARENHAS, 1992).

A disponibilidade de K no solo e a sua absorção pelas plantas parecem estar relacionadas com a disponibilidade dos cátions bivalentes, Ca e Mg, dominantes no complexo de troca. A calagem favorece a manutenção do teor de K^+ trocável do solo, pois aumenta a CTC efetiva e reduz as perdas por lixiviação.

Entretanto, a relação dos teores disponíveis de $(\text{Ca} + \text{Mg})/\text{K}$ deve permanecer em equilíbrio, para que não ocorra limitação de nutrientes na absorção

pela planta. Quando estas relações são alteradas favorecendo maior concentração de íons divalentes, a dinâmica de distribuição na superfície do colóide e a manutenção dos elementos em solução são modificadas. Os cátions monovalentes podem ser mais facilmente lixiviados, pois existe a substituição dos teores trocáveis e alteração da dupla camada iônica por cátions divalentes. Isto se deve a maior energia de ligação exercida entre os cátions divalentes e a superfície dos colóides e a maior hidratação que sofre os íons monovalentes. A alteração das relações também irá favorecer menor disponibilidade dos cátions divalentes devido a menor atividade que estes terão em solução. Para a soja, esta relação tem se mostrado dependente, alcançando maiores produtividades quando seus índices encontravam-se entre 22 e 31 (MASCARENHAS et al., 1988; MASCARENHAS et al., 2000).

2.4 EQUILÍBRIO QUÍMICO NO SOLO

Em condições definidas de temperatura, pressão e força iônica do meio, todos os processos químicos tendem a alcançar o estado de equilíbrio. Como o solo é um sistema dinâmico, espécies do sistema inicial continuam passando para o sistema final e assim por diante. Quando uma força atua sobre o sistema em equilíbrio, ele tende a modificar-se sempre no sentido da estabilização do sistema.

O solo é formado por três fases, uma sólida, uma gasosa e uma líquida. A fase líquida constitui a solução do solo e é a resultante das reações que ocorrem entre as outras fases do solo, a sólida e a gasosa (Sposito, 1989), sendo que a fase gasosa é dependente do metabolismo das raízes e microorganismos. Esta fase líquida contém espécies dissociadas, partículas coloidais minerais e orgânicas. A obtenção da solução do solo para estudo é uma forma de avaliar os processos e transformações químicas que ocorrem no solo como: sorção, dissolução e precipitação. Em um solo podem ser encontrados de 100 a 200 complexos solúveis diferentes (Sposito, 1994). A composição e a força iônica da solução do solo é importante para a maioria dos aspectos da química do solo, sendo a composição indicadora da biodisponibilidade dos nutrientes (Zambrosi, 2004). A identificação íons na sua forma livre ou interagindo com outros íons ou moléculas, formando pares iônicos, reflete o balanço entre a fase sólida do solo e as plantas

onde a redistribuição de solutos ocorre (Smethurst, 2000). A força iônica da solução afeta o tipo de pares iônicos formados. Em soluções concentradas, com eletrólitos fortes, os íons podem formar pares iônicos mais facilmente do que em soluções diluídas, pois a formação do par iônico exige que os íons de carga opostas se aproximem a uma distância menor do que a distância média em condições normais. Uma vez que a distância mínima é alcançada forma-se o par iônico em solução.

No processo de intemperismo as perdas dos cátions ocasionam um desequilíbrio no sistema e este tende a se rearranjar até atingir um mínimo estado energético. Como os processos são dinâmicos, ao se colocar uma planta que requer nutrientes para seu desenvolvimento, em um solo intemperizado, um novo equilíbrio terá que ser restabelecido. Na falta dos elementos químicos necessários para a nutrição da planta ela irá absorver o que estiver sendo oferecido pelo solo, entretanto este suprimento causará toxidade e mau desenvolvimento, pois certamente a maior oferta de um solo intemperizado será Al e H. Albrecht (1996), preconizava que uma nutrição adequada seria o suprimento das necessidades nutricionais, fornecido através de um solo fértil, portanto quimicamente equilibrado.

Entende-se por um sistema em equilíbrio quando o balanço de cargas positivas e negativas está satisfeito e que na medida em que se realizam as trocas este seja capaz de estabelecer o mesmo equilíbrio anterior. Em um solo, este equilíbrio precisa ser constantemente restabelecido, pois as trocas são feitas entre as plantas e as perdas por lixiviação ou processos ambientais naturais. A absorção de nutrientes pela planta afeta diretamente o equilíbrio da solução do solo, qual é responsável pela biodisponibilidade.

Nas práticas agrícolas são preconizados vários tipos de manejos visando o fornecimento de nutrientes para as plantas. Estes manejos são em sua grande maioria a adição de adubos químicos, e no âmbito conservacionista a manutenção de cobertura vegetal sob o solo com um manejo mínimo deste, visando sua manutenção e conservação, entretanto, as doses de adubos usadas não consideram desbalanço químico que este se encontra. O desbalanço pode desencadear uma competição desordenada entre os elementos adicionados, como por exemplo a ocupação dos pontos de troca na superfície dos colóides, reações de adsorção e estes não irão beneficiar nutricionalmente as plantas.

2.5 QUEM FOI DR. WILLIAM A. ALBRECHT

Era Ph.D. pela University of Illinois, professor de solos e diretor do departamento de Solos da “University of Missouri College of Agriculture” (Albrecht, 1996). Estudava os solos da Grã-Bretanha, do continente Europeu e Austrália. Seus estudos enfatizavam a fundamental necessidade da nutrição das plantas, animais e humana sendo esta suprida através da correção das deficiências que o solo apresentava. Experimentos realizados com crescimento de plantas e animais embasados na teoria do declínio da fertilidade do solo indicaram que a falta de material orgânico, elementos essenciais ou o desbalanço de nutrientes foi responsável pelo mau desenvolvimento das culturas e grande ataque de patógenos. Em sua obra Albrecht cita que para humanos o comportamento não é diferente, pois a partir do consumo de alimentos deficientes nutricionalmente este passará também a apresentar deficiências, entendendo que doenças são definidas como uma perturbação na função ou estrutura de algum organismo ou parte do corpo.

2.6 MANEJO DO SOLO A PARTIR DO EQUILÍBRIO QUÍMICO FUNDAMENTADO NOS CONCEITOS DE ALBRECHT

Albrecht entendendo como fertilidade a capacidade do solo fornecer todos os nutrientes de forma balanceada para a planta realizou inúmeros trabalhos no intuito de conhecer e estabelecer um equilíbrio. Em seus estudos Albrecht, (1996) separou a fração argila do solo, pois são nos colóides que os cátions estão, e através de um de um campo elétrico, mudança da força iônica do meio, substituiu todos os sítios de troca de cátions. Os cátions que foram trocados foram determinados, conhecendo-se a mistura e o balanço entre eles. Ele observou que a maior produção para uma cultura, foi obtida quando os colóides do solo encontravam-se com aproximadamente 65 % de cálcio, 15 % de magnésio e uma faixa de 2 a 4 % para o potássio e os outros elementos perfaziam uma soma de 5 %. Assim quando a percentagem de saturação estava neste balanço o solo era capaz de produzir plantas saudáveis resultando em melhores produções. Driscoll et al.

(2001) e Liu et al. (2007) demonstraram que a acidificação dos solos sob floresta aumenta a lixiviação de cátions como, K, Ca e Mg da rizosfera do solo causando um desbalanço entre as espécies e conseqüentemente uma deficiência na nutrição das plantas. Goladi and Agbenin, (1997) estudando os solos da África observaram que o Ca^{2+} foi o cátion trocável mais dominante, seguido pelo Mg^{2+} e K^+ . O cálcio ocupava entre 55 a 76 % da CTC enquanto o magnésio 18 a 29 %. Para o potássio eles observaram valores em torno de 15 % e perceberam um drástico declínio entre 2 a 6 % quando o solo foi cultivado durante um período de 50 anos. Percebe-se que os valores determinados pelos autores Goladi and Agbenin, (1997) refletem bem os teores encontrados por Albrecht. Assim, inferimos que, existe uma relação entre os teores dos elementos no material de origem onde se tem estabelecido o equilíbrio entre eles e este acompanha os solos. Entretanto, com o intemperismo e a retirada pelas plantas, estas relações são perdidas ocasionando a desestabilização do sistema, por isso quando se eleva os teores aos níveis indicados por Albrecht pode-se observar novamente a estabilização e a partir daí biodisponibilidade para as plantas, as quais alcançam suas produtividades máximas.

Baseado nos conceitos de Albrecht, onde a percentagem da CTC deve estar com 50 a 65 % de cálcio, 10 a 15 % de magnésio e uma faixa de 2 a 4 % para o potássio, pressupõe-se que a aplicação conjunta destes elementos não pode ser prejudicial ao sistema, pois as substâncias utilizadas estarão dentro do teor suportado para que se atinja o equilíbrio. Assim a proposta do equilíbrio químico associada a aplicação conjunta dos elementos pode proporcionar melhor nutrição para a planta, conseqüentemente plantas saudáveis e melhores produtividades, da mesma forma pode-se também reduzir o número de aplicações o que resultaria em menores custos de produção.

3. ARTIGO A

CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA, QUÍMICA E FÍSICA DO HORIZONTE B DE UM LATOSSOLO VERMELHO DISTROFÉRRICO DO CAMPUS UEL, LONDRINA-PR

Resumo

Para fornecer subsídios para as diversas áreas do conhecimento que utilizam o solo como base em seus estudos, foi realizada a caracterização mineralógica, química e física do horizonte B de um Latossolo Vermelho distroférico do campus da UEL devido a escassez de alguns dados. O Latossolo foi coletado na fazenda escola da Universidade Estadual de Londrina. As análises mineralógicas, físicas e químicas foram feitas na TFSA. Os resultados físicos e químicos revelaram que se trata de um solo muito argiloso, ácido, com baixa CTC e alta capacidade máxima de adsorção. A mineralogia apresentou como constituinte principal a caulinita com 69 % do total. Dentre os óxidos de ferro 70 % era composto por hematita. Os óxidos de ferro apresentaram uma substituição isomórfica de 20,5 % de Al, formas hexagonais e de agulha na microscopia eletrônica de varredura. Desta forma o Latossolo apresentou um material altamente intemperizado, de baixa fertilidade e com alto teor de óxidos de ferro.

Abstract

To give support to several knowledge area that use soils as base for them studies it was realized a mineralogical, chemistry and physic characterization of an Oxisol at Universidade Estadual de Londrina. The physic and chemistry results showed a very clay, acid, low CEC and great adsorption capacity. Soil Kaolinite was main constituent with 69 % of the total and hematite with 70 % of the iron oxides. The

iron oxides showed 20,5 % in Al isomorfic substitution, hexagonal and needle form in scanning electron microscopy. So the Oxisol showed a greater weathering material and oxides iron with high intemperization.

INTRODUÇÃO

O estudo do solo é de suma importância e fornece subsídios para as diversas áreas do conhecimento. Os solos da região de Londrina são desenvolvidos sobre rochas básicas (Lima, 1979). Uma hipótese da gênese do solo do campus da UEL (Rocha et al., 1991) mostra no relevo local topos que constituem testemunhos de uma antiga superfície esculpida ao final do Terciário e início do Quaternário, onde ocorreu uma substituição do antigo platô latossólico por um material de estruturação mais desenvolvido (horizonte B textural), através de um mecanismo geomorfológico de regressão da encosta.

Estudos mineralógicos, químicos e físicos dos solos são bastante conhecidos e nos últimos anos tem crescido a importância e as pesquisas relacionadas. Tanto a quantidade da fração argila dos solos, quanto sua constituição é importante devido à crescente necessidade do desenvolvimento sustentável da agricultura, pois é nela que ocorrem os processos físicos e químicos importantes para o desenvolvimento de uma cultura. Desta forma o manejo está diretamente ligado à constituição do solo o qual proporcionará o adequado equilíbrio químico.

A adsorção de fósforo, macronutriente primordial para o desenvolvimento da planta, é elevada em solos com altos teores de óxidos de Fe e Al e será tanto maior quanto maior o teor de argila. A adsorção de P pelos óxidos de Al embora não tão destacada será tanto maior quanto mais intemperizados os solos (Curie et al. 1988). Da mesma forma o teor de minerais de argila pode influenciar significativamente na adsorção, entretanto esta adsorção possui uma energia menor o que pode viabilizar

a liberação posterior do fósforo (Ker 1995), pois a energia é do tipo eletrostática. Assim como o P, os demais nutrientes ou elementos tóxicos são governados pelo equilíbrio químico existente no solo e este é regido pelos seus constituintes mineralógicos. O Horizonte B de Latossolos quando vermelhos, apresentam como principais minerais caulinita, gibsitita, hematita e goetita (Fontes e Weed,1991). Latossolos são geralmente altamente intemperizados, bem estruturados e quimicamente pobres, podendo ser altamente produtivos devido ao uso de corretivos e fertilizantes (Schaefer et al., 2004).

Assim o presente trabalho teve por objetivo caracterizar a mineralogia, a química e a física do horizonte B de um latossolo vermelho distroférico do campus da Universidade Estadual de Londrina, devido à escassez de alguns dados que são primordiais para estudos nas diversas áreas do conhecimento.

MATERIAL E MÉTODOS

Foi coletado um Latossolo Vermelho Distroférico (Rocha et al. 1991) da Fazenda Escola da Universidade Estadual de Londrina – UEL – Londrina-PR, (23° 19' S; 51° 11' W) na profundidade entre 60 - 70 cm. Na data de coleta, ano de 2005, o local encontrava-se sob cobertura de capim. A TFSA foi passada em peneira de 2 mm (ABNT10) e submetida às análises físicas e químicas (EMBRAPA, 1997) (Tabela 1). O silício foi determinado segundo Korndörfer et al. (1999) com modificações de acordo com Carneiro et al. (2006). A capacidade máxima de adsorção de fósforo (CMAP) foi determinada segundo Olsen e Watanabe (1957) e o fósforo remanescente foi determinado de acordo com Alvarez, et al.(2000). A superfície específica foi determinada através de um granulômetro de difração laser, Ciclas 1064. O ponto de carga zero foi determinado através da equação $pH_{pcz} = 2pH_{KCl(1,0 \text{ mol L}^{-1})} - pH_{\text{água destilada}}$ (Uehara, 1979), a capacidade de troca de

cátions real (EMBRAPA, 1997) . A fração argila para as análises mineralógicas foi obtida por adição de NaOH 0,1 mol L⁻¹. Os teores de ferro, alumínio e manganês na fração argila foram determinados por ICP-AES, após extração em ácido sulfúrico, solução de ditionito-citrato-bicarbonato de sódio (DCB) e solução de oxalato ácido de amônio 0,2 mol L⁻¹ (EMBRAPA, 1997). A mineralogia da fração argila foi avaliada por difratometria de raios-X (DRX marca Shimadzu), de 2 a 30 °2θ para a fração argila DCB e 10 a 80 °2θ para a fração argila tratada em NaOH 5M, com uma fonte radioativa de Cu com voltagem de 40.0 kv e 30.0 mA. As determinações quantitativas de caulinita e gibsita foram realizadas por análise térmica diferencial após liofilização da amostra DCB saturada com magnésio. Foram obtidos a partir dos resultados analíticos os teores dos minerais de ferro e a percentagem de substituição isomórfica. Através da microscopia de varredura obteve-se a imagem dos óxidos de ferro. As amostras em pó e sem umidade foram colocadas sobre um suporte qual foi introduzido em uma câmara de vácuo e as amostras foram metalizadas com ouro. Em seguida as amostras foram levadas para o microscópio eletrônico de varredura sob auto-vácuo sendo que as ampliações das imagens foram de 10.000 vezes.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados das análises químicas do complexo sortivo do solo mostraram que o solo possui baixa CTC, 7,24 cmol_c dm⁻³ e baixos teores de cátions trocáveis (Ca, Mg e K) (Tabela 1). Estes dados corroboram com dados obtidos por Rocha et al. (1991) indicando que se trata de um solo ácido e com baixo teor de carbono em profundidade. Devido sua origem basáltica, o solo estudado, apresentou um elevado teor de argila, alta CMAP e baixo fósforo remanescente (Tabela 1). De acordo com

as classes de interpretação da disponibilidade de fósforo dada através do P_{rem} este solo é de muito baixa disponibilidade (Alvarez et al., 2000) o que correlaciona com a alta CMAP. O elevado teor de óxido de ferro após digestão sulfúrica (Tabela 2) justifica o valor da alta capacidade de adsorção de fósforo. Curi et al. (1988) correlacionaram solos com teores de Fe_2O_3 superiores a 24%, tendo material de origem rochas de caráter básico, com a alta adsorção ($CMAP > 2.500 \text{ mg kg}^{-1}$) e Valladares et al., (2003) também correlacionou estas duas características, teor de ferro e capacidade de adsorção com solos contendo alto teor de argila. A solução obtida após extração com ditionito-citrato (Tabela 2), também apresentou elevados teores de Fe_2O_3 e Al_2O_3 . Já a extração com a solução de oxalato revelou baixos valores de Fe_2O_3 e Al_2O_3 , indicando que os óxidos apresentam boa cristalinidade, uma vez que este tipo de extração é capaz de retirar apenas as formas dos minerais de menores cristalinidades. Da mesma forma quando se calcula o índice de cristalinidade, dado pela relação Fe_o/Fe_d , que foi de 0,05 e indica que a formação de óxidos de Fe se dá com boa cristalinidade, condizendo com a natureza latossólica (Kämpf e Curi, 2000) estando também de acordo com a relação de Fe_d/Fe_s (Schaefer et al., 2004).

Tabela 1. Atributos químicos e físicos do solo antes dos tratamentos.

ATRIBUTOS	SOLO
pH em CaCl ₂ (0,01 mol L ⁻¹)	4,30
P (mg dm ⁻³) ¹	1,50
K (cmol _c dm ⁻³)	0,02
Ca (cmol _c dm ⁻³)	1,30
Mg (cmol _c dm ⁻³)	0,36
Na (cmol _c dm ⁻³)	0,02
Al (cmol _c dm ⁻³)	1,00
H+Al (cmol _c dm ⁻³)	5,76
CO (g Kg ⁻¹) ²	4,82
S (SO ⁻² ₄) (mg dm ⁻³)	80,55
Mn (mg dm ⁻³)	15,60
Fe (mg dm ⁻³)	38,0
Cu (mg dm ⁻³)	14,45
Zn (mg dm ⁻³)	0,46
B (mg dm ⁻³)	0,05
Si solúvel em água (mg dm ⁻³)	14,09
CMAF (mg kg ⁻¹) ³	3000
P _{rem} (mg kg ⁻¹) ⁴	6,0
NiCriP	6,62
PR (%)	22,65
Fração Areia (g kg ⁻¹)	7,2
Silte (g kg ⁻¹)	143,6
Argila (g kg ⁻¹)	849,2

1/Extrator de P, Mehlich-I; 2/CO= carbono orgânico; 3/CMAF=capacidade máxima de adsorção de fósforo; 4/Fósforo remanescente; NiCriP= Nível crítico de fósforo; PR (%)= fósforo relativo. Médias de três repetições.

Os baixos valores obtidos para os índices de intemperismo k_i e k_r , características que revelam o grau de intemperização do solo indicaram que se trata

de um solo altamente intemperizado. A predominância de Al_2O_3 e Fe_2O_3 observada em relação ao SiO_2 reflete o aumento na quantidade de óxidos no solo e o grau de intemperismo, observado pelos baixos valores de k_i e k_r , desde que estes índices indicam as relações entre os óxidos (Embrapa, 1997). Motta et al. (2002) conferem o aumento do caráter oxídico nos latossolos estudados ao decréscimo nos índices de k_i e k_r quais variaram de (1,74 a 0,31) e (1,67 a 0,15) respectivamente.

Tabela 2. Teores de óxidos após digestão sulfúrica (s), ditionito-citrato bicarbonato (d) e oxalato (o), CTC_{real} , ponto de carga zero (PCZ), superfície específica (SE), k_i e k_r do latossolo.

ATRIBUTOS	SOLO
Fes ($g\ kg^{-1}$)	266
Als ($g\ kg^{-1}$)	177,5
Mns ($g\ kg^{-1}$)	1,53
Sis ($g\ kg^{-1}$)	94,9
Fed ($g\ kg^{-1}$)	138,5
Ald ($g\ kg^{-1}$)	23,65
Mnd ($g\ kg^{-1}$)	0,74
Feo ($g\ kg^{-1}$)	7,51
Alo ($g\ kg^{-1}$)	4,73
Mno ($g\ kg^{-1}$)	0,47
CTC_{real} ($cmol_c\ dm^{-3}$)	15,42
PCZ	3,66
SE ($m^2\ g^{-1}$)	67,6
K_i	0,90
K_r	0,46

Óxidos do ataque sulfúrico, ditionito-citrato bicarbonato, oxalato e CTC_{real} (EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA, 1997); $PCZ=2pH\ KCl(1,0\ mol\ L^{-1}) - pH\ água\ destilada$ (Uehara, 1979); $k_i=(SiO_2/60)/(Al_2O_3/102)$; $k_r=(SiO_2/60)/(Al_2O_3/102+Fe_2O_3/160)$. Todos os dados são médias de três repetições.

Os difratogramas das frações argila, mostraram a presença de caulinita, gibisita e vermiculita (Figura 1) para a fração desferrificada e goetita, hematita e maghemita (Figura 2) quando concentrado os óxidos de ferro. A fração desferrificada apresentou em sua constituição predominantemente caulinita, em seguida, vermiculita com Al na entrecamada e uma pequena quantidade de gibbsita. Através

do reconhecimento pela análise térmica (Figura 3) chegou-se as seguintes proporções dos minerais na fração argila, 69,1 % de caulinita, 7,9 % minerais 2:1 e 6,7 % de gibsita. O baixo teor de gibsita é explicado devido ao avançado estágio de intemperização deste solo, o que confere a este mineral uma forma prismática de base hexagonal seccionado por planos basais de clivagem (Rocha et al. 1991).

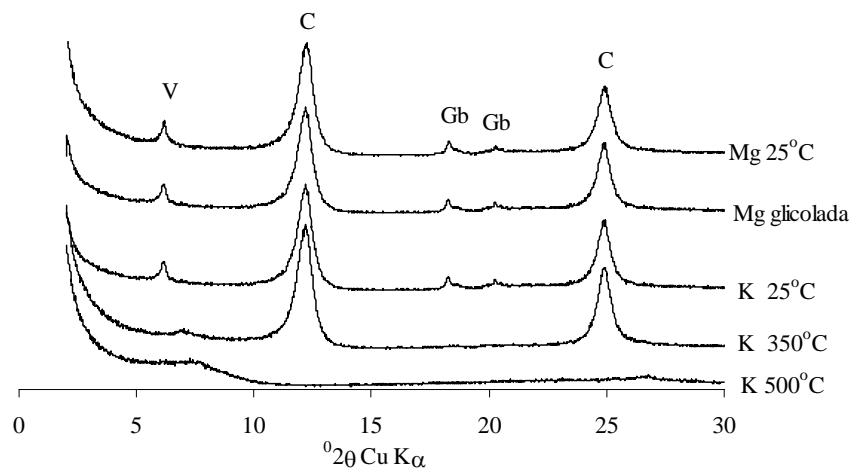


Figura 1 - Difrátogramas de raios-X da fração argila desferrificada, saturadas com magnésio 25°C; com magnésio + etileno glicol; saturada com potássio 25°C ; com potássio aquecida a 350°C; com potássio e aquecida a 550°C. Minerais: C= caulinita, G= gibsita, V=vermiculita.

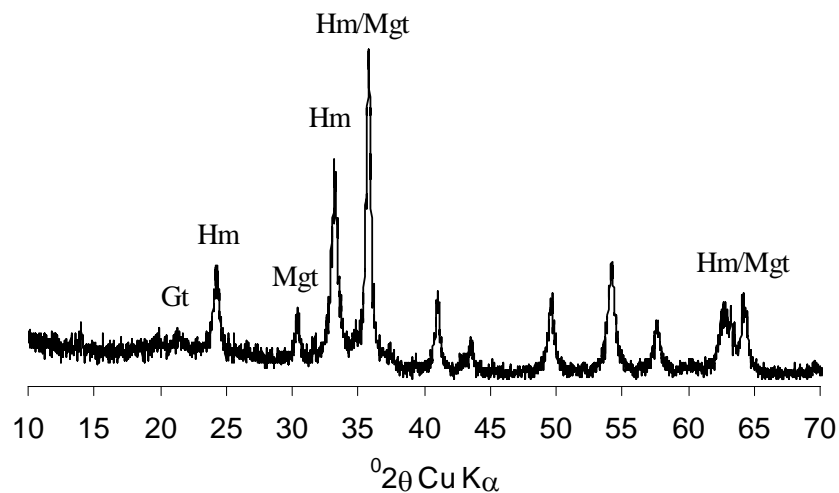


Figura 2 - Difratoograma de raio-X da fração argila tratada com NaOH 5 M. Minerais: Gt=Goetita, Hm=Hematita, Mgt=Maghemita.

Na fração argila ferro-concentrada houve um predomínio de hematita e maghemita. A análise do difratograma do solo estudado corresponde com a análise do difratograma de um latossolo vermelho distroférico estudado por Motta et al. (2002) e Rocha et al. (1991), indicando uma baixíssima ocorrência de goetita. A composição dos óxidos de ferro na fração argila foi de 16,3 % sendo 0,5 % de goetita, 11,4 % de hematita e 4,4 % de maghemita. Deste modo a hematita correspondeu a 70 % dos óxido de ferro.

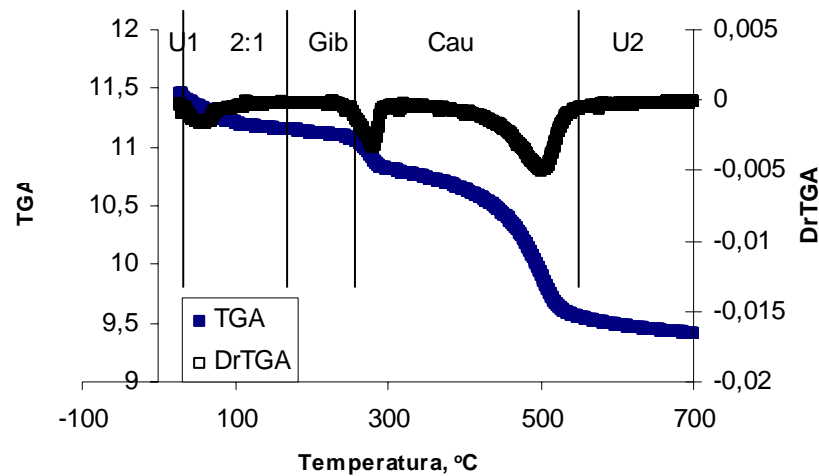


Figura 3 – Análise térmica diferencial da fração argila desferrificada tratada com magnésio.

O óxido de ferro encontrado possui estequiometria de $(\text{Fe}_{1,59} \text{Al}_{0,41})\text{O}_3$, o que indica alta substituição de alumínio 20 %, condizendo com dados de Kampf e Schwertmann, (1983), qual apresentam dados entre 15-33 moles %. A microscopia eletrônica de varredura revelou formas hexagonais e formas de agulha de óxidos de ferro na fração argila concentrada com NaOH 5 M. Rocha et al., 1991 encontrou formas hexagonais quando realizou a microscopia. Inferimos que os óxidos ferro em formas de agulha possam ser minerais de cristalinidade mais recente devido constante intemperismo e formação de novos minerais neste tipo de solo.

Conclusão

O horizonte B estudado apresentou-se muito intemperizado com baixos teores de nutrientes, assim baixa fertilidade, alto teor de argila e de óxidos de ferro e alta capacidade máxima de adsorção de fósforo.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Laboratório de Microscopia da Universidade Estadual de Londrina, ao técnico Osvaldo pelo auxílio e empenho na preparação da amostra e obtenção da imagem de microscopia de varredura.

Referências

ALVAREZ V., V.H.; NOVAIS, R.F.; DIAS, L.E.; OLIVEIRA, J.A. Determinação e uso do fósforo remanescente. Viçosa, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, v.25, p.27-33, 2000. (Boletim Informativo)

CARNEIRO, C. E. A.; FIORETTO, R. A.; FONSECA, I. C. DE B.; CARNEIRO, G. E. S. CALPOT, fosfato e silício co-aplicados ao solo para a cultura da soja. **Semina: Ciências Agrárias**, Londrina, v. 27, n. 1, p. 5-12, 2006.

CURI, N.; CAMARGO, O.A.; GUEDES, G.A.A.; SILVEIRA, J.V. **Sorção de fósforo em materiais de Latossolos do Brasil Sudeste e Sul**. In: REUNIÃO DE CLASSIFICAÇÃO, CORRELAÇÃO DE SOLOS E INTERPRETAÇÃO DE APTIDÃO AGRÍCOLA, 3., 1988. *Anais...* Rio de Janeiro: Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, 1988. p.267-282.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA – EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Manual de métodos de análise de solos**. 2^a ed. Rio de Janeiro, 1997. 212p.

FONTES, M.P.F., WEED, S.B. Iron oxides in selected Brazilian Oxisols: I.

Mineralogy. **Soil Science Society American Journal**. vol.55, p.1143–1149, 1991.

KÄMPF, N. & SCHWERTMANN, U. Goethite and hematite in a climosequence in Southern Brasil and their application in classification of kaolinitic soils. **Geoderma**, vol.29, p.27-39, 1983.

KÄMPF, N. e CURI, N. Óxidos de ferro: indicadores de ambientes pedogênicos e geoquímicos. *Tópicos Ciência do Solo*, vol.1, p.107-138, 2000.

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

KORNDÖRFER, G. H.; et al. Avaliação de métodos de silício em solo cultivados com arroz de sequeiro. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.23, p.101-116, 1999.

LIMA, V.C. Características e classificação de solos derivados de eruptivas básicas do terceiro planalto paranaense. Piracicaba, ESALQ/USP, 1979. 249 p. (Tese doutorado).

MOTTA, P. E. F.; CURI, N.; SIQUEIRA, J. O.; VAN RAIJ, B.; FURTINI NETO, A. E.; LIMA, J. M. Adsorção e formas de fósforo em latossolos: influência da mineralogia e histórico de uso. **Revista Brasileira Ciência do Solo**, Viçosa v.26, p.349-359, 2002.

OLSEN, S. R.; WATANABE, F. S. A method to determine a phosphorous adsorption maximum of soils as measured by the Langmuir isotherm. **Soil Science Society of America Proceedings**, v.21, p. 144-149, 1957.

ROCHA, G.C., BARROS, O.N.F., GUIMARÃES, M.F. Distribuição especial e características dos solos do campus da Universidade Estadual de Londrina, PR. **Semina: Ciências Agrárias** vol.12, p.25–37, 1991.

SCHAEFER, C.E.G.R.; GILKES, R.J.; FERNANDES, R.B.A. EDS/SEM study on microaggregates of Brazilian Latosols, in relation to P adsorption and clay fraction attributes. **Geoderma**, vol.123, p.69–81, 2004.

UEHARA, G. Mineral-chemical properties of oxisols. International Soil Classification. Workshop, vol.2. Soil Survey Division – Land Development Department, Bangkok, Malaysia, pp. 45-60. 1979.

VALLADARES, G. S.; PEREIRA, M. G.; ANJOS, L. H. C. Adsorção de fósforo em solos de argila de atividade baixa. **Bragantia**, Campinas, v.62, n.1, p.111-118, 2003.

4. ARTIGO B

Dinâmica química do solo após incubação visando o equilíbrio entre os elementos Ca, Mg e K.

Resumo

O fornecimento de nutrientes à planta é variável em função da presença e disponibilidade destes nos solos. A disponibilidade dos elementos nos solos depende do equilíbrio químico entre eles. Desta forma o objetivo do trabalho foi estudar o comportamento químico do solo através do equilíbrio químico entre os macro-elementos Ca, Mg e K em mistura (CALPOT) e co-aplicados com fósforo e silício durante períodos de incubação em latossolo vermelho distroférico. O latossolo foi incubado de 0 a 100 dias a 80 % da capacidade de campo em laboratório em três repetições com os seguintes tratamentos: 1) testemunha; 2) CALPOT + Si + P; 3) CALPOT + P; 4) CALPOT + Si; 5) Si + P; 6) Calcário; 7) CALPOT e 8) Testemunha + P. Todos os tratamentos que receberam calcário foram efetivos em aumentar o pH e diminuir a acidez e apresentaram cálcio e magnésio nos teores previamente calculados. Os tratamentos CALPOT + P +Si e CALPOT + P, que receberam potássio mais os demais ânions e cátions foram mais hábeis em solubilizar potássio no primeiro período de incubação. O teor de fósforo avaliado pelo extrator de Mellich decresceu com o período de incubação em todos os tratamentos que receberam o elemento.

Palavras-chave: Equilíbrio químico, cátions, ânions, nutrientes.

Abstract

The nutrients supplies to plant are variable in function of presence and availability in soil. The elements availability in soil depends on the chemistry balance of themselves. Thereby this work objective was to study the chemistry behavior in soil through chemistry balance among the of mix Ca, Mg and K elements (CALPOT) and

co-applied with phosphorus and silicon in incubation period in oxisol. The oxisol was incubate from 0 to 100 days in 80 % field capacity in three replicates with the treatments: 1) Check; 2) CALPOT + Si + P; 3) CALPOT + P; 4) CALPOT + Si; 5) Si + P; 6) Lime; 7) CALPOT e 8) Check + P. All the treatments which received lime were effective to pH increase and acidity decrease and showed calcium and magnesium in calculate amount. The CALPOT + P +Si e CALPOT + P treatments that received potassium and other anion and cation were able in solubility potassium at first incubation period. The phosphorus amount evaluated by Melhich extractor decreased with incubation period in every treatment that received this element.

Key-word: chemistry balance, cations, anions, nutrients.

Introdução

Após a segunda revolução agrícola, com a intensificação de descobertas científicas e tecnológicas a agricultura deixou de ser uma exploração extensiva, onde ocorria o abandono das áreas inférteis para a busca de novas áreas. Assim a melhoria da fertilidade do solo exaurido passou a ser feita por meio de fertilizantes químicos, o que é realizado até os dias atuais, contudo com tecnologias mais aprimoradas. Exaustivos trabalhos foram realizados em fertilidade no intuito de conhecer o comportamento do solo quanto à disponibilidade dos nutrientes, visando maiores e melhores produções (Mohr, 1950). A calagem considerada uma das práticas agrícolas mais antigas, usada pelos romanos há mais de 3 mil anos visa à correção dos solos quanto ao pH e decréscimo de Al^{3+} , elemento tóxico às plantas (Kaminski, 2000), assim como o fornecimento de Ca e Mg. O fósforo, elemento indispensável para o crescimento e desenvolvimento (Novais e Smyth, 1999) assim como para a manutenção da matéria orgânica melhorando os aspectos físicos e químicos do solo. Albrecht, (1996) entendia como um solo fértil aquele que era capaz de fornecer às plantas os nutrientes de forma equilibrada, sendo que para isto

era preciso respeitar o equilíbrio químico fundamentado pelas leis termodinâmicas e equilíbrio de massa. Ao longo dos anos de pesquisas certas premissas acabaram ficando encobertas e somente a lucratividade foi o objetivo sem, portanto, valorizar a dinâmica do ambiente do solo. Um solo deve ser considerado fértil quando a planta é capaz de retirar dele todos os nutrientes necessários para seu desenvolvimento o que irá resultar em maiores produtividades com melhor qualidade. Assim, dentro da filosofia de Albrecht este trabalho teve como objetivo estudar o comportamento químico do solo através do equilíbrio químico entre os macros elementos Ca, Mg e K em mistura (CALPOT) e co-aplicados com fósforo e silício durante períodos de incubação em latossolo vermelho distroférico.

MATERIAL E MÉTODOS

Foi utilizado um Latossolo Vermelho distroférico da Fazenda Escola da Universidade Estadual de Londrina – UEL – Londrina-PR, (23° 19' S; 51° 11' W) coletado na profundidade entre 60 - 70 cm, para obter uma condição de solo com baixos teores de bases e P. A TFSA foi passada em peneira de 2 mm(ABNT10) e submetida às análises físicas, químicas e a capacidade de campo (EMBRAPA, 1997) (Tabela 1).

Tabela 1. Atributos químicos e físicos do solo antes dos tratamentos.

ATRIBUTOS	SOLO
pH em CaCl ₂ (0,01 mol L ⁻¹)	4,30
P (mg dm ⁻³) ¹	1,50
K (cmol _c dm ⁻³)	0,02
Ca (cmol _c dm ⁻³)	1,30
Mg (cmol _c dm ⁻³)	0,36
Na (cmol _c dm ⁻³)	0,02
Al (cmol _c dm ⁻³)	1,00
H+Al (cmol _c dm ⁻³)	5,76
CTC (cmol _c dm ⁻³)	7,45
CO (g Kg ⁻¹) ²	4,82
S (SO ₄ ⁻²) (mg dm ⁻³)	80,55
Mn (mg dm ⁻³)	15,60
Fe (mg dm ⁻³)	38,0
Cu (mg dm ⁻³)	14,45
Zn (mg dm ⁻³)	0,46
B (mg dm ⁻³)	0,05
Si solúvel em água (mg dm ⁻³)	14,09
CMAF (mg kg ⁻¹) ³	3000
P _{rem} (mg kg ⁻¹) ⁴	6,0
NiCriP	6,62
PR (%)	22,65
Fração Areia (g kg ⁻¹)	7,2
Silte (g kg ⁻¹)	143,6
Argila (g kg ⁻¹)	849,2

1/Extrator de P, Mehlich-I; 2/CO= carbono orgânico; 3/CMAF=capacidade máxima de adsorção de fósforo; 4/Fósforo remanescente; NiCriP= Nível crítico de fósforo; PR (%)= fósforo relativo. Médias de três repetições.

A TFSA foi incubada em laboratório em copos plásticos de 500 mL, contendo 300 g de solo cada, em três repetições para cada época em cada tratamento. Um volume total 6,3 kg de solo foi homogeneizado com cada um dos seguintes tratamentos: 1) Si + P; 2) CALPOT; 3) CALPOT + P; 4) CALPOT + Si + P; 5) CALPOT + Si; 6) Calcário; 7) testemunha e 8) Testemunha + P, em seguida a massa de 300 g de solo foi pesada e transferida para os copos plásticos. Os períodos de incubação foram de 0, 10, 25, 40, 50, 70 e 100 dias, durante a incubação foi mantida a umidade do solo em 80 % da capacidade de campo. A designação CALPOT foi dada à mistura de Ca, Mg e K, esta mistura foi estabelecida para se atingir um índice de saturação de 63%, sendo 50% de Ca, 10% de Mg e 3% de K em relação à CTC, calculada na análise química, como definido no estudo de adsorção de fósforo em CARNEIRO, (2003). Na tabela 2 são apresentados os teores dos elementos Ca, Mg e K para fornecer os níveis previamente estabelecidos em função da CTC. Foi utilizado o calcário dolomítico com 19% de MgO ($1t=0,456$ cmol_c de Mg) e 29% de CaO ($1t=0,52$ cmol_c de Ca) e um calcário calcítico com 50,7% de CaO ($1t=0,912$ cmol_c de Ca) e 0,7% de MgO ($1t=0,02$ cmol_c de Mg). A fonte de potássio utilizada foi o cloreto de potássio com 61,5% de K₂O e a dose utilizada foi de 183 mg kg⁻¹ de solo. A dose de P foi 100 kg de P por ha⁻¹ de solo, utilizando como fonte de fósforo um super fosfato simples com 20% de P₂O₅ solúvel em CNA , 12% de S e 20% de Ca . A dose de Si foi duas vezes a dose de P, sendo aplicado 200 kg de Si por ha⁻¹ de solo. O silício utilizado (escória de siderurgia) foi fornecido pela Silifertil Ambiental Ltda (Tabela 3). Na tabela 4 são apresentados os teores de Ca fornecidos aos tratamentos em função de cada composto utilizado para que o fornecimento correspondesse ao teor previamente calculado em função da CTC. Todos os compostos constituintes das misturas foram passados em peneira com abertura 0,3

mm (ABNT 50). Após cada período de incubação o solo foi amostrado para as determinações de pH em CaCl_2 , H + Al (pH SMP), Ca^{2+} , Mg^{2+} e Al em KCl 1 mol L⁻¹, K e P pelo método Mehlich-1 (EMBRAPA, 1997). Os resultados foram submetidos à análise de variância e as médias comparadas pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade de erro.

Tabela 2. Teores dos elementos Ca, Mg e K em $\text{cmol}_c \text{dm}^{-3}$ para os níveis pretendidos (%) em função da CTC.

Elemento	Nível pretendido (%)	Teor do elemento ($\text{cmol}_c \text{dm}^{-3}$)
Ca	50	3,73
Mg	10	0,75
K	3	0,23

Tabela 3. Resultado médio das análises químicas (teores totais) da escória silicatada de siderurgia utilizada como fonte de silício.

Elementos Químicos												
Macronutrientes(g kg^{-1})						Micronutrientes(mg kg^{-1})						
Ca	Mg	K	P	S	Si	Zn	Fe	Mn	Cu	B	Mo	Co
400	90	9	10	9	420	700	16	29	300	150	100	70

Tabela 4. Teores de Ca fornecidos pela adição dos compostos nos tratamentos e dose de calcário calcítico necessária para atingir os teores de Ca estabelecidos em função da CTC.

Tratamentos	Insumos				Dose de Calcário calcítico (mg kg)
	($\text{cmol}_c \text{dm}^{-3}$)				
	SSP	Calcário Dolom.	Silicato	Calcário Calcítico	
Calcário	0	0,52	0	1,89	1040
CALPOT	0	0,52	0	1,89	1040
CALPOT + P	0,6	0,52	0	1,29	707
CALPOT + Si	0	0,52	0,47	1,42	778
CALPOT + P + Si	0,6	0,52	0,47	0,82	487

Resultados e Discussão

O solo em estudo apresentou alto teor de argila (84 %), sendo esta rica em óxidos de ferro (16,3 %), o que caracterizou o solo como altamente adsorvedor de fósforo, juntamente com os resultados de baixo fósforo remanescente (Tabela 1). A condição ácida foi caracterizada pelo pH e saturação por bases baixas, conseqüentemente considerável teor de alumínio. De acordo com Meda et al., (2002) a deficiência de Ca e Mg são fatores que limitam a produção agrícola nos solos.

Os valores de pH tiveram pequenas variações dentro dos períodos de incubação em cada tratamento assim como o pH em SMP (Figura 1). Como esperado houve diferença entre os tratamentos que receberam calcário e os que não receberam, durante todo o período de incubação. Entre os tratamentos que receberam calcário notou-se uma variação nos valores de pH durante o período de 10 a 25 dias de incubação, período provavelmente necessário para reação e equilíbrio do pH. No período de 40 dias em diante, até o término da incubação não ocorreu diferença nos valores de pH para estes tratamentos, estando os valores de pH dentro dos padrões agronômicos para cultivo.

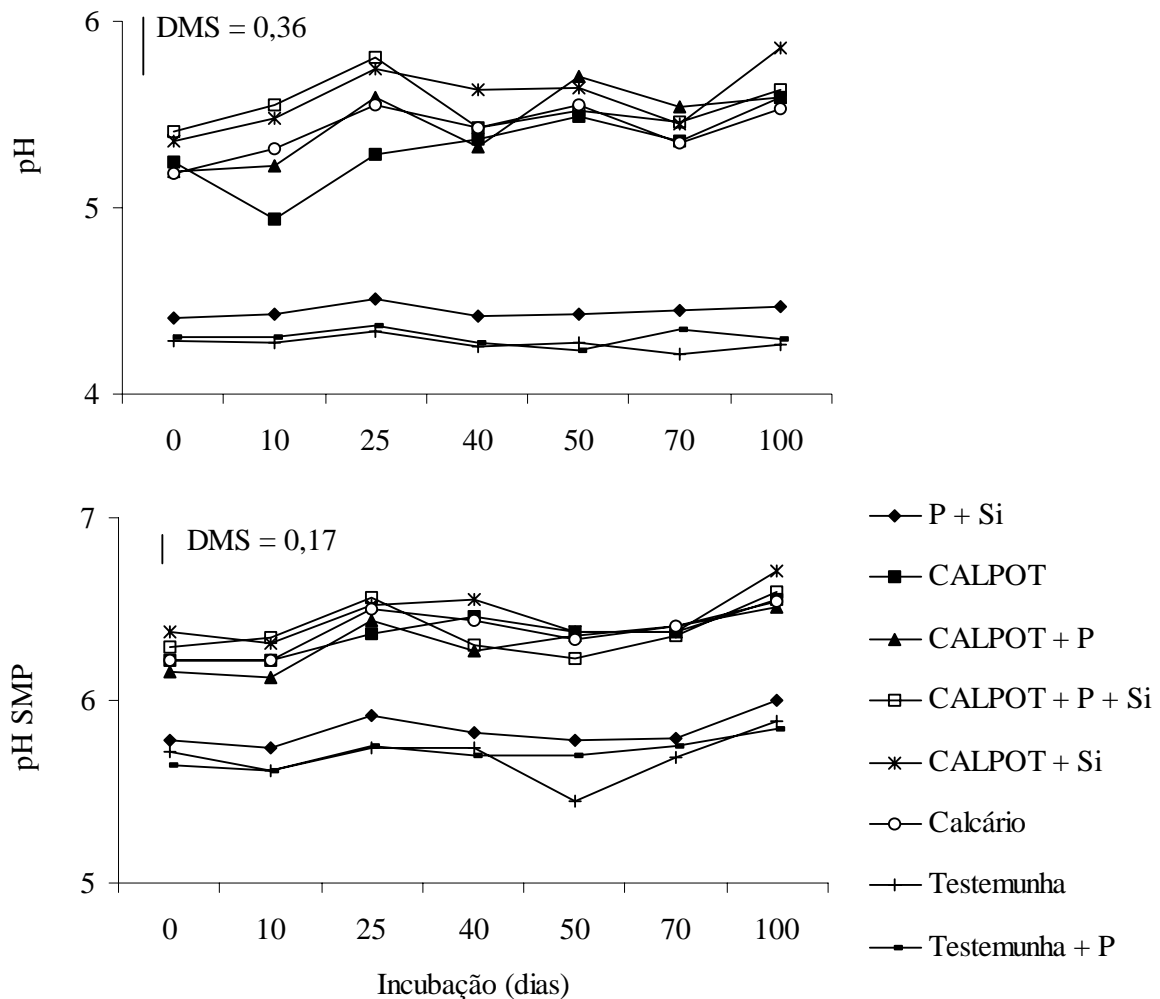


Figura 1. Variação do pH (CaCl₂) e pH em SMP para os tratamentos durante os períodos de incubação. Média de três repetições.

Observou-se expressiva mudança na reação do solo quando os tratamentos continham calcário, não se notando diferenças na capacidade de neutralização entre os tratamentos CALPOT + P + Si, CALPOT + P, CALPOT, CALPOT + Si e Calcário. Os teores de H+Al na Testemunha indicam que o solo possui considerada acidez potencial (Figura 2). A adição isolada de fósforo não foi capaz de contribuir para decréscimo do teor de H+Al. Entretanto se pode notar um pequeno decréscimo no teor de H+Al para o tratamento P + Si, qual contém silicato de cálcio como escória. Embora o teor aplicado seja pequeno, este se mostrou eficiente na correção da acidez. Vários estudos mostram que a escória vem sendo utilizada eficientemente na correção da acidez (Fortes, 1993; Silva, 2001). A concentração de alumínio também

decreceu nos tratamentos que receberam calcário desde a aplicação (tempo zero de incubação), desta forma verifica-se que o tratamento CALPOT + P + Si, que envolve a mistura de calcário, cloreto de potássio, fósforo e silicato não interfere no poder de neutralização do calcário.

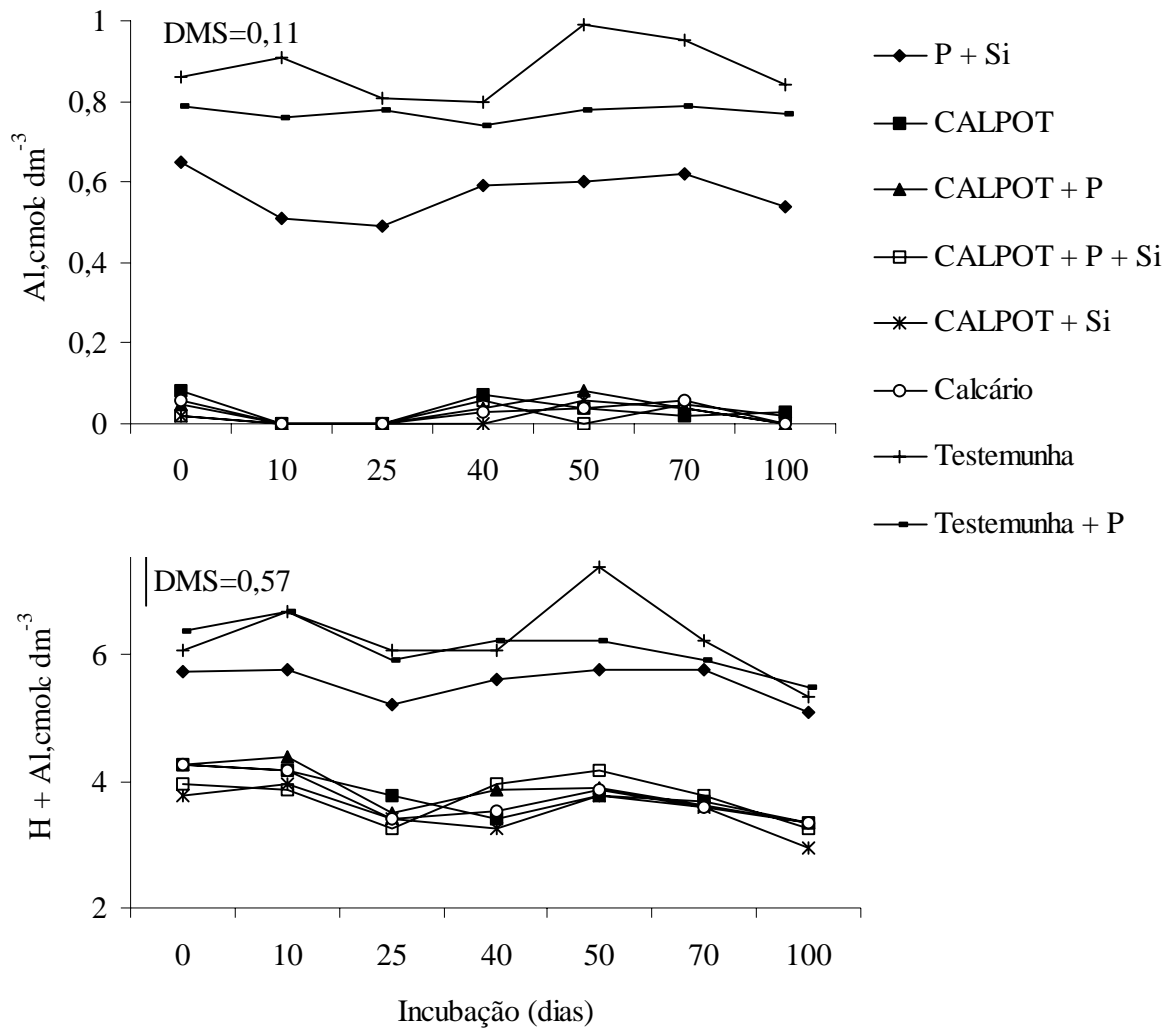


Figura 2. Variação do H + Al e Al ($\text{cmol}_c \text{dm}^{-3}$) para os tratamentos durante os períodos de incubação. Média de três repetições.

A aplicação do calcário aumentou o teor de cálcio e o magnésio trocável em relação à Testemunha desde o início da incubação (Figura 3). O tratamento P + Si também foi efetivo em fornecer Ca e Mg em relação à Testemunha. A escória é tida

como um material eficiente no fornecimento de nutrientes como Ca, Mg e outros micro-elementos (Silva, 2001).

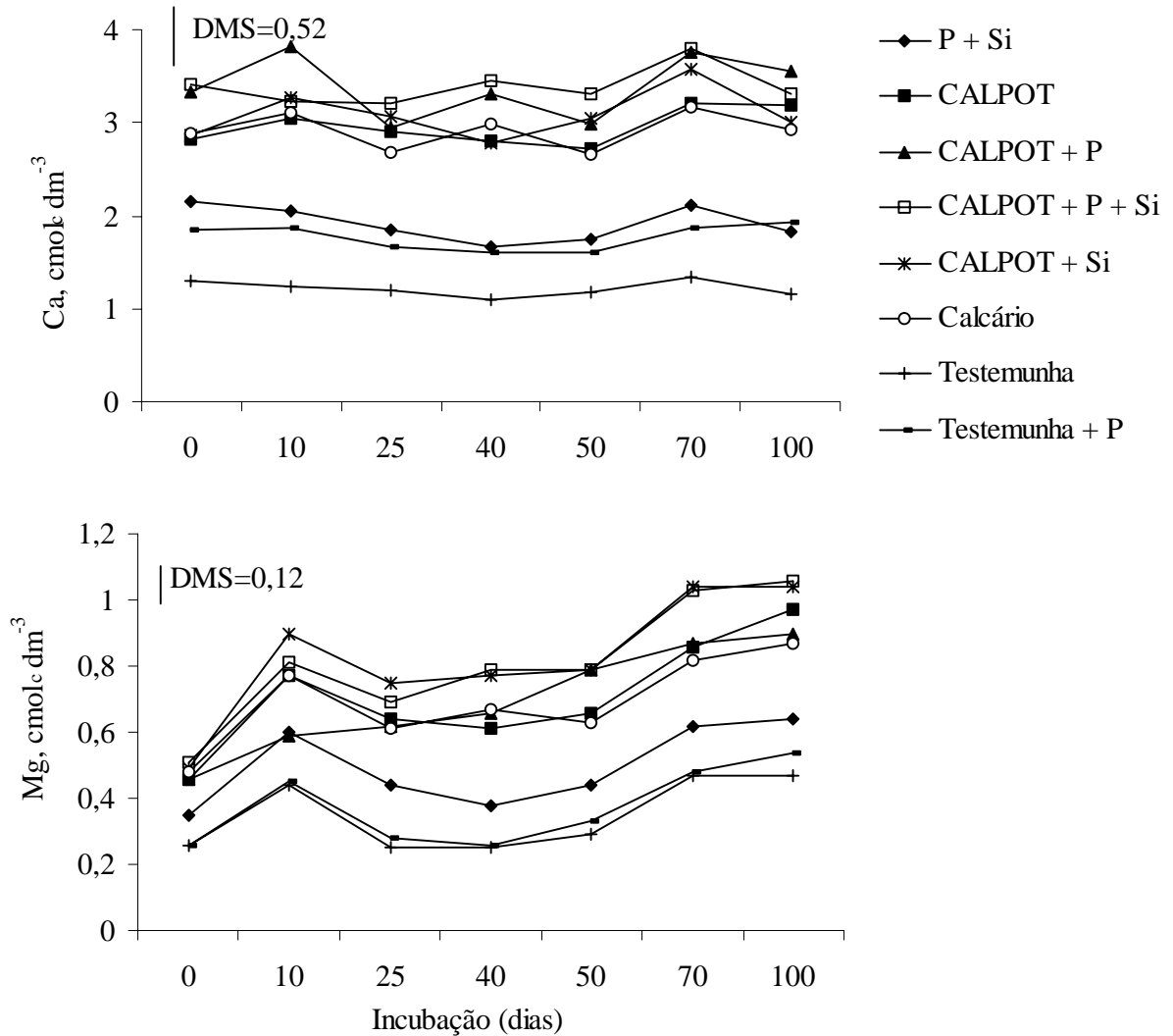


Figura 3. Variação de Ca e Mg ($\text{cmol}_c \text{dm}^{-3}$) para os tratamentos durante os períodos de incubação. Média de três repetições.

Mello et al.(2003) estudando um latossolo vermelho distroférico não encontraram contrastes significativos entre médias para os parâmetros químicos analisados na primeira amostragem, 100 dias após realização da calagem, apesar da granulometria fina (<30 mm) e disponibilidade de água, inferindo que não houve tempo suficiente para a hidrólise e conseqüente liberação de ânions e cátions. Entretanto, no presente trabalho obteve-se os resultados esperados tanto na

liberação de cátions como na neutralização da acidez já no primeiro período de incubação sem que houvesse disponibilidade de água para os tratamentos que receberam calcário. O calcário aqui utilizado também se encontrava na mesma granulometria que o calcário dos autores anteriormente citados. Assim inferimos que a dinâmica de solubilização do calcário é influenciada não somente por características do material, mas principalmente por características intrínsecas no solo. Algumas dessas características, principalmente aquelas relacionadas com o tamponamento, também afetam a profundidade de atuação dessas reações, que em alguns casos podem atingir camadas de até 40-60 cm de profundidade (Morelli et al., 1992).

Observou-se que os tratamentos CALPOT e CALPOT + Si precisaram de 10 dias para ter a liberação do potássio no mesmo nível dos tratamentos CALPOT + P +Si e CALPOT + P que mostraram imediata disponibilidade do potássio (Figura 4). A liberação do potássio para nutrição da planta é altamente influenciada por íons de carga maior. Esta influência pode ser positiva quando os íons estão de forma equilibrada e negativa quando a força iônica da solução é predominantemente proveniente de cargas maiores que o potássio, fazendo com que este seja perdido por lixiviação por não conseguir ocupar as cargas presentes nos colóides do solo. Carneiro et al. (2006) usando a mistura de calcário, potássio, fósforo e silício e Watanabe et al. (2005) observaram que a aplicação de CALPOT não diminuiu a disponibilidade de potássio para as plantas e alterou positivamente a produtividade da cultura da soja. A presença de ânions na solução do solo favorece a presença do potássio pois podem ser formados pares iônicos (Lindsay, 1979) o que pode reduzir a lixiviação do potássio durante um determinado período. A determinação de sódio

mostrou que o solo é pobre quanto ao fornecimento deste elemento, não ocorrendo diferenças significativas quanto aos tratamentos.

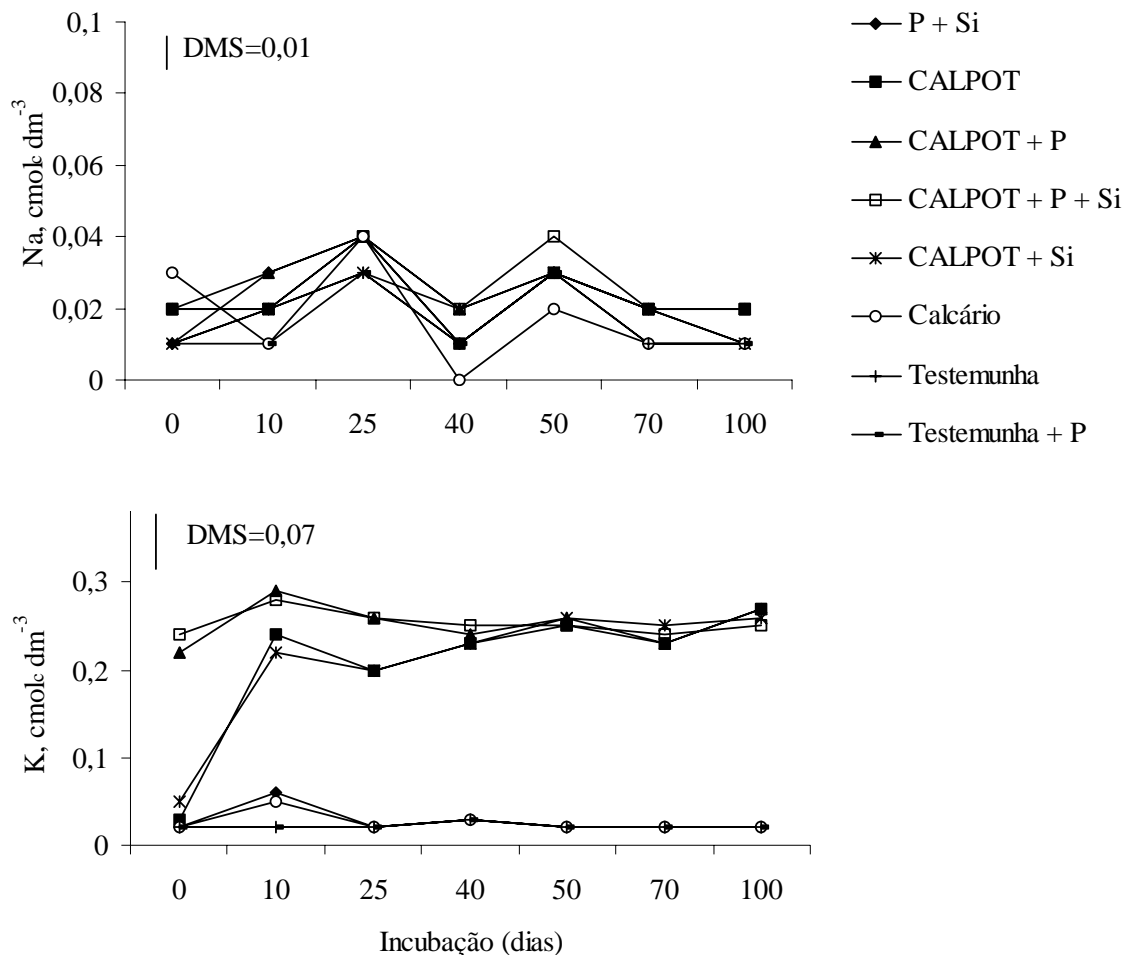


Figura 4. Variação de Na e K (cmol_c dm⁻³) para os tratamentos durante os períodos de incubação. Média de três repetições.

Foram obtidos teores de fósforo muito baixo nos tratamentos Testemunha, Calcário, CALPOT e CALPOT + Si, indicando que a fertilidade deste solo em relação ao fósforo é muito baixa e os períodos de incubação não alteram os teores (Figura 5). Os tratamentos que receberam fósforo tiveram um gradiente no teor durante os períodos de incubação. Infere-se que a manutenção da umidade do solo a 80 % da capacidade de campo possa estar contribuindo para este decréscimo no teor de

fósforo pois este solo é altamente adsorvedor. Carneiro et al. (2006) trabalhando com o mesmo solo obteve maior teor de P após 60 dias de incubação para o tratamento CALPOT +P + Si, entretanto a análise foi realizada em TFSA. Estes mesmos autores comprovaram a disponibilidade de fósforo para o tratamento CALPOT +P + Si através do cultivo da soja, a qual apresentou maior absorção, teor de matéria seca total e desenvolvimento de raiz. Em experimento a campo Watanabe et al. (2005) obtiveram maior produtividade de soja quando mantiveram o equilíbrio químico na proporção de 60% de Ca, 15 % de Mg e 5% de K com adubação fosfatada. Embora seja necessária a manutenção da umidade para reação do calcário, a presença dela em um ambiente químico complexo pode causar reações adversas, como solubilização e trocas iônicas de elementos metálicos que podem reagir com fósforo, desta forma, precipitando-o.

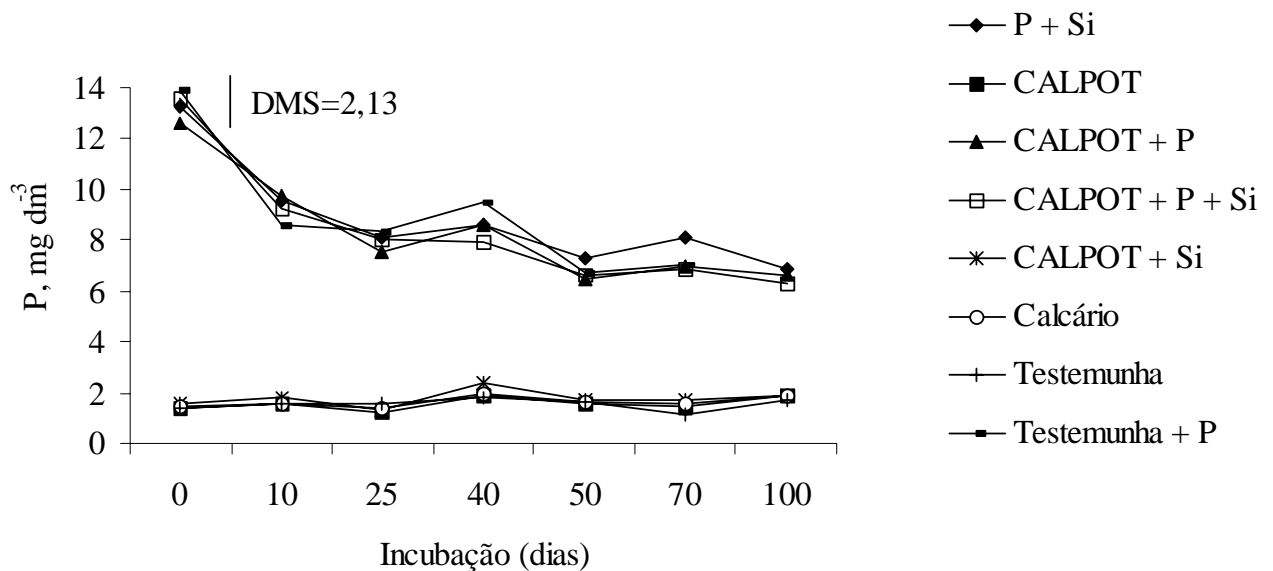


Figura 5. Variação de P (mg dm^{-3}) para os tratamentos durante os períodos de incubação. Média de três repetições.

Conclusões

1 - Todos os tratamentos que receberam calcário foram efetivos em aumentar o pH e diminuir a acidez e apresentaram cálcio e magnésio nos teores previamente calculados.

2 - Os tratamentos CALPOT + P +Si e CALPOT + P que receberam potássio mais os demais ânions e cátions foram mais hábeis em solubilizar potássio no primeiro período de incubação.

3 - O teor de fósforo avaliado pelo extrator de Melnich decresceu com o período de incubação em todos os tratamentos que receberam o elemento.

4 - Através da análise de solo pelos métodos corriqueiramente utilizados não é possível distinguir diferenças entre os tratamentos que foram submetidos ao equilíbrio de bases, CALPOT e o tratamento utilizado comumente, o Calcário no que diz respeito aos teores de Ca, Mg e K.

5 - Utilizando-se os insumos na granulometria de 0,3 mm os elementos Ca, Mg e K estiveram disponíveis a partir dos 10 dias considerando a umidade do solo na capacidade de campo.

Referências

ALBRECHT, W.A. Edited by Walters Jr., C. The Albrecht Papers – Volume I – Foundation Concepts, Acres U.S.A. Third printing, 1996, 515 p.

CARNEIRO, C. E. A. **Disponibilidade de fósforo no solo pela interação do CALPOT e silício**. 2003. 55f. Dissertação (Mestrado em Agronomia) – Curso de pós-graduação em Agronomia – Universidade Estadual de Londrina.

CARNEIRO, C. E. A.; FIORETTO, R. A.; FONSECA, I. C. DE B.; CARNEIRO, G. E. S. CALPOT, fosfato e silício co-aplicados ao solo para a cultura da soja. **Semina: Ciências Agrárias**, v. 27, n. 1, p. 5-12, 2006.

FORTES, J. L. O. **Eficiência de duas escórias de siderurgia, do Estado do Maranhão, na correção da acidez do solo.** 1993. 66 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa. 1993.

KAMINSKI, J. **Uso de corretivos da acidez do solo no plantio direto.** Pelotas, RS, 2000. 121p. Núcleo Regional Sul, Sociedade Brasileira de Ciência Do Solo, (Boletim Técnico nº4).

LINDSAY, W.L. **Chemical equilibria in soils.** New York, Wiley-Interscience, 1979. 449p.

MEDA, A. R.; PAVAN M. A.; CASSIOLATO, M. E. AND MIYAZAWA, M. Dolomite lime's reaction applied on the surface of a sandy soil of the northwest Paraná, Brazil. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, vol.45, n. 2, p.219 - 222, 2002.

MELLO, J. C. A.; VILLAS BÔAS, R. L. ; LIMA, E. V.; CRUSCIOL, C. A. C.; BÜLL, L. T. Alterações nos atributos químicos de um latossolo distroférico decorrentes da granulometria e doses de calcário em sistemas plantio direto e convencional. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.27, p.553-561, 2003.

MOHR , W. Análises de solos para fins de assistência aos agricultores: sua técnica e interpretação. In: **REUNIÃO BRASILEIRA DE CIÊNCIA DO SOLO**, 1., Rio de Janeiro, 1950, Anais. Rio de Janeiro: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo 1950. p.185-215.

MORELLI, J.L.; DALBEN, A.E.; ALMEIDA, J.O.C.; DEMATTÊ, J.L.I. Calcário e gesso na produtividade da cana-de-açúcar e nas características químicas de um latossolo de textura médio alíco. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.16, p.187- 194, 1992.

NOVAIS, R. F.; SMYTH, T. J. Fósforo em solo e planta em condições tropicais. UFV, DPS, Viçosa, Minas Gerais, 1999, 339p.

SILVA, M. L. S. **Disponibilidade de fósforo em solos com aplicação de escória silicatada como corretivo de acidez.** Ilha Solteira, SP, 2001. 60p. Dissertação

(mestrado) - Faculdade de Engenharia da Universidade Estadual Paulista de Ilha Solteira.

WATANABE, R. T.; FIORETTO, R. A.; FONSECA, I. B.; SEIFERT, A. L.; SANTIAGO, D. C.; CRESTE, J. E.; HARADA, A.; CUCOLOTTO, M. Produtividade da cultura de soja em função da densidade populacional e da porcentagem de cátions (Ca, Mg e K) no complexo sortivo do solo. **Semina: Ciências Agrárias**, v. 26, n. 4, p. 477-484, 2005.

5. ARTIGO C

COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA SOLUÇÃO DO SOLO AFETADA PELA ADIÇÃO DE CÁTIONS E ANIONS VISANDO O EQUILÍBRIO QUÍMICO

Resumo

A agricultura visa em primeira instância maiores produtividades e um dos principais fatores para o sucesso é o fornecimento e disponibilidade de nutrientes para as plantas no solo. O fornecimento de nutrientes é alterado quando o solo é intensivamente cultivado sem que haja a devida reposição. O equilíbrio químico entre os nutrientes influencia não só a composição química da solução do solo como também seu fornecimento. Foi realizado um experimento de incubação do solo em laboratório visando o balanço entre os nutrientes Ca, Mg e K, após os períodos de incubação a solução do solo para cada tratamento foi quimicamente analisada. Foram realizados os seguintes tratamentos: 1) Testemunha; 2) CALPOT + Si + P; 3) CALPOT + P; 4) CALPOT + Si; 5) Si + P; 6) Calcário; 7) CALPOT e 8) Testemunha + P. A designação CALPOT foi dada à mistura de Ca, Mg e K, esta mistura foi estabelecida para se atingir um índice de saturação de 63%. Observou-se que a adição de ânions Cl^- e SO_4^{2-} junto com os cátions da mistura CALPOT + P + Si aumento os teores dos nutrientes na solução do solo. As análises da solução do solo indicaram que os tratamentos CALPOT + Si + P e CALPOT + P alcançaram maior teor de Ca na solução do solo, o teor de Mg foi superior para o tratamento CALPOT + Si + P e o K não foi alterado dentro dos tratamentos que receberam CALPOT. Observou-se considerável acréscimo no teor de SO_4^{2-} dentro dos tratamentos CALPOT + Si + P e CALPOT + P. A força iônica foi altamente influenciada nos tratamentos que continham CALPOT e o pH não apresentou variações consideráveis.

Palavras-chave: dinâmica de nutrientes, equilíbrio químico, condutividade elétrica.

Soil solution chemistry affected by cations and anions addition seeking chemistry balance

Abstract

In agriculture the first goal is to improve the field and the main factor for success is the supply and availability of nutrients in the soil. The nutrient supply is decreased when the soil is intensively cultivated without replacing the nutrients. The chemistry balance among nutrients isn't only influenced by the chemistry composition of soil. An experiment of soil incubation has been accomplished in the laboratory, seeking the equilibrium of the nutrients, after the incubation time was the soil was analyzed and the solution obtained. There were the following treatments: 1) Check; 2) CALPOT + Si + P; 3) CALPOT + P; 4) CALPOT + Si; 5) Si + P; 6) Calcário; 7) CALPOT e 8) Check + P. A mix of Ca, Mg and K was called CALPOT, this mix was made to reach a saturation index of 63 %. The addition of the anions and cations of CALPOT mix improved the permanence of nutrients in the soil solution. The analysis of the soil solution indicated that the CALPOT + Si + P e CALPOT + P treatments reached greater Ca in soil solution, the Mg was higher to CALPOT + Si + P treatments and the K wasn't change in CALPOT treatments. There was a considerable increment in SO_4^{2-} in CALPOT + Si + P e CALPOT + P treatments. The ionic force was a greater influence in CALPOT treatments and the pH didn't have a considerable variation.

Key-words: nutrients dynamic, chemistry balance, electrical conductivity

Introdução

As aplicações de calcários e adubos ao solo vêm sendo realizadas como prática comum na agricultura, no intuito de fornecer e disponibilizar nutrientes para as plantas principalmente em solos de baixa fertilidade. No entanto os manejos

inadequados alteram a dinâmica dos nutrientes, o que podem provocar aumento nas suas concentrações ou diminuição na solução do solo, com isso limitação ou toxidez.

A calagem aumenta o pH do solo e as cargas negativas, diminuindo as positivas no complexo de troca, como Al^{3+} e H^+ e com isso a solubilidade de compostos de Al e Fe (Ernani et al. 2000), o que poderá favorecer a disponibilidade de P dependendo da mineralogia do solo. Desta forma o equilíbrio químico entre os elementos deve ser verificado quando realizado qualquer tipo de manejo. Carneiro et al., (2006) através do equilíbrio químico de bases na forma de CALPOT (Ca, Mg e K), adição de fósforo e Si melhoraram a disponibilidade de fósforo em Latossolo Vermelho distroférico com uma elevada capacidade máxima de adsorção. Estes autores utilizaram a soja como planta indicadora, mostrando maior desenvolvimento, nutrição e absorção de fósforo pela planta.

Entretanto são poucos os estudos em fertilidade envolvendo a solução do solo, talvez pela dificuldade encontrada para sua extração (Zambrosi, 2004). A solução do solo é a fase responsável diretamente pela nutrição das plantas, onde ocorre a maioria das reações químicas do solo. A cinética das reações de dissolução e ou precipitação e a taxa de absorção biológica controlam a concentração dos íons na solução do solo (Chaves et al., 1991), desta forma muitos íons metálicos encontram-se hidrolizados ou como íons complexos em solução aquosa. O conhecimento químico da solução do solo é importante não apenas para prever o nível de fertilidade, mas também como indicadora da disponibilidade dos nutrientes. A identificação íons na sua forma livre ou interagindo com outros íons ou moléculas, formando pares iônicos, reflete o balanço entre a fase sólida do solo e as plantas onde a redistribuição de solutos ocorre (Smethurst, 2000).

Assim o objetivo do trabalho foi avaliar a influência do manejo que visa o equilíbrio em bases, a adição de fósforo e silício co-aplicados, quanto à dinâmica dos elementos químicos na solução do solo em Latossolo Vermelho distroférico.

Material e métodos

Foi utilizado um Latossolo Vermelho distroférico da Fazenda Escola da Universidade Estadual de Londrina – UEL – Londrina-PR, (23° 19' S; 51° 11' W) coletado na profundidade entre 60 - 70 cm, para obter uma condição de solo com baixos teores de bases e P. A TFSA foi passada em peneira de 2 mm(ABNT10) e submetida às análises físicas, químicas e a capacidade de campo (EMBRAPA, 1997) (Tabela 1).

Tabela 1. Atributos químicos e físicos do solo antes dos tratamentos.

ATRIBUTOS	SOLO
pH em CaCl ₂ (0,01 mol L ⁻¹)	4,30
P (mg dm ⁻³) ¹	1,50
K (cmol _c dm ⁻³)	0,02
Ca (cmol _c dm ⁻³)	1,30
Mg (cmol _c dm ⁻³)	0,36
Na (cmol _c dm ⁻³)	0,02
Al (cmol _c dm ⁻³)	1,00
H+Al (cmol _c dm ⁻³)	5,76
CTC (cmol _c dm ⁻³)	7,45
CO (g Kg ⁻¹) ²	4,82
S (SO ₄ ⁻²) (mg dm ⁻³)	80,55
Mn (mg dm ⁻³)	15,60
Fe (mg dm ⁻³)	38,0
Cu (mg dm ⁻³)	14,45
Zn (mg dm ⁻³)	0,46
B (mg dm ⁻³)	0,05
Si solúvel em água (mg dm ⁻³)	14,09
CMAF (mg kg ⁻¹) ³	3000
P _{rem} (mg kg ⁻¹) ⁴	6,0
NiCriP	6,62
PR (%)	22,65
Fração Areia (g kg ⁻¹)	7,2
Silte (g kg ⁻¹)	143,6
Argila (g kg ⁻¹)	849,2

1/Extrator de P, Mehlich-I; 2/CO= carbono orgânico; 3/CMAF=capacidade máxima de adsorção de fósforo; 4/Fósforo remanescente; NiCriP= Nível crítico de fósforo; PR (%)= fósforo relativo. Médias de três repetições.

A TFSA foi incubada em laboratório em copos plásticos de 500 mL, contendo 300 g de solo cada, em três repetições para cada época em cada tratamento. Um volume total 6,3 kg de solo foi homogeneizado com cada um dos seguintes tratamentos: 1) Si + P; 2) CALPOT; 3) CALPOT + P; 4) CALPOT + Si + P; 5) CALPOT + Si; 6) Calcário; 7) testemunha e 8) Testemunha + P, em seguida a massa de 300 g de solo foi pesada e transferida para os copos plásticos. Os períodos de incubação foram de 0, 10, 25, 40, 50, 70 e 100 dias, durante a incubação foi mantida a umidade do solo em 80 % da capacidade de campo. A designação CALPOT foi dada à mistura de Ca, Mg e K, esta mistura foi estabelecida para se atingir um índice de saturação de 63%, sendo 50% de Ca, 10% de Mg e 3% de K em relação à CTC, calculada na análise química, como definido no estudo de adsorção de fósforo em CARNEIRO, (2003). Na tabela 2 são apresentados os teores dos elementos Ca, Mg e K para fornecer os níveis previamente estabelecidos em função da CTC. Foi utilizado o calcário dolomítico com 19% de MgO ($1t=0,456$ cmol_c de Mg) e 29% de CaO ($1t=0,52$ cmol_c de Ca) e um calcário calcítico com 50,7% de CaO ($1t=0,912$ cmol_c de Ca) e 0,7% de MgO ($1t=0,02$ cmol_c de Mg). A fonte de potássio utilizada foi o cloreto de potássio com 61,5% de K₂O e a dose utilizada foi de 183 mg kg⁻¹ de solo. A dose de P foi 100 kg de P por ha⁻¹ de solo, utilizando como fonte de fósforo um super fosfato simples com 20% de P₂O₅ solúvel em CNA , 12% de S e 20% de Ca . A dose de Si foi duas vezes a dose de P, sendo aplicado 200 kg de Si por ha⁻¹ de solo. O silício utilizado (escória de siderurgia) foi fornecido pela Silifétil Ambiental Ltda (Tabela 3). Na tabela 4 são apresentados os teores de Ca fornecidos aos tratamentos em função de cada composto utilizado para que o fornecimento correspondesse ao teor previamente calculado em função da CTC. Todos os

compostos constituintes das misturas para os tratamentos foram passados em peneira com abertura 0,3 mm (ABNT 50).

Tabela 2. Teores dos elementos Ca, Mg e K em $\text{cmol}_c \text{dm}^{-3}$ para os níveis pretendidos (%) em função da CTC.

Elemento	Nível pretendido (%)	Teor do elemento ($\text{cmol}_c \text{dm}^{-3}$)
Ca	50	3,73
Mg	10	0,75
K	3	0,23

Tabela 3. Resultado médio das análises químicas (teores totais) da escória silicatada de siderurgia utilizada como fonte de silício.

Elementos Químicos												
Macronutrientes (g kg^{-1})						Micronutrientes (mg kg^{-1})						
Ca	Mg	K	P	S	Si	Zn	Fe	Mn	Cu	B	Mo	Co
400	90	9	10	9	420	700	16	29	300	150	100	70

Tabela 4. Teores de Ca fornecidos pela adição dos compostos nos tratamentos e dose de calcário calcítico necessária para atingir os teores de Ca estabelecidos em função da CTC.

Tratamentos	Insumos				Dose de Calcário calcítico (mg kg)
	($\text{cmol}_c \text{dm}^{-3}$)				
	SSP	Calcário Dolom.	Silicato	Calcário Calcítico	
Calcário	0	0,52	0	1,89	1040
CALPOT	0	0,52	0	1,89	1040
CALPOT + P	0,6	0,52	0	1,29	707
CALPOT + Si	0	0,52	0,47	1,42	778
CALPOT + P + Si	0,6	0,52	0,47	0,82	487

Para extração da solução do solo foi utilizado o método do extrato aquoso (Camargo et al., 1986), após cada período de incubação os extratos aquosos foram obtidos na relação 1:1 (solo:água), com 2 horas de equilíbrio e posterior filtração em

papel quantitativo e após em membrana de 0,45 μm . Pesou-se 200 g de solo e foi adicionado 200 mL de água, homogeneizou-se os extratos através de agitação durante 5 minutos em 200 rpm, permanecendo em seguida em repouso durante duas horas para atingir o equilíbrio, após esse período os extratos foram filtrados a vácuo. Determinou-se na solução de solo: pH, por potenciometria; condutividade elétrica (CE), por condutivimetria; Ca, Mg, Zn, Cu, Mn e Fe, por espectrofotometria de absorção atômica; Na^+ e K^+ , por fotometria de emissão de chama; S-SO_4^{2-} , por turbidimetria, Cl^- por titulometria, precipitação com cloreto de prata, P-PO_4^{-3} por espectrofotometria. Os teores dos elementos em $\mu\text{mol L}^{-1}$, CE e pH foram analisados através de análise de variância seguida de comparação de médias pelo teste de Tukey a 5% de significância com três repetições.

Resultados e Discussão

pH da solução

As variações do pH nos tratamentos dentro dos períodos de incubação na solução do solo estão apresentadas na (Figura 1). Foi verificado não existir diferença agrônômica entre os tratamentos, entretanto infere-se que as pequenas variações são causadas pela reação das substâncias adicionadas, tratamentos, com a superfície do colóide de argila, onde são realizadas as trocas iônicas. Os valores de pH mantiveram-se em média na faixa de 6,0, concluímos que este valor, mesmo tendo diferentes tratamentos, foi devido justamente pela obtenção da solução do solo. A proporção solo:solução (1:1) não teve um efeito de diluição qual é obtido quando realizada uma análise química de rotina, onde existe uma diluição de 2,5 vezes. Os tratamentos CALPOT + P + Si e CALPOT + P mantiveram o pH uniforme até os 70 dias de incubação, somente aos 100 dias ocorreu o decréscimo. Entretanto os demais tratamentos tiveram um decréscimo durante os períodos de

incubação. Isto se deve a força iônica da solução que afetará o tipo de pares iônicos formados. Em solução concentradas, com eletrólitos fortes, os íons podem formar pares iônicos mais facilmente do que em soluções diluídas (Lindisay, 1979), o que afetará diretamente o pH da solução.

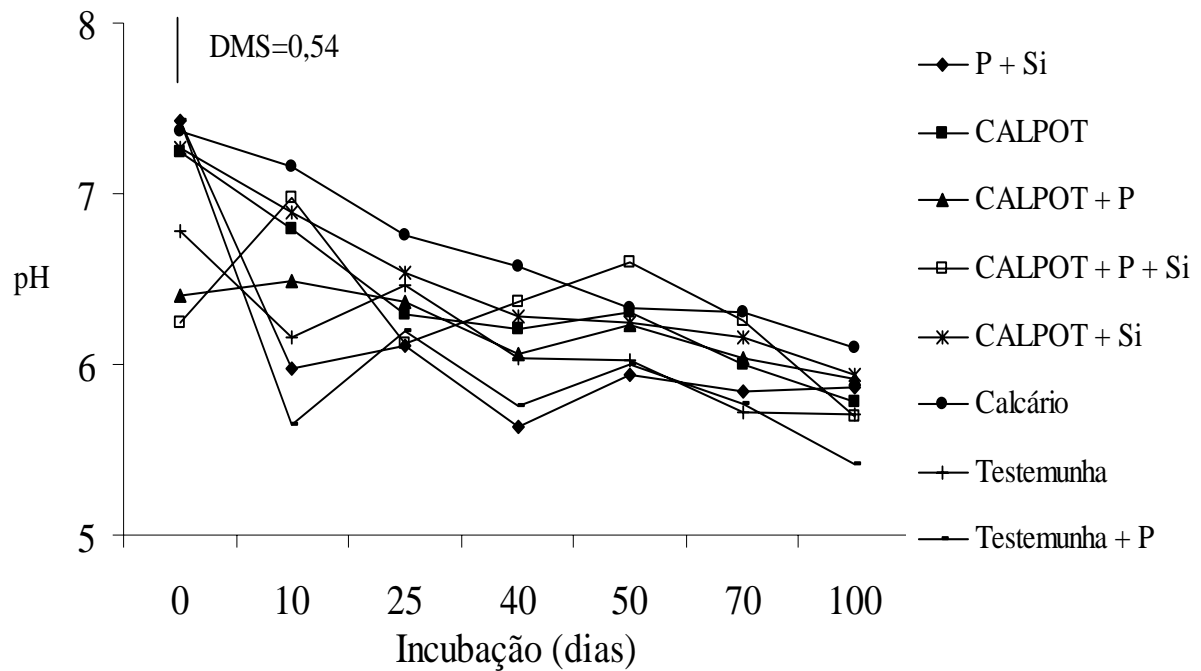


Figura 1. Variação do pH na solução do Latossolo durante incubação. Média de três repetições.

Condutividade elétrica

A condutividade elétrica é um meio de averiguar o nível de salinidade dos solos e atividade de íons na solução, pois é proporcional a concentração de eletrólitos em solução (Wolt & Gravel, 1986). Assim o tratamento CALPOT + P + Si e CALPOT + P (Figura 2) proporcionou rapidamente maior teor de eletrólitos em solução já no início do período de incubação em comparação aos demais tratamentos. Nos tratamentos CALPOT + Si e CALPOT a condutividade aumentou da incubação inicial até o período de 10 dias, data que se observou um decréscimo até 40 dias, após este período houve um pequeno acréscimo até o período final da

incubação. Devido ao decréscimo da condutividade nos tratamentos CALPOT + P + Si e CALPOT + P até os 25 dias de incubação, os tratamentos CALPOT e CALPOT + Si se igualaram a estes. Os tratamentos que continham CALPOT não diferiram até o final da incubação. Dois fatores devem ser considerados afetar a condutividade, a dissolução, liberando íons na solução e a precipitação das espécies carregadas. Portanto quando houve decréscimo na condutividade pode ter ocorrido formação de fase sólida ou ainda adsorção, diminuindo espécies carregadas na solução.

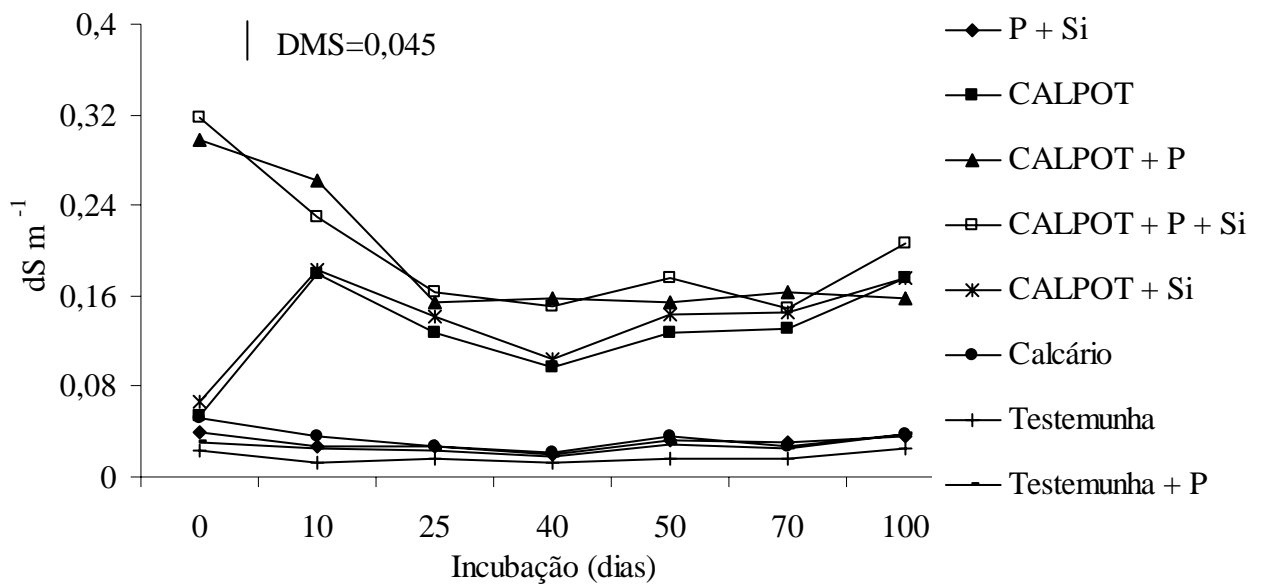


Figura 2. Variação da condutividade elétrica na solução do Latossolo durante incubação. Média de três repetições.

O tratamento Calcário, Testemunha e Testemunha + P estiveram sempre com valores muito próximos, isso indicou baixos níveis de íons em solução em relação aos tratamentos CALPOT + P + Si e CALPOT + P. Segundo Lindsay, (1979), um aumento na oferta de ânions na solução do solo, pode intensificar a solubilização de carbonatos, para que ocorra o restabelecimento do equilíbrio eletroquímico da solução do solo, fato que não ocorreu com o tratamento Calcário, qual não recebeu

P e KCl. Os tratamentos com CALPOT que não receberam P, necessitaram de um período maior para o equilíbrio, entretanto o KCl mostrou-se eficiente em acrescentar a condutividade, pois este não diferiu da condutividade do CALPOT + P + Si, igualando-se a ele após 25 dias de incubação.

Potássio na solução

Foi encontrado na solução do solo para os tratamentos que receberam potássio como KCl em média $164,7 \mu\text{mol de K L}^{-1}$ e Cl em média de $124,78 \mu\text{mol de Cl L}^{-1}$ (Figura 3). Assim observou-se que existe um equilíbrio destes íons K e Cl na solução do solo, não tendo variação quando adicionado na forma de CALPOT + P + Si. O KCl é um sal bastante solúvel o que favorece sua dissociação e possibilita formação de pares iônicos.

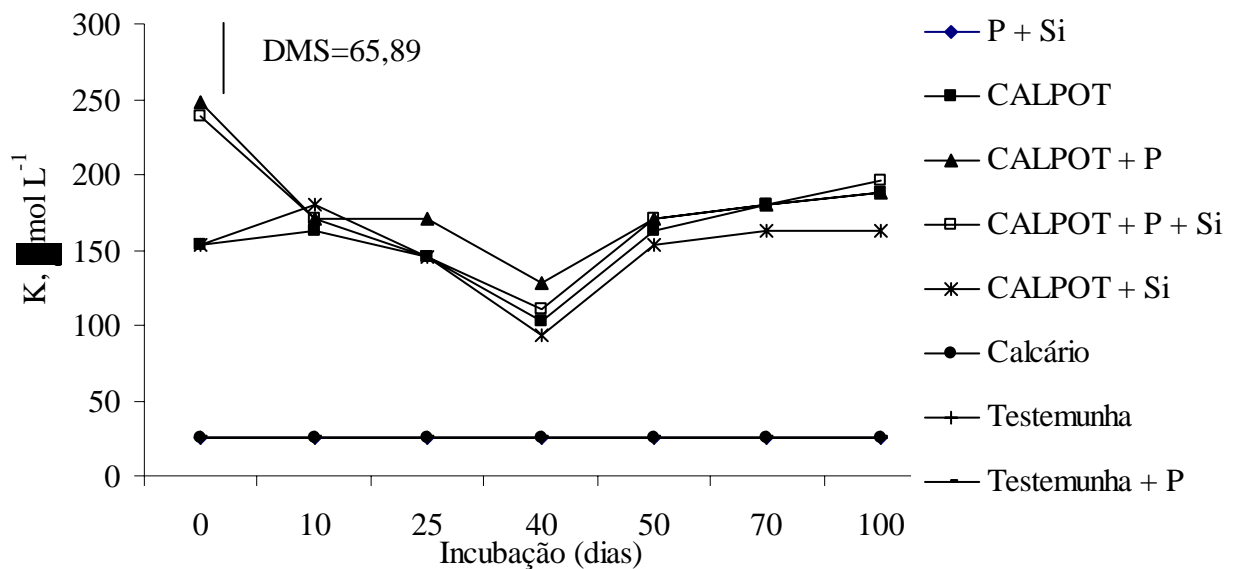


Figura 3. Variação de potássio na solução do Latossolo durante incubação. Média de três repetições.

Sódio na solução

O nível de sódio encontrado na solução do solo (Figura 4) está bem abaixo do nível de referencia arbitrário (10^{-3}), o qual representa um balanço entre a taxa de intemperismo de minerais de sódio e a taxa de lixiviação do sódio (Lindsay, 1979). Este baixo nível indica que o sódio encontrado é proveniente de uma lixiviação da solução do solo, pois este ambiente é altamente intemperizado não se encontrando mais minerais de sódio propícios ao intemperismo.

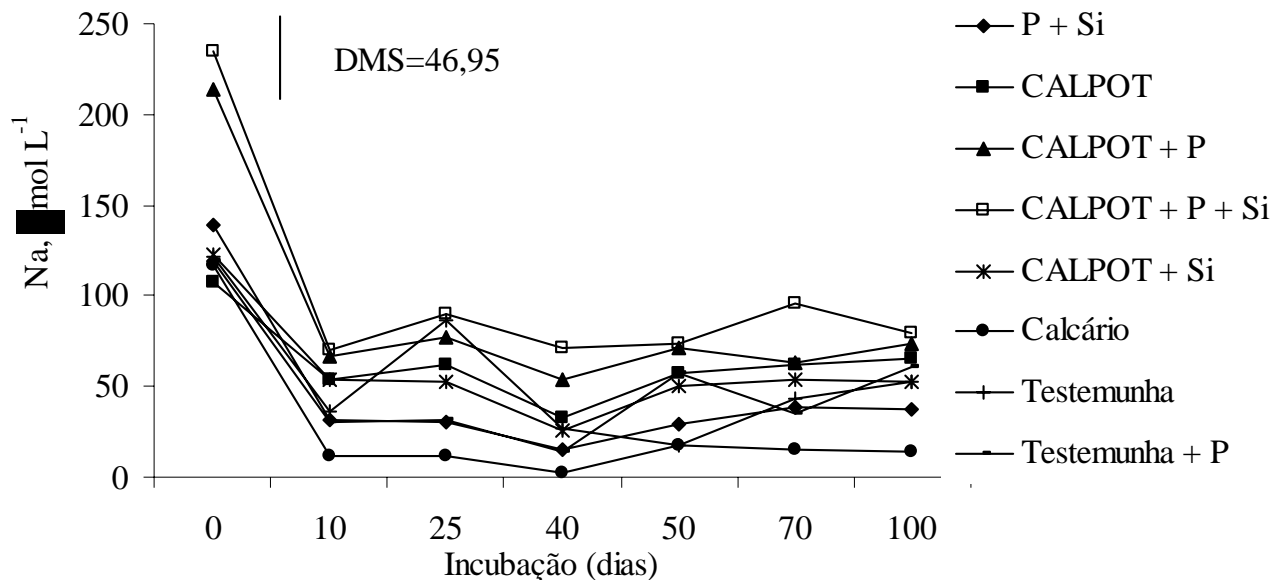


Figura 4. Variação de sódio na solução do Latossolo durante incubação. Média de três repetições.

Cálcio na solução

A concentração de cálcio foi sempre maior nos tratamentos CALPOT + P + Si e CALPOT + P, os tratamentos CALPOT + Si e CALPOT precisaram de um período de 10 dias para que o equilíbrio químico ocorresse e houvesse liberação do cálcio (Figura 5). Embora o tratamento Calcário tenha tido um acréscimo significativo em relação à Testemunha ele não apresentou cálcio na solução do solo como um

tratamento que recebeu CALPOT, embora os teores adicionados tenham sido os mesmos. Infere-se que a dissociação do CaCO_3 no tratamento CALPOT é favorecida em função da presença de contra-íons, fornecidos pela dissociação do KCl, liberando íons Cl^- para a solução.

Observou-se que a concentração de cálcio na solução do solo é menor quando o equilíbrio entre os elementos é alterado dentro dos tratamentos. Isto pode ser explicado através do efeito do íon comum, que após a neutralização das cargas negativas existentes no solo, o CaCO_3 não é mais solubilizado, pois haverá cálcio na solução suficiente para cessar a reação, fato verificado com o tratamento Calcário, com baixa concentração de Ca na solução. Então como observado para o tratamento CALPOT + P + Si a adição dos elementos proporcionou maior concentração de cálcio em solução, assim a solubilização do calcário pode estar sendo influenciada pela carga negativa gerada na solução do solo a partir das adições dos ânions PO_4^{3-} , Cl^- e SO_4^{2-} . Cabe salientar que o SO_4^{2-} se deve a utilização do superfosfato simples como fonte de fósforo. Neste caso o efeito do íon comum é superado pela concentração de ânions presente, sendo a reação de solubilização processada até atingir o equilíbrio novamente Lindsay (1979). Nolla & Anghinoni, (2006) mostraram o decréscimo da atividade do elemento na solução do solo com a adição de P, especialmente na condição de menor acidez do solo.

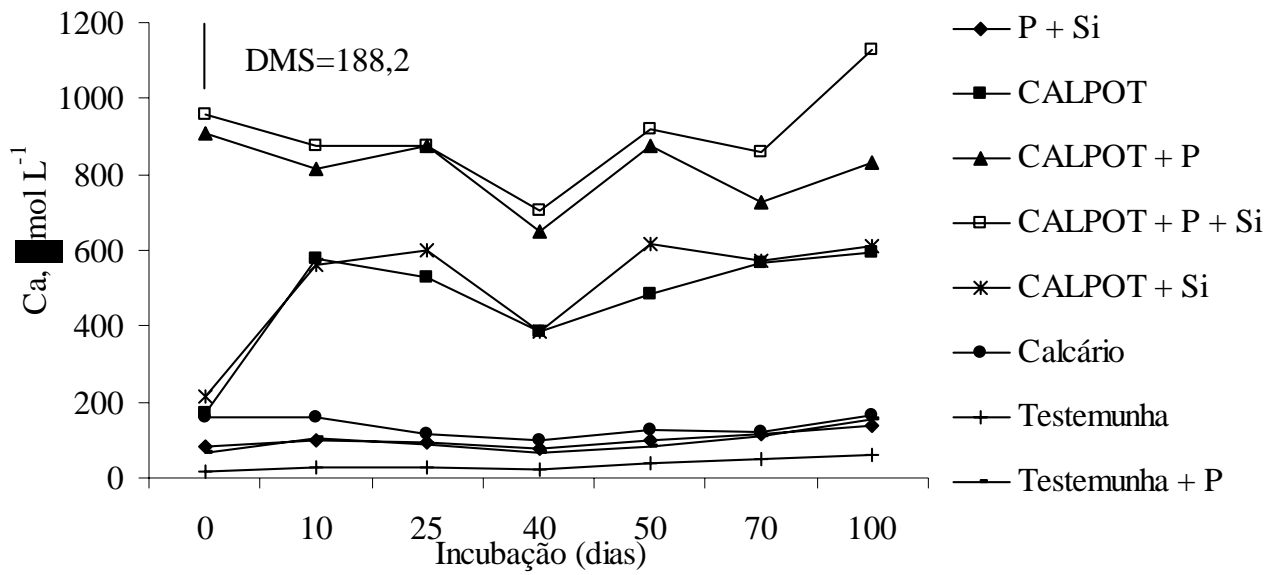


Figura 5. Variação de cálcio na solução do Latossolo durante incubação. Média de três repetições.

Outra hipótese, é que a não competição entre outros íons na solução pode também estar favorecendo rapidamente a adsorção do Ca solubilizado a partir do CaCO_3 na superfície dos colóides, como não há uma força iônica suficiente para promover as trocas este não se apresentou livre na solução.

Magnésio na solução

O magnésio na solução do solo foi sempre superior para o tratamento CALPOT + P + Si e logo abaixo esteve o tratamento CALPOT + P (Figura 6). Em termos de raio iônico e ligação, é mais fácil substituir um cátion grande por um pequeno, então a substituição do magnésio por um íon menor seria energeticamente menos desfavorável. Inferimos que esta substituição possa estar ocorrendo mais rapidamente no tratamento CALPOT + P + Si. Os tratamentos CALPOT e CALPOT + Si levaram 10 dias para atingir a mesma concentração do CALPOT + P, entretanto observou-se uma redução na concentração durante os períodos de 25 a 70 dias de incubação para todos os tratamentos que receberam CALPOT, quando novamente voltou a aumentar.

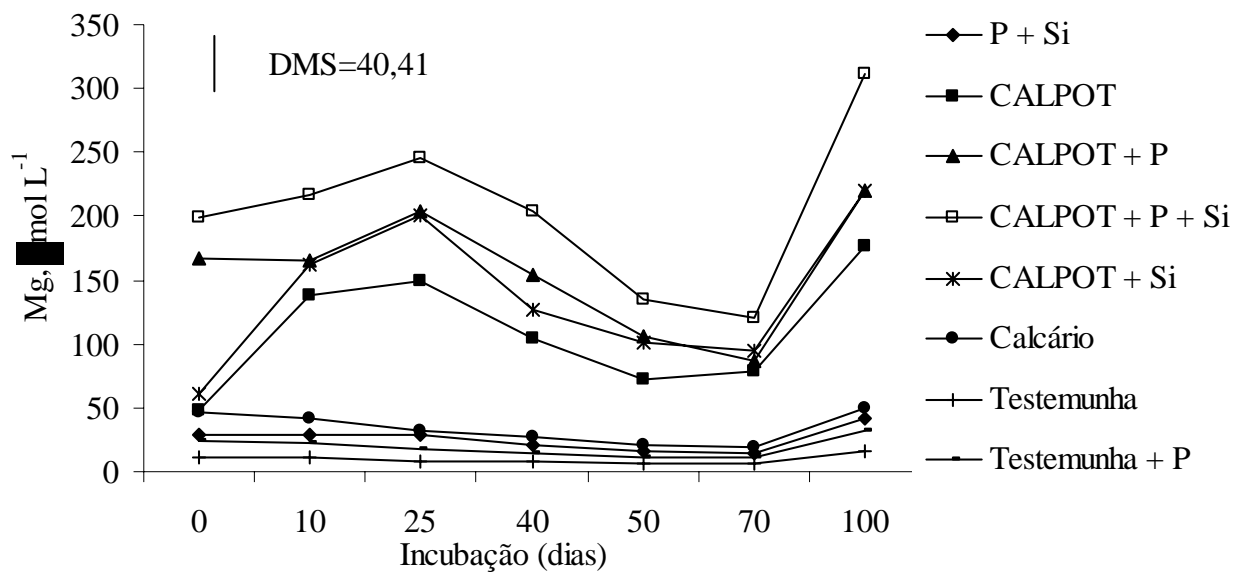


Figura 6. Variação de magnésio na solução do Latossolo durante incubação. Média de três repetições.

O tratamento calcário conseguiu manter uma concentração de Mg de no máximo $50 \mu\text{mol L}^{-1}$, que esteve 70 % em média mais baixa do que no tratamento

com CALPOT após 10 dias de incubação. Os tratamentos Testemunha, Testemunha +P e P + Si não diferiram estatisticamente, sendo que o pequeno teor de Mg existente no fosfato e silicato utilizado não foi capaz de alterar nenhum equilíbrio. Gence and Ozbay, (2006) observaram que a dissolução da dolomita quando em condição alcalina decresce com o aumento da força iônica. Gledhill and Morse, (2006) também fazem a mesma inferência para a calcita, pois com o aumento da concentração eletrolítica ocorre uma forte atração entre partículas o que ajuda a catalizar o crescimento do mineral. Entretanto aqui não foi observado este fato, pois com o aumento da condutividade os íons em solução também aumentaram. Infere-se que o nível de pH da solução não foi elevado suficiente para que tal fato ocorresse e que o equilíbrio químico proporcionado pelo tratamento CALPOT + P + Si é hábil na manutenção dos íons em solução.

Sulfato na solução

Os tratamentos CALPOT + P + Si e CALPOT + P elevaram consideravelmente o teor de sulfato na solução do solo (Figura 7). Deve-se considerar que o aumento significativo no teor de SO_4^{2-} nos dois tratamentos, CALPOT + P + Si e CALPOT + P está em função da fonte de fósforo utilizada, sendo o superfosfato simples, o qual foi responsável pela dose de $72 \text{ mg de S kg}^{-1}$ de solo. Foloni et al., (2006) tiveram correlações altamente significativas entre o ânion SO_4^{2-} e os cátions básicos solúveis do solo em todas as condições de calagem, apresentando maior afinidade em formar pares iônicos na camada arável e, portanto maior disponibilidade. Infere-se que parte do aumento do sulfato na solução do solo seja também proveniente da ruptura das ligações de S na matéria orgânica e também dos próprios óxidos de ferro e alumínio, após o acréscimo de cargas negativas na solução devido à reação de neutralização ocasionada pelo calcário

adicionado e também a dissociação do KCl. O aumento destas cargas negativas provocaria uma competição pelos sítios de troca entre os ânions presentes, favorecendo a saída do SO_4^{-2} em detrimento à maior concentração de outros ânions. Grande parte da adsorção de SO_4^{-2} ocorre em sítios com carga positiva, assim o pH do solo e a diferença entre este valor e o ponto de carga zero são importantes (Fassbender, 1987).

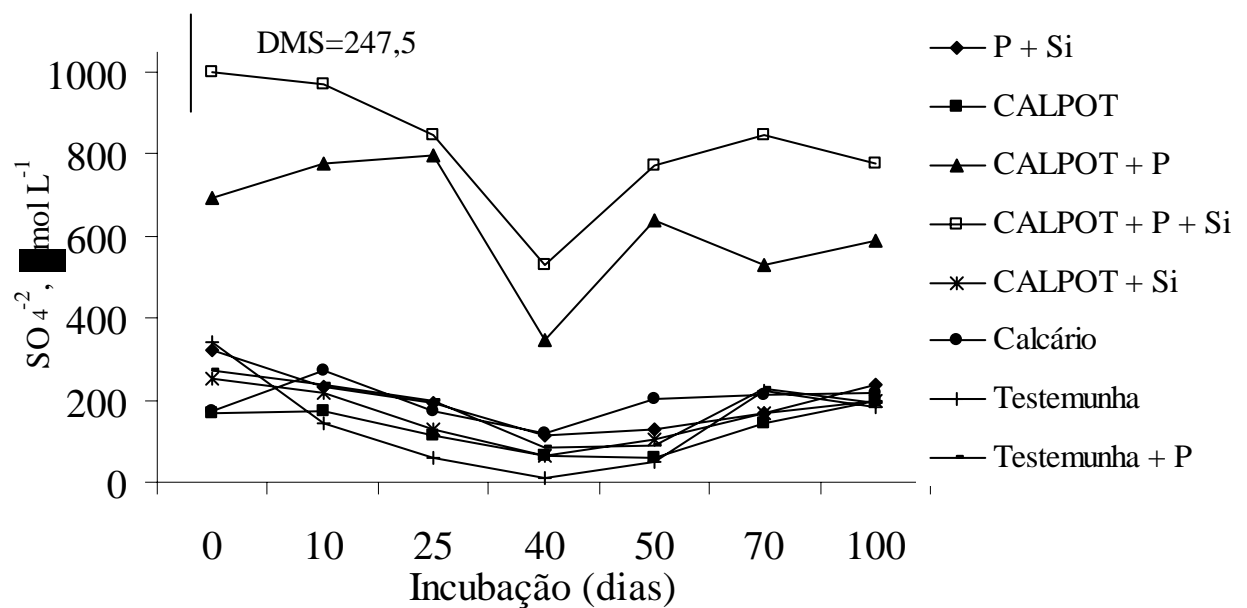


Figura 7. Variação de sulfato na solução do Latossolo durante incubação. Média de três repetições.

Fósforo na solução

O fósforo apresentou-se muito baixo na solução do solo em todos os tratamentos durante o período de incubação, em média $0,03 \text{ mg L}^{-1}$, portanto não diferindo estatisticamente, desta forma os dados não foram apresentados. Estes resultados estão em concordância com aqueles observados na literatura que sugere que o teor de P em solução não supera $0,2 \text{ mg L}^{-1}$ (Novais e Smyth, 1999).

Zn, Cu, Mn e Fe na solução

Os elementos Zn, Mn e Cu estiveram em baixa concentração na solução do solo durante os períodos de incubação (Figura 8). Os elementos metálicos têm menor disponibilidade em valores de pH entre 6,5 a 7, com o aumento do pH do solo, estes metais se precipitam em formas insolúveis como hidróxidos, carbonatos e complexos orgânicos. Segundo Sposito, (1989) haverá um favorecimento da atração eletrostática entre o sorvente e o metal devido a maior superfície de cargas negativas aumentadas pelo aumento do pH. Portanto, devido ao pH dos extratos de saturação em todos os tratamentos e durante os períodos de incubação terem apresentado uma média de 6,0, isso afetou a permanência destes elementos em sua forma iônica. Entretanto cabe ressaltar que grande parte dos exudados radiculares são prótons, assim estes poderão acidificar a solução do solo de maneira tal que possibilitará a ruptura dos pares iônicos formados ou alguns complexos, podendo vir a disponibilizar os metais durante o cultivo (Marchner, 1995).

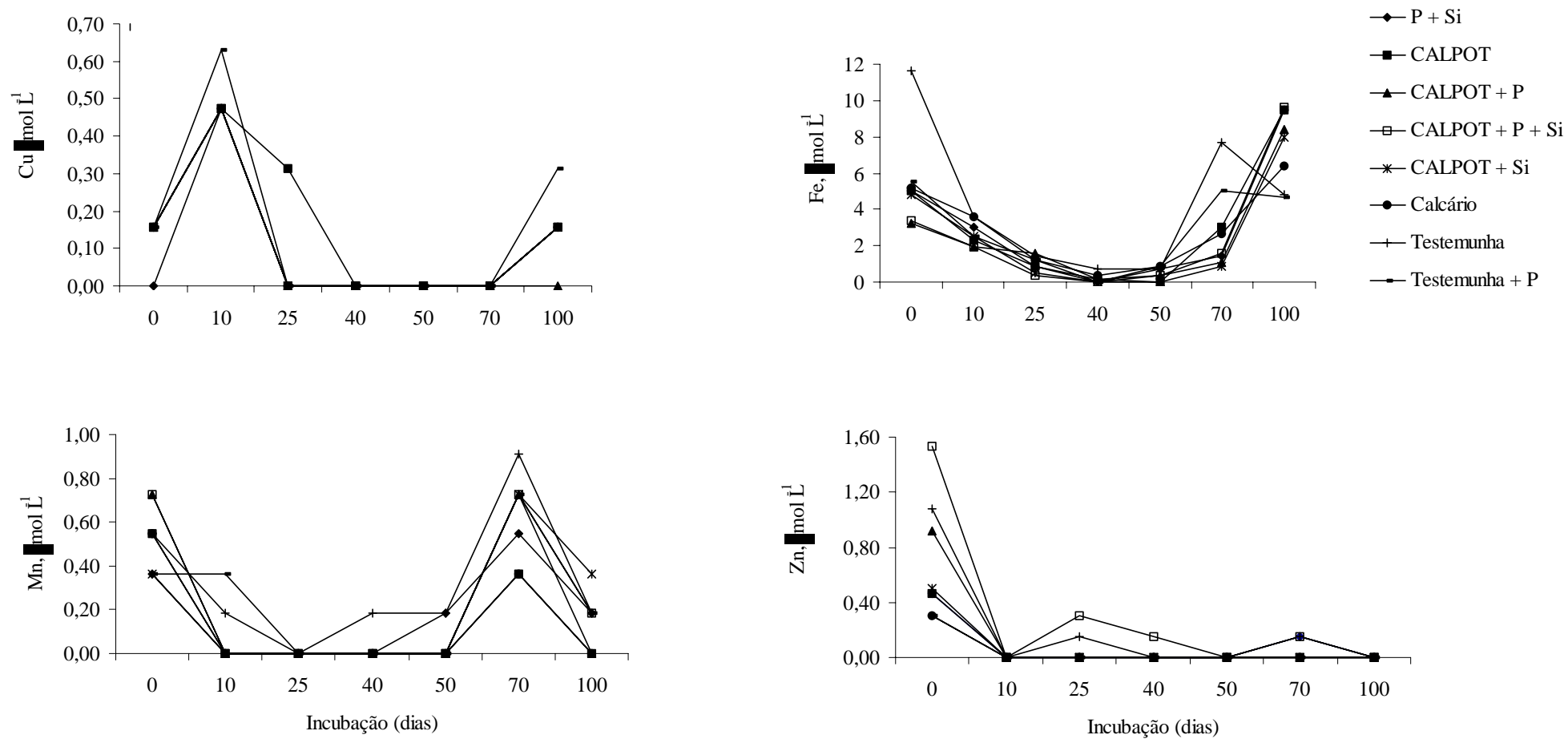


Figura 8. Variação da concentração de cobre, ferro, manganês e zinco na solução do Latossolo durante incubação. Média de três repetições.

O Fe apresentou em média uma concentração duas vezes maior na Testemunha ($11,6 \mu\text{mol L}^{-1}$) no início da incubação em relação aos demais tratamentos. Após este período houve um decréscimo para todos os tratamentos até os 40 dias de incubação, sendo que após este período os tratamentos voltaram a aumentar a concentração. Miranda et al. (2006) encontraram uma média mensal de 9 e $4,1 \mu\text{mol L}^{-1}$ de Fe em solução em Latossolo sob cafeeiro, nas camadas de 0-20 e 40-100 cm de profundidade. Este teor aumentou quando se tratou de um Argissolo, sendo de 72,5 e 13,3 respectivamente. Aos 70 dias os tratamentos Testemunha e Testemunha + P voltaram a apresentar uma queda na concentração até os 100 dias. Infere-se que estas variações ocorreram, pois o solo foi incubado a 80 % da capacidade de campo, com isso as formas de ferro presentes podem sofrer variações até que novamente atinjam o equilíbrio. Em solos bem drenados, a concentração de ferro em solução é baixa (Miranda et al., 2006). O Fe^{3+} é a forma predominante em solos, entretanto em minerais de baixa cristalinidade e em ambiente favorável à redução este passa a Fe^{2+} . Assim este poderá estar sendo precipitado como goetita ou adsorvido a superfície do colóide ou mesmo estar sendo precipitado como hematita na forma de Fe^{3+} .

Foi observado o aparecimento de argila dispersa na solução do solo aos 100 dias de incubação para os tratamentos que continham CALPOT, Calcário e no tratamento P + Si sendo que esta mesma característica não foi observada para os tratamentos Testemunha. Após a filtragem em membrana de $0,45 \mu\text{m}$ o material foi analisado por difratometria de raios X (Figura 9). Os difratogramas qualitativos apresentaram vermiculita, caulinita, gibsitita e hematita em baixa cristalinidade. Entretanto foi observado uma mais baixa cristalinidade destes minerais quando o solo foi tratado com CALPOT + P + Si e CALPOT + P. Miranda et al., (2006) observaram

caulinita e goetita predominantemente no material em suspensão quando tinham a solução de solo sob pastagem. Solos com PCZ baixo, tal como o solo em estudo (3,66) a calagem pode elevar com maior facilidade o valor pH e a diferença entre pH e PCZ e, conseqüentemente, o grau de afastamento e a dispersão da argila, por conseqüência do pH mais elevado que o PCZ (Uehara, 1979). Nestas condições, a dispersão da argila ocorre pela maior repulsão entre as partículas de solo pelo aumento da carga líquida negativa e da espessura da dupla camada elétrica difusa, ocasionada pela substituição do Al pelo Ca e Mg (Fontes et al., 1995), elementos contidos nos calcários dolomítico e calcítico adicionados. Assim solos com maior saturação de alumínio serão afetados com maior facilidade (Rosa Júnior, 1984). É necessário o cuidado para que não se cometa excessos de calagem, principalmente em solos altamente intemperizados, pois estes estarão mais suscetíveis à degradação física. Não só a fertilidade química do solo merece atenção, mas também o aporte de resíduos orgânicos, quais auxiliam a agregação do solo e diminuem o efeito de dispersão de argila.

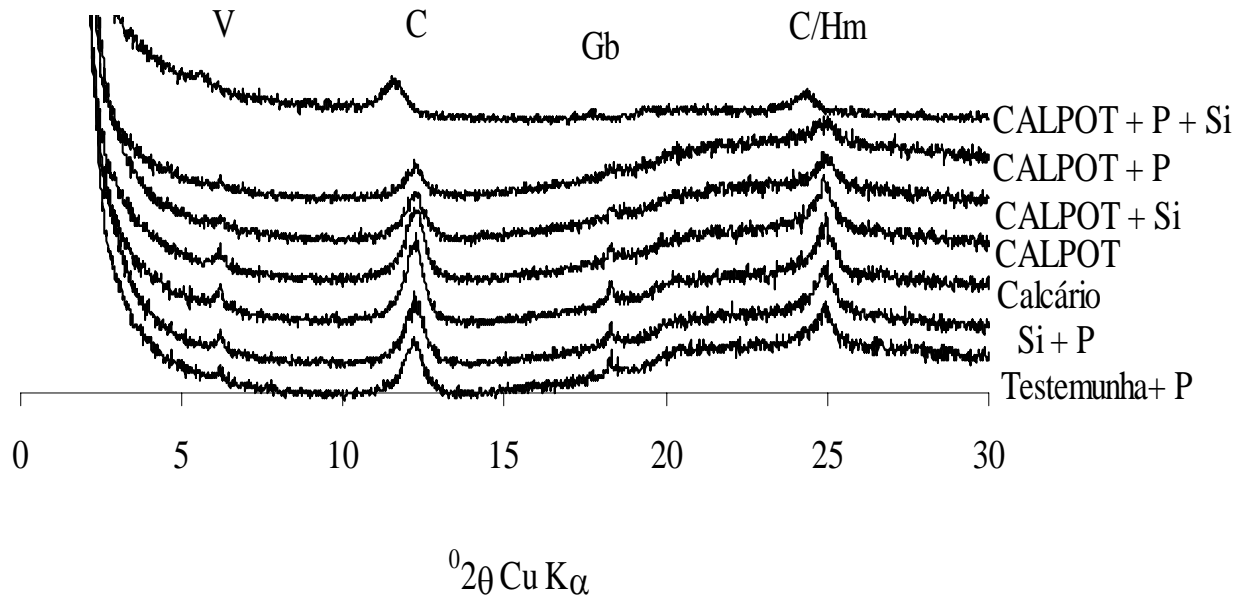


Figura 9. Difratogramas de raios X do material em suspensão na solução do solo. Minerais: V=vermiculita, C= caulinita, G= gibbsite, Hm=hematita.

Conclusão

Os tratamentos CALPOT + P + Si e CALPOT + P proporcionaram maiores teores de cátions na solução do solo. O Calcário não foi eficiente na liberação de Ca e Mg na solução do solo durante o período de incubação comparativamente ao tratamento CALPOT + P + Si. Os tratamentos CALPOT e CALPOT + Si também foram eficientes em manter cátions na solução, entretanto necessitaram de um período maior (10 dias) do que os tratamentos CALPOT + P + Si e CALPOT + P para estabelecer o equilíbrio e aumentar a condutividade da solução.

Devido ao equilíbrio químico proporcionado pelo tratamento CALPOT + P + Si e CALPOT + P os nutrientes na solução do solo serão repostos mais rapidamente e durante mais tempo.

Referências

- CAMARGO, O.A.; MONIZ, A.C.; JORGE, J.A.; VALADARES, J.M.A.S. **Métodos de análise química, mineralógica e física de solos do Instituto Agronômico de Campinas**. Campinas, Instituto Agronômico. 1986, 94p. (Boletim Técnico nº106).
- CARNEIRO, C. E. A.; FIORETTO, R. A.; FONSECA, I. C. DE B.; CARNEIRO, G. E. S. CALPOT, fósforo e silício co-aplicados ao solo para a cultura da soja. **Semina: Ciências Agrárias**, v. 27, n. 1, p. 5-12, 2006.
- CHAVES, C. D.; PAVAN, M.A. & MIYAZAWA, M. Especificação química da solução do solo para interpretação da absorção do cálcio e alumínio por raízes de cafeeiro. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, vol.26, p.447-453, 1991.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA – EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Manual de métodos de análise de solos**. 2ª ed. Rio de Janeiro, 1997. 212p.
- FASSBENDER, H. W. **Química de suelos: com ênfasis em suelos de América Latina**. Costa Rica: Elemer Bornemisza, 1987. 418p.
- FOLONI, J. S. S.; ROSOLEM, C. A.; GARCIA, R. A. Efeito da calagem e sulfato de amônio no algodão. II - concentração de cátions e ânions na solução do solo e absorção de nutrientes pelas plantas. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, vol.30, p.433-442, 2006.
- FONTES, M. P. F. et al. Calcium salts and mechanical stress effects on water-dispersible clay of Oxisols. **Soil Science Society American Journal**, n. 59, p. 224-227, 1995.
- GENCE, N.; OZBAY, N. pH dependence of electrokinetic behavior of dolomite and magnesite in aqueous electrolyte solutions. **Applied Surface Science**. vol. 252, p. 8057–8061, 2006.

Gledhill, D.; Morse, J. W. Calcite dissolution kinetics in Na–Ca–Mg–Cl brines **Geochimica et Cosmochimica Acta**, vol.70, p.5802–5813, 2006.

Lindsay, W. L.; **Chemical Equilibria in Soils**; John Wiley & Sons, New York, 1979, 446p.

LINDSAY, W.L. **Chemical equilibria in soils**. New York, Wiley-Interscience, 1979. 449p.

MARSCHNER, H. **Mineral Nutrition of Higher Plants**. 2 ed., Academic Press Limited, New York. 1995. 889p.

MIRANDA, J.; COSTA, L. M.; RUIZ, H. A.; EINLOFT, R. Composição química da solução de solo sob diferentes coberturas vegetais e análise de carbono orgânico solúvel no defúlvio de pequenos cursos de água. **Revista Brasileira de Ciência do solo**, vol.30, p.633-647, 2006.

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

NOVAIS, R. F.; SMYTH, T. J. Fósforo em solo e planta em condições tropicais. UFV, DPS, Viçosa, Minas Gerais, 1999, 339p.

ROSA JUNIOR, E. J. Efeito de sistema de manejo e tempo de uso sobre características físicas e químicas de dois solos no município de Ponta Porá. Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 1984. 89 f. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas)

SMETHURST, P.J. Soil solution and other soil analyses as indicators of nutrient supply, a review. **For. Ecol. Manag.** 138, p.397–411, 2000.

SPOSITO, G. **The chemistry of soils**. New York: Oxford University Press, 1989. 277p.

UEHARA, G. Mineralo-chemical properties of oxisols. In: INTERNATIONAL SOIL CLASSIFICATION WORKSHOP, 2., Malaysia, 1978. Bangkok; Soil Survey Division, Land Development Department, 1979. Part I, p. 45-60.

WOLT, J. & GRAVEL, J.G. A rapid routine method for obtaining soil solution using vacuum displacement. **Soil Science Society American Journal**, v.50, p.602-605, 1986.

UEHARA, G. Mineral-chemical properties of oxisols. International Soil Classification. Workshop, vol.2. Soil Survey Division – Land Development Department, Bangkok, Malaysia, p. 45-60. 1979.

ZAMBROSI, F.C.B. Calagem e gessagem na especiação iônica da solução de um latossolo sob sistema de plantio direto. Piracicaba. Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, 2004. 111p. (Dissertação de Mestrado).

6. ARTIGO D

ATIVIDADE DOS ÍONS EM SOLUÇÃO E SUA CORRELAÇÃO COM OS ÍONS TROCÁVEIS APÓS O MANEJO QUÍMICO VISANDO O EQUILÍBRIO DOS ELEMENTOS NO SOLO

Resumo

A determinação das relações das atividades dos íons em solução e as concentrações obtidas a partir dos extratores para prever os teores disponíveis para as plantas deveria ser parte integrante de uma análise de solo de rotina. Pois a partir das concentrações obtidas na solução é possível analisar se determinado elemento está realmente disponível para a planta, fato que pode ser mascarado pela análise de rotina se os elementos não alcançam equilíbrio químico. Assim o objetivo do trabalho foi determinar a atividade dos íons em solução e verificar suas correlações entre os íons trocáveis após o manejo químico visando o equilíbrio dos elementos no solo. Foram realizados os seguintes tratamentos: 1) Testemunha; 2) CALPOT + Si + P; 3) CALPOT + P; 4) CALPOT + Si; 5) Si + P; 6) Calcário; 7) CALPOT e 8) Testemunha + P. A designação CALPOT foi dada à mistura de Ca, Mg e K, esta mistura foi estabelecida para se atingir um índice de saturação de 63%. Os resultados mostraram que à medida que ocorre dissociação dos elementos a condutividade elétrica e a força iônica se elevam, mas a dissociação é dependente dos teores de cada elemento aplicado ao solo, ou seja, do equilíbrio entre eles, sendo que os maiores valores foram observados para o tratamento CALPOT + Si + P. Desta maneira o tratamento CALPOT + Si + P teve a menor percentagem na diferença de carga, sendo proporcionada devido ao balanço entre as cargas na solução do solo. As atividades dos íons Ca, Mg e K em solução foi sempre superior para o tratamento CALPOT + Si + P. Não foi verificado pelo tratamento Calcário a

capacidade de repor os íons na solução do solo. A correlação entre as atividades dos íons em solução e os trocáveis mostrou-se altamente significativa para os elementos Ca, Mg e K, o que acarreta na dependência entre as variáveis. Portanto os íons da solução e os trocáveis são altamente dependentes e a disponibilidade dos cátions na solução é uma função direta do equilíbrio entre eles.

Palavras-chave: cátions, ânions, extrato de saturação

Abstract

The observation of ions relations in solution and the concentrations obtained by extractors, which show the available content to the plants, should be as part of the soil analyze. As from the concentrations obtained in solution is possible to see if the element remain available to the plant, fact that can be disguise by routine analyze if the elements are not in chemistry balance. So that the aim of this work was to establish ions activity in soil solution and to verified relations among ion solution and extractors after the chemistry management seeking the element balance. There were the following treatments: 1) Check; 2) CALPOT + Si + P; 3) CALPOT + P; 4) CALPOT + Si; 5) Si + P; 6) Calcário; 7) CALPOT e 8) Check + P. A mix of Ca, Mg and K was called CALPOT, this mix was made to reach a saturation index of 63 %. The addition of the anion and cation of CALPOT mix improved the permanence of nutrients in the soil solution. The results showed that as happen elements dissociation the electrical conductivity and ionic strength increase, but the dissociation depends on each element content in soil, that is, the balance among them, where the great value were observed to CALPOT + Si + P treatments. So, CALPOT + Si + P treatment there was the little percentage in charge difference, this was proportionate by balance among the charge in soil solution. The Ca, Mg and K ions activity in solution was always higher to CALPOT + Si + P treatment. No was

verified capacity to replace ions in soil solution to Lime treatment. The correlation among ions in solution activity and exchange showed greater significance to Ca, Mg and K elements, what result in dependency among variables. Thereby the capacity of elements reposition in soil solution is dependent of established equilibrium as well as of species formation. Therefore the ion in solution and the ions exchange are highly dependents and the cation availability in solution is as direct function of equilibrium among them.

Key-words: cátions, anions, saturation extract

Introdução

A disponibilidade de nutrientes às plantas depende da dinâmica dos elementos na fase sólida e na solução do solo. A fase sólida é uma mistura de compostos orgânicos e minerais, cujas superfícies apresentam cargas permanentes ou dependentes de pH. Já a fase líquida é quimicamente definida como a água no solo que tem eletrólitos, gases e compostos solúveis dissolvidos (Adams, 1974). Na superfície dos minerais com cargas dependentes de pH, íons de carga oposta na solução do solo estão em equilíbrio formando o complexo de troca (Sposito, 1989).

A absorção de nutrientes pela planta é dependente atividade dos íons na solução do solo, sendo a atividade definida pela interação entre moléculas e íons na solução. Esta atividade por sua vez pode ser afetada pela rizosfera, que libera prótons no seu exudado ou absorvendo íons obrigando o sistema a atingir um novo equilíbrio químico. Este novo equilíbrio pode tornar alguns elementos antes insolúveis agora disponíveis para as plantas, entretanto ao mesmo tempo ocorrem reações de adsorção o que pode indisponibilizar outros nutrientes. Driscoll et al. (2001); Liu et al. (2007) demonstraram que a acidificação dos solos sob floresta aumenta a lixiviação de cátions como, K, Ca e Mg da rizosfera do solo causando um

desbalanço entre as espécies e conseqüentemente uma deficiência na nutrição das plantas. Goladi and Agbenin, (1997) estudando os solos da África observaram que o Ca foi o cátion trocável mais dominante, seguido pelo Mg e K. O cálcio ocupava entre 55 a 76 % da CTC enquanto o magnésio 18 a 29 %. Para o potássio eles observaram valores em torno de 15 % e perceberam um drástico declínio entre 2 a 6 % quando o solo foi cultivado durante um período de 50 anos. Albrecht, (1996) estudando a fração argila de um solo verificou que a CTC do solo era em média ocupada por 65 % de Ca, 15 % de Mg e 5 % de K e que nesta condição era alcançada maior produtividade.

A solução do solo tem sido muito usada em estudos para predizer as reações que ocorrem no sistema, entretanto a capacidade de reposição dos elementos na solução é altamente dependente dos teores no complexo de troca, sendo que estes teores são determinados pelos extratores do solo. Os extratores são soluções de substâncias ou compostos químicos que estariam fazendo o papel da planta, portanto os valores obtidos a partir dele está correlacionado com a capacidade de absorção pela planta (Motta et al.,2007). Assim o objetivo do trabalho foi determinar a atividade dos íons Ca, Mg e K em solução e verificar suas correlações entre os íons trocáveis após o manejo químico visando o equilíbrio dos elementos no solo.

Material e métodos

Foi utilizado um Latossolo Vermelho distroférico da Fazenda Escola da Universidade Estadual de Londrina – UEL – Londrina-PR, (23° 19' S; 51° 11' W) coletado na profundidade entre 60 - 70 cm, para obter uma condição de solo com baixos teores de bases e P. A TFSA foi passada em peneira de 2 mm(ABNT10) e submetida às análises físicas, químicas e a capacidade de campo (EMBRAPA, 1997) (Tabela 1).

Tabela 1. Atributos químicos e físicos do solo antes dos tratamentos.

ATRIBUTOS	SOLO
pH em CaCl ₂ (0,01 mol L ⁻¹)	4,30
P (mg dm ⁻³) ¹	1,50
K (cmol _c dm ⁻³)	0,02
Ca (cmol _c dm ⁻³)	1,30
Mg (cmol _c dm ⁻³)	0,36
Na (cmol _c dm ⁻³)	0,02
Al (cmol _c dm ⁻³)	1,00
H+Al (cmol _c dm ⁻³)	5,76
CTC (cmol _c dm ⁻³)	7,45
CO (g Kg ⁻¹) ²	4,82
S (SO ₄ ⁻²) (mg dm ⁻³)	80,55
Mn (mg dm ⁻³)	15,60
Fe (mg dm ⁻³)	38,0
Cu (mg dm ⁻³)	14,45
Zn (mg dm ⁻³)	0,46
B (mg dm ⁻³)	0,05
Si solúvel em água (mg dm ⁻³)	14,09
CMAF (mg kg ⁻¹) ³	3000
P _{rem} (mg kg ⁻¹) ⁴	6,0
NiCriP	6,62
PR (%)	22,65
Fração Areia (g kg ⁻¹)	7,2
Silte (g kg ⁻¹)	143,6
Argila (g kg ⁻¹)	849,2

1/Extrator de P, Mehlich-I; 2/CO= carbono orgânico; 3/CMAF=capacidade máxima de adsorção de fósforo; 4/Fósforo remanescente; NiCriP= Nível crítico de fósforo; PR (%)= fósforo relativo. Médias de três repetições.

A TFSA foi incubada em laboratório em copos plásticos de 500 mL, contendo 300 g de solo cada, em três repetições para cada época em cada tratamento. Um volume total 6,3 kg de solo foi homogeneizado com cada um dos seguintes tratamentos: 1) Si + P; 2) CALPOT; 3) CALPOT + P; 4) CALPOT + Si + P; 5) CALPOT + Si; 6) Calcário; 7) testemunha e 8) Testemunha + P, em seguida a massa de 300 g de solo foi pesada e transferida para os copos plásticos. Os períodos de incubação foram de 0, 10, 25, 40, 50, 70 e 100 dias, durante a incubação foi mantida a umidade do solo em 80 % da capacidade de campo. A designação CALPOT foi dada à mistura de Ca, Mg e K, esta mistura foi estabelecida para se atingir um índice de saturação de 63%, sendo 50% de Ca, 10% de Mg e 3% de K em relação à CTC, calculada na análise química, como definido no estudo de adsorção de fósforo em CARNEIRO, (2003). Na tabela 2 são apresentados os teores dos elementos Ca, Mg e K para fornecer os níveis previamente estabelecidos em função da CTC. Foi utilizado o calcário dolomítico com 19% de MgO ($1t=0,456 \text{ cmol}_c$ de Mg) e 29% de CaO ($1t=0,52 \text{ cmol}_c$ de Ca) e um calcário calcítico com 50,7% de CaO ($1t=0,912 \text{ cmol}_c$ de Ca) e 0,7% de MgO ($1t=0,02 \text{ cmol}_c$ de Mg). A fonte de potássio utilizada foi o cloreto de potássio com 61,5% de K_2O e a dose utilizada foi de 183 mg kg^{-1} de solo. A dose de P foi $100 \text{ kg de P por ha}^{-1}$ de solo, utilizando como fonte de fósforo um super fosfato simples com 20% de P_2O_5 solúvel em CNA, 12% de S e 20% de Ca. A dose de Si foi duas vezes a dose de P, sendo aplicado $200 \text{ kg de Si por ha}^{-1}$ de solo. O silício utilizado (escória de siderurgia) foi fornecido pela Silifertil Ambiental Ltda (Tabela 3). Na tabela 4 são apresentados os teores de Ca fornecidos aos tratamentos em função de cada composto utilizado para que o fornecimento correspondesse ao teor previamente calculado em função da CTC. Todos os

compostos constituintes das misturas para os tratamentos foram passados em peneira com abertura 0,3 mm (ABNT 50).

Tabela 2. Teores dos elementos Ca, Mg e K em $\text{cmol}_c \text{dm}^{-3}$ para os níveis pretendidos (%) em função da CTC.

Elemento	Nível pretendido (%)	Teor do elemento ($\text{cmol}_c \text{dm}^{-3}$)
Ca	50	3,73
Mg	10	0,75
K	3	0,23

Tabela 3. Resultado médio das análises químicas (teores totais) da escória silicatada de siderurgia utilizada como fonte de silício.

Elementos Químicos												
Macronutrientes (g kg^{-1})						Micronutrientes (mg kg^{-1})						
Ca	Mg	K	P	S	Si	Zn	Fe	Mn	Cu	B	Mo	Co
400	90	9	10	9	420	700	16	29	300	150	100	70

Tabela 4. Teores de Ca fornecidos pela adição dos compostos nos tratamentos e dose de calcário calcítico necessária para atingir os teores de Ca estabelecidos em função da CTC.

Tratamentos	Insumos				Dose de Calcário calcítico (mg kg)
	($\text{cmol}_c \text{dm}^{-3}$)				
	SSP	Calcário Dolom.	Silicato	Calcário Calcítico	
Calcário	0	0,52	0	1,89	1040
CALPOT	0	0,52	0	1,89	1040
CALPOT + P	0,6	0,52	0	1,29	707
CALPOT + Si	0	0,52	0,47	1,42	778
CALPOT + P + Si	0,6	0,52	0,47	0,82	487

Após cada período de incubação o solo foi amostrado para as determinações de Ca^{2+} , Mg^{2+} em $\text{KCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$ e K^+ pelo método Mehlich-1 (EMBRAPA, 1997). Para extração da solução do solo foi utilizado o método do extrato aquoso (Camargo et

al., 1986), após cada período de incubação os extratos aquosos foram obtidos na relação 1:1 (solo:água), com 2 horas de equilíbrio e posterior filtração em papel quantitativo e após em membrana de 0,45 μm . Pesou-se 200 g de solo e foi adicionado 200 mL de água, homogeneizou-se os extratos através de agitação durante 5 minutos em 200 rpm, permanecendo em seguida em repouso durante duas horas para atingir o equilíbrio, após esse período os extratos foram filtrados a vácuo. Determinou-se na solução de solo: pH, por potenciometria; condutividade elétrica (CE), por condutivimetria; Ca, Mg, Zn, Cu, Mn e Fe, por espectrofotometria de absorção atômica; Na^+ e K^+ , por fotometria de emissão de chama; S-SO_4^{2-} , por turbidimetria, Cl^- por titulometria, precipitação com cloreto de prata, P-PO_4^{3-} por espectrofotometria.

A estimativa da atividade dos íons em solução, a força iônica e a diferença de carga foram efetuadas pelo programa de especiação química, Visual MINTEQ (for Windows) versão 2.51 (Gustaffson, 2006), baseado no programa Minteq A2 versão 4.0. Para a condutividade e força iônica foram feitas análises de regressão quais estão em função das variáveis tratamentos e épocas de incubação e ajustadas equações significativas até 5% pelo teste F, que apresentaram os maiores coeficientes de determinação (R^2). Em seguida foi feita a superfície de resposta para os valores de condutividade em função dos tratamentos e o tempo de incubação para a força iônica da solução. A partir dos teores das atividades dos íons Ca, Mg e K foram calculadas as taxas de deficiência para a manutenção dos elementos em solução em função do CALPOT + P + Si, tratamento que apresentou maior atividade dos íons (Taxa de deficiência= atividade do elemento no CALPOT + P + Si / atividade do elemento no tratamento analisado). O coeficiente de correlação de Pearson foi calculado entre a atividade dos íons em solução e o trocável.

Resultado e discussão

Nas tabelas 5, 6 e 7 são apresentados os dados da atividade dos íons Ca, Mg e K em solução. Observou-se maior atividade do íon Ca para os tratamentos CALPOT + P + Si e CALPOT + P durante todo o período de incubação do solo seguido pelos tratamentos CALPOT + Si e CALPOT.

Tabela 5. Atividade do íon Ca na solução do solo ($\mu\text{mol L}^{-1}$) em função dos tratamentos e tempo de incubação do solo.

Tratamentos	Tempo de incubação (dias)						
	0	10	25	40	50	70	100
CALPOT + P + Si	656,8abA	604,1bcA	615,5bcA	524,6cA	655,0bA	605,7bcA	793,7aA
CALPOT + P	651,8aA	583,3bcA	621,1aA	504,5cA	639,8aA	547,0abAB	610,5abB
CALPOT + Si	176,6abB	447,4bcB	487,6bcB	326,0aB	504,3aB	463,2aB	483,1aC
CALPOT	146,3cBC	469,1bcB	435,2abB	324,6bB	409,7abB	465,4aB	474,5aC
Calcário	136,5aBC	132,7,0bcC	99,6aC	86,2aC	108,5aC	101,8aC	141,0aD
P + Si	68,3aC	85,3,0bcC	83,0aC	69,0aC	86,3aC	98,9aC	115,3aD
Testemunha + P	57,1aC	90,5bcC	76,5aC	59,4aC	74,7aC	92,7aC	131,9aD
Testemunha	15,1aC	24,0bcD	23,2aC	23,2aC	33,8aC	42,6aC	52,1aD

Médias seguidas de mesma letra minúscula na linha e maiúscula na coluna não diferem pelo teste de Tukey ($P>0,05$).

Já a atividade do íon Mg foi superior no tratamento CALPOT + P + Si durante o experimento exceto no tempo zero de incubação onde o tratamento CALPOT + P não se mostrou diferente. De maneira geral, dentre os tratamentos que receberam CALPOT o tratamento que apresentou menor atividade do íon Mg durante os períodos de incubação foi o tratamento CALPOT.

No tratamento Calcário embora o teor de Mg adicionado tenha sido o mesmo que nos tratamentos que receberam CALPOT, observou-se ter havido baixa

dissociação do calcário dolomítico, pois a atividade do íon Mg não se mostrou diferente dos tratamentos P+ Si, Testemunha + P e Testemunha.

Tabela 6. Atividade do íon Mg na solução do solo ($\mu\text{mol L}^{-1}$) em função dos tratamentos e tempo de incubação do solo.

Tratamentos	Tempo de incubação (dias)						
	0	10	25	40	50	70	100
CALPOT + P + Si	139,7cA	153,3bcA	176,9bA	154,2cA	97,9dA	87,2dA	223,1aA
CALPOT + P	122,4bcA	120,9bcB	148,6abB	160,1cB	78,3dAB	66,0dB	164,0aB
CALPOT + Si	50,5eB	131,0bcB	162,9abB	107,1cdBC	83,5dAB	77,6deB	175,8aB
CALPOT	40,91dBC	112,1abB	123,1aC	88,9bcC	60,8cdB	64,4cdC	142,7aC
Calcário	39,8aBC	35,1aC	28,2aD	24,4aD	18,0aC	16,17aD	43,0aD
P + Si	23,7aBC	25,3aC	24,6aD	19,0aD	14,0aC	13,1aD	35,5aD
Testemunha + P	19,8aBC	19,6aC	15,5aD	13,6aD	9,7aC	10,0aD	27,2aD
Testemunha	9,1aC	10,4aC	6,92aD	7,1aD	5,8aC	5,4aD	14,6aD

Médias seguidas de mesma letra minúscula na linha e maiúscula na coluna não diferem pelo teste de Tukey ($P>0,05$).

A atividade do íon K não se mostrou diferente entre os tratamentos com CALPOT, tratamentos que receberam o elemento na forma de cloreto de potássio, assim se mostrando altamente móveis na solução do solo. Como o K é como um íon de carga simples sua atividade na solução do solo é igual a sua concentração para todos os tratamentos que receberam CALPOT, considerando que a força iônica destes tratamentos estiveram na faixa entre $1,0 \cdot 10^{-3}$ e $4,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Isto foi verificado através do valor do seu coeficiente de atividade (0,95), pois quanto mais próximo este valor de um, maior a correlação entre a concentração e a atividade do íon em solução.

Tabela 7. Atividade do íon K na solução do solo ($\mu\text{mol L}^{-1}$) em função dos tratamentos e tempo de incubação do solo.

Tratamentos	Tempo de incubação (dias)						
	0	10	25	40	50	70	100
CALPOT + P + Si	221,7cA	158,6bcA	135,0bA	104,3cA	159,3dA	167,4dA	182,2aA
CALPOT + P	231,1aA	159,5bA	159,2bA	121,1bA	159,9bA	168,9A	175,9abA
CALPOT + Si	147,6aB	170,5cA	137,9abA	90,0bA	146,6abA	154,6aA	153,7aA
CALPOT	148,3cB	154,3abA	138,4abA	98,5bA	155,5abA	171,1aA	178,4aA
Calcário	24,8aC	24,7aB	24,8aB	24,9aB	24,8aB	24,8aB	24,7aB
P + Si	24,7aC	24,8aB	24,8aB	25,0aB	24,9aB	24,9aB	24,7aB
Testemunha + P	24,7aC	24,8aB	24,8aB	25,0aB	25,0aB	24,8aB	24,8aB
Testemunha	24,7aC	25,0aB	25,1aB	25,3aB	25,2aB	24,8aB	24,9aB

Médias seguidas de mesma letra minúscula na linha e maiúscula na coluna não diferem pelo teste de Tukey ($P > 0,05$).

Os resultados das análises de regressão indicaram o aumento da condutividade em função dos tratamentos durante os períodos de incubação (Figura 1). A condutividade elétrica reflete diretamente o teor total de íons em solução, de maneira que à medida que a dissociação de uma substância aumenta sua condutividade será proporcional, refletindo também na força iônica da solução (Sposito, 1989). Desta maneira estando o tratamento CALPOT + P + Si com a condutividade superior aos demais tratamentos é esperado que o teor de íons em solução seja maior e que a disponibilidade dos elementos seja mais favorecida.

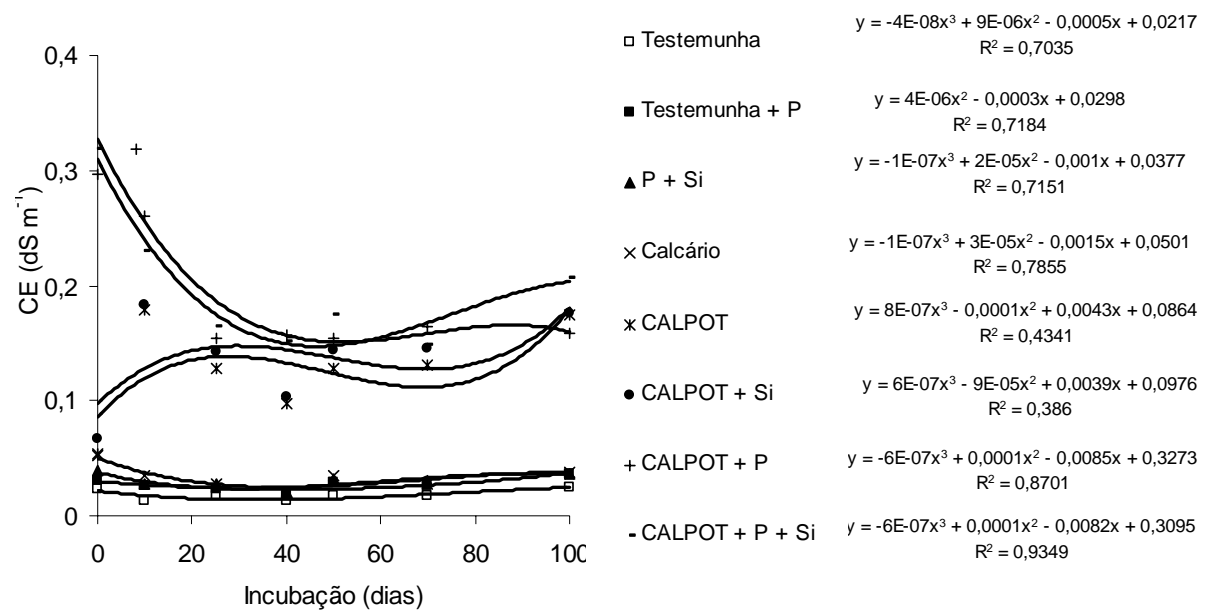


Figura 1. Condutividade elétrica na solução após incubação do solo em função dos tratamentos, significativo a 5% e a 1%.

A força iônica da solução foi crescente dentro dos tratamentos em função da adição dos elementos químicos (Figura 2). O tratamento CALPOT + P + Si teve os maiores valores de força iônica, inferimos que o aumento foi em função do equilíbrio químico entre os elementos adicionados na mistura, qual favoreceu a dissociação das substâncias. Agbenin, (2003) também atribuiu o aumento da força iônica em função da adição de fertilizantes e que a variabilidade encontrada foi devido a lixiviação.

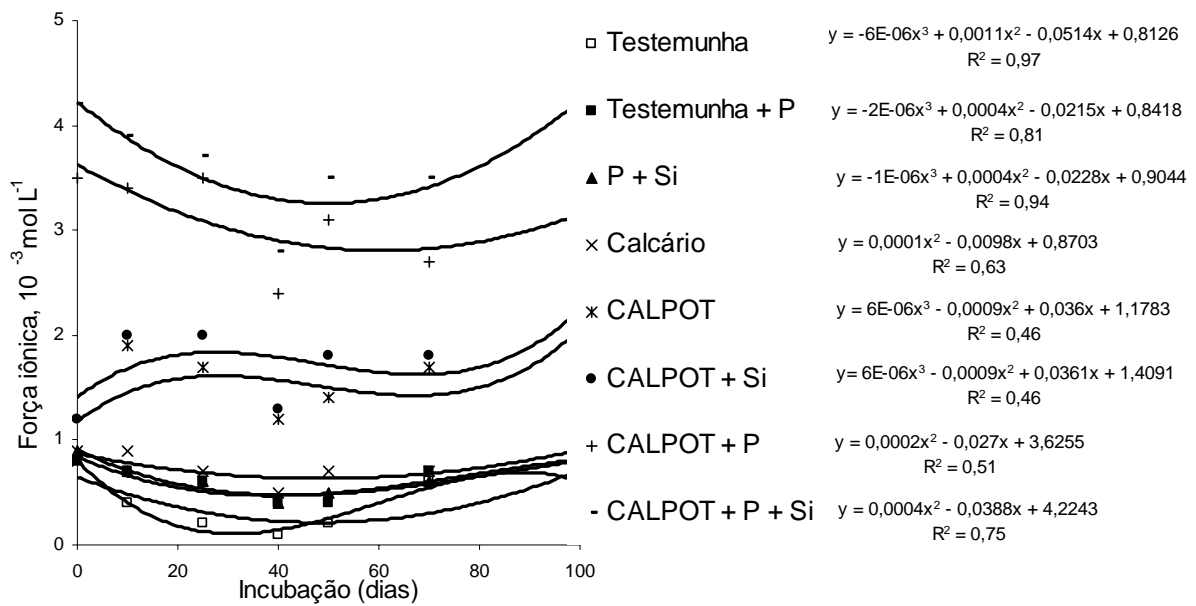


Figura 2. Força iônica na solução após incubação do solo em função dos tratamentos, significativo a 5% e a 1%.

Em função do tempo de incubação a força iônica teve um decréscimo em todos os tratamentos dentro dos períodos de 30 a 60 dias e após voltou crescer. Inferimos que esta redução possa ser relativa ao período necessário para que este tipo de solo estabeleça seu equilíbrio com a fase líquida. Através do gráfico da superfície de resposta (Figura 3) onde a variável dependente é a força iônica se observou claramente a importância da mistura dos elementos de forma equilibrada, onde se obtém valores crescentes de força iônica à medida que são incorporados os elementos na mistura.

$$I=0,58411-0,01493*X+4,42632*Y+0,00015*X^2+51,3399*Y^2+0,00057*X*Y$$

$$R^2=0,91$$

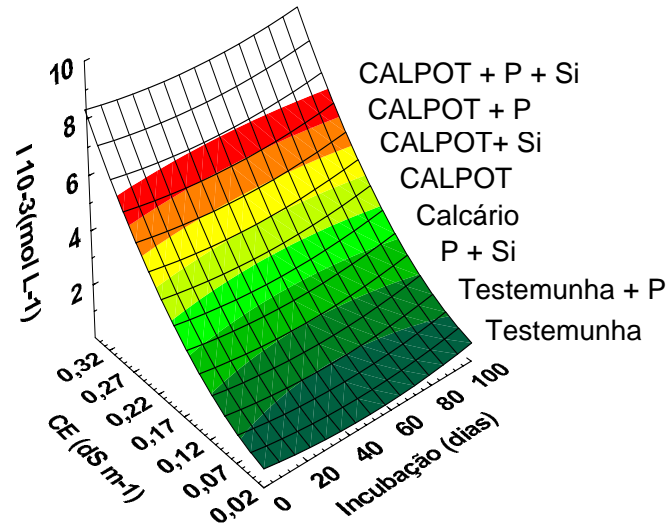


Figura 3. Superfície de resposta para a força iônica da solução do solo em função da condutividade elétrica e o tempo de incubação.

O estudo da atividade e da especiação química de íons em solução permite uma avaliação mais detalhada a respeito da eficiência dos componentes e os mecanismos envolvidos nas reações do solo (Alleoni et al. 2005). Assim a partir da especiação química foi observada a diferença de carga para os tratamentos estudados, Figura 4, qual indicou um elevado desbalanço para os tratamentos Testemunha, CALPOT e CALPOT + Si e menores desbalanço para os tratamentos CALPOT+P+Si, CALPOT+P e Calcário. Atribuímos para os tratamentos CALPOT e CALPOT + Si um elevado desbalanço em função da falta de anions, no caso o fósforo e o enxofre, adicionado via fonte de fósforo, para o equilíbrio. Já no tratamento Calcário o menor desbalanço pode ser considerado pela baixa dissociação dos carbonatos de Ca e Mg, fato verificado na intensidade da CE e da

força iônica, qual esteve abaixo dos tratamentos com CALPOT, desta forma o teor de ânions presente na solução foi suficiente para o balanço.

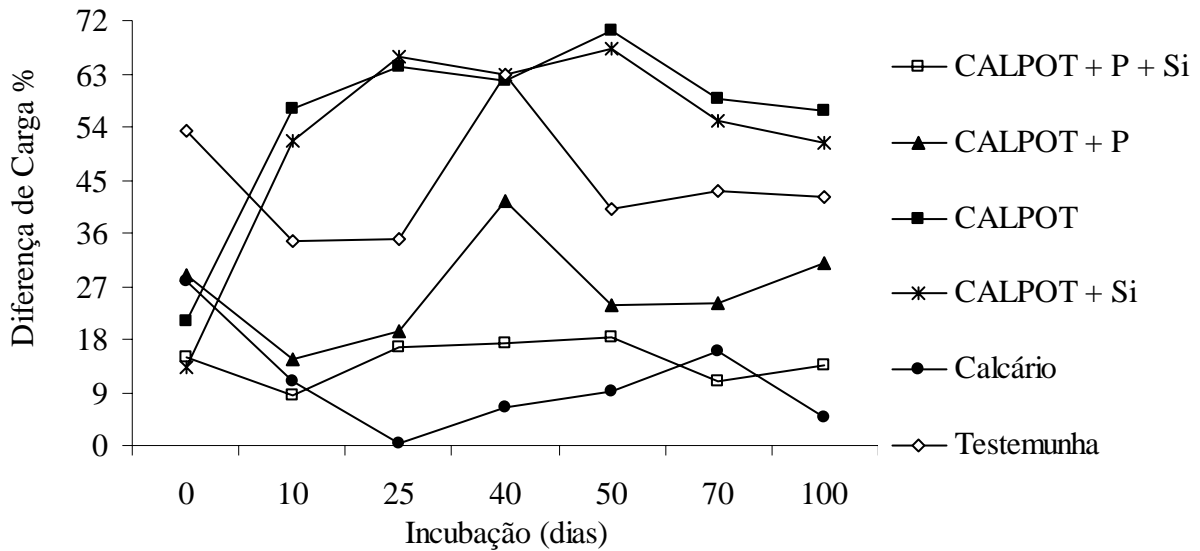


Figura 4. Diferença de carga (%), cátions e ânions, entre os tratamentos durante os períodos de incubação.

A partir das atividades dos íons e os teores trocáveis dos elementos no solo foi calculado a taxa de deficiência na manutenção dos elementos Ca, Mg e K em solução em relação ao tratamento CALPOT+P+Si Figura 5, tratamento que apresentou maior atividade dos íons em solução. Os tratamentos que continham CALPOT foram os mais eficientes em manter as atividades dos íons Ca e Mg em solução, entretanto o tratamento Calcário apresentou uma deficiência de 5 vezes na manutenção dos mesmos íons em solução, dados que corroboram com os menores valores encontrados para a CE e força iônica. Este comportamento se deve ao desequilíbrio do próprio sistema implantado, pois sem o fornecimento na dose correta dos outros elementos é impossível o deslocamento da reação, aumentando os íons em solução. A lei de Lê Chatelier estabelece que a posição de um equilíbrio químico sempre se desloca na direção que tenda a aliviar ou contrabalançar a

tensão aplicada, no entanto não havendo necessidade, o sistema que está em equilíbrio não será deslocado, portanto não haverá dissociação. Desta maneira a solução do solo não pode ser reposta com relação aos íons, o efeito do íon comum reduz a dissociação, ou seja, a solubilidade do composto.

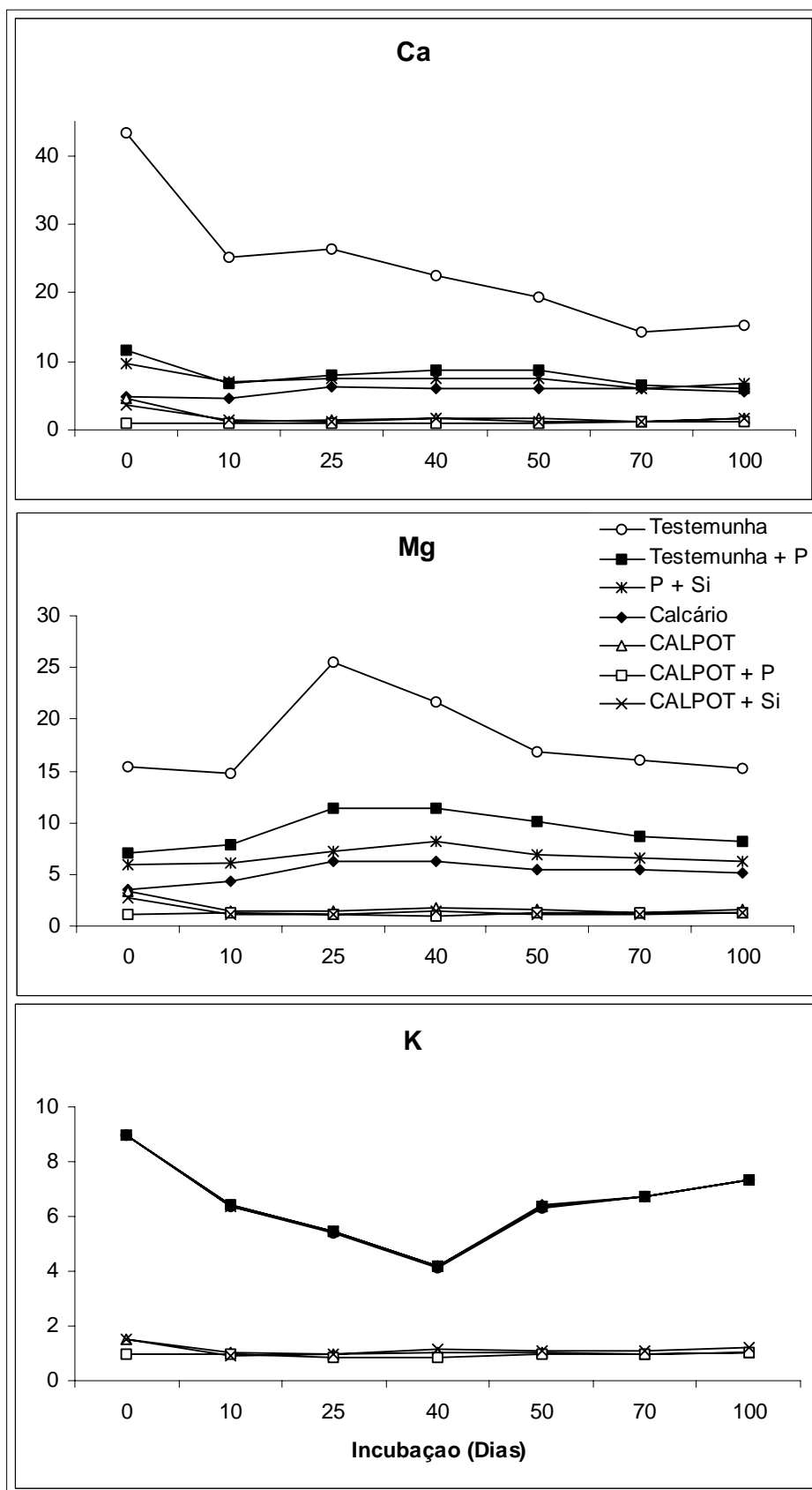


Figura 5. Taxa de deficiência na manutenção dos elementos Ca, Mg e K em solução em relação ao tratamento CALPOT+P+Si em dias após incubação. (Taxa de deficiência= atividade do elemento no CALPOT + P + Si / atividade do elemento no tratamento analisado).

Este caso é verificado como o inverso do tratamento CALPOT + P + Si qual o emprego do K, P e Si aumenta o grau de dissociação dos compostos de Ca e Mg até que se restabeleça novo equilíbrio. Este fato foi verificado experimentalmente Carneiro et al, (2006) em casa de vegetação com a utilização de plantas de soja como indicadoras biológicas, quais tiveram maior desenvolvimento e absorção de nutrientes as plantas cultivadas com o tratamento CALPOT + P + Si. Assim para o tratamento Calcário à medida que os íons em solução forem absorvidos pelas plantas, maior será o desbalanço entre cátions e anions o que provavelmente afetará os íons na solução, tornando menores os valores disponíveis para as plantas. Miranda et al., (2006) obtiveram uma abrupta elevação dos teores de Ca na solução de um Latossolo Vermelho-Amarelo sem cobertura vegetal após adubação com NPK (20–5–20), estes resultados indicam que houve o restabelecimento de um novo equilíbrio após a aplicação do fertilizante e que o solo tinha capacidade suficiente de reposição do elemento, assim condizendo com resultados do trabalho apresentado. Gomes et al., (2002) atribuiu a morte das plantas de soja no tratamento Ca:Mg (0:100) ao desbalanço entre os cátions, não sendo o teor de Ca no solo suficiente para o crescimento e desenvolvimento da planta. Silva e Bohnen, (2006) analisando os nutrientes da solução do solo e da fase sólida de um sistema de plantio direto e convencional, observaram no plantio direto, maiores teores de Ca e Mg na solução inferindo que tal comportamento, indica alterações na dinâmica destes nutrientes e que a análise química dos teores trocáveis do cálcio e do magnésio no sistema plantio direto podem não representar, necessariamente, a mesma disponibilidade desses nutrientes para as plantas em relação ao sistema convencional.

Outro fator importante que deve ser analisado é a formação das espécies na solução do solo. De acordo com os estudos realizados por Menadakis et al., (2007) ocorre desestruturação da calcita pela adição do magnésio, isto causa um relaxamento na estrutura da substância, conseqüentemente a energia de ligação dos elementos serão menores. Portanto inferimos que a obtenção de maiores teores e melhor capacidade de reposição da solução com relação aos cátions Ca e Mg é devido a este relaxamento da estrutura da substância e pelo manejo de aplicação, o qual é feito através da mistura dos compostos e esta mistura incorporada ao solo de maneira única. Da mesma forma inferimos que a maior disponibilidade de fósforo no tratamento CALPOT + P + Si ocorrerá pelos seguintes fatos: primeiro; pela adição em conjunta dos elementos, o que facilitará a não adsorção do fósforo aos óxidos de Fe e Al do solo, pois irá ocorrer a formação de fosfatos de cálcio e magnésio. Segundo, a estrutura destes novos compostos estará em uma forma mais relaxada e a partir daí conforme a necessidade da planta e própria mudança de potencial na rizosfera, o fósforo estará sendo liberado da estrutura passando para a solução e sendo prontamente absorvido pela planta. Carneiro et al., (2006) obteve maior absorção de fósforo pela planta e desenvolvimento de raiz quando utilizou o tratamento CALPOT + P + Si.

O potássio apresentou deficiência nos tratamentos que não receberam o elemento, com a capacidade em manter a concentração na solução em média 6 vezes menor do que o tratamento CALPOT + P + Si. Este elemento possui uma mobilidade maior do que o Ca e Mg, e também uma capacidade de hidratação. Esta característica se deve por ele possuir um raio atômico maior do que o Ca e Mg, assim maior capacidade de hidratação, o que facilita a sua difusão na solução. O potássio na solução de solo segundo Miranda et al., (2006) apresentou

comportamento semelhante ao do solo, ou seja, a adubação aumentou os teores de potássio na solução de solo, principalmente no solo sob cafeeiro.

Após a correlação de Pearson Tabela 8, foi possível observar que os cátions Ca, Mg e K da solução e os trocáveis foram altamente correlacionados, indicando a grande dependência entre eles. As menores correlações foram entre os cátions da solução e o Mg trocável. O Mg em solução mostrou-se menos dependente do K em solução (0,81) do que o Ca entre o Mg (0,89) e o Ca entre o K (0,92).

Tabela 8. Coeficientes de correlação simples entre a atividade dos íons em solução e o teor trocável.

	Ca _{solução}	Mg _{solução}	K _{solução}	Ca _{trocável}	Mg _{trocável}	K _{trocável}
Ca _{solução}	1	0,89	0,92	0,81	0,68	0,95
Mg _{solução}		1	0,81	0,73	0,65	0,87
K _{solução}			1	0,77	0,59	0,89
Ca _{trocável}				1	0,78	0,77
Mg _{trocável}					1	0,68
K _{trocável}						1

significativo a 1% de probabilidade.

Conclusão

A atividade dos íons em solução depende das próprias características de cada íon e de suas concentrações.

Os íons da solução e os trocáveis são altamente dependentes e a disponibilidade dos cátions na solução é uma função direta do equilíbrio entre eles.

Assim a maior atividade dos íons Ca, Mg e K no tratamento CALPOT + P + Si se deve primeiro pela rápida dissociação que ocorre no cloreto de potássio, liberando íons K^+ e seu contra íon o Cl^- , o qual é o primeiro contra íon a auxiliar o processo de dissociação dos demais compostos adicionados, e assim por diante até que o equilíbrio na solução do solo seja novamente estabelecido.

Referências

- ADAMS, F. Soil solution. In E.W. Carlson (ed.) The plant root and its environment. University of Virginia Press, Charlottesville, VA. p. 441–481, 1974.
- AGBENIN, J. O. Soil Saturation Extract Composition and Sulfate Solubility in a Tropical Semiarid Soil. **Soil Science Society of America Journal**, v.67, p.1133–1139, 2003.
- ALLEONI, L. R. F.; BORBA, R. P.; CAMARGO, O. A. Metais pesados: da cosmogênese aos solos brasileiros. In: TÓPICOS EM CIÊNCIA DO SOLO. Eds. Sociedade Brasileira de Ciência do Solo. Viçosa, 2005. p.1-42.
- CARNEIRO, C. E. A.; FIORETTO, R. A.; FONSECA, I. C. DE B.; CARNEIRO, G. E. S. CALPOT, fosfato e silício co-aplicados ao solo para a cultura da soja. **Semina: Ciências Agrárias**, v. 27, n. 1, p. 5-12, 2006.
- DRISCOLL CT, LAWRENCE GB, BULGER AJ, BUTLER TJ, CRONAN CS, EAGAR C, LAMBERT KF, LIKENS GE, STODDARD JL, WEATHERS K.C. Acidic deposition in the Northeastern United States: sources and inputs, ecosystem effects, and management strategies. **BioScience**, v.51, p.180–198, 2001.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA – EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Manual de métodos de análise de solos**. 2^a ed. Rio de Janeiro, 1997. 212p.

GOLADI, J.T. AND AGBENIN, J.O. The cation exchange properties and microbial carbon, nitrogen and phosphorus in a soil under continuous cultivation. **Journal Science Food Agriculture**. V.75,p.412–418, 1997.

GOMES, F. T.; BORGES, A. C.; NEVES, J. C. L.; FONTES, P. C. R. Influência de doses de calcário com diferentes relações cálcio:magnésio na produção de matéria seca e na composição mineral da alfafa. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 37, n. 12, p. 1779-1786, 2002.

GUSTAFFSON, J.P. Visual Minteq - version 2.51 - 2006. Disponível em: <<http://www.lwr.kth.se/english/OurSoftware/Vminteq/index.htm>>. Acesso em dez. 2006.

LIU, J.; ZHOU, G.; ZHANG, D. Simulated Effects of Acidic Solutions on Element Dynamics in Monsoon Evergreen Broad-leaved Forest at Dinghushan, China. **Environmental Science Pollution Research**, v.14, n.2, p.123–129, 2007.

MENADAKIS, M.; MAROULIS, G.; KOUTSOUKOS, P. G. A quantum chemical study of doped CaCO₃ (calcite). **Computational Materials Science**, v.38, p.522–525, 2007.

MIRANDA, J.; COSTA, L. M.; RUIZ, H. A.; EINLOFT, R. Composição química da solução de solo sob diferentes coberturas vegetais e análise de carbono orgânico solúvel no defúlvio de pequenos cursos de água. **Revista Brasileira de Ciência do solo**, vol.30, p.633-647, 2006.

MOTTA, A.C.V.; SERRAT, B. M.; REISSMANN, C.B.; DIONÍSIO, J. A. **Micronutrientes na rocha, no solo e na planta**. Curitiba: Edição do Autor, 2007, 246p.

SILVA, L. Z. E BOHNEN, H. Relações entre nutrientes na fase sólida e solução de um latossolo durante o primeiro ano nos sistemas plantio direto e convencional. **Ciência Rural**, v.36, n.4, p.1164-1171, 2006.

SPOSITO, G. **The chemistry of soils**. New York: Oxford University Press, 1989. 277p.

7 CONCLUSÕES GERAIS

Este estudo foi realizado, pois várias dúvidas surgiram ao término da dissertação de mestrado da mesma autora em 2003, na Universidade Estadual de Londrina. No estudo de mestrado, utilizando um indicador biológico (plantas de soja), verificou-se resposta positiva quanto à absorção e nutrição de plantas de soja quando cultivadas no tratamento CALPOT + P + Si. As plantas cultivadas neste manejo foram superiores quanto a absorção de fósforo, crescimento e massa de raiz e produção de matéria seca. Assim, quais os fatores que realmente levaram as plantas a responderem ao tratamento, qual seria o comportamento do solo frente ao tratamento.

O solo é um sistema muito complexo, entretanto é possível o seu entendimento a partir da compreensão dos fatores que o envolvem. A falta de fertilidade do solo pode e deve ser melhorada através da análise do balanço químico presente em função da sua CTC. O balanço entre os elementos deve ser considerado ao realizar a adubação do solo.

Somente através da análise dos extratores do solo não é possível observar a interação entre a fase sólida e líquida, fase que indica a disponibilidade dos elementos para as plantas, pois o observado são os teores totais dos elementos. Não sendo possível identificar os teores realmente disponíveis para as plantas, ou seja, o que não sofre adsorção química com a fase sólida do solo. Portanto, concluímos que para uma averiguação dos processos são necessárias as análises tanto através dos extratores como da solução do solo.

A co-aplicação dos elementos na forma de CALPOT não diminui a concentração de cada elemento na sua forma individual, isso vale tanto para a análise efetuada na solução do solo quanto a partir dos extratores.

Ao se realizar uma mistura de calcários, como fonte de Ca e Mg mais potássio, como cloreto de potássio, fósforo e silício, e adicionar esta mistura ao solo, estará sendo proporcionado ao solo força iônica suficiente para promover a dissociação de compostos em função da rápida dissociação do cloreto de potássio, fornecendo assim íons Cl^- para a solução para poder iniciar o deslocamento das reações a favor da dissociação dos compostos menos solúveis e assim por diante até que um novo equilíbrio seja estabelecido.

Quando efetuado o balanço entre os elementos no processo de fertilização do solo a sua solução mostrará maior atividade e conseqüentemente melhor disponibilidade. Portanto o manejo químico com a aplicação conjunta dos elementos em função do estabelecimento do equilíbrio químico é viável para a melhora da fertilidade do solo.

REFERÊNCIAS

- ABREU JR., C. H.; MURAOKA, T. & OLIVEIRA, F. C. Cátions trocáveis, capacidade de troca de cátions e saturação por bases em solos brasileiros adubados com composto de lixo urbano. **Scientia Agricola**, v.58, n.4, p.813-824, 2001.
- ALBRECHT, W.A. Edited by Walters Jr., C. The Albrecht Papers – Volume I – Foundation Concepts, Acres U.S.A. Third printing, 1996, 515 p.
- ALCARDE, J. C. **Características de qualidade dos corretivos da acidez do solo.** In: SIMPÓSIO SOBRE ACIDEZ E CALAGEM, Reunião Brasileira de Fertilidade do Solo, 15. Campinas, SP, 1983. p.10-31.
- DRISCOLL CT, LAWRENCE GB, BULGER AJ, BUTLER TJ, CRONAN CS, EAGAR C, LAMBERT KF, LIKENS GE, STODDARD JL, WEATHERS K.C. Acidic deposition in the Northeastern United States: sources and inputs, ecosystem effects, and management strategies. **BioScience**, v.51, p.180–198, 2001.
- FASSBENDER, H. W. & BORNEMISZA, E. Química de suelos: com énfasis en suelos de América Latina. San José, Costa Rica: **Instituto Interamericano de cooperación para la agricultura**, 1987, 420p.
- FONTES, M. P. F.; ALLEONI, L. R. F. Electrochemical attributes and availability of nutrients, toxic elements, and heavy metals in tropical soils, **Scientia Agricola** Piracicaba, v.63, n.6, p.589-608, 2006.
- GOLADI, J.T. AND AGBENIN, J.O. The cation exchange properties and microbial carbon, nitrogen and phosphorus in a soil under continuous cultivation. **Journal Science Food Agriculture**. V.75,p.412–418, 1997.
- KAMINSKI, J. **Uso de corretivos da acidez do solo no plantio direto.** Pelotas, RS, 2000. 121p. Núcleo Regional Sul, Sociedade Brasileira de Ciência Do Solo, (Boletim Técnico nº4).
- KÄMPF, N e CURI, N. Argilominerais em solos brasileiros. In: Tópicos em ciência do solo. Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, Viçosa, MG, v.3, p.1-54, 2003.
- LIU, J.; ZHOU, G.; ZHANG, D. Simulated Effects of Acidic Solutions on Element Dynamics in Monsoon Evergreen Broad-leaved Forest at Dinghushan, China. **Environmental Science Pollution Research**, v.14, n.2, p.123–129, 2007.

MASCARENHAS, H. A. A.; TANAKA, R. T.; CARMELLO, Q. A. C. *et al.* Calcário e potássio para a cultura de soja. **Sci. agric.**, v.57, n.3, p.445-449, 2000.

MASCARENHAS, H.A.A.; BULISANI, E.A.; MIRANDA, M.A.C; BRAGA, N.R.; PEREIRA, J.C.V.N.A. Deficiência de potássio em soja no Estado de São Paulo: melhor entendimento do problema e possíveis soluções. **O Agrônomo**, v.40, p.34-43, 1988.

MEURER, E. J. **Fundamentos de química do solo**. 3ª. Ed., Porto Alegre: Evangraf, 2006, 285p.

PAVAN, M. A. & OLIVEIRA, E. L. Uso de corretivos da acidez do solo: experiências no Paraná. In: KAMINSKI, J. **Uso de corretivos da acidez do solo no plantio direto**. Pelotas, RS, 2000. p. 61-76. (Boletim Técnico nº4).

PAVAN, M. A.; TAKACHI, C. Y.; MYAZAWA, M. Estimativa da força iônica corrigida para pares de íons da condutividade elétrica da solução do solo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.19, p.345-347, 1995.

SMETHURST, P.J. Soil solution and other soil analyses as indicators of nutrient supply, a review. *For. Ecol. Manag.* 138, p.397–411, 2000.

SPOSITO, G. **Chemical equilibrium and kinetics in soils**. New York: Oxford University Press, 1994. 288p.

SPOSITO, G. **The chemistry of soils**. New York: Oxford University Press, 1989. 277p.

TANAKA, R. T. & MASCARENHAS, H. A. A. Soja, nutrição, correção do solo e adubação. Campinas: **Fundação Cargill**, 1992. 60p.

VELOSO, C. A. C.; BORGES, A. L.; MUNIZ, A. S.; VEIGAS, I. A. de J. M. Efeito de diferentes materiais no pH do solo. **Scientia Agrícola**, v. 49, n.1, p.123-128, 1992.

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

ZAMBROSI, F. C. B. **Calagem e gessagem na especiação iônica da solução de um latossolo sob sistema de plantio direto**. ESALQ/USP, Piracicaba, 2004. Dissertação (Mestrado).