



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

RAQUEL CATIA DIEHL

**USO DE RESÍDUOS VEGETAIS EM SOLOS ÁCIDOS SOB
SISTEMA DE PLANTIO DIRETO**

Londrina
2007

RAQUEL CATIA DIEHL

**USO DE RESÍDUOS VEGETAIS EM SOLOS ÁCIDOS SOB
SISTEMA DE PLANTIO DIRETO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Agronomia da Universidade Estadual de Londrina.

Orientador: Prof. Dr. Hideaki Wilson Takahashi
Co-Orientador: Dr. Mário Miyazawa

Londrina
2007

RAQUEL CATIA DIEHL

**USO DE RESÍDUOS VEGETAIS EM SOLOS ÁCIDOS SOB
SISTEMA DE PLANTIO DIRETO**

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Hideaki Wilson Takahashi UEL

Profª. Dra. Sônia Gimenez UEL

Prof. Dr. Osmar Britto UEL

Prof. Dr. Hideaki Wilson Takahashi
Orientador

Londrina, 05 de junho de 2007.

Ao meu pai Deoclides e à minha mãe Miraci
pela minha educação, formação humana,
momentos de amor, carinho e confiança que possibilitaram mais essa vitória

DEDICO

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela presença constante e incondicional ao meu lado, que pelas Suas mãos me permitiu concluir este desafio.

Aos meus pais, por acreditarem em mim, pelo amor, apoio financeiro e emocional.

À minha irmã Rubia, por ter me acolhido e apoiado minhas decisões, transmitindo-me segurança e amor, e por compreender os meus momentos de reclusão.

À Universidade Estadual de Londrina, pela oportunidade de ampliar meus conhecimentos e aos professores do curso pela colaboração e ensino.

Ao Prof. Dr. Hideaki Wilson Takahashi por ter me recebido como orientada, pela paciência, apoio, amizade e atenção sempre dispensada. Ao Dr. Mário Miyazawa por ter me recebido como estagiária, depois como orientada e posteriormente como funcionária, nunca se negando a dividir seu tempo, seu conhecimento e sua atenção, por me ensinar novas lições a cada dia e me mostrar quando estou errada, indicando o caminho para melhorar. Ao Instituto Agrônomo do Paraná (IAPAR), por disponibilizar toda infra-estrutura experimental, a todos os técnicos agrícolas e ao Antônio, pela amizade e apoio nos trabalhos de campo.

Aos meus grandes amigos e irmãos de moradia, Eduardo Tomazini e Eduardo Leite, pela amizade, convivência, alegria e irreverência amenizando os problemas diários.

A minha amiga Priscila, pelo auxílio nas diversas etapas de minha dissertação, pelo apoio e principalmente pela amizade que construímos.

Aos meus amigos estagiários do Laboratório de Solos, pela amizade e companheirismo nos momentos que passamos juntos.

Aos Pesquisadores Edson de Oliveira Lima e Marcos Pavan (IAPAR), pela amizade, incentivo, sugestões e auxílio para enriquecimento da dissertação.

A todas as pessoas que, de maneira direta ou indireta, contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

DIEHL, Raquel Cátia. **Uso de resíduos vegetais em solos ácidos sob sistema de plantio direto**. 2007. 76f. Dissertação (Mestrado em Agronomia) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2007.

RESUMO

A maioria dos solos brasileiros caracteriza-se por apresentar baixa fertilidade natural, nos quais destacam-se a acidez elevada e a baixa saturação por bases como os principais limitantes ao desenvolvimento da maioria das culturas. No sistema plantio direto (SPD), a correção do solo de manutenção é feita pela calagem superficial, restringindo a reação do corretivo nas proximidades do local de aplicação. A correção das camadas subsuperficiais depende do tempo, da dose do corretivo e de reações adicionais tais como formação de complexos orgânicos com Al, Ca e Mg, aumentando a mobilidade destes cátions no perfil do solo, potencializando o efeito da calagem. O objetivo do trabalho foi avaliar o efeito de coberturas vegetais na reação da calagem superficial e as alterações químicas no perfil do solo. Foram desenvolvidos experimentos em laboratório e a campo no Instituto Agrônomo do Paraná, IAPAR, Londrina/PR. Em laboratório, colunas preenchidas com um Latossolo Vermelho distróférrico com ausência e aplicação superficial de calcário foram percoladas com extratos de soja, milho, trigo, aveia e nabo. A campo, microparcelas contendo Latossolo Vermelho distróférrico, com calagem superficial, foram submetidas aos seguintes tratamentos com coberturas vegetais no inverno: solo descoberto, trigo, rotação nabo-aveia, mistura nabo+aveia. No verão utilizou-se a rotação soja/milho. Os extratos vegetais de adubos verdes associados à calagem superficial aumentaram o pH, os teores de Ca, Mg, K e a saturação por bases até as camadas subsuperficiais do solo, enquanto a calagem isolada apresentou efeito somente na superfície. Na ausência da calagem, os efeitos também foram observados até subsuperfície, sendo o resíduo de nabo o mais efetivo. A campo, observaram-se melhorias nas características químicas do solo na presença das coberturas vegetais até 40 cm de profundidade, com efeitos mais pronunciados no pH, acidez potencial e saturação por bases com o tratamento mistura nabo + aveia. No entanto, este efeito foi menor após 24 meses da calagem superficial. As coberturas vegetais influenciaram o rendimento de grãos de soja e de milho, sendo o maior efeito observado para o trigo e mistura, respectivamente. Compostos orgânicos hidrossolúveis presentes nos extratos vegetais foram responsáveis, em parte, pelas alterações químicas no perfil do solo, em ambos os experimentos. As coberturas vegetais na superfície do solo podem beneficiar o efeito da calagem e promover melhorias nas características químicas até as camadas subsuperficiais, através da liberação de compostos orgânicos solúveis.

Palavras-chave: Calcário. Resíduos vegetais. Compostos orgânicos solúveis. Acidez. Cátions básicos. Subsuperfície.

DIEHL, Raquel Cátia. **Use of waste plants in acidic soil under system of direct planting.** 2007. 76f. Dissertation (MS in Agronomy) – Universidade Estadual de Londrina, 2007

ABSTRACT

The Brazilian soils are characterized by low natural fertility, where the main chemical limitations are high acidity and low basic exchangeable cation saturation that can affect the majority of cash crop productions. Liming is the principal practice to reduce soil acidity and to increase basic cations in these soils with high pH-dependent cation exchangeable capacity (CEC). Under no tillage system, liming is applied on the soil surface without mechanical incorporation in the soil profile, which chemical effects have been limited to the local of application. The correction of subsoil acidity depends on the time, the lime rates and the metal organic complexes formed by organic anions released from organic residues with Ca and Mg, increasing their mobility's in the soil profile and the neutralization of free toxic Al^{3+} . The objective of this study was to evaluate the effects of winter cover crops on the superficial lime reaction and the chemical changes in the soil profile. Laboratory and field experiments were conducted in the headquarters of the Instituto Agrônômico do Paraná, IAPAR, at Londrina, Brazil. Under laboratory conditions, soil columns were filled up with samples of a dystrophic red latosol (Oxisol) with and without superficial lime application. Then, plant extract of soybean, corn, wheat, black oats and radish were applied on the soil surface. Under field condition, micro-plots with a dystrophic red latosol were superficially limed and cultivated with the following winter cover crops: wheat, radish-black outs rotations and mixtures of radish+black outs. An addition treatment was included with bare soil. In the summer time, all treatments were conducted with soybean-corn rotation. Laboratory experiments showed that plant extracts associated with superficial lime application increased pH, Ca, Mg, K and basic cation saturation from the superficial to the sub superficial soil profile. Lime without plant extract showed effects in the upper superficial soil layer only. Without lime treatment, plant extract showed chemical effects down to the sub soil surface. Radish was the best plant extract for changing soil chemical properties under both liming and no liming treatments. Under field conditions, the results showed that all soil winter cover crops improved soil chemical characteristics from the superficial to 40 cm depth soil layers. The mixture radish+black outs showed the most pronounced effects on pH, potential acidity and basic cation saturation. However, these effects decreased after 24 months of superficial lime application. The winter cover crops also improved the soybean and corn grain yields in the summer. The best results were observed for wheat and radish+black outs mixture treatments. Water soluble organic molecules present in the plant extracts were suggested to be responsible, in part, for the chemical changes in the soil profile in both experiments. The soil plant covers showed to be beneficial for speeding up lime reactions in acid soils and improving soil chemical characteristics by releasing soluble organic compounds.

Keywords: Lime. Plant residue. Soluble organic compounds. Soil acidity. Basic cations. Subsoil acidity.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	09
2 REVISÃO DE LITERATURA	11
2.1 CALAGEM EM SISTEMA PLANTIO DIRETO	11
2.2 ÁCIDOS ORGÂNICOS HIDROSSOLÚVEIS NO SOLO	12
2.2.1 Métodos de determinação de ácidos orgânicos hidrossolúveis	14
2.3 EFEITO DO MATERIAL VEGETAL NA ACIDEZ DO SOLO	16
2.4 ALUMÍNIO TÓXICO NO SOLO	17
2.5 EFEITO DO MATERIAL VEGETAL NA NEUTRALIZAÇÃO DO AL TÓXICO NO SOLO	19
2.6 TRANSPORTE DE CÁTIONS NO SOLO POR LIGANTES ORGÂNICOS	20
3 ARTIGO A: ALTERAÇÕES QUÍMICAS DE UM LATOSSOLO VERMELHO DISTROFÉRRICO PROMOVIDAS POR COMPOSTOS ORGÂNICOS HIDROSSOLÚVEIS EXTRAÍDOS DE MATERIAIS VEGETAIS	24
RESUMO	24
ABSTRACT	25
INTRODUÇÃO	26
MATERIAL E MÉTODOS	27
RESULTADOS E DISCUSSÃO	30
Extrato vegetal	30
Atributos químicos do solo	32
CONCLUSÕES	40
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	40
4 ARTIGO B: ALTERAÇÕES QUÍMICAS NO PERFIL DO SOLO NA PRESENÇA DE COBERTURAS VEGETAIS APÓS CALAGEM SUPERFICIAL	43
RESUMO	43
ABSTRACT	44
INTRODUÇÃO	45

MATERIAL E MÉTODOS	46
RESULTADOS E DISCUSSÃO	50
Resíduos vegetais	50
Extrato do solo.....	52
Atributos químicos do solo.....	53
Produtividade de grãos	62
CONCLUSÕES.....	64
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	64
5 CONCLUSÕES GERAIS	68
REREFÊNCIAS	69

1 INTRODUÇÃO

A maioria dos solos brasileiros é caracterizada por apresentar baixa fertilidade natural em decorrência de fatores mineralógicos e ambientais. A acidez elevada é uma das características destes solos que mais limita a produtividade nas áreas agrícolas, sendo que no território brasileiro estima-se que aproximadamente 70% dos solos sejam ácidos e que a redução da produtividade das culturas seja de 40%.

A inibição no desenvolvimento das plantas e conseqüente limitação na produtividade são resultados da acidez elevada, aliada a combinação de fatores como baixa capacidade efetiva de troca catiônica (decorrente da predominância de cargas dependentes de pH), baixa saturação de bases, deficiência de cálcio e fósforo e presença de manganês e hidrogênio em níveis tóxicos. Para valores de pH menores que 5,0, situação comum nos solos brasileiros, a toxidez por Al geralmente é o fator limitante, mesmo em concentrações relativamente baixas.

A correção da acidez do solo normalmente é feita mediante a calagem, o que resulta em melhoria nas demais características da fertilidade acima citadas. No entanto, o manejo da calagem e da fertilidade do solo em grande parte das áreas agrícolas tem sido realizado com base em pesquisas feitas em sistemas convencionais de plantio, onde a correção se dá de maneira relativamente rápida e uniforme na camada superficial do solo (0-20 cm), em decorrência do revolvimento característico deste sistema.

Todavia, no Brasil, o sistema plantio direto tem sido amplamente adotado, acarretando mudanças consideráveis nas características físicas, químicas e biológicas do solo. Neste sistema, a calagem de manutenção, isto é, calagem após a consolidação do sistema, é feita de forma superficial, sem incorporação. A reação do calcário caracteriza-se pela lenta taxa de dissolução, ausência de um ânion estável na reação de hidrólise e geração de cargas negativas dependentes do pH, restringindo o seu efeito ao local de aplicação, com melhorias consideráveis apenas nas camadas superficiais do solo.

Na maioria das vezes, porém, as camadas subsuperficiais apresentam as mesmas ou maiores limitações que a camada superficial, sem, entretanto, receber as melhorias causadas pela calagem, reduzindo a proliferação de raízes além da camada corrigida. Nestas condições, o volume de solo explorado e, conseqüentemente, o reservatório de água para a planta é reduzido, afetando o potencial produtivo.

Muitos trabalhos desenvolvidos no Brasil têm demonstrado que a calagem

associada ao manejo adequado de materiais orgânicos na superfície do solo pode alterar o comportamento de algumas espécies químicas em solução, devido à liberação de compostos orgânicos hidrossolúveis antes da decomposição microbiana. Dentre as principais alterações observadas, destaca-se a elevação do pH, maior mobilidade da frente alcalina e a redução do Al^{3+} até camadas subsuperficiais. Este processo envolve a participação de compostos orgânicos solúveis presentes em resíduos vegetais, sendo que a sua intensidade está relacionada com as características orgânicas do material utilizado.

As reações de ligantes orgânicos solúveis de resíduos vegetais, responsáveis pela neutralização da acidez do solo envolvem a participação de radicais carboxílicos, onde os cátions Ca^{2+} , Mg^{2+} e K^+ ligados a ânions orgânicos são substituídos por H^+ ou Al^{3+} , formando compostos estáveis protonados ou complexo Al-orgânico.

A utilização de resíduos vegetais como fonte de ligantes orgânicos para formação de complexos orgâno-metálicos com Ca e Al, possibilita a neutralização do Al tóxico e transporte de cátions para a camada subsuperficial e é de especial interesse, uma vez que propicia melhorias à fertilidade dos solos ácidos. Por isso, o manejo e a escolha desses materiais vegetais são fundamentais para a manutenção da fertilidade destes solos. Além disso, a possibilidade de correção por resíduos vegetais é de extrema importância devido ao alto potencial produtivo de biomassa nos diversos sistemas agrícolas brasileiros, o que requer maior subsídio às pesquisas procurando elucidar as alterações na química de solos ácidos e os mecanismos envolvidos nestes processos.

Através de técnicas de laboratório com colunas de solo percoladas com extratos de resíduos de culturas comerciais e adubos verdes na ausência e presença de calagem (Capítulo 3) e de experimento a campo com diferentes coberturas vegetais no inverno após calagem superficial (Capítulo 4), a presente dissertação teve o objetivo de avaliar o efeito de coberturas vegetais nas características químicas de solos ácidos no sistema plantio direto.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 CALAGEM EM SISTEMA PLANTIO DIRETO

Os solos agrícolas do Paraná são caracterizados quimicamente pela acidez elevada, capacidade de troca de cátions (CTC) dependente de pH, baixa saturação de cátions básicos, presença de alumínio tóxico e alta fixação de fósforo (Pavan, 1983; Pavan et al., 1985), características que são desfavoráveis ao desenvolvimento da maioria das culturas. A calagem é a mais importante prática agrícola utilizada para neutralizar a acidez, aumentar a CTC e os teores de cátions básicos. Entretanto, a ausência de um ânion estável na reação de hidrólise do calcário ligada à lenta taxa de dissolução e formação de cargas negativas dependentes de pH, caracterizam a ação dos corretivos (calcários) apenas nas proximidades do local de sua aplicação (Ritchey et al., 1983; Pavan et al., 1984).

Segundo Reinheimer et al., (2000), fatores como tempo e doses de calcário alteram os efeitos da reação do corretivo ao longo do perfil do solo, que em muitos casos fica restrito à camada superficial. Os íons OH^- e HCO_3^- provenientes da dissociação do calcário são rapidamente consumidos pelos cátions ácidos e os efeitos da calagem em profundidade somente devem ocorrer quando o pH em água, na zona de dissolução do calcário, atingir valores da ordem de 5,2 a 5,6. Ainda assim, grande parte dos ânions CO_3^{2-} reage com o H^+ do solo e é liberado para a atmosfera na forma de gás carbônico (CO_2), o que impede a mobilização dos cátions presentes no corretivo (Ca e/ou Mg) no perfil, uma vez que o ânion acompanhante é perdido desta forma.

Os resultados das pesquisas sobre a movimentação do calcário no perfil do solo realizadas no Brasil são bastante contraditórios. Caires et al., (2003) verificaram que com a dose de 4,5 t ha⁻¹ de calcário aplicada na superfície de um Latossolo vermelho distrófico, textura argilosa, ocorreu aumento do pH de forma significativa apenas na camada 0-5 cm, após 11 meses, nas profundidades 5-10 e 10-20 cm após 23 meses e na camada 20-40 cm somente após 35 meses da aplicação do calcário. Respostas semelhantes foram obtidas por Amaral e Anghinoni (2001), em um Argissolo Vermelho textura franco-argilosa, onde após um ano da aplicação de calcário, a correção da acidez não ultrapassou cinco centímetros de profundidade, enquanto Pöttker e Ben (1998) trabalhando com Latossolos, verificaram que após três anos da aplicação do calcário apenas na camada 0-5 cm de profundidade a

neutralização foi significativa.

Em contrapartida, em áreas cultivadas sob sistema plantio direto tem-se observado um expressivo efeito da movimentação do calcário e conseqüente correção da acidez em profundidade, sendo que as principais alterações observadas são aumentos no pH e nos teores de cálcio (Ca) e magnésio (Mg) e redução no alumínio trocável (Al^{3+}) e na acidez potencial (H+Al). Tissi et al., (2004) observaram que a aplicação superficial de calcário em área de Latossolo Vermelho distrófico sob sistema de semeadura direta promoveu aumento de pH, nos teores de Mg e saturação por bases, além de redução de H+Al na camada superficial do solo (0- 10 cm) e aumento de Ca trocável e redução do Al trocável até o subsolo (20-40 cm). Pavan (1994) e Oliveira e Pavan (1996) trabalhando em áreas de plantio direto com culturas perenes, observaram aumento de pH e nos teores de Ca e Mg até na camada subsuperficial de um Latossolo vermelho escuro, enquanto Caires et al., (1999) reportaram o aumento de Ca e Mg trocáveis até 80 cm de profundidade em um Latossolo vermelho escuro após 18 meses da aplicação de calcário em superfície.

2.2 ÁCIDOS ORGÂNICOS HIDROSSOLÚVEIS NO SOLO

Ácidos orgânicos de baixo peso molecular são comumente encontrados em solos cultivados ou não, originários de varias fontes bióticas. As maiores fontes são metabólitos da decomposição da matéria orgânica encontrada nos horizontes superficiais do solo (Evans, 1998), exsudação de fungos (Devêvre, 1996) e das raízes de plantas (Jones, 1998), no entanto, a qualidade e quantidade destes ácidos estão relacionadas com o manejo do solo, espécie cultivada, clima e outros fatores que afetam a população microbiana.

Os compostos orgânicos solúveis na solução do solo compreendem ácidos alifáticos e aromáticos e sua participação em muitas reações e processos químicos no solo e solução do solo já foi enfatizada em muitos trabalhos (Buurman e Van Reeuwijk, 1984; Lundström e Giesler, 1995; van Hees et al., 1996). Estes compostos podem liberar prótons e as formas aniônicas podem funcionar como ligantes que em reações de adsorção e complexação afetam a solubilidade e especiação de metais (Chen et al., 1998). Devido às reações descritas, os ácidos orgânicos solúveis, bem como outros solutos orgânicos participam em muitos processos como dissolução de minerais, lixiviação e toxidez de Al e Fe, mobilidade de metais pesados e dissolução de nutrientes para as plantas, como fosfato e

potássio (Drever, 1994; Raulund- Rasmussen et al., 1998).

Uma grande variedade de ácidos orgânicos alifáticos hidrossolúveis tem sido identificada, incluindo ácidos oxálico, cítrico, fórmico, acético, málico, succínico, malônico, maleico, láctico, aconítico e fumárico (Fox e Comerford, 1990; van Hees et al., 1996; Shen et al., 1996; Westergaard et al., 1998). Hue et al., (1986) estudando a composição orgânica da solução de vários solos do Alabama, encontraram maior concentração de ácidos orgânicos (oxálico, cítrico, málico, malônico, succínico, láctico, fórmico e ftálico) em solução de solos sob floresta ($480 \mu\text{mol L}^{-1}$) do que em solução de solos cultivados ($0,80 \mu\text{mol L}^{-1}$). Esta diferença é provavelmente porque os ácidos orgânicos são produtos de atividade microbiana e esta atividade é muito maior em solos sob liteira de florestas do que em solos cultivados.

Fox e Comerford (1990) trabalhando com vários solos da Flórida, detectaram concentrações de ácidos oxálico e fórmico em solos sob floresta significativamente maiores que em solos minerais, enquanto ácidos cítrico e acético foram encontrados em concentrações bem menores. Miyazawa et al., (1992) detectaram por HPLC (High Performance Liquid Chromatography) os ácidos C-aconítico, succínico, iso-butírico e butírico em apenas quatro amostras de quinze solos do Paraná que foram observados, em concentrações de 0,10 a $400 \mu\text{mol L}^{-1}$. Os autores atribuíram as baixas concentrações encontradas às altas temperaturas e umidade, manejo do solo e baixa CTC dos solos avaliados, condições que podem intensificar a mineralização da matéria orgânica e facilitar a lixiviação dos compostos hidrossolúveis.

Os ligantes orgânicos hidrossolúveis geralmente compreendem somente uma pequena fração do total de compostos orgânicos na solução do solo, sendo que as concentrações individuais de cada ligante podem variar de micromolares a milimolares, correspondendo à cerca de 10% do carbono orgânico total dissolvido na solução do solo (Strobel et al., 1999). Altas concentrações podem ocorrer especialmente nas proximidades de raízes de certas espécies de plantas ou hifas fúngicas (Gardner et al., 1983), entretanto podem variar substancialmente com as camadas do solo e com o tempo. As variações no perfil do solo e os efeitos de diferentes espécies de plantas nas concentrações destes ácidos, ainda é, na maior parte, desconhecida.

O fator limitante neste tipo de estudo é a determinação desses compostos orgânicos e a escolha do método deve levar em consideração o custo, infra-estrutura, facilidade de manuseio e obtenção de dados que reflitam a realidade do campo.

2.2.1 Métodos de determinação de ácidos orgânicos hidrossolúveis

Nos estudos com ácidos orgânicos em solução do solo, a maior dificuldade relatada é a de encontrar um método eficiente e viável para identificar, qualificar ou ainda apenas quantificar esses compostos (Bazimarakenga et al., 1995). Os métodos de separação mais usados são a cromatografia líquida e a gás. A cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) tem sido usada freqüentemente para determinação de ácidos orgânicos solúveis coletados em solução nutritiva ou extraídos do solo. Esta técnica pode ser usada para separar uma grande variedade de compostos orgânicos e pode permitir a detecção de concentrações muito baixas (10^{-5} a 10^{-7} M) quando acoplada a um detector por UV/VIS ou condutividade (Howe et al., 1990). Entretanto, acredita-se que as colunas analíticas para a cromatografia líquida de fase reversa (HPLC) são freqüentemente sensíveis a amostras com níveis elevados de íons inorgânicos e substâncias húmicas, podendo haver interferência de compostos orgânicos e inorgânicos, quando é usada a faixa de detecção próxima de 210 nm, o que prejudica a definição dos picos (Blake et al., 1987). Ácidos como o láctico, propiônico e butírico são suficientemente bem separados usando CLAE, já, outros, como cítrico, málico e oxálico não tem picos tão bem definidos (Szmigielska et al., 1997). Esses autores observaram que o tempo necessário para definição dos picos, calibração do aparelho e separação dos ácidos dificulta a utilização da CLAE para análises de rotina.

Recentemente, a eletroforese de zona capilar (EZC) foi adotada para a separação de ácidos carboxílicos na solução do solo (Strobel et al., 1999). As vantagens da técnica de EZC incluem a exigência de pequeno volume de amostra, cerca de 25 μ L, a sensibilidade do capilar às amostras que contêm substâncias húmicas e o baixo custo para a recolocação de capilares velhos ou danificados. Cátions di e trivalentes nas amostras são complexados por ácidos di e tricarboxílicos que causam interferências sérias à determinação de ácidos orgânicos em EZC. O limite de detecção está na escala de 10^{-5} a 10^{-6} M para ácidos orgânicos de baixo peso molecular.

Dois técnicas espectroscópicas importantes também são usadas para detectar complexos orgânicos ácido-metal em solução: ressonância magnética nuclear (RMN) e espectroscopia de absorção no raio X (EARX). A espectroscopia de RMN foi usada para identificar complexos de citrato e de oxalato de Al (Kerven et al., 1995) e complexos de acetato e salicilato de Cd em soluções padrão, bem como os complexos de Al-oxalato em extratos de plantas. Entretanto, a RMN convencional tem como inconveniência os limites de

detecção extremamente elevados ($>1 \text{ mmol L}^{-1}$) (Bertsh et al., 1986) e ainda, muitos metais não têm os isótopos diamagnéticos necessários para utilizar esta técnica. Similar a RMN convencional, a espectroscopia de raio X também apresenta os limites de detecção elevados e têm, atualmente, sido usada somente para a detecção de complexos orgânicos de Ni e Zn em algumas plantas com potencial acumulador em concentrações de mmol L^{-1} . A interpretação dos resultados obtidos com esta técnica é altamente dependente da integralidade da base de dados da referência e, quando os complexos numerosos existem, como na solução do solo, o uso de programas estatísticos avançados são necessários para determinação da concentração dos complexos reais (Preston, 1996).

Conforme já citado, na escolha do método de determinação, os principais fatores observados são o custo operacional, sensibilidade e velocidade analítica, e atualmente o uso de técnicas eletroanalíticas por eletrodos seletivos que permitem a determinação indireta e/ou direta da concentração de ligantes orgânicos em solução tem despertado o interesse como técnica alternativa para determinação de espécies orgânicas em águas naturais e em solução de solo (Moore e Ritchie, 1988). O eletrodo seletivo de íon fluoreto tem sido usado para determinação indireta de compostos orgânicos que formam complexos com alumínio (Miyazawa et al., 1992), mas por se tratar de um método indireto baseado na complexação do Al com o íon fluoreto, apresenta alguns interferentes que podem ocasionar erros significativos nos resultados das análises, como a complexação do fluoreto com cátions orgânicos presentes no extrato, alterando o potencial apresentado.

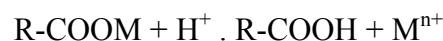
Recentemente Diehl et al., (2005) testaram o uso do eletrodo seletivo de íon Cu^{+2} na determinação de ácidos orgânicos complexáveis em extratos de solo e detectaram a presença destes em 20 amostras de solos do Paraná, enquanto Gonçalves et al., (2005) relataram, com a mesma técnica, concentrações de ácidos orgânicos complexáveis de até 420 mmol kg^{-1} em diferentes resíduos vegetais. O uso do eletrodo seletivo de Cu^{+2} pode ser uma técnica aplicável em laboratórios de rotina devido à simplicidade de manuseio, baixo custo, alta constante de estabilidade do Cu^{+2} com ácidos orgânicos e similaridades entre os complexos de compostos orgânicos com Cu^{2+} e Al^{3+} , o que permite a quantificação dos ácidos que poderiam estar formando complexos com Al^{+3} e alterando seu comportamento no solo.

2.3 EFEITOS DO MATERIAL VEGETAL NA ACIDEZ DO SOLO

A aplicação de resíduos orgânicos no solo tem sido estudada há muitos anos como prática de correção da acidez e neutralização dos níveis tóxicos de Al (Ahmad e Tan, 1986; Hue e Amien, 1989; Bessho e Bell, 1992, Miyazawa et al., 1993, Wong et al., 1995). Os principais mecanismos envolvidos na reação do material orgânico na acidez do solo são: adsorção de H^+ e Al^{3+} na superfície do material (Hoyt e Turner, 1975); precipitação do Al pelo aumento do pH devido às reações de troca entre os ânions orgânicos e hidróxidos terminais dos óxidos de ferro e alumínio (Hue, 1992), associação de anions orgânicos com o H^+ no solo (Ritchie e Dolling, 1985) e complexação do Al com ácidos orgânicos (Hue et al., 1986; Miyazawa et al., 1993; Franchini et al., 1999 a). Bessho e Bell (1992) atribuem o efeito da neutralização do Al tóxico e correção da acidez ao total de cátions básicos (Ca^{+2} , Mg^{+2} , K^+ e Na^+) adicionados pelo material vegetal. Isto reforça o papel dos ânions orgânicos neste processo, uma vez que a quantidade de cátions básicos esta diretamente relacionada com a quantidade de ânions orgânicos, mantendo a eletroneutralidade da planta.

A capacidade de neutralização da acidez do solo por resíduos vegetais está associada aos seus teores de cátions e carbono orgânico solúvel, que normalmente são maiores em resíduos de adubos verdes, tais como: aveia preta, nabo forrageiro, leucena, feijão de porco entre outros. As menores capacidades de neutralização observadas em resíduos de culturas comerciais como soja, trigo e milho, estão relacionadas à redução dos teores de cátions e carbono solúvel com o avanço da idade fisiológica da planta, como demonstrado por Franchini et al., (1999a).

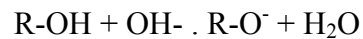
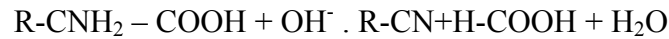
As reações de ligantes orgânicos solúveis de resíduos vegetais, responsáveis pela neutralização da acidez do solo envolvem a participação de radicais carboxílicos, onde os cátions Ca^{+2} , Mg^{+2} e K^+ ligados nos compostos orgânicos são substituídos por H^+ ou Al^{3+} , formando compostos estáveis protonados ou complexo Al-orgânico (Miyazawa et al., 2000), conforme a reação abaixo:



Onde, M^{n+} representa cátions como K^+ , Ca^{++} e Mg^{++}

(Observação: as cargas das equações estão omitidas)

Quando em solos alcalinos (pH superior a 7,0), as reações que ocorrem são de neutralização da alcalinidade, desempenhadas pelos radicais amídicos e fenólicos (Miyazawa et al., 2000):



Miyazawa et al., (1993) avaliaram várias espécies de resíduos vegetais quanto à capacidade de neutralização do H^+ da solução em experimento conduzido em laboratório. Observaram que os resíduos de adubos verdes apresentaram maior capacidade de neutralização do H^+ (feijão bravo do Ceará, cerca de $1,0 \text{ molc kg}^{-1}$) do que os resíduos pós-colheitas (palha de trigo e de milho ($0,26 \text{ molc kg}^{-1}$)). Cassiolato et al., (2002) avaliaram a neutralização da acidez potencial e do Al trocável de um solo ácido por extratos vegetais e observaram que os extratos de nabo forrageiro e de tremoço azul foram mais eficientes que o de milho o que está de acordo com os resultados encontrados por Franchini et al., (1999b) que verificaram aumento do pH em relação ao controle até a camada 20-40 cm em colunas de solo percoladas com extratos de resíduos de nabo forrageiro que foi mais efetivo do que o de aveia preta.

Bessho e Bell (1992) trabalhando com avaliação do sistema radicular de feijoeiro, em um Argissolo da Austrália (260 g kg^{-1} de argila e saturação de Al de 63,5%), concluíram que são necessárias doses de 14 e 42 t ha⁻¹ de matéria seca de folhas de uma planta leguminosa e palha de cevada, respectivamente, para equivaler à dose de $0,75 \text{ t ha}^{-1}$ de CaCO_3 .

2.4 ALUMÍNIO TÓXICO NO SOLO

O efeito negativo da toxidez do alumínio na produção agrícola não tem sido observado na maioria dos solos cultivados sob sistema plantio direto. Caires et al., (1999) em um Latossolo Vermelho distrófico, não observaram efeito da aplicação superficial de calcário na produção de milho, trigo e soja, mesmo em condições de elevada acidez (pH 4,5; V% = 32%; m% = 18%), enquanto Cambri (2000) em solo com condições semelhantes de acidez, não observou efeito da aplicação de calcário na produção de soja. Os autores concluíram que o efeito da acidez e toxidez do alumínio é menos pronunciado em solos sob sistema plantio direto. Como os laboratórios de análises de solo para fins de fertilidade identificam apenas o conteúdo do Al disponível no solo, extraído com $\text{KCl } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$, sem separar as formas tóxicas do elemento, uma explicação para a falta de resposta das culturas em plantio direto seria a presença de maior quantidade de ânions orgânicos com capacidade de complexação, diminuindo as formas tóxicas de Al na solução do solo (Salet, 1998).

O alumínio no solo pode estar na forma livre (Al^{3+}), complexado com hidróxidos (AlOH^{2+} , $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}(\text{OH})_3^0$, $\text{Al}(\text{OH})_4^-$), com sulfato (AlSO_4^+), com fluoreto (AlF^{2+}), com fosfato ($\text{AlH}_2\text{PO}_4^{2+}$), com ligantes orgânicos (Al-orgânico) e ainda na forma de polímeros (polinúcleos de Al). O somatório destas formas químicas do Al representa a concentração total do Al na solução do solo (Bloom e Erich, 1995). A quantidade de Al precipitado com hidroxilas depende do pH da solução do solo, enquanto a quantidade de complexado com outros ligantes inorgânicos e orgânicos depende da concentração destes ligantes na solução do solo e da constante de equilíbrio (K^0) do complexo (Lindsay e Walthall, 1995). Os complexos com ligantes inorgânicos seguem a ordem decrescente de estabilidade $\text{AlF}^{2+} > \text{AlSO}_4^+ > \text{AlH}_2\text{PO}_4^{2+}$, enquanto os ligantes orgânicos apresentam grande variação na estabilidade do complexo com Al, devido as diferenças estruturais e de grupos funcionais (Salet, 1998).

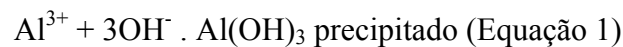
A toxidez por Al é reduzida pela complexação com sulfato (Pavan et al., 1982) e fosfato (Blamey et al., 1983), para diversas plantas testadas. Kinraide (1991) estimou que a espécie Al^{3+} (Al livre) é vinte vezes mais tóxica que a Al sulfato e trinta vezes mais que a espécie Al fosfato.

O alumínio livre é coordenado por seis moléculas de água em uma configuração octaedral ($\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$), sendo denominado Al^{3+} (Wright, 1989). Quando ocorre aumento do pH da solução, as moléculas de água da esfera de hidratação perdem H^+ , em uma reação denominada hidrólise do íon Al, o que altera a valência do íon em solução (Bertsch e Parker, 1995). A distribuição das espécies de Al em função do pH, em uma solução com ausência de ligantes, exceto OH^- , demonstra que o Al^{3+} predomina em valores de pH menores que 4,7. No pH 5,0, ocorre um equilíbrio na magnitude de atividade entre as espécies: Al^{3+} , AlOH^{2+} e $\text{Al}(\text{OH})_2^+$. Na presença de outros ânions em solução essa distribuição é modificada dependendo do tipo de ânion e de sua constante de equilíbrio de ligação com o Al (Bertsch e Parker, 1995).

Com relação à estabilidade de ligação, o complexo pode ser dividido em complexo de esfera externa e complexo de esfera interna. Se o grupo central e o ligante estão em contato direto, o complexo é chamado de esfera interna. Se uma ou mais moléculas de água estão interpostas entre o grupo central e o ligante, o complexo é chamado de esfera externa. O complexo de esfera interna envolve ligações de alto grau de covalência, e exibe constantes de estabilidade com valores mais elevados que as constantes do complexo de esfera externa (Sposito, 1989). Com base na estrutura hidratada do Al^{3+} pode-se prever que a tendência deste é formar complexos do tipo esfera externa com ligantes orgânicos.

2.5 EFEITO DO MATERIAL VEGETAL NA AMENIZAÇÃO DO AL TÓXICO DO SOLO

A redução da toxidez de Al^{3+} após a aplicação de resíduos vegetais e esterco animais tem sido observada em vários estudos (Hue e Amien, 1989; Miyazawa et al., 1993; Franchini et al., 1999 a; Hue e Licudine, 1999), podendo ocorrer por dois processos químicos: hidrólise devido ao aumento de pH (equação 1) e complexação por ácidos orgânicos (equação 2) (Miyazawa et al., 1998).



Onde, M^{n+} representa os cátions Ca, Mg, K.

(Observação: As cargas das equações estão omitidas)

A ligação do Al com os ligantes orgânicos pode ocorrer por pontes de hidrogênio, atração eletrostática, troca de ligantes com apenas um grupo doador e quelação (mais de um grupo doador), sendo os dois últimos mecanismos as formas de ligação mais fortes e predominantes em solos com alto conteúdo de substâncias húmicas (Vance et al., 1995), como no sistema plantio direto.

Hue et al., (1986) observaram que o crescimento de raízes de algodão decresceram exponencialmente com o aumento das doses (0 a 18,5 μM) de Al monomérico (Al^{3+} + espécies de hidróxidos de Al + AlSO_4^+). Resultados semelhantes foram encontrados por Adams e Lund (1966) que reportaram que o Al em solução é progressivamente mais tóxico a plantas de algodão quando a atividade do Al monomérico excede 1,5 $\mu\text{mol L}^{-1}$. Na presença de ácidos orgânicos, entretanto, o crescimento das raízes varia grandemente, dependendo do tipo e da concentração do ácido, sendo que os ácidos cítrico, oxálico e tartárico foram, respectivamente, os mais eficientes na neutralização do Al tóxico. As raízes cresceram normalmente na solução contendo 18,5 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de Al na presença de 50 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de ácido cítrico, enquanto na ausência estas não sobreviveram. Para o ácido succínico, mesmo com a maior dose (50 $\mu\text{mol L}^{-1}$) o efeito na neutralização do Al foi efetivo somente até 3,7 $\mu\text{mol L}^{-1}$ deste. Resultados semelhantes foram encontrados por Miyazawa et al., (1992) que avaliando a amenização da toxidez do Al em raízes de trigo na presença de diferentes ácidos orgânicos naturais e sintéticos, observaram que o citrato foi o mais efetivo, sendo que a mais alta concentração de citrato praticamente anulou o efeito tóxico de 15 μM de Al. Neste mesmo trabalho, os autores verificaram que os ácidos tartárico e oxálico apresentaram

comportamento semelhante amenizando cerca de 75% os efeitos de 15 μM de Al na concentração de 90 μM de ambos os ácidos, enquanto os ácidos maléico, salicílico e succínico não causaram alterações significativas no crescimento das raízes. Franchini et al., (1999b) adicionaram soluções puras de ácidos orgânicos e extratos de resíduos vegetais na superfície de colunas de solo e determinaram Al na solução percolada, e observaram que o Al foi lixiviado principalmente na forma orgânica na presença dos extratos vegetais.

A capacidade de complexação do Al pelos ácidos orgânicos do solo e ainda pelos ácidos sintéticos usados nos estudos para compreensão do mecanismo é determinada principalmente pela concentração dos ácidos e pela estabilidade do complexo organo-metálico formado (Lind e Hem, 1975; Hue et al., 1986). Miyazawa et al., (1992) propôs a seguinte ordem decrescente dos ácidos quanto à amenização da toxicidade de Al no pH 4,5 às raízes de trigo :

EDTA > cítrico > tartárico > oxálico > húmico > malônico > maléico > salicílico > succínico. Tal ordem é semelhante à proposta por Hue et al. (1986) que concluíram que os ácidos cítrico, oxálico e tartárico formam complexos estáveis com Al ($\log K = 12,26$; $\log K = 6,53$; $\log K = 6,21$, respectivamente), sendo os mais eficientes na amenização da toxidez; enquanto os ácidos malônico, salicílico e succínico formam complexos de baixa estabilidade com o Al ($\log K = 5,70$; $\log K = 4,74$; $\log K = 4,62$), sendo considerados pouco eficientes. De modo geral, os ácidos que apresentam grupos RCOCOO^- , $\text{RCOCH}_2\text{COO}^-$, RCO-HCOO^- e $\text{RCOHCH}_2\text{COO}^-$ formam complexos fortes com Al, do tipo quelato com 5 ou 6 átomos. O complexo Al-ligante (AIL) será mais estável quanto maior for o número desse tipo de ligação.

2.6 TRANSPORTE DE CÁTIOS NO SOLO POR LIGANTES ORGÂNICOS

Considerando o solo como um sistema contendo apenas ânions inorgânicos, a mobilidade de cátions em solos minerais segue a seguinte ordem: $\text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Al}^{3+} > \text{Fe}^{3+}$, ou seja, os cátions monovalentes são facilmente lixiviados em água por se encontrarem principalmente na forma iônica, já cátions divalentes e trivalentes sofrem várias reações no solo, que diminuem sua mobilidade. Uma das condições indispensáveis para a lixiviação de cátions no solo é a presença de ânions solúveis, tais como Cl^- (cloreto), NO_3^- (nitrato), NO_2^- (nitrito), SO_4^- (sulfato), OAc^-

(acetato), OFor^- (formiato) e HCO_3^- (bicarbonato). Mesmo os cátions monovalentes como o K^+ somente são lixiviados acompanhados por ânions solúveis. A retenção do cátion (M^{n+}) na superfície do solo ocorre quando as cargas negativas dos ácidos húmicos e das argilas estão livres, ou seja, em valores relativamente altos de pH, uma vez que as cargas predominantes nos solos tropicais e subtropicais são dependentes do pH. O acúmulo de cátions monovalentes na superfície é dificultado pela sua lixiviação preferencial em relação aos polivalentes, que ao contrário, ficam concentrados nas camadas superficiais do solo.

Muitos estudos têm demonstrado efeitos benéficos do manejo orgânico em solos ácidos, onde uma das principais alterações é o aumento de Ca até nas camadas subsuperficiais do solo (Watt et al., 1991; Noble et al., 1995; Hue e Licudine, 1999). Estes estudos demonstram que a mobilidade do Ca é intensificada devido à formação de complexos estáveis de Ca. Em áreas sob plantio direto e em culturas perenes, a aplicação de calcário na superfície do solo associada ao manejo de resíduos vegetais, promoveu elevação de pH, redução de Al trocável, aumento nos valores de Ca e Mg até a camada subsuperficial, de maneira similar ao observado com a aplicação de Ca-fulvato (Pavan, 1994, Oliveira e Pavan, 1996).

Ziglio et al., (1999) adicionaram resíduos vegetais misturados com CaCO_3 na superfície do solo e determinaram os teores de Ca, Mg e K na solução percolada. Os autores observaram que nos tratamentos que receberam resíduos vegetais de aveia preta e mucuna preta a lixiviação máxima de Ca e Mg ocorreu antes da lixiviação máxima de K, contrariando a ordem natural de lixiviação escrita na literatura. Nos tratamentos controle e CaCO_3 , que não receberam aplicação superficial de resíduos vegetais, a seqüência da lixiviação seguiu a ordem natural, porém com baixas quantidades lixiviadas.

Miyazawa et al., (1998) avaliaram as alterações químicas no perfil de um solo pela adição de resíduos vegetais na superfície. Os resíduos de aveia preta, nabo forrageiro, mucuna cinza e leucena foram os que proporcionaram os maiores aumentos nos teores de Ca e Mg na camada subsuperficial de solos ácidos, enquanto Franchini et al., (1999b) observaram aumento de Ca e Mg até 40 cm de profundidade pela adição de extrato de nabo forrageiro e de aveia preta, e acúmulo de K na superfície do solo.

Vários estudos têm sido desenvolvidos com o objetivo de compreender os mecanismos responsáveis pelo transporte de Ca e Mg no perfil do solo e acúmulo de K na superfície em sistema plantio direto (Meda et al., 1999; Cassiolato et al., 2000, Franchini et al., 2000a). As pesquisas demonstram que alguns resíduos vegetais que contém alta quantidade de ácidos orgânicos solúveis são eficientes no transporte de cátions polivalentes e

na neutralização da acidez até camada subsuperficial. Tais reações são atribuídas à formação de complexos orgâno-metálicos entre os compostos orgânicos hidrossolúveis liberados durante a decomposição de resíduos vegetais e os cátions polivalentes como provável mecanismo responsável pelo aumento da mobilidade destes no solo.

Os complexos organo-metálico do solo podem apresentar carga nula ou negativa (CaL^0 , CaL^- , L = ligantes orgânicos) (Franchini et al., 1999b). Como as cargas dominantes nas partículas dos solos são negativas, a retenção destas moléculas é baixa, favorecendo o transporte de cátions polivalentes em detrimento dos monovalentes. Isto explica em parte o acúmulo de K^+ nas camadas superficiais, principalmente na presença de resíduos de aveia preta, que contém alta concentração deste nutriente.

Outra condição necessária para transporte de Ca no perfil do solo é a estabilidade dos complexos CaL. Se a constante de estabilidade pK for baixa (formiato, acetato, lactato), o Ca lixivia somente na forma catiônica, neste caso a movimentação é baixa, comportando-se como sais inorgânicos de Ca (CaCl_2 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$). Por outro lado, se a constante de estabilidade for alta (citrato, oxalato), o Ca do complexo orgânico é substituído por Al sorvido nas partículas do solo, porque a estabilidade do complexo AIL é muito maior que CaL e o Ca liberado do complexo, ocuparia a carga livre do sítio de troca do solo, antes ocupado por Al. É a reação que ocorre pela adição de extrato de nabo forrageiro, que apresenta alto teor de Al na solução percolada associada ao aumento de Ca e Mg na superfície do solo (Franchini et al., 1999b). Portanto, o transporte de CaL para camada subsuperficial do solo ocorre, quando a constante de estabilidade pK do complexo é maior que pK do Ca-solo e AIL é menor que Al solo. Somente neste caso, a quantidade de transporte de Ca no solo é considerável, pois o complexo CaL é suficientemente estável para impedir sorção de Ca na superfície do solo, mas insuficiente para trocar com Al do solo.

A reação de ligantes orgânicos solúveis, provenientes do material vegetal, tanto na neutralização do Al tóxico quanto no transporte de cátions, é bastante complexa, pois envolve vários fatores que interagem simultaneamente e em curto espaço de tempo. Conforme Jones (1998), ácidos orgânicos hidrossolúveis como citrato e malato, quando adicionados ao solo em concentrações de rizosfera ($10 - 100 \mu\text{mol kg}^{-1}$ de solo), são rapidamente degradados e apresentam meia vida de duas a três horas. Ström (2001) também evidenciou a rápida degradação dos ácidos orgânicos no solo, onde a adição de doses de malato variando entre 0 a $1,0 \text{ mmol kg}^{-1}$ de solo, resultou em meia vida de aproximadamente três horas. Franchini et al., (1999a) observaram reduções nas concentrações de Ca, Mg, K e compostos orgânicos hidrossolúveis em amostras de resíduo vegetal de nabo forrageiro, tremoço e aveia preta

colhidos entre 60 e 120 dias após o plantio, sendo que esta última coleta correspondeu ao estágio de pleno florescimento.

Os ligantes orgânicos solúveis são de vida curta no solo; porém, são produzidos durante todo o período de atividade microbiana ou radicular. Os microorganismos do solo produzem, e ao mesmo tempo, consomem as biomoléculas, que servem de fonte de carbono e de energia aos diferentes microorganismos do solo. Portanto, o teor de ácidos orgânicos solúveis na solução do solo depende da quantidade de resíduos frescos adicionados ao solo (Franchini et al., 2001b) e do balanço entre a síntese e a destruição pelos microorganismos (Vance et al., 1995). No sistema plantio direto, a liberação de compostos orgânicos solúveis se dá de forma gradual, e pode haver complexação dos cátions, antes que os compostos sejam oxidados pela biota do solo (Franchini et al., 2001b).

3 ARTIGO A: ALTERAÇÕES QUÍMICAS DE UM LATOSSOLO VERMELHO DISTROFÉRRICO PROMOVIDAS POR COMPOSTOS ORGÂNICOS HIDROSSOLÚVEIS EXTRAÍDOS DE MATERIAIS VEGETAIS

Resumo

Os compostos orgânicos solubilizados de materiais vegetais depositados na superfície do solo podem promover a neutralização dos componentes da acidez e alterar o comportamento dos cátions básicos no perfil do solo, potencializando o efeito da calagem. Com o objetivo de avaliar o efeito dos compostos orgânicos hidrossolúveis de materiais vegetais nas características químicas de um Latossolo Vermelho distróférico, foi desenvolvido um experimento no Laboratório de Solos do Instituto Agrônomo do Paraná (IAPAR), em Londrina, com amostras de solo acondicionadas em colunas nas quais se aplicaram os seguintes tratamentos: ausência e presença de calcário, em quantidade necessária para neutralizar o H^+Al , e percolação com extratos de nabo-forrageiro, aveia-preta, palha de trigo, palha de milho e palha de soja. No extrato percolado, os compostos orgânicos foram determinados pelas seguintes técnicas: a) ligantes orgânicos (LO) por potenciometria com auxílio de eletrodo seletivo de Cu^{2+} , b) ácidos orgânicos tituláveis (AOT) por titulação ácido-base e c) ânions orgânicos (AO) pela soma de bases. As concentrações de AO e AOT determinadas no extrato vegetal variaram de 7,0 a 32,0 mmol L⁻¹ e de LO de 0,60 a 2,23 mmol L⁻¹, sendo observada a ordem decrescente de concentração nos diferentes extratos: nabo>aveia>trigo>milho>soja, nas três técnicas utilizadas. Independente da presença ou ausência da calagem, todos os extratos vegetais aumentaram o pH e os teores de Ca, Mg e K trocável e diminuíram a acidez potencial e o Al trocável até 15 cm de profundidade. O efeito da calagem sem extrato foi observado somente até 10 cm de profundidade para todos os atributos. A concentração de compostos orgânicos solúveis dos materiais vegetais foi correlacionada com o pH, Al^{3+} , H^+Al e V% do solo na camada 0-20 cm, confirmando a participação destes na melhoria das características químicas do solo e ação da calagem superficial.

Palavras-chave: Resíduo vegetal. Calcário. Ácidos orgânicos. Acidez. Cátions básicos.

Abstract

The organic compounds solubilized from plant materials left on soil surface have been shown to be efficient in improving lime reaction in acid soils, resulting in neutralization of soil acidity and improving basic cation mobility in the soil profile. A laboratory experiment was conducted in the Instituto Agronômico do Paraná (IAPAR), at Londrina, State of Paraná, Brazil, with the objective to evaluate the effect of hydro soluble organic compounds extracted from plant materials on chemical characteristics of a dystrophic red latosol. The experiment was conducted with soil column with the following treatments: without and with lime at a rate sufficient to neutralize total soil acidity ($H+Al$), and then percolated with solutions extracted from radish, black oats, wheat straw, corn straw and soybean straw. Leaching solutions were collected at the bottom of soil column for determinations of soluble organic compounds using the following techniques: a) organic ligands (OL) by potentiometry with Cu^{2+} selective electrode; b) titrable organic acids (TOA) by acid-base titration and c) organic anions (OA) by the sum of basic cations. The concentrations of OA and TOA determined in the plant extract varied from 7.0 to 32.0 mmol L⁻¹ and the OL from 0.60 to 2.23 mmol L⁻¹. The following order was observed in plant materials for the three techniques used: radish>oats>wheat>corn>soybean. Independent of the presence or the absence of lime all the plant extracts increased the pH and the exchangeable Ca, Mg and K and decreased potential acidity and exchangeable Al in the 15 cm soil depth. The effect of lime without plant extract on soil chemical properties was observed in the 10 cm soil depth only. The concentration of soluble organic compounds extracted from plant materials was correlated with pH, Al, $H+Al$ and basic cation saturation in the 0-20 cm soil depth. These results confirm the previous finds that soluble organic compounds improve lime reaction in acid soils and consequently soil chemical properties.

Keywords: Plant material. Lime. Organic acid. Soil acidity. Basic cations.

Introdução

Os ácidos orgânicos de baixo peso molecular que participam de importantes reações químicas no solo são compostos oriundos da exsudação de raízes de plantas, decomposição e solubilização de materiais orgânicos animais e vegetais depositados na superfície ou incorporados ao solo. Diversos trabalhos têm demonstrado a ocorrência destes ácidos em tecidos de diferentes espécies de plantas (Shen et al., 1996; Aoyama et al., 1996), inclusive as utilizadas como adubos verdes e culturas comerciais (Franchini et al., 2001a). As principais reações químicas dos compostos orgânicos no solo são: complexação organometálica (Hue et al., 1986); amenização da toxidez do Al (Driscoll et al., 1980); adsorção de íons (Bolan et al., 1994) e mobilização dos cátions básicos até as camadas subsuperficiais (Ziglio et al., 1999; Franchini et al., 2001b). Esta última assume importância especial, visto que a manutenção da correção da acidez do solo em sistema plantio direto é feita com aplicação superficial de calcário.

Embora Gonzalez-Enrico et al., (1979) tenham afirmado que a correção do solo se restringe ao local de aplicação do calcário, a redução da acidez subsuperficial pela aplicação superficial de calcário foi demonstrada por Oliveira e Pavan (1996). Este efeito foi atribuído à mobilização de cátions complexados por ácidos orgânicos solubilizados dos resíduos vegetais presentes na superfície do solo (Franchini et al., 2001a). Estes autores relataram ainda, que incrementos no pH e mobilidade dos cátions sob condições de plantio direto são influenciados pelo tipo e concentração de ligantes orgânicos hidrossolúveis presentes em resíduos vegetais, enquanto Cassiolo et al., (2000) observaram que o efeito do resíduo vegetal na mobilidade do calcário no solo varia com a espécie da planta e com as variedades dentro de uma mesma espécie.

Embora a participação dos compostos liberados do material vegetal nas alterações químicas dos solos cultivados sob sistema plantio direto e o efeito destes na mobilidade do calcário aplicado em superfície tenham sido largamente explorados na literatura, um dos maiores problemas para este tipo de avaliação está na determinação analítica. Geralmente, a determinação de ácidos orgânicos hidrossolúveis em extratos vegetais tem sido feita por HPLC (High Performance Liquid Chromatography) (Aoyama, 1996). Entretanto, a aspectos financeiros e técnicos, este tipo de análise é de uso limitado em laboratórios de rotina, sendo relevante o emprego de métodos rápidos e simples que possam ser executados em laboratórios de pequeno porte, permitindo indicar a presença e

concentração de compostos orgânicos hidrossolúveis em materiais vegetais, como forma de dar subsídio aos produtores para o manejo do solo.

A análise conjunta da capacidade de complexação dos ligantes orgânicos hidrossolúveis com os íons metálicos no solo associada a variáveis químicas como condutividade, comportamento ácido-base e a relação desta com atributos químicos do solo é importante para validar a participação do material vegetal nas alterações químicas do solo em condição de campo.

Neste contexto, o presente estudo foi desenvolvido com o objetivo de avaliar os métodos potenciometria por eletrodo seletivo de Cu^{2+} ; titulação ácido-base e soma de bases na estimativa da concentração de compostos orgânicos em extratos vegetais, e avaliar o efeito destes nas características químicas do perfil do solo.

Material e Métodos

O experimento foi conduzido em ambiente de laboratório, no Instituto Agrônomo do Paraná – IAPAR/Londrina/PR, com uma amostra de solo do horizonte Bw de um Latossolo Vermelho distroférico coletada em área não cultivada, do município de Mauá da Serra/PR. A amostra do solo foi seca ao ar, moída e passada em peneira de 2 mm para posterior instalação do experimento. Em uma subamostra, as características químicas pH em CaCl_2 (4,2); Al trocável ($1,51 \text{ cmolc dm}^{-3}$); H^+Al ($9,0 \text{ cmolcdm}^{-3}$); Ca trocável ($0,76 \text{ cmolcdm}^{-3}$), Mg trocável ($0,29 \text{ cmolcdm}^{-3}$); K trocável ($0,16 \text{ cmolcdm}^{-3}$) e C orgânico ($17,0 \text{ g dm}^{-3}$) foram determinadas conforme Pavan et al., (1992).

Amostras de materiais vegetais de nabo forrageiro (*Raphanus sativus*) e aveia preta (*Avena strigosa*) foram coletadas no estágio de pleno florescimento; trigo (*Triticum aestivum*), palha de milho (*Mea zays*) e palha de soja (*Glicine max*) após a colheita dos grãos, em área experimental do IAPAR. As amostras dos materiais vegetais foram secas em estufa a 65°C durante 48 horas, moídas, passadas em peneira de 1 mm e armazenadas em sacos de papel.

O extrato dos materiais vegetais foi obtido na proporção de 1:50 (material vegetal: água destilada) para determinação dos compostos hidrossolúveis presentes no material vegetal. As soluções foram agitadas por 4 horas a 250 rpm e filtradas.

Para determinação dos compostos orgânicos hidrossolúveis dos extratos

vegetais, utilizou-se as seguintes técnicas:

a) Ligantes Orgânicos (LO): no extrato vegetal foram determinados por potenciometria utilizando eletrodo seletivo de íon Cu^{2+} . O método baseia-se na complexação do Cu^{2+} com os ligantes orgânicos dos resíduos vegetais (Diehl et al., 2005; Gonçalves et al., 2005).

Admitindo-se que a concentração de LO corresponde à diferença entre a concentração inicial e final de Cu^{+2} , excesso de Cu^{2+} foi adicionado em uma solução contendo ligantes orgânicos e o Cu^{2+} livre foi determinado por potenciometria com eletrodo seletivo de Cu^{+2} . Assim, a concentração de ligantes pode ser determinada indiretamente por meio de uma curva analítica. A curva analítica do Cu^{2+} , apresentada na Figura 3.1, foi preparada em solução tampão contendo NaOAc $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ + KNO_3 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, pH 4,5 nas seguintes concentrações: 0,0; 0,1; 0,2; 0,5; 1,0; 2,0; 4,0 e $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de Cu^{+2} .

Para a determinação da concentração de LO, transferiu-se uma alíquota de 5,0 mL do extrato vegetal para tubo de ensaio de 30 mL contendo 10 mL de solução tampão em que foi preparada a curva analítica, enriquecida com 5,0 mL de Cu^{2+} $2,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. A leitura no potenciômetro foi efetuada 30 minutos após homogeneização.

b) Ácidos Orgânicos Tituláveis (AOT): foram determinados por titulação potenciométrica no intervalo de pH 3,0 a 7,0. Transferiu-se uma amostra de 25 mL de extrato vegetal para erlenmeyer de 100 mL, adicionou-se 25 mL de H_2O e excesso de uma solução de HCl $2,0 \text{ mol L}^{-1}$. A mistura foi titulada com uma solução de NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ padronizada com pH variando de 3,0 a 7,0.

c) Ânions Orgânicos: admitindo-se que a concentração de ânions inorgânicos é baixa no extrato vegetal, a concentração de ânions orgânicos presentes em solução foi determinada indiretamente pela soma de cátions básicos ($\text{Ca} + \text{Mg} + \text{K}$). O Ca e o Mg do extrato vegetal foram determinados por emissão atômica induzida por plasma e o K por fotometria de chama. Todas as determinações foram realizadas em triplicatas.

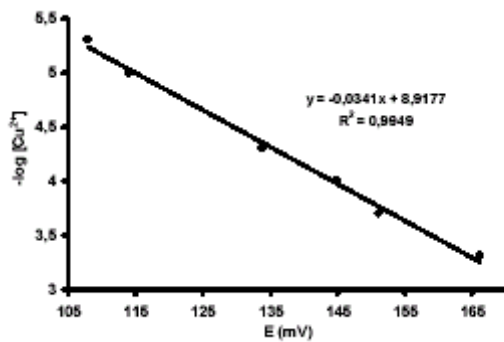


Figura 3.1: Curva analítica de Cu²⁺ para determinação de LO nos extratos vegetais

Condução do experimento:

Foram preparadas colunas de PVC com diâmetro interno de 3,0 cm por 50,0 cm de altura, revestidas por um saco plástico, contendo algodão sintético inerte na parte inferior da coluna. As colunas foram preenchidas até 40 cm de altura com o solo sob vibração até densidade aparente aproximada de $1,2 \text{ kg dm}^{-3}$, o que correspondeu a 340 g de solo. O volume de poros foi determinado por meio da saturação com água e correspondeu a 165 mL.

Os seguintes tratamentos foram aplicados na superfície do solo acondicionado nas colunas de PVC: água destilada (testemunha); calcário + água destilada; calcário + extrato de nabo forrageiro; calcário + extrato de aveia preta; calcário + extrato de palha de trigo; calcário + extrato de palha de milho; calcário + extrato de palha de soja e os mesmos extratos sem calcário.

Com exceção da testemunha e dos tratamentos sem calcário, os 5 cm superficiais das demais colunas foram preenchidas com solo previamente incubado com uma mistura de $\text{CaCO}_3 + \text{MgCO}_3$, qualidade técnica, na relação 1:1. A quantidade utilizada foi calculada para neutralizar 100% da acidez potencial (H+Al) do solo.

O extrato vegetal foi obtido pela adição de 300 mL de H_2O em 1,7 g do material vegetal (equivalente a 20 ton ha^{-1}), agitado a 250 rpm durante 4 horas e filtrado.

O extrato (165 mL) foi adicionado na superfície do solo com uma vazão de 3,45 mL/hora. Após a adição dos extratos, as colunas de solo foram separadas em camadas de 0 - 5; 5 - 10; 10 - 15; 15 - 20; 20 - 30; 30 - 40 cm, secas em estufa a 60°C . Nas amostras de solo foi determinado o pH; H+Al; Al; Ca; Mg; K e V%, conforme descrito por Pavan et al., (1992).

O delineamento utilizado no experimento foi o inteiramente casualizado arranjado no sistema de parcelas subdivididas, sendo o líquido aplicado na superfície a parcela

principal e as subparcelas constituídas pelas diferentes profundidades estudadas. A comparação entre médias foi avaliada pelo teste de Tukey a 5%. Análise de regressão foi utilizada para verificar a correlação entre as alterações no perfil do solo e os compostos orgânicos vegetais, e a escolha do modelo foi baseada na magnitude dos coeficientes de determinação a 1 e 5%.

Resultados e Discussão

Extrato vegetal

Os resultados para Ânions Orgânicos, considerados equivalentes em cátions básicos solúveis nos extratos vegetais estão apresentados na Tabela 3.1. As maiores concentrações foram encontradas nas espécies utilizadas como adubo verde (nabo forrageiro e aveia preta) e as menores nas culturas comerciais (trigo, milho e soja). A soma de cátions básicos hidrossolúveis (Tabela 3.2) seguiu a seguinte ordem decrescente de concentração: nabo>aveia>trigo>milho>soja.

As concentrações de LO nos extratos vegetais estão apresentadas na Tabela 3.2. Quanto às espécies utilizadas, como observado nos resultados da Σ Bases, maior concentração foi encontrada no nabo, enquanto a soja apresentou o menor resultado.

A concentração de AOT nos extratos vegetais está apresentada na Tabela 3.2. Para as três variáveis consideradas (Σ Bases, LO e AOT) foi observada a mesma ordem entre os extratos estudados, indicando a correlação entre estes resultados ($P < 0,01$ $R^2 = 0,95$). Conforme relatado por Franchini et al., (2003), o resultado da soma de cátions solubilizados do material vegetal tem-se correlacionado com a concentração de ácidos orgânicos presentes no tecido foliar, que se encontram na forma aniônica, mantendo a eletroneutralidade química, como resultado da absorção de cátions.

Tabela 3.1: pH e teores de cátions básicos hidrossolúveis presentes nos extratos dos resíduos vegetais

Resíduo vegetal	pH	mmol _e L ⁻¹		
		K	Ca	Mg
Nabo	6,2	23,0	15,0	4,6
Aveia	7,2	17,9	3,4	2,2
Trigo	5,6	10,7	1,4	1,2
Milho	5,8	6,0	0,4	3,0
Soja	5,8	5,8	0,6	2,0

As maiores concentrações encontradas para Σ Bases e AOT em relação à concentração de LO decorrem do fato de que nem todo hidrogênio livre em solução é oriundo de ácidos orgânicos com capacidade de complexação com metais, sendo que este parâmetro isolado pode ser inadequado como indicativo de materiais mais eficientes em amenizar o Al tóxico e mobilizar cátions básicos, pois nem sempre o material orgânico com maior concentração de ácidos orgânicos, complexa mais metais. Conforme observado por Franchini et al., (2001a) ocorre redução nas concentrações de Ca, Mg e K e conseqüentemente dos compostos orgânicos hidrossolúveis com o avanço da idade da planta. Os resíduos das culturas comerciais são depositados ao solo após a colheita do grão, ou seja, em estágio bem avançado, sendo os teores de compostos solúveis são menores, conforme observado no presente estudo.

Resíduo vegetal	LO	AOT	Σ Bases
	mmol L ⁻¹		
Nabo forrageiro	2,23	23,71	42,6
Aveia preta	1,76	18,50	23,5
Trigo	1,30	12,40	13,0
Milho	0,76	10,50	9,4
Soja	0,60	9,00	8,4

Tabela 3.2: Ligantes orgânicos (LO), ácidos orgânicos tituláveis (AOT) e Σ Bases

Atributos químicos do solo

Para melhor visualização dos resultados, foram omitidos os dados referentes ao tratamento milho e soja das figuras, adotando-se o tratamento trigo como representativo dos materiais com baixos teores de compostos orgânicos solúveis. A testemunha manteve suas características químicas iniciais constantes no perfil do solo.

pH do solo

A adição de calcário (calagem) promoveu alterações significativas no pH apenas na camada superficial (0-5 cm), onde o calcário foi incorporado (Figura 3.2A). Na camada 5-10 cm, embora o pH tenha aumentado em 0,2 unidades, este aumento não foi significativo, sendo que nas demais camadas não houve alterações no pH inicial. Estes resultados demonstram a baixa eficácia do calcário aplicado em superfície em reduzir a acidez subsuperficial dos solos, corroborando com trabalhos que mostram os efeitos positivos da calagem superficial apenas nas camadas próximas do local de aplicação do corretivo (Pöttker e Ben, 1998; Moreira et al., 2001).

A adição de extratos vegetais + calagem (Figura 3.2B), promoveu aumento significativo no pH até a camada 10-15 cm, em todos os tratamentos, sendo este aumento estendido até a camada 20-30 cm para a aveia e até 40 cm para o nabo, embora não significativo. Mesmo na camada 0-5 cm, onde o calcário foi incorporado, o pH na presença dos extratos vegetais foi maior que o tratamento calcário + água destilada, cerca de 1,6 e 1,0 unidade, respectivamente para o nabo e aveia. Este incremento do pH na presença dos extratos vegetais e a extensão dos efeitos corretivos em profundidade estão relacionados ao poder alcalinizante que estes materiais apresentam o que pode ser confirmado quando se observa o resultado do pH nos tratamentos contendo apenas os extratos vegetais sem calagem (Figura 3.2 B). Nestes tratamentos, na presença de aveia e nabo, o pH manteve-se significativamente maior até a camada 15-20 cm, enquanto os demais resíduos promoveram aumentos significativos até 15 cm de profundidade. Com o tratamento extrato de nabo, o pH na camada 0-5 cm aumentou em relação ao tratamento calcário + água destilada, demonstrando que este material teria ação corretiva semelhante ao calcário.

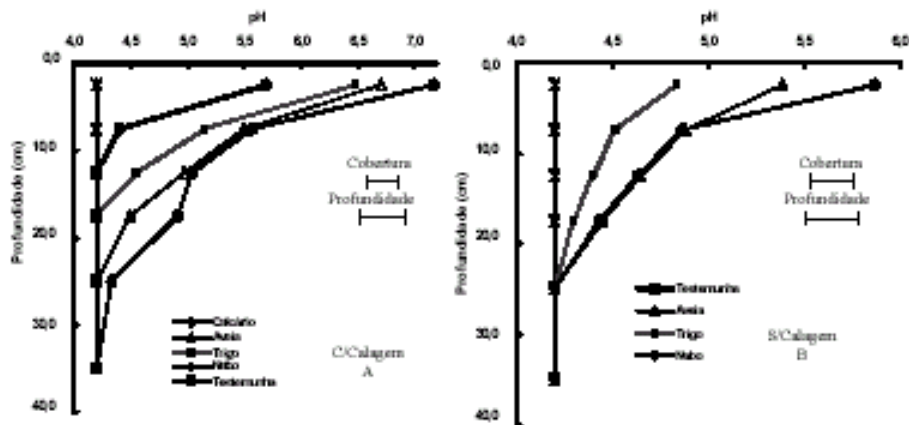


Figura 3.2: pH do solo após percolação de diferentes extratos vegetais, na presença (A) e ausência (B) de calagem. Barras horizontais representam a diferença mínima significativa pelo teste de Tukey a 5% (cobertura = tratamento aplicado em superfície, profundidade = profundidade amostrada do solo).

Resultados semelhantes foram relatados por Cassiolato et al., (2000) em um Latossolo vermelho-escuro, com aumentos de pH até 10 cm quando o calcário foi aplicado em superfície e até 20 cm quando extratos de aveia foram aplicados junto com a calagem, enquanto Meda et al., (2001) verificaram aumento do pH até 20 cm de profundidade com aplicação exclusiva de extratos de trevo sem calcário em um solo ácido.

Al trocável e Acidez potencial

Com a calagem exclusiva, o Al trocável foi totalmente neutralizado na camada onde o calcário foi incorporado e reduzido a $1,33 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$ na camada 5-10 cm, sem efeitos nas demais camadas (Figura 3.3 A). Comportamento semelhante foi observado para a acidez potencial, tendo seu valor reduzido em cerca de 30% na camada 5-10 cm, sem alterar nas demais camadas (Figura 3.4 A). Na presença dos extratos vegetais, no entanto, o comportamento foi bem distinto. Em combinação com a calagem, os extratos de trigo, soja e milho reduziram significativamente o Al trocável até 15 cm e a acidez potencial até a camada 15-20 cm, relacionando-se com o aumento do pH do solo. A aveia e o nabo foram eficientes na diminuição do Al até 40 cm, sendo este totalmente neutralizado até a camada 5-10 cm. Para o H+Al, o efeito significativo de ambos os extratos foi observado até 30 cm, sendo que o nabo aumentou em cerca de 23% a ação corretiva da calagem na camada 0-5 cm. Miyazawa et al., (2002) observaram redução do Al trocável até 10 cm em um solo ácido na presença de calagem + extrato de trigo e até 50 cm com extrato de aveia preta.

Na ausência da calagem, todos os tratamentos neutralizaram totalmente o Al trocável na camada 0-5 cm, sendo este diminuído até a camada 15-20 cm para o trigo,

enquanto a aveia e o nabo promoveram reduções até 30 cm, embora o efeito nesta camada tenha sido significativo apenas para o nabo (Figura 3.3 B). O mesmo foi observado para a acidez potencial, contudo, com efeitos do trigo e aveia somente até a camada 15-20 cm (Figura 3.4 B). O tratamento extrato de nabo novamente foi o mais eficiente, promovendo as maiores reduções nos valores de H+Al tanto na camada superficial quanto nas subsuperficiais. A eficiência dos resíduos vegetais em corrigir a acidez potencial do solo e neutralizar o Al tóxico pode ser visualizada comparando-se os resultados obtidos para estes parâmetros nos tratamentos com os extratos vegetais de nabo e aveia e o tratamento com calagem exclusiva.

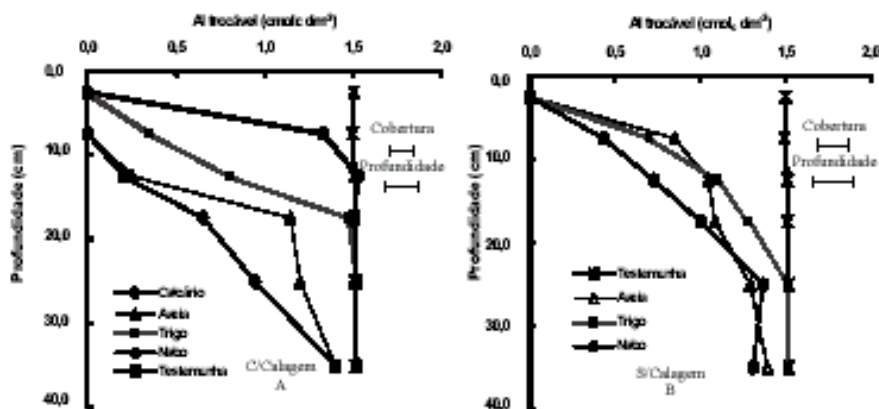
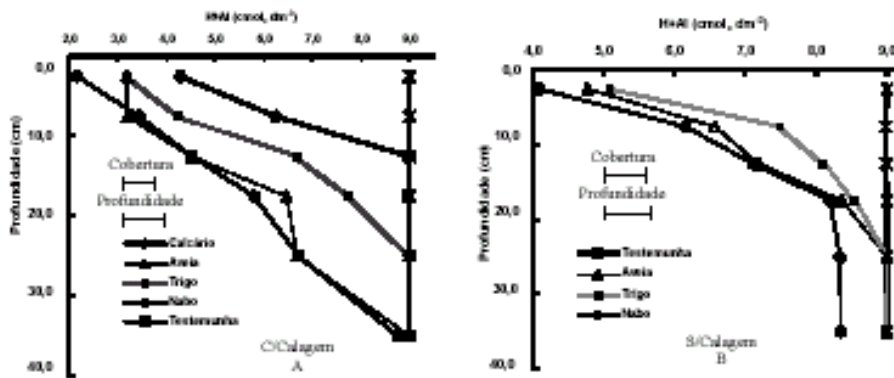


Figura 3.3: Al trocável do solo após percolação de diferentes extratos vegetais, na presença (A) e ausência (B) de calagem. Barras horizontais representam a diferença mínima significativa pelo teste de Tukey a 5% (cobertura = tratamento aplicado em superfície, profundidade = profundidade amostrada do solo).

Nas camadas superficiais (0-10 cm), ambos os extratos promoveram redução do H+Al a valores próximos aos obtidos com a calagem, sendo que o nabo foi mais eficiente que a calagem em todas as camadas. Quanto a amenização do Al, o comportamento foi semelhante, mas com a aveia também sendo mais eficiente que a calagem superficial até 40 cm, embora com efeitos menos pronunciados que o nabo. Liu e Hue (1996) verificaram que o efeito do calcário aplicado em superfície na saturação de Al ficou restrito à camada de 0-10 cm de profundidade, enquanto a aplicação de Ca-fulvato derivado de materiais orgânicos promoveu redução até a camada 45-50 cm.

Figura 3.4: Acidez potencial (H+Al) do solo após percolação de diferentes extratos vegetais,



na presença (A) e ausência (B) de calagem. Barras horizontais representam a diferença mínima significativa pelo teste de Tukey a 5% (cobertura = tratamento aplicado em superfície, profundidade = profundidade amostrada do solo).

Cátions Básicos (Ca, Mg e K)

Com a calagem, ocorreu aumento significativo nos teores de Ca e Mg trocáveis até a camada 5-10 cm (Figuras 3.5 A e 3.6 A), embora o efeito tenha sido mais pronunciado na camada 0-5 cm, corroborando com os resultados encontrados por Alva e Summer (1990) e Caires et al., (2003). De acordo com Liu e Hue (1996) as cargas negativas do complexo de troca, geradas pelo aumento do pH devido à calagem, são responsáveis pelo aumento destes cátions na camada onde o calcário foi incorporado. Nos tratamentos com extratos vegetais + calcário, o comportamento em profundidade foi diferenciado entre as espécies: o extrato de trigo promoveu aumento significativo destes cátions até a camada 15-20 cm, enquanto a aveia até 30 cm e novamente o nabo apresentou os maiores efeitos que se estenderam até a camada 30-40 cm.

Na ausência da calagem, a aveia promoveu aumento de Ca somente na camada superficial e nas demais camadas embora tenha se observado maior teor, estes não diferiram da testemunha, sendo que o trigo não diferiu significativamente da testemunha em todo o perfil do solo (Figura 3.5 B). Para o nabo, o aumento de Ca foi significativo até a camada 20-30 cm, demonstrando a eficiência deste extrato em mobilizar os cátions polivalentes, o que é confirmado pelos resultados de Mg trocável (Figura 3.6 B). Neste caso, além do efeito do nabo em profundidade, a aveia também promoveu maior mobilização do Mg, com aumento até a camada 10-15 cm, enquanto o trigo teve efeito somente na camada 0-

5 cm. Meda et al., (2001) também relataram aumentos do Ca trocável na presença de extratos de aveia até 10 cm de profundidade enquanto o extrato de trevo promoveu alterações até a camada 20-25 cm. Concordando com os resultados encontrados no presente estudo, maior efeito do nabo em relação à aveia na mobilização do Ca foram verificados por Amaral et al., (2004), com efeitos até a camada 15-20 cm.

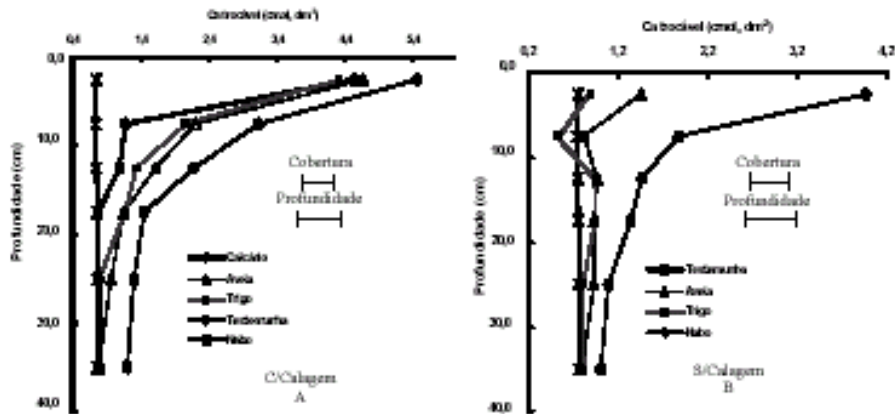


Figura 3.5: Ca trocável do solo após percolação de diferentes extratos vegetais, na presença (A) e ausência (B) de calagem. Barras horizontais representam a diferença mínima significativa pelo teste de Tukey a 5% (cobertura = tratamento aplicado em superfície, profundidade = profundidade amostrada do solo).

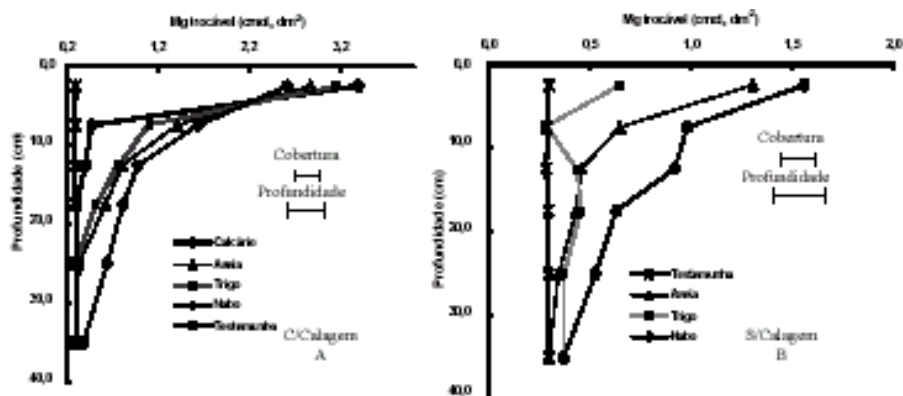


Figura 3.6: Mg trocável do solo após percolação de diferentes extratos vegetais, na presença (A) e ausência (B) de calagem. Barras horizontais representam a diferença mínima significativa pelo teste de Tukey a 5% (cobertura = tratamento aplicado em superfície, profundidade = profundidade amostrada do solo).

Com relação ao K trocável, a aplicação de calcário não promoveu alterações no solo, uma vez que nenhuma fonte deste elemento foi fornecida, sendo que na testemunha foi observado um pequeno aumento nas profundidades maiores, indicativo apenas da lixiviação do K presente no complexo de troca (Figura 3.7 A). Nos tratamentos contendo extratos vegetais, tanto na presença quanto ausência do calcário, todos promoveram aumentos significativos até a camada 10-15 cm, sendo que o efeito do nabo foi observado até a camada 20-30 cm, nos tratamentos com calagem (Figura 3.7 A e B). O aumento dos cátions básicos no solo na presença dos extratos vegetais foi relacionado com o teor destes cátions na solução inicial (Tabela 3.1), pois o extrato de nabo apresentava os maiores conteúdos, para os três cátions considerados. No entanto, inerente a todos os extratos, observou-se o acúmulo de K na superfície com diminuição do seu teor em profundidade.

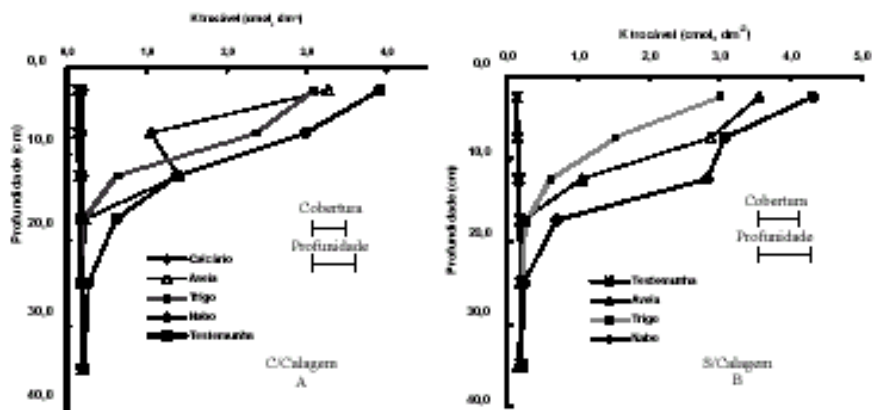


Figura 3.7: K trocável do solo após percolação de diferentes extratos vegetais, na presença (A) e ausência (B) de calagem. Barras horizontais representam a diferença mínima significativa pelo teste de Tukey a 5% (cobertura = tratamento aplicado em superfície, profundidade = profundidade amostrada do solo).

Os extratos vegetais aplicados na superfície do solo promoveram a lixiviação preferencial de Ca em relação ao K o que pode ser comprovado comparando-se os resultados da camada superficial (0-5 cm) e da camada mais profunda em que ocorreram alterações, para ambos os elementos (Figuras 3.5 e 3.7). Com o extrato de aveia, o teor de Ca na camada mais profunda alterada foi 46,6% menor que na camada mais superficial e o de K 95,0% menor, demonstrando que ocorreu maior concentração de K nas camadas superficiais enquanto o Ca foi transportado até as camadas mais profundas. No extrato de nabo, este efeito

é ainda maior, uma vez que o Ca teve seus teores aumentados até 40 cm, enquanto o K se igualou ao controle nesta camada. Miyazawa et al., (2002) em estudo realizado em colunas de PVC com amostras de um Latossolo vermelho ácido, semelhante ao do presente estudo, verificaram que extratos vegetais aplicados com calcário aceleraram os transportes de Ca e Mg em profundidade, enquanto o K teve seus teores aumentados nas camadas superficiais do solo, notadamente com o resíduo de aveia preta.

Saturação por bases (V%)

Como conseqüência do aumento dos cátions básicos e diminuição da acidez do solo, a saturação por bases aumentou na presença dos extratos vegetais e da calagem (Dados não apresentados). A aplicação de calcário elevou a saturação por bases a 65,5% na camada onde o mesmo foi incorporado, sendo significativamente reduzida na camada posterior (22,7%) e com pequeno efeito na camada 10-15 cm (15,9%), sendo que não ocorreram alterações significativas nas demais camadas. A aplicação dos extratos combinados com a calagem, independente do material vegetal, foi efetiva no aumento da saturação por bases acima de 70% na camada 0-5 cm, conseqüência dos cátions básicos adicionados no extrato que potencializaram o efeito da calagem. O efeito do trigo foi observado até a camada 15-20 cm e da aveia até 20-30 cm, enquanto o nabo promoveu aumentos até 40 cm. Na ausência da calagem, a aveia e o trigo promoveram alterações significativas até 15 cm de profundidade, e o nabo até a camada 20-30 cm.

O rápido aumento da saturação por bases na presença dos resíduos vegetais pode ser vantajoso em relação à calagem isolada, considerando que a ação do calcário aplicado superficialmente é limitada pela lenta taxa de dissolução do CaCO_3 (Pavan et al., 1994) e seu efeito na redução da acidez do subsolo depende da lixiviação de sais inorgânicos e/ou orgânicos através do perfil do solo.

As alterações nas características químicas do solo foram correlacionadas com a concentração de LO, AOT e Σ (Ca, Mg e K) nos extratos vegetais (Tabela 3.3), demonstrando que as alterações foram promovidas pelos compostos orgânicos hidrossolúveis presentes nos materiais vegetais e que os métodos utilizados foram efetivos na quantificação destes compostos orgânicos. As reações de complexação de ácidos orgânicos de baixo peso molecular que modificam o comportamento dos cátions polivalentes e amenizam a acidez no solo já foram descritas anteriormente (Hue et al., 1986; Noble et al., 1995; Pavan, 1999; Miyazawa et al., 2000). Em condições de campo e após as primeiras chuvas, os compostos orgânicos de baixo peso molecular começariam a ser liberados logo após a deposição dos resíduos no solo (Franchini et al. 2001a). Neste contexto foi feita a aplicação dos extratos em

solo seco, visando estimar o efeito potencial do resíduo/ extrato, onde a primeira chuva solubilizaria os componentes orgânicos hidrossolúveis dos materiais vegetais deixados na superfície do solo em sistema plantio direto.

Tabela 3.3: Equações de regressão e coeficientes de determinação para atributos químicos do solo (y), considerando as concentrações dos compostos orgânicos nos diferentes extratos vegetais (x; mmol L⁻¹), na presença e ausência da calagem.

y	Compostos orgânicos	Calagem	Equação de regressão	R ²
pH em CaCl ₂	∑ (Ca, Mg e K)	Com	y = 0,028x + 4,796	0,91**
		Sem	y = 0,019x + 4,373	0,89**
	LO	Com	y = 0,413x + 4,659	0,85**
		Sem	y = 0,280x + 4,282	0,82*
	AOT	Com	y = 0,028x + 4,796	0,91**
		Sem	y = 0,042x + 3,787	0,89**
Al trocável (cmol _c dm ⁻³)	∑ (Ca, Mg e K)	Com	y = -0,019x + 0,779	0,94**
		Sem	y = -0,012x + 0,940	0,81*
	LO	Com	y = -0,292x - 0,893	0,98**
		Sem	y = -0,162x + 0,985	0,68*
	AOT	Com	y = -0,028x + 0,889	0,96**
		Sem	y = -0,016x + 0,995	0,75*
H+Al (cmol _c dm ⁻³)	∑ (Ca, Mg e K)	Com	y = -0,087x + 6,729	0,78*
		Sem	y = -0,039x + 7,595	0,90**
	LO	Com	y = -1,382x + 7,309	0,87**
		Sem	y = -0,569x + 7,783	0,83*
	AOT	Com	y = -0,134x + 7,304	0,88**
		Sem	y = -0,057x + 7,595	0,90**
V%	∑ (Ca, Mg e K)	Com	y = 0,777x + 33,688	0,94**
		Sem	y = 0,873x + 18,006	0,95**
	LO	Com	y = 12,043x + 29,011	0,98**
		Sem	y = 12,579x + 14,092	0,85**
	AOT	Com	y = 1,145x + 29,357	0,96**
		Sem	y = 1,240x + 13,813	0,89**

*: Significativo $P < 0,05$ e **: Significativo $P < 0,01$

Os compostos orgânicos hidrossolúveis promovem o aumento do pH pela reação de troca entre o H⁺ do solo com os cátions metálicos ligados a grupamentos funcionais do composto orgânico, enquanto o Al seria neutralizado em consequência do aumento do pH por hidrólise, como acontece com a calagem e ainda pela formação de complexos orgânicos através da reação: R-COOM + Al³⁺ . RCOOAl + Mⁿ⁺ (M = Ca, Mg e K). Nesta forma, o Al é lixiviado através da solução, diminuindo seus teores trocáveis no perfil do solo. O comportamento do Ca, Mg e K na presença dos extratos vegetais, na presença ou ausência da calagem, onde ocorreu mobilidade dos dois primeiros até as subcamadas e acúmulo do último nas camadas superficiais também pode ser explicada pela formação de complexos organo-metálicos com o Ca e Mg (Franchini et al., 1999). O Ca na forma de complexo organo-metálico CaL⁻ e CaL⁰ (L= ligante orgânico hidrossolúvel do material vegetal) teria sua carga líquida alterada, sendo

preferencialmente lixiviado diante das cargas negativas do solo gerada pelo aumento do pH, enquanto o K ficaria retido nestas cargas.

Conclusões

1. Os extratos de resíduos vegetais promovem amenização do Al tóxico e acidez do solo e mobilidade dos cátions básicos polivalentes até as subcamadas do solo, potencializando a ação da calagem aplicada em superfície.

2. Os resíduos de adubos verdes são mais eficientes na neutralização da acidez e mobilização de cátions polivalentes do que os resíduos de culturas comerciais.

3. A potenciometria com eletrodo seletivo de Cu^{+2} ; a titulação ácido-base e a soma de bases são métodos que podem ser utilizados em laboratórios de rotina para determinação de compostos orgânicos hidrossolúveis em extratos vegetais.

Referências Bibliográficas

ALVA, A.K.; SUMNER, M.E.; MILLER, W.P. Reactions of gypsum or phosphogypsum in highly weathered acid subsoils. **Soil Science Society of America Journal**, v. 54, p. 993-998, 1990.

AMARAL, A.S.; ANGHINONI, I.; DESCHAMPS, F.C. Resíduos de plantas de cobertura e mobilidade dos produtos da dissolução do calcário aplicado na superfície do solo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 28, p. 115-123, 2004.

AYOAMA, M. Fractionation of water-soluble organic substances formed during plant residue decomposition and high performance size exclusion chromatography of the fractions. **Soil Science**, v. 42, p. 31-40, 1996.

BOLAN, N.S.; NAIDU, R.; MAHIMAIRAJA, S.; BASCARAN, S. Influence of low molecular weight organic acids on the solubilization of phosphates. **Biology and Fertility of Soils**, v. 18, p. 311-319, 1994.

CAIRES, E.F.; BLUM, J.; BARTH, G. Alterações químicas do solo e resposta da soja ao calcário e gesso aplicados na implantação do sistema plantio direto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 23, p. 275-286, 2003.

- CASSIOLATO, M. E.; MEDA, A. R.; PAVAN, M. A.; MIYAZAWA, M.; OLIVEIRA, J. C. Evaluation of oat extracts on the efficiency of lime in soil. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 43, n. 5, p. 533-536, 2000.
- DIEHL, R.C.; MIYAZAWA, M.; PAVAN, M. A.; GONÇALVES, P.; TAKAHASHI, H. W. Determinação potenciométrica da concentração de ligantes orgânicos do solo em sistema plantio direto. In: Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, 15, Londrina, PR, 2005. **Anais**. Londrina: Universidade Estadual de Londrina, 2005. p. 389-391.
- DRISCOLL, C.T.; BAKER, J.P.; BISOGNI, J.J.; SCHOFIELD, C.L. Effect of aluminium speciation on fish in dilute acidified waters. **Nature**, v. 284, p. 161-164, 1980.
- FRANCHINI, J. C.; MIYAZAWA, M.; PAVAN, M. A.; MALAVOLTA, E. Dinâmica de íons em solo ácido lixiviado com extratos de resíduos de adubos verdes e soluções puras de ácidos orgânicos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 34, p. 2267-2276, 1999.
- FRANCHINI, J. C.; GONZALEZ-VILA, F. J.; CABRERA, F.; MIYAZAWA, M.; PAVAN, M. A. Rapid transformations of plant water-soluble organic compounds in relation to cation mobilization in an acid Oxisol. **Plant and Soil**, v. 231, p. 55-63, 2001 a.
- FRANCHINI, J.C.; HOFFMANN-CAMPO, C.B.; TORRES, E.; MIYAZAWA, M.; PAVAN, M.A. Organic composition of green manure during growth and its effect on cation mobilization in an acid Oxisol. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 34, p. 2045-2058, 2003.
- FRANCHINI, J.C.; MEDA, A.R.; CASSIOLATO, M.E.; MIYAZAWA, M.; PAVAN, M.A. Potencial de extratos de resíduos vegetais na mobilização do calcário no solo pelo método biológico. **Scientia Agricola**, v. 58, n. 2, 2001 b.
- GONÇALVES, P.; MIYAZAWA, M.; PAVAN, M. A.; OLIVEIRA, E. L.; DIEHL, R. C. Determinação potenciométrica do poder de neutralização do alumínio do solo por resíduos vegetais. In: Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, 15, Londrina, PR, 2005. **Anais**. Londrina: Universidade Estadual de Londrina, 2005. p. 486-488.
- GONZALEZ-ENRICO, E.; KAMPRATH, E.J.; NADERMAN, G.C.; SOARES, W.V. Effect of depth of lime incorporation on the growth of corn on an oxisol of central Brazil. **Soil Science Society of America Journal**, v. 43, p. 1155-1158, 1979
- HUE, N.V.; CRADDOCK, G.R.; ADAMS, F. Effect of organics acids on aluminum toxicity in subsoils. **Soil Science Society of America Journal**, v. 50, p. 28-34, 1986.
- LIU, J.; HUE, N.V. Ameliorating subsoil acidity by surface application of calcium fulvates derived from common organic materials. **Biology and Fertility of Soils**, v. 21; p. 264-270, 1996.
- MEDA, A.R.; CASSIOLATO, M.E.; PAVAN, M.A.; MIYAZAWA, M. Alleviating soil acidity through plant organic compounds. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 44, p. 185-189, 2001.

- MIYAZAWA, M.; PAVAN, M.A.; FRANCHINI, J.C. Evaluation of plants residues on themobility of surface applied lime. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 45, p. 251- 256, 2002.
- MIYAZAWA, M.; PAVAN, M.A.; FRANCHINI, J.C. Resíduos vegetais: Influência na química de solos ácidos. In: SIMPÓSIO SOBRE FERTILIDADE DO SOLO E NUTRIÇÃO DE PLANTAS NO SISTEMA DE PLANTIO DIRETO, 1., Ponta Grossa, 2000. **Anais**. Ponta Grossa: Associação dos Engenheiros Agrônomos dos Campos Gerais, 2000. p. 82-94
- MOREIRA, S.G.; KIEHL, J.C.; PROCHNOW, L.I.; PAULETTI, V. Calagem em sistema desemeadura direta e efeitos sobre a acidez do solo , disponibilidade de nutrientes e produtividade de milho e soja. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 25, p. 71-81, 2001.
- NOBLE, A. D.; RANDALL, P. J. JAMES, T. R. Evaluation of two coal-derived organic products in ameliorating surface and subsurface soil acidity. **European Journal of Soil Science**, v. 46, p. 65-75, 1995.
- PAVAN, M.A. Mobilização orgânica do calcário no solo através de adubos verdes. In: PAULETTI, V.; SEGANFREDO, R. (Ed.) **Plantio direto: atualização tecnológica**. Campinas: Fundação Cargill, 1999. p.45-52
- PAVAN, M.A.; BLOCH, M.F.; ZEMPULSKI, H.D.; MIYAZAWA, M.; ZOCOLER, D.C. **Manual de análise química do solo e controle de qualidade**. Londrina: IAPAR, 1992. 40p. (Circular, 76).
- PAVAN, M. A. Movimentação do calcário no solo através de técnicas de manejo da cobertura vegetal em pomares de macieira. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 16, n. 1, p. 351-361, 1994.
- POTTKER, D.; BEN, J. R. Calagem para uma rotação de culturas no sistema plantio direto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 22, p. 675-684, 1998.
- SHEN, Y.; STRÖM, L.; JÖNSSON, J. A.; TYLER, G. Low-molecular organic acids in the rhizosphere soil solution of beech forest (*Fagus sylvatica* L.) Cambisols determined by ion chromatography using supported liquid membrane enrichment technique. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 28, p. 1163–1169, 1996.
- ZIGLIO, C.M.; MIYAZAWA, M.; PAVAN, M.A. Formas orgânicas e inorgânicas de mobilização do cálcio no solo. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 42, p. 257- 262, 1999.

4 ARTIGO B: ALTERAÇÕES QUÍMICAS NO PERFIL DO SOLO NA PRESENÇA DE COBERTURAS VEGETAIS APÓS CALAGEM SUPERFICIAL

Resumo

A aplicação de calcário sobre a superfície de solos em plantio direto e seu efeito nas camadas subsuperficiais está associada à liberação de compostos orgânicos hidrossolúveis dos resíduos vegetais depositados sobre o solo. Tendo por objetivo avaliar o efeito de diferentes coberturas vegetais e seus compostos orgânicos hidrossolúveis nas alterações químicas de um Latossolo Roxo distroférico submetido a calagem superficial, foi realizado, durante os anos agrícolas 2004/05 e 2005/06, um experimento em Londrina/PR, no Instituto Agronômico do Paraná (IAPAR), em que os seguintes tratamentos de coberturas vegetais foram avaliados: solo descoberto; trigo; rotação nabo forrageiro-aveia preta; mistura de nabo e aveia, cultivados durante o inverno. No verão, foi utilizada a rotação soja/milho. O calcário foi aplicado em superfície na dose de $8,0 \text{ t ha}^{-1}$ (100% H+Al). Amostras de solo foram coletadas aos 12 e 24 meses após a aplicação do calcário em cinco camadas até 40 cm de profundidade. Os compostos orgânicos hidrossolúveis foram determinados em amostras das coberturas vegetais coletadas nos dois anos e na camada superficial do solo após o manejo das coberturas no segundo ano. Nas duas amostragens de solo, a aplicação de calcário promoveu aumento no pH, nos teores de Ca e Mg trocáveis, na saturação por bases e diminuição do Al trocável e acidez potencial em todas as camadas do solo. No entanto, este efeito foi menor após 24 meses. As coberturas vegetais promoveram efeitos positivos em todos os atributos químicos do solo, em todas as camadas avaliadas, com destaque para a mistura nabo + aveia. A correlação entre os teores de Al trocável, H+Al, pH e saturação por bases no solo e a concentração de compostos orgânicos solúveis dos resíduos vegetais e da solução do solo foi significativa. A produtividade de soja foi maior em sucessão ao trigo e a de milho em sucessão a mistura. As coberturas vegetais foram eficientes em melhorar as características químicas no perfil do solo, beneficiando a ação da calagem, através da liberação de compostos orgânicos hidrossolúveis para a solução do solo.

Palavras-chave: Calcário; resíduo vegetal, compostos orgânicos hidrossolúveis, acidez, cátions básicos

Abstract

The effect of superficial lime application under no tillage system on subsoil acidity has been associated with the release of hydro soluble organic compounds from plant residues left on soil surface. An experiment was conducted during 2004-2005 and 2005-2006 crop season in the Instituto Agronômico do Paraná (IAPAR), at Londrina, State of Paraná, Brazil, with the objective to evaluate the effect of different cover crop species and their hydro soluble organic compounds on chemical changes of a dystrophic red latosol previously limed on soil surface. The following winter cover crop treatments were evaluated: wheat, radish-black outs rotation, radish + black outs mixture. An additional treatment with bare soil was included during winter time. In the summer, the experimental plots were conducted with soybean-corn rotation. Lime was applied on the soil surface at rate of 8.0 ton/ha based on the neutralization of 100% of total soil acidity (H+Al). Soil samples were collected at 12 and 24 months after lime application in five layers from the surface to 40 cm soil depth. The hydro soluble organic compounds were determined in cover crop samples collected during two years of growing and in the superficial soil layer at the end of the second winter cover crop managements. For both soil sampled at 12 and 24 months, superficial lime application increased pH, exchangeable Ca and Mg and basic cation saturation and decreased exchangeable Al and potential soil acidity. These effects were observed in all soil layers and showed a tendency to return the original condition at 24 months. The winter cover crops showed positive effects in all soil chemical properties and in all soil layers. The best effect was observed with radish+oats mixture. There was a positive relationship between exchangeable Al, total acidity (H+Al), pH and soil basic saturation with soluble organic compounds extracted from both plant extract and soil solution. Soybean and corn yields were greater for wheat rotation and radish+oats mixture, respectively. The cover crops were efficiently to improve the soil chemical characteristics in soil profile, speeding up the lime reaction in soil through the release of hydro soluble organic compounds in soil solution.

Keywords: Lime. Plant residue. Hydro soluble organic compounds. Soil acidity. Basic cations.

Introdução

O sistema plantio direto está relacionado com o uso de rotações de culturas e a inclusão de plantas de cobertura, visando conciliar rendimento econômico com a preservação da capacidade produtiva do solo. Neste sistema, a manutenção da correção da acidez do solo e neutralização de níveis tóxicos de Al é feita através da calagem superficial, que é caracterizada pela aplicação do calcário sobre a superfície do solo, sem incorporação. A ausência de incorporação do calcário diminui a superfície de contato entre as partículas do solo e as do corretivo, retardando o efeito da calagem e restringindo as reações aos centímetros superficiais do solo (Cassol, 1995). Contudo, pesquisas realizadas com aplicação do calcário na superfície de solos brasileiros têm indicado aumentos no pH e nos teores de Ca e Mg trocáveis e redução no Al trocável até a camada 20-40 cm (Oliveira e Pavan, 1996; Caires et al., 2000) ou 40-60 cm (Caires et al., 2002), em regiões sem problemas de limitação hídrica.

Neste contexto, as plantas de cobertura têm recebido atenção adicional no sistema plantio direto, por promoverem alterações positivas na reação do calcário aplicado superficialmente. Trabalhos demonstram que a permanência de resíduos vegetais na superfície do solo promove correção da acidez, diminuição do Al tóxico e aumento dos cátions básicos até as camadas subsuperficiais do solo (Hue e Amien, 1989; Miyazawa et al., 1993; Meda et al., 1999). A contínua liberação de compostos orgânicos hidrossolúveis (Franchini et al., 2001) oriundos dos resíduos vegetais, pode promover a formação de complexos orgâno-metálicos entre Ca, Mg e Al com ligantes orgânicos (Miyazawa et al., 1993), o que facilita a descida dos cátions básicos no perfil do solo (Franchini et al., 1999) e neutraliza parte do Al tóxico (Wong et al., 1995).

A manutenção dos resíduos vegetais na superfície do solo dificulta a ação microbiana, em virtude do menor contato com o solo, resultando em uma decomposição mais lenta. Com isso, mais o constante aporte de resíduos, é possível ocorrer liberação contínua de compostos orgânicos, podendo resultar na sua perenização no solo. Nos sistemas agrícolas brasileiros, anualmente são produzidas quantidades consideráveis de diferentes resíduos vegetais (Calegari et al., 1993) sendo que a quantificação dos compostos orgânicos presentes nestes resíduos e nas camadas do solo adjacentes a sua aplicação e o efeito na química do solo e reação do calcário aplicado em superfície é de relevante importância dada a extensão da adoção do sistema plantio direto no Brasil.

O presente trabalho objetivou avaliar o efeito de diferentes coberturas vegetais e sua composição orgânica hidrossolúvel nas alterações químicas de um solo ácido, aos 12 e 24 meses da calagem superficial.

Material e Métodos

Área experimental

O experimento a campo foi conduzido no Instituto Agronômico do Paraná (IAPAR), Estação Experimental de Londrina, Brasil (latitude 23° 27'S, longitude 51° 57'O), clima classificado como subtropical úmido, durante os anos agrícolas 2004/2005 e 2005/2006. Amostra do horizonte Bw de um Latossolo Vermelho distroférico foi coletada em área não cultivada no município de Londrina/PR e transferida para canteiros construídos com concreto, medindo 2,5 m² de área e 0,7 m de profundidade, no dia 03/03/2004. Estes canteiros constituíram as microparcels experimentais. O horizonte Bw foi escolhido pelo seu baixo teor de matéria orgânica e nutrientes, o que permite uma melhor visualização dos efeitos das coberturas vegetais e calagem superficial.

Análises químicas (Pavan et al., 1992) e granulométricas (Embrapa, 1999) do solo foram realizadas para fins de caracterização e cálculos de adubação e calagem por ocasião da instalação do experimento e revelaram os seguintes resultados: pH em CaCl₂ 4,2; 1,10 cmolcdm⁻³ de Al³⁺; 7,75 cmolcdm⁻³ de H+Al; 1,22 cmolcdm⁻³ de Ca; 0,61 cmolcdm⁻³ de Mg; 0,10 cmolcdm⁻³ de K; 1,0 mg dm⁻³ de P; 8,0 g dm⁻³ de C-orgânico e teores de argila e areia, respectivamente, de 780 e 100 g dm⁻³.

De posse dos resultados da análise química do solo, calculou-se a necessidade de adubação que foi feita com o uso de fertilizante formulado 00-30-20, na dose de 3,5 t ha⁻¹ incorporada a 1,0 cm de profundidade, no dia 05/03/2004. A calagem foi realizada em quantidade equivalente a 100% da neutralização da acidez potencial (H+Al) da camada 0-20 cm, correspondendo a 8,0 t ha⁻¹, aplicada na superfície do solo na forma de calcário dolomítico, PRNT de 95%, sendo esta a única aplicação durante toda a condução do experimento, realizada no dia 12/04/2004.

Condução do experimento

O delineamento experimental utilizado foi o de blocos ao acaso, com quatro repetições. As microparcels foram submetidas aos seguintes tratamentos no inverno: solo

descoberto; cultivo de trigo (*Triticum aestivum* L.), rotação de nabo forrageiro (*Raphanus sativus* L.), no ano 2004 e aveia preta (*Avena strigosa* Schreb), no ano 2005 e mistura de aveia preta + nabo forrageiro. No verão foi utilizada a rotação soja (*Glycine max*) / milho (*Zea mays* L.).

O plantio das coberturas vegetais foi realizada no mês de maio, na densidade de 150 kg ha⁻¹ de sementes de trigo, variedade BR 208, 50 kg ha⁻¹ de sementes de nabo forrageiro (2004), 80 kg ha⁻¹ de sementes de aveia-preta (2005) e 25 kg ha⁻¹ de aveia e 8 kg ha⁻¹ de nabo, para o tratamento mistura. Para a semeadura do trigo no ano de 2005, foi realizada adubação básica de reposição, com base na necessidade da cultura, na dose de 300 kg ha⁻¹ de formulado 10- 20-20. O manejo das culturas recomendadas como adubo verde (aveia e nabo) foi realizado no estágio de pleno florescimento. Foram colhidas as plantas inteiras em toda a área do experimento, pesadas e devolvidas ao experimento, seguindo a premissa do SPD, onde os restos culturais permanecem na superfície do solo, como cobertura morta.

Para determinação da produção de massa seca dos materiais vegetais, tanto para as coberturas de inverno quanto às culturas de verão, foram coletadas as plantas inteiras, pesadas e uma amostra homogênea foi retirada, sendo o restante devolvido ao campo. A amostra foi seca em estufa de circulação de ar forçado a 60° C até peso constante e calculada a massa seca. Esta mesma amostra foi triturada até passar em peneira de 1 mm e acondicionada em recipientes de vidro para posterior determinação dos compostos hidrossolúveis e análise química de rotina segundo os métodos descritos por Miyazawa et al.(1992). O Ca, Mg, P, e K foram extraídos com solução de HCl 1,0 mol L⁻¹, sendo os três primeiros determinados por espectrometria de emissão induzida por plasma e K por fotometria de chama. O N foi extraído por digestão sulfúrica e determinado por espectrofotometria azul de salicilato.

A colheita do trigo foi realizada após a maturação dos grãos, seguindo-se o mesmo protocolo descrito para os adubos verdes, quanto às avaliações realizadas.

A cultura de soja, cultivar BRS 133 foi semeada em 26 de outubro de 2004, na densidade de 20 sementes por metro e espaçamento de 0,45 m entre linhas. Na ocasião da semeadura, a adubação básica foi de 400 kg ha⁻¹ de formulado 00-20-20. As sementes foram submetidas à inoculação com *Bradyrhizobium japonicum*. Após a maturação, a soja foi colhida e trilhada, sendo então determinada a produtividade de grãos a 13% de umidade. As plantas inteiras foram pesadas e distribuídas na superfície de cada microparcela de onde se originou, sendo retiradas amostras para avaliação da produção de massa seca.

O milho, variedade IPR 114, foi semeado no dia 07/10/2005, espaçamento de 0,90 m entre linhas. A adubação básica utilizada na semeadura foi 320 kg ha⁻¹ de formulado 04-30-10, e em cobertura foram aplicados 200 kg ha⁻¹ de uréia e 500 kg ha⁻¹ de superfosfato simples quando o milho apresentava de 6 a 7 folhas desenvolvidas, onde foi também realizado o desbaste das plantas. A colheita do milho foi realizada na maturação dos grãos e seguido o protocolo descrito para a cultura de soja. As semeaduras das culturas, tanto as de inverno quanto verão, foram realizadas manualmente, bem como a colheita e manejo das mesmas. As avaliações de massa seca e produtividade foram efetuadas com o material contido em toda área da microparcela.

Os tratamentos fitossanitários e combate a plantas invasoras foram feitos conforme a necessidade, procurando reproduzir ao máximo as práticas culturais comuns em lavouras de SPD no Paraná. Os tratamentos culturais foram aplicados conforme a necessidade e seguiram sempre as recomendações gerais para as culturas utilizadas.

Amostragem do solo

As amostras de solo foram coletadas após o fim dos ciclos das culturas de soja e milho, aproximadamente aos 12 e 24 meses da aplicação do calcário. A amostragem de solo foi realizada por meio de trado, retirando-se 10 subamostras aleatoriamente por parcela, tanto da linha de semeadura quanto das entre-linhas, visando constituir uma amostra composta nas profundidades 0-5; 5-10; 10-20; 20-30 e 30-40 cm.

As amostras de solo foram acondicionadas em sacos plásticos e remetidas ao laboratório. Foram, então, secas ao ar, trituradas até passarem em peneira de 2,0 mm e realizadas as análises químicas conforme métodos descritos em Pavan et al., (1992). O pH foi determinado em solução de CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹, o Ca, Mg e Al trocável em solução de KCl 1,0 mol L⁻¹, sendo o Ca e Mg determinados por espectrometria de absorção atômica e o Al por titulação com NaOH 0,015 mol L⁻¹. O K trocável foi extraído em solução de Mehlich-1 e determinado por fotometria de chama e o C orgânico total por digestão úmida método Walkley-Black.

Após a primeira chuva ocorrida e posterior ao manejo dos adubos verdes e colheita do trigo, no ano de 2005, foram coletadas amostras de solo na camada superficial do solo (0-5 cm) com auxílio de cilindros de PVC (52 x 57 mm), destinadas à determinação dos compostos orgânicos hidrossolúveis na solução do solo. As amostras foram armazenadas em geladeira a 4°C visando paralisar a atividade microbiana e evitar a decomposição dos compostos até o momento da análise.

Extrato vegetal

Os compostos orgânicos hidrossolúveis foram extraídos dos materiais vegetais coletados no campo, em água destilada na relação 1:50 (material vegetal : H₂O), após agitação por 4 horas a 250 rpm e equilíbrio de 2 horas. O extrato foi filtrado em papel-filtro e mantido sob refrigeração a 4° C até a execução das análises.

Extrato do solo

A extração da solução do solo foi feita com a amostra ao natural, na relação 1:2 (solo: H₂O), aquecendo-se a 60°C durante 1 hora com agitação. Experimentos preliminares foram feitos para determinar a proporção solo:H₂O, temperatura e tempo de aquecimento que possibilitasse maior extração dos compostos orgânicos hidrossolúveis. Após decantação, foi adicionado 0,1 mL de HNO₃ 1,0 mol L⁻¹ na solução e esta foi centrifugada por 5 minutos, com o objetivo de promover a precipitação das argilas do solo, uma vez que estas partículas podem interferir na determinação potenciométrica, podendo causar erro positivo.

- Determinação dos compostos orgânicos hidrossolúveis

a) Ligantes orgânicos (LO): os LO presentes no extrato vegetal e na solução do solo foram determinados por potenciometria utilizando eletrodo seletivo de íon Cu²⁺ e determinação da concentração através da curva analítica de Cu²⁺, conforme descrito no Capítulo 3.

O preparo das amostras para leitura foi o mesmo para os extratos vegetais e solução de solo, onde se transferiu uma alíquota de 5,0 mL da amostra para tubo de ensaio de 30 mL; 10 mL de solução tampão contendo NaOAc 2,0 mol L⁻¹ + KNO₃ 2,0 mol L⁻¹ e 5,0 mL de solução de Cu²⁺ 2,0 x 10⁻³ mol L⁻¹, efetuando-se a leitura no potenciômetro 30 minutos após homogeneização.

b) Ácidos Orgânicos Tituláveis (AOT) - foram determinados através da titulação potenciométrica no intervalo de pH 3,0 a 7,0. Transferiram-se alíquotas de 25 mL dos extratos vegetais para erlenmeyer de 100 mL, adicionou-se 25 mL de H₂O e excesso de uma solução de HCl 2,0 mol L⁻¹ e procedeu-se a titulação com uma solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹ padronizada.

c) Ânions orgânicos (Σ Ca, Mg e K) – os ânions orgânicos foram determinados indiretamente através da soma de cátions básicos solúveis. O Ca e o Mg do extrato vegetal e da solução do solo foram determinados por emissão atômica induzida por plasma e o K solúvel por fotometria de chama. Todas as determinações em laboratório foram realizadas em triplicatas.

Os resultados para produtividade e massa seca das culturas comerciais foram submetidos à análise de variância e as médias comparadas pelo teste de Tukey a 5%. Para os atributos químicos do solo, os resultados foram analisados em esquema fatorial 4x5, considerando quatro coberturas vegetais e cinco profundidades de amostragem do solo. Estes resultados foram submetidos a análise de variância e as médias entre tratamentos foram avaliadas pelo teste de Tukey a 5%. Os resultados dos compostos orgânicos e atributos químicos do solo foram ajustados por equação de regressão, tomando como base os compostos orgânicos nos extratos vegetais e do solo e os atributos químicos do solo como variáveis dependentes.

Resultados e Discussão

Resíduos vegetais

O resíduo de nabo forrageiro apresentou a maior concentração total de Ca e Mg em relação aos demais resíduos, enquanto o teor total de K foi maior na aveia preta (Tabela 4.1). A concentração total de cátions básicos presentes nos resíduos vegetais seguiu a seguinte ordem decrescente: nabo>mistura>aveia>trigo, sendo o K^+ o cátion presente em maior conteúdo em todos os resíduos. A mesma ordem de concentração encontrada para a Σ Bases nos extrato vegetais foi observada para os resultados de LO e AOT (Tabela 4.2), demonstrando a relação direta entre os cátions básicos e a presença de ânions orgânicos em solução, conforme descrito por Franchini et al., (2003).

Tabela 4.1: Teores totais (g kg⁻¹) e solúveis (mmol L⁻¹) de cátions básicos nos resíduos vegetais (1) Média de dois anos para os resíduos de mistura e trigo.

Resíduo vegetal	K	Ca	Mg	K	Ca	Mg	Total
	g kg ⁻¹			mmol L ⁻¹			
Nabo	36,1	20,2	4,2	23,0	15,0	4,6	42,6
Aveia	38,8	2,2	1,5	17,9	3,4	2,2	23,5
Mistura ⁽¹⁾	36,5	12,2	2,8	18,8	7,2	2,4	28,4
Trigo	5,5	2,6	1,4	10,7	1,4	1,2	13,3

Tabela 4.2: Ligantes orgânicos (LO) e ácidos orgânicos tituláveis (AOT) (mmol L⁻¹) nos extratos vegetais

Resíduo vegetal	LO	AOT
	mmol L ⁻¹	
Nabo forrageiro	2,23	23,71
Aveia	1,76	18,50
Mistura	1,90	21,2
Trigo	1,30	12,40

A diferença entre as espécies vegetais quanto a concentração dos compostos orgânicos solúveis está associada aos seus teores de cátions e carbono orgânico solúvel, que normalmente é maior em resíduos de adubos verdes, tais como aveia preta e nabo forrageiro, que no presente trabalho apresentaram maior concentração em relação ao trigo. Este por sua vez, e ainda resíduos de culturas comerciais em geral, como soja e milho apresentaram menores concentrações devido à redução dos compostos solúveis no final do estágio fenológico (Franchini et al., 2001), uma vez que o manejo (colheita) destas é mais tardio que o dos adubos verdes. A matéria seca dos resíduos vegetais produzidos nos dois anos agrícolas, está apresentada na Tabela 4.3. Maior quantidade de massa seca foi produzida no tratamento mistura, seguido pelo nabo, aveia e trigo, sendo que os adubos verdes produziram quantidades semelhantes. O tratamento trigo, por conter apenas a palhada pós-colheita de grão, apresentou as menores produções.

Tabela 4.3: Produção de matéria seca (kg ha⁻¹) das coberturas vegetais nos anos 2004 e 2005

Resíduo vegetal	Matéria seca (kg ha ⁻¹)	
	2004	2005
Nabo forrageiro	13185,0
Aveia preta	12502,0
Mistura	14025,0	14126,0
Trigo	4411,0	3806,0

Extrato do solo

Embora em concentrações bem menores que nos extratos vegetais, foi possível

detectar a presença de compostos orgânicos nos extratos de solo obtidos após a primeira chuva (Tabela 4.4), uma vez que a mesma foi extraída logo após o manejo dos resíduos vegetais, portanto provavelmente anterior à decomposição destes compostos pela ação microbiana

(Neale,1997) A concentração de compostos orgânicos hidrossolúveis no extrato de solo foi relacionada com a concentração nos extratos vegetais, sendo maior no tratamento mistura, seguido pela aveia e trigo, com os menores valores encontrados no tratamento solo descoberto, representado pelos resíduos da cultura do milho da safra de verão. As baixas concentrações de ácidos orgânicos na solução do solo encontradas no presente trabalho também têm sido relatadas na literatura (Baziramakenga et al., 1998; Strobel, 2001), sendo que a concentração em solução vai depender além do contínuo aporte através de plantas e animais, de características do solo, clima, variando muito no espaço e tempo (Strobel, 2001).

Tabela 4.4: Ligantes orgânicos (LO), ácidos orgânicos tituláveis (AOT) e soma de cátions básicos (. Bases) na solução do solo após manejo das coberturas vegetais inverno 2005

Cobertura	LO	AOT	∑ Bases
	mmol L ⁻¹		mmol L ⁻¹
Descoberto	0,03	10,8	10,42
Aveia preta	0,60	16,6	18,20
Mistura	0,70	24,6	25,10
Trigo	0,40	12,2	13,90

Concentrações de ácidos alifáticos em solução de solo variando de 1 μM a 2 mM tem sido reportadas, sendo que no geral as concentrações de ácidos alifáticos ditricarboxílicos na solução do solo estão na ordem de μM , mas um grande número de amostras com concentrações na ordem de mM são descritas (Hees et al., 1999; Ström et al., 1994). Altas concentrações podem ocorrer sob condições especiais, como proximidade de raízes de certas espécies de plantas e hifas de fungos (Gardner et al., 1983).

Hees et al., (1996) encontraram 6,7 mM de ácido succínico em solução de solo de floresta na camada superficial, enquanto Fox e Commerford (1990) reportaram a ocorrência de 450-660 μM de ácido oxálico em dois horizontes Bw de um solo com condições semelhantes.

No sistema plantio direto não ocorre revolvimento do solo, possibilitando maior concentração dos ácidos orgânicos nas camadas mais superficiais, onde se encontram os resíduos orgânicos (Sidiras e Pavan, 1985). Neste contexto, recomenda-se a amostragem de solo para determinação dos LO em solução na camada 0-5 cm, pois ao se coletarem amostras mais profundas, pode haver diluição do conteúdo que está concentrado na superfície (Strobel, 2001).

Atributos químicos do solo

pH do solo

A calagem proporcionou alterações significativas no pH do solo, sendo que na presença dos resíduos vegetais os valores de pH em CaCl_2 foram significativamente maiores nos dois anos avaliados (Figura 4.1). Mesmo no solo descoberto ocorreu aumento do pH em todas as camadas avaliadas, já aos 12 meses da aplicação do calcário, sendo o efeito mais pronunciado na camada 0-5 cm, ocorrendo uma diminuição gradual abaixo desta (Figura 4.1 A). Na presença dos resíduos vegetais, as alterações no pH do solo seguiram comportamento semelhante: aumento do em todas as camadas avaliadas e diminuição do efeito em profundidade. No entanto, este atributo foi influenciado significativamente pelas coberturas vegetais, sendo que na camada superficial, todos os resíduos aumentaram o pH acima de 6,0, sendo este efeito estendido até a camada 10-20 cm para o trigo e mistura.

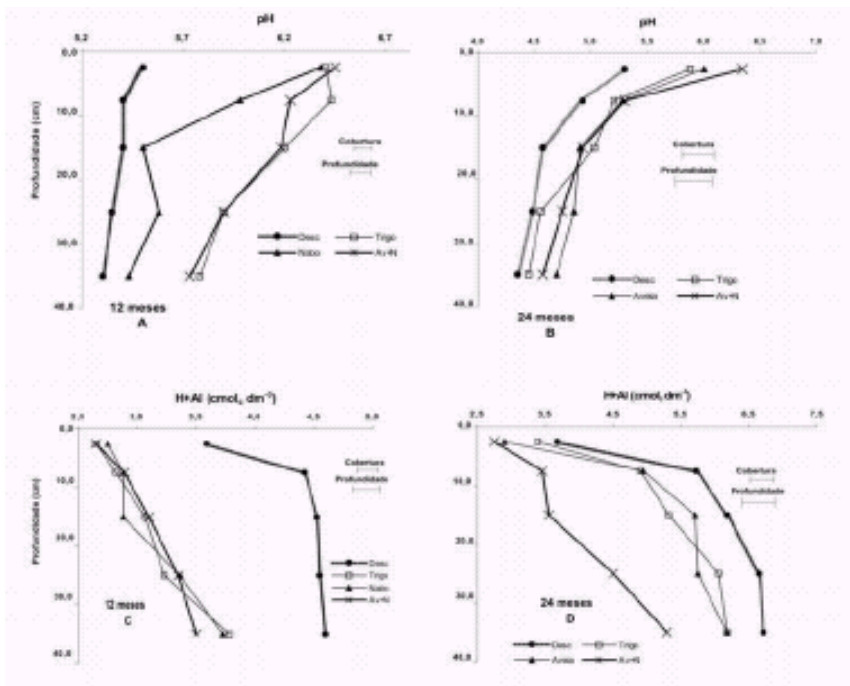


Figura 4.1: pH e acidez potencial (H+Al) do solo sob diferentes coberturas vegetais, aos 12 e 24 meses da aplicação de calcário na superfície. Barras horizontais representam a diferença mínimasignificativa pelo teste de Tukey a 5% (cobertura = coberturas vegetais no inverno; profundidade= profundidade amostrada do solo).

O efeito de materiais orgânicos no aumento do pH do solo, sendo estes aplicados isolados ou somados a calagem, conforme observado no presente trabalho, tem sido largamente descritos na literatura. Shamshuddin et al., (2004) estudando o efeito da adição de materiais orgânicos em solos ácidos cultivados com plantas de cacau (*Theobroma caçõo* L.), observaram que o tratamento utilizando a combinação de vários materiais orgânicos (palha de arroz, adubos verdes, esterco de galinha) promoveu maior desenvolvimento do sistema radicular das plantas comparadas ao tratamento contendo apenas calcário, sendo que os autores atribuíram tais resultados a correção da acidez em subsuperfície na presença dos materiais orgânicos. Efeitos similares da presença de resíduos vegetais no aumento do pH do solo foram relatados por Hoyt e Turner (1975) e Ritchie e Dolling (1985) trabalhando com resíduos de alfafa (*Medicago sativa*) e por Hue e Amien (1989) com resíduos de feijão caupi (*Vigna unguiculata*), leucena (*Leucaena leucocephala*) e capim-colonião (*Panicum maximum*).

Na camada 0-5 cm, observou-se que no tratamento mistura (Av+N) o valor do vpH foi maior que nos demais tratamentos e em média 0,9 unidade maior que no solo

descoberto, seguido pelos tratamentos trigo e nabo que não diferiram entre si (Figura 4.1 A). Nas camadas 5- 10 cm e 10-20 cm não houve diferença significativa entre os tratamentos com os resíduos vegetais e estes foram maiores que o solo descoberto. Nas demais camadas, o resíduo de trigo não diferiu do solo descoberto e os outros tratamentos mantiveram-se maiores que este. Aos 24 meses da calagem, observou-se uma diminuição do pH em relação ao ano anterior em todos os tratamentos, mas ainda acima da condição original do solo (Figura 4.1 B). Os efeitos das coberturas permaneceram em todas as profundidades avaliadas, embora sem diferença estatística entre o tratamento trigo e o descoberto. No entanto, verificou-se uma diminuição considerável do pH após 24 meses em todos os tratamentos, principalmente nas camadas subsuperficiais. Em um Latossolo vermelho distrófico argiloso sob sistema plantio direto, Caires et al., (2002) observaram neutralização da acidez até 20 cm de profundidade, 23 meses após a calagem. Resultados semelhantes foram obtidos por Oliveira e Pavan (1996) com aumento de pH e diminuição da acidez trocável até 40 cm de profundidade em lavoura de soja sob plantio direto, atestando o efeito corretivo em profundidade quando resíduos orgânicos estão envolvidos.

No presente trabalho, o aumento do pH na presença das coberturas vegetais foi correlacionado com a concentração de compostos orgânicos em solução. Este resultado é um indicativo da participação destes compostos nas alterações químicas do solo, que ocorreriam conforme a reação abaixo:

$L - \frac{1}{2} Ca^{2+} \cdot L-H^{+} + \frac{1}{2} Ca^{2+}$ onde L=ligante orgânico

Tabela 4.5: Equações de regressão e coeficientes de determinação para atributos químicos do solo (y), considerando as concentrações dos compostos orgânicos nos diferentes tratamentos (x; mmol L⁻¹), no extrato de resíduo vegetal e solução do solo.

y	Compostos orgânicos	Calagem	Equação de regressão	R ²
pH em CaCl ₂	Σ (Ca, Mg e K)	Resíduo	y = 0,022x + 4,982	0,88**
		Solo	y = 0,030x + 4,974	0,86**
	LO	Resíduo	y = 0,441x + 4,649	0,84*
		Solo	y = 0,462x + 5,237	0,93**
	AOT	Resíduo	y = 0,027x + 4,915	0,88**
		Solo	y = 0,041x + 4,849	0,80*
H+Al (cmol _c dm ⁻³)	Σ (Ca, Mg e K)	Resíduo	y = Y = 5,9	-
		Solo	y = -0,147x + 6,709	0,86**
	LO	Resíduo	y = Y = 7,6	-
		Solo	y = -2,689x + 5,451	0,69*
	AOT	Resíduo	y = Y = 6,4	-
		Solo	y = -0,149x + 6,685	0,93**
V%	Σ (Ca, Mg e K)	Resíduo	y = 0,211x + 59,851	0,86**
		Solo	y = 0,697x + 49,597	0,68*
	LO	Resíduo	y = 4,300x + 56,469	0,87**
		Solo	y = 16,643x + 53,901	0,92**
	AOT	Resíduo	y = 0,253x + 59,268	0,84*
		Solo	y = Y = 51,7	-

*: P<0,05 e **: P<0,01

A redução do Al e acidez potencial após aplicação de resíduos orgânicos foi descrita por Miyazawa et al., (1993) e Hue e Licudine (1999), estando ligada a dois processos químicos: hidrólise devido ao aumento de pH e formação de complexos com ácidos orgânicos. Neste contexto, maiores concentrações de compostos orgânicos como observado nos tratamentos mistura, nabo e aveia, promoveram maior redução nos teores de Al e acidez potencial, o que foi constatado pela correlação negativa entre estes valores. O efeito em profundidade é explicado pela lixiviação do complexo formado, como relatado por Franchini et al., (1999), que demonstraram a presença predominante de Al na forma orgânica em solução efluente de colunas de solo percoladas com extrato de nabo forrageiro.

Cátions básicos (Ca, Mg e K)

Com a redução dos componentes da acidez do solo, os cátions Ca, Mg e K adicionados via calagem e adubação, passaram a ocupar as cargas negativas geradas pelo aumento do pH no complexo de troca, aumentando os seus teores no solo em todos os tratamentos (Figura 4.2). Seguindo o comportamento dos demais atributos, os teores dos cátions básicos foram influenciados pelas coberturas vegetais, nos dois anos avaliados. Independente do tratamento, tanto os teores de Ca quanto Mg e K diminuíram significativamente e gradativamente em profundidade.

No primeiro ano de avaliação, para o tratamento nabo não houve diferença significativa até a camada 10-20 cm, nos teores de Ca, enquanto nos demais

tratamentos, ocorreram diminuições significativas em todas as camadas (Figura 4.2 A). A variação nos teores de Ca entre a camada superficial e a mais profunda foi de 0,51; 1,03; 0,98 e 0,95 cmolc dm^{-3} , respectivamente, para o tratamento descoberto, trigo, nabo e mistura; e mesmo que a variação nos tratamentos com coberturas tenha sido semelhante, observou-se uma tendência de concentração do Ca nas camadas mais superficiais no tratamento nabo, visto a igualdade estatística dos teores nestas camadas.

Os teores de Ca foram cerca de 23,0% superiores nos tratamentos mistura e trigo em relação ao solo descoberto, na camada superficial do solo (0-5 cm), sendo que no resíduo de nabo, embora ainda significativamente maior que o solo descoberto, o efeito foi menos pronunciado que as outras coberturas, com aumento de aproximadamente 16,5%, nesta mesma camada. Nas camadas seguintes (5-10 e 10-20 cm), no entanto, não houve diferenças entre as coberturas vegetais, sendo estas superiores ao solo descoberto. Mesmo na camada mais profunda (30-40 cm) o aumento na presença das coberturas vegetais em relação ao solo descoberto foi de 17,5; 16,3 e 8,1%, respectivamente para os tratamentos mistura, trigo e nabo, sendo que este foi significativamente menor que o trigo e mistura. Estes resultados estão de acordo com aqueles obtidos por Van der Watt et al., (1991) que compararam o efeito do tratamento Ca-fulvato derivado de carvão com gesso, CaCO_3 e Ca(OH)_2 aplicados na superfície do solo e concluíram que o Ca-fulvato foi mais efetivo em mobilizar Ca no perfil do solo e aumentar o pH no subsolo.

No segundo ano, o tratamento solo descoberto apresentou aumento nos teores de Ca na camada superficial (0-5 cm) em relação ao ano anterior, o mesmo ocorrendo no tratamento com rotação nabo/aveia, onde a aveia elevou estes teores em relação ao ano anterior (nabo) nesta camada (Figura 4.2 B). Nas demais camadas, os teores de Ca diminuíram após 24 meses, sendo que nos tratamentos trigo e mistura este comportamento foi observado inclusive na camada mais superficial. A diminuição em profundidade foi mais acentuada que no ano anterior para os tratamentos descoberto, trigo e aveia, sendo de respectivamente 2,68; 2,86 e 4,14 cmolc dm^{-3} entre as camadas mais superficial e mais profunda. No tratamento mistura, a variação foi menor (0,91 cmolc dm^{-3}), sendo que exceto na camada 0-5 cm onde o tratamento aveia foi maior, nas demais camadas o tratamento mistura apresentou os maiores valores.

Embora os teores de Mg tenham também diminuído em profundidade, semelhante ao comportamento do Ca, a variação entre a camada superficial e a mais profunda, no primeiro ano, foi menor nos tratamentos com coberturas e maior no solo descoberto (1,29; 0,57; 0,70 e 0,9 cmolc dm^{-3} , respectivamente para o solo descoberto, trigo, nabo e mistura),

demonstrando que este cátion sofreu maior mobilização no perfil do solo do que o Ca (Figura 4.2 C). Também se verificou aumento na presença das coberturas vegetais em todas as camadas avaliadas, sendo no tratamento trigo maior que as demais coberturas.

Aos 24 meses, os teores de Mg em todos os tratamentos diminuíram em relação ao ano anterior, e em todas as profundidades avaliadas, sendo o efeito das coberturas observado em menor magnitude na camada 0-5 cm e 30-40 cm (Figura 4.2 D).

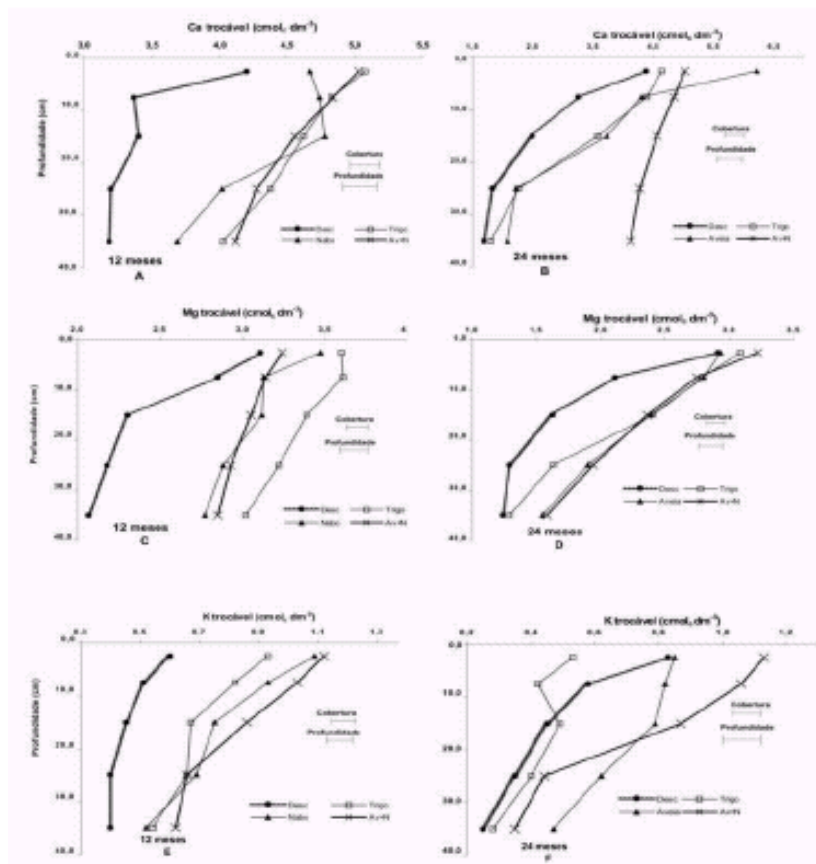
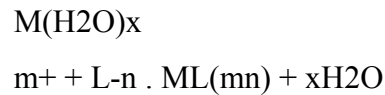


Figura 4.2: Ca, Mg e K do solo sob diferentes coberturas vegetais, aos 12 e 24 meses da aplicação de calcário na superfície. Barras horizontais representam a diferença mínima significativa pelo teste de Tukey a 5% (cobertura = coberturas vegetais no inverno; profundidade = profundidade amostrada do solo).

Da mesma maneira que foi observada para a acidez do solo, o comportamento dos cátions básicos Ca, Mg e K também foi influenciado pela composição orgânica hidrossolúvel dos resíduos vegetais. A maior concentração de Ca e Mg na camada superficial deve-se à solubilização do corretivo e liberação de Ca a partir da superfície, bem como a mineralização dos nutrientes dos resíduos vegetais depositados no solo (Pavan, 1994).

O efeito das coberturas vegetais nos teores de Ca e Mg em profundidade pode ser explicado pela formação de complexos organo-metálicos entre os ligantes orgânicos presentes em solução e estes cátions, conforme descrito por Franchini et al., (1999), onde o metal teria sua carga líquida alterada, formando complexos com carga líquida nula ou negativa, segundo a reação:



Sendo M=metal, L= ligante, m^+ e n^- = valência do metal e ligante, respectivamente. Diante da carga líquida negativa do solo, estes complexos seriam mantidos em solução e lixiviaríamos até as camadas mais profundas (Hue, 1999). Na camada subsuperficial, o Ca complexado é deslocado pelo Al trocável do solo, porque os íons Al^{3+} formam complexos mais estáveis do que Ca^{2+} , diminuindo a acidez potencial e aumentando o Ca trocável. Na prática, a formação de complexos organo-metálicos é de grande importância, uma vez que a maior solubilidade de Ca e Mg facilita sua mobilização para camadas mais profundas, melhorando o ambiente radicular, conforme resultados obtidos por Oliveira e Pavan (1996) e Pavan (1994) em lavouras de soja cultivada sob sistema plantio direto e em pomares de macieira, respectivamente, comprovando a maior mobilidade do Ca na presença de resíduos orgânicos.

Os teores de K seguiram o mesmo comportamento dos demais cátions básicos: em todos os tratamentos ocorreu diminuição com aumento da profundidade e na presença das coberturas vegetais os teores foram significativamente maiores que o solo descoberto (Figura 4.2). Meda et al., (2001) reportaram aumento do K trocável na presença de extratos vegetais em colunas de solo, principalmente nas camadas mais superficiais, sendo a aveia preta e crotalária as espécies que promoveram os maiores efeitos.

Aos 12 meses, os teores de K foram maiores no tratamento mistura, embora não diferindo do tratamento nabo nas camadas superficiais e mais profundas e do trigo nas camadas mais profundas (Figura 4.2 E). Na camada 0-5 cm, o tratamento mistura foi 47,3% superior ao solo descoberto, seguido pelo nabo (45,9%) e trigo (36,6%) e este efeito foi mantido até a camada 30-40 cm, onde os tratamentos com cobertura apresentaram teores 30,4% maiores que o solodescoberto.

Aos 24 meses, mesmo que o efeito das coberturas tenha permanecido, os teores de K foram aumentados no solo descoberto até a profundidade 5-10 cm em relação ao ano anterior (Figura 4.2 F). O mesmo aconteceu com o tratamento mistura que apresentou maiores valores até a profundidade 10-20 cm. Nas demais coberturas e em todas as

profundidades, para estes dois tratamentos e para o trigo e aveia, respectivamente, os valores foram menores que o ano anterior. Considerando as profundidades, o trigo foi significativamente menor que o solo descoberto até a camada 5-10 cm, sendo que nas demais camadas não houve diferença significativa entre estes tratamentos, embora os teores de K observados no tratamento trigo tenham sido maiores. Os baixos valores de K no solo com o tratamento trigo podem ser atribuídos à maior exportação pelos grãos desta cultura, uma vez que a adubação potássica foi à mesma em todos os tratamentos, mas em contraste com as demais coberturas, o trigo adicionou menor quantidade de K ao sistema pela decomposição e solubilização dos seus resíduos vegetais, como pode ser verificado na Tabela 4.1.

A energia de ligação dos cátions trocáveis Ca, Mg e K aos colóides do solo depende da valência e do tamanho do íon hidratado, de modo que, em solos bem drenados, as quantidades de K lixiviadas são relativamente maiores do que as dos cátions bivalentes (Raij, 1991). Assim, em sistemas inorgânicos, o K é facilmente lixiviado às camadas mais profundas do solo (Rosolem, 2006) ficando muitas vezes, fora da zona radicular, devido à alta constante de associação com ânions inorgânicos, como aqueles adicionados via fertilizante acompanhando o K (Cl⁻, NO₃⁻). No caso do sistema plantio direto, a permanência do K na camada superficial pode ser explicada pela preferência na lixiviação de cátions polivalentes como o Ca e Mg na forma de complexos orgâno-metalicos (Franchini et al., 1999), enquanto o K fica retido às cargas do complexo de troca, geradas pelo incremento no pH e lixiviação do Al. Após a aplicação de resíduos vegetais no solo, os ânions orgânicos solubilizados destes são provavelmente os principais responsáveis pelo balanço de cátions dissolvidos. Dada à baixa constante de associação de metais monovalentes como o K⁺ com ânions orgânicos, este permanece concentrado nas camadas superficiais, enquanto o Ca e Mg seriam mobilizados no perfil do solo.

Saturação por bases (V%)

O aumento dos cátions básicos e diminuição do pH, Al e acidez potencial se refletiram nos maiores valores de V% que teve seu valores elevados acima de 60% no solo descoberto na camada superficial e em todas as profundidades na presença das coberturas vegetais, aos 12 meses da aplicação do calcário (Figura 4.3 A). Os maiores valores foram observados nas camadas mais superficiais, diminuindo com a profundidade, seguindo o comportamento dos cátions básicos. Foi observado efeito das coberturas vegetais, sendo que estas não diferiram em todas as profundidades. No segundo ano, os valores de V% diminuíram em todos os tratamentos, mas ainda assim mantiveram-se acima de 60 % na camada superficial do solo descoberto, sendo este efeito estendido até 10 cm na presença das

coberturas vegetais (Figura 4.3 B). Estes teores diminuíram significativamente e gradativamente em profundidade para todos os tratamentos, porém de forma mais acentuada que o ano anterior. Da camada superficial (0-5 cm) para a mais profunda (30-40 cm), a redução foi drástica.

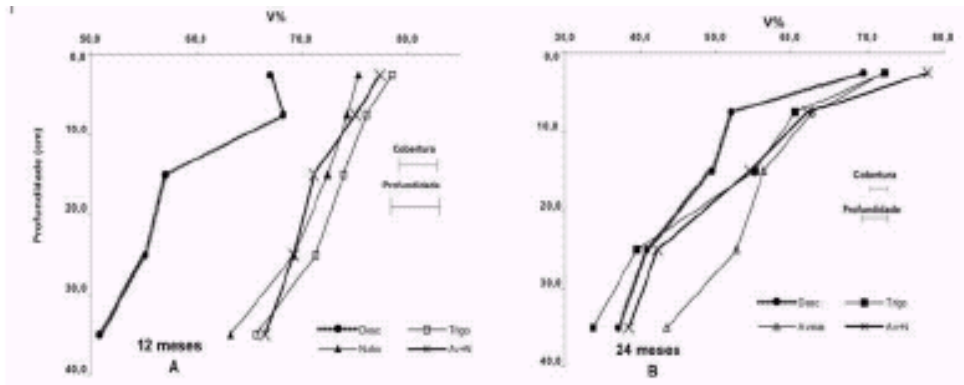


Figura 4.3: Saturação por bases (V%) do solo sob diferentes coberturas vegetais, aos 12 e 24 meses da aplicação de calcário na superfície. Barras horizontais representam a diferença mínima significativa pelo teste de Tukey a 5% (cobertura = coberturas vegetais no inverno; profundidade = profundidade amostrada do solo).

A correlação positiva entre os resultados de V% e a concentração dos compostos orgânicos solúveis na solução do solo e nos resíduos vegetais (Tabela 4.5), demonstra a participação destes compostos em reações com os cátions metálicos do solo, descritas anteriormente, ocasionando um aumento na saturação por bases, conseqüência da diminuição do Al trocável e maiores valores de Ca e Mg até as camadas mais profundas, conforme já verificado por Pádua et al.,(2006).

Carbono orgânico total (COT)

O carbono orgânico teve comportamento peculiar aos 12 meses: considerando a média de todas as profundidades não houve diferença significativa entre os tratamentos descoberto, nabo e mistura, sendo apenas o tratamento trigo significativamente superior aos demais (dados não apresentados). Considerando a média dos tratamentos, a camada mais superficial (0-5 cm) apresentou teores maiores, sendo que nas camadas intermediárias não houve diferença e a camada mais profunda (30-40 cm) apresentou os menores teores. Na presença das coberturas vegetais, seguiu-se um gradiente de concentração a partir da superfície do solo e diminuindo seus teores com a profundidade. Na camada superficial, os teores de C seguiram a seguinte ordem: nabo > mistura > trigo > descoberto, embora não tenha sido observada diferença significativa entre os três últimos tratamentos.

Na avaliação aos 24 meses, não foi observado efeito das coberturas vegetais nos teores de C entre os tratamentos, sendo que o tratamento mistura apresentou o maior

valor, seguido pelo trigo, aveia e descoberto, com diminuição dos teores médios em profundidade de forma gradual. Considerando a média das profundidades, somente o tratamento mistura teve os teores de C aumentados em relação ao ano anterior, sendo que nos demais ocorreu diminuição neste valor. O baixo acréscimo nos valores de COT do solo na presença dos resíduos

vegetais pode ser explicado pelo fato de que embora tenha ocorrido maiores adições de C via decomposição do material vegetal nos tratamentos com cobertura vegetal estas foram compensadas por um aumento na decomposição microbiana da matéria orgânica do solo (Neale et al., 1997). O maior teor de COT na superfície do solo foi resultante da ausência de revolvimento do solo no sistema de PD, no entanto estes teores tendem a se estabilizar após longos períodos de tempo no SPD (Gonçalves e Ceretta, 1999).

Produtividade de grãos

A produtividade estimada da cultura de soja foi maior na presença dos resíduos de trigo, seguido pelo tratamento nabo, mistura e descoberto, sendo que não houve diferença significativa entre estes dois últimos (Tabela 4.6). Com a cobertura de trigo, a produtividade foi cerca de 1380 kg maior que no solo descoberto, sendo somente essa cobertura (trigo) que alterou significativamente a produção de matéria seca de soja em relação, aumentando em 23,4% a matéria seca quando este resíduo esteve presente. Embora o efeito das demais coberturas tenha sido pequeno na produtividade, a produção média de grãos do experimento, foi de 3516 kg ha⁻¹.

Em contraste, a produtividade da cultura de milho foi influenciada por todas as coberturas vegetais, sendo os maiores valores obtidos nos tratamentos aveia e mistura que não diferiram entre si, seguidas pelo trigo (Tabela 4.7.). Os tratamentos com coberturas vegetais promoveram aumentos na produtividade do milho de 36,0; 35,7 e 18,6%, respectivamente, para aveia, mistura e trigo. Contudo, a produção de matéria seca da parte aérea das plantas de milho foi significativamente maior somente nos tratamentos trigo e mistura, não sendo observado efeito da aveia que apresentou produção semelhante à do solo descoberto.

A calagem é utilizada com o objetivo de corrigir a acidez do solo e fornecer Ca e Mg para as plantas. Desta forma, a rápida reação do calcário observada neste estudo

promoveu a correção da acidez e a elevação da saturação por bases acima do recomendado para a cultura de soja e milho em solos do Paraná, mesmo no solo descoberto. Desta maneira, embora tenha se verificado efeito das coberturas vegetais na produtividade de grãos de soja, este não seguiu o padrão observado para os efeitos no solo. Provavelmente, o efeito da calagem mascarou o efeito que as coberturas vegetais promoveram no solo, aos 12 meses da aplicação do calcário, onde a correção foi máxima. Já aos 24 meses, com redução do efeito da calagem, pode-se verificar que influência das coberturas vegetais na produtividade do milho foi relacionada com as melhorias observadas para os atributos químicos do solo em cada cobertura. Este resultado está de acordo -

com Caires et al., (2006) que não verificaram efeito da cobertura de aveia preta no rendimento da cultura de soja, mas sim na de milho.

Tabela 4.6: Produtividade de grãos (kg ha⁻¹) e matéria seca (kg ha⁻¹) de soja no ano agrícola 2004/2005

Cobertura	Produtividade de grãos	Matéria seca
	kg ha ⁻¹	
Descoberto	3022,4 c ¹	3291,7 b
Trigo	4402,8 a	4324,4 a
Nabo	3593,1 b	2918,0 b
Mistura	3044,5 c	2865,2 b

CV (%) = 5,54 1 Médias seguidas de mesma letra não diferem entre si pelo Teste de Tukey a 5% de significância

Tabela 4.7: Produtividade de grãos (kg ha⁻¹) e matéria seca (kg ha⁻¹) de milho no ano agrícola 2005/2006

Tratamento	Produtividade de grãos	Matéria seca
	kg ha ⁻¹	
Descoberto	5725,1 c ¹	8574,7 b
Trigo	7031,6 b	8947,2 a
Aveia	8946,4 a	7302,0 b
Mistura	8914,1 a	9404,6 a

CV (%) = 1,64 1 Médias seguidas de mesma letra não diferem entre si pelo Teste de Tukey a 5% de significância

A reação dos componentes inorgânicos do calcário com os ligantes orgânicos é rápida e vantajosa em relação à calagem isolada, que tem sua reação limitada pela lenta taxa de dissolução do CaCO₃ e pela baixa mobilidade do Ca e Mg no solo.

Conclusões

1. A cobertura do solo com resíduos vegetais beneficia a ação da calagem superficial, aumentando o pH, os teores de Ca, Mg, K e saturação por bases e diminuindo os teores de Al trocável e acidez potencial no perfil do solo.

2. Compostos orgânicos hidrossolúveis liberados dos resíduos vegetais são responsáveis pelas alterações químicas no solo. 3. Resíduos de adubos verdes são mais eficientes na correção do solo da camada superficial do que resíduos pós colheitas de culturas comerciais.

4. A presença de coberturas vegetais na superfície do solo promove aumento na produtividade de grãos de soja e milho.

Referências Bibliográficas

BAZIRAMAKENGA, R.; SIMARD, R. R. Low molecular weight aliphatic acid contents of composted manures. **Journal Environmental Quality**, v. 27, p. 557–561, 1998.

BESSHO, T.; BELL, L. C. Solid and solution phase changes and mung beans response during amelioration of aluminum toxicity with organic matter. **Plant and Soil**, v. 140, p. 183-196, 1992.

CAIRES, E.F.; BARTH, G.; GARBUIO, F.J.; KUSMAN, M.T. Correção da acidez do solo, crescimento radicular e nutrição do milho de acordo com a calagem na superfície em sistema plantio direto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 26; p. 1011-1022, 2002.

CAIRES, E.F.; GARBUIO, F.J.; ALLEONI, L.R.F.; CAMBRI, M.A. Calagem superficial e cobertura de aveia preta antecedendo os cultivos de milho e soja em sistema plantio direto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 30, p. 87-98, 2006.

CALEGARI, A.; MONDARDO, A.; BULISANI, E.A.; WILDNER, P.; COSTA, M.B.B. ; ALCANTARA, P.B.; MIYASAKA, S.; AMADO, T.J. **Adubação verde no Brasil**. Rio de Janeiro: Assessoria e Serviços a Projetos em Agricultura Alternativa, 1993. 346 p

CASSIOLATO, M. E.; MEDA, A. R.; PAVAN, M. A.; MIYAZAWA, M. A laboratory method to estimate the efficiency of plant extract to neutralize soil acidity. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 45, n. 2, p. 183-187, 2002.

CASSOL, L.C. **Características físicas e químicas do solo e rendimento de culturas após a reaplicação de calcário, com e sem incorporação, em sistemas de preparo**. Porto Alegre, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1995. 98p. (Tese de Mestrado). EMPRESA

BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUARIA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. Brasília: Embrapa Produção de Informação; Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 1999. 412 p.

FOX, T. R.; COMERFORD, N. B. Low-molecular-weight organic acids in selected forest soils of the southeastern USA. **Soil Science Society of American Journal**, v. 54, p. 1139–1144, 1990.

FRANCHINI, J. C.; GONZALEZ-VILA, F. J.; CABRERA, F.; MIYAZAWA, M.; PAVAN, M. A. Rapid transformations of plant water-soluble organic compounds in relation to cation mobilization in an acid Oxisol. **Plant and Soil**, v. 231, p. 55-63, 2001.

FRANCHINI, J. C.; MIYAZAWA, M.; PAVAN, M. A.; MALAVOLTA, E. Dinâmica de íons em solo ácido lixiviado com extratos de resíduos de adubos verdes e soluções puras de ácidos orgânicos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 34, p. 2267-2276, 1999.

FRANCHINI, J.C.; HOFFMANN-CAMPO, C.B.; TORRES, E.; MIYAZAWA, M.; PAVAN, M.A. Organic composition of green manure during growth and its effect on cation mobilization in an acid Oxisol. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 34, p. 2045-2058, 2003.

GARDNER, W. K.; PARBERY, D. G. The acquisition of phosphorus by *Lupinus albus* L.I. Some characteristics of the soil/root interface. **Plant and Soil**, v. 68, p. 19-32, 1983.

GONÇALVES, C.N.; CERETTA, C.A. Plantas de cobertura antecedendo o milho e seu efeito sobre o carbono orgânico do solo, sob plantio direto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.23, p.307-313, 1999.

HEES, P.A.W. VAN, DAHLEN, J., LUNDSTROM, U.S., BOREN, H., ALLARD, B., Determination of low molecular weight organic acids in soil solution by HPLC. **Talanta**, v. 48, p. 173–179, 1999.

HEES, P.A.W. van; ANDERSSON, A.M.T.; LUNDSTRÖM, U.S. Separation of organic low molecular weight aluminium complexes in soil solution by chromatography. **Chemosphere**, v. 33, p. 1951-1966, 1986.

HOYT, P. B.; TURNER, R. C. Effect of organic materials added to very acid soils on pH, aluminum, exchangeable NH_4^+ , and crop yields. **Soil Science**, v. 119, p. 227-237, 1975.
HUE, N. V.; AMIEN, I. Aluminum detoxification with green manures. **Communications in a Soil Science and Plant Analysis**, v. 20, n. 15-16, p. 1499-1511, 1989.

HUE, N. V.; LICUDINE, D. L. Amelioration of subsoil acidity through surface application of organic manures. **Journal of Environmental Quality**, v. 28, p. 623-632, 1999.

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

LIU, J.; HUE; N.V. Ameliorating subsoil acidity by surface application of calcium fulvates derived from common organic materials. **Biology and Fertility of Soils**, v. 21; p. 264-270, 1996.

MEDA, A. R.; CASSIOLATO, M. E.; MIYAZAWA, M.; PAVAN, M. A.. Plant extracts to improve acid soil chemistry. In: CONGRESSO LATINO AMERICANO DE CIÊNCIA DO SOLO, 1999, Temuco Pucon. **Anais**. Temuco Pucon: Sociedade Latino Americana de Ciência do Solo, 1999. p. 267-269 p.

MEDA, A.R.; CASSIOLATO, M.E.; PAVAN, M.A.; MIYAZAWA, M. Alleviating soil acidity through plant organic compounds. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 44, p. 185-189, 2001.

MIYAZAWA, M.; PAVAN, M. A.; CALEGARI, A. Efeito de material vegetal na acidez do solo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 17, p. 411-416, 1993.

MIYAZAWA, M.; PAVAN, M.A.; BLOCH, M.F. **Análise química de tecido foliar**. Londrina: Iapar, 1992. 17 p. (IAPAR, Circular, 74).

NEALE, S.P.; SHAH, Z. & ADAMS, W.A. Changes in microbial biomass and nitrogen turnover in acidic organic soils following liming. **Soil Biology and Biochemistry**, 29:1463-1474, 1997.

OLIVEIRA, E.; PAVAN, M.A. The control of soil acidity in no-till system for soybean production. **Soil and Tillage Research**, v. 38, p. 47-57, 1996

PAVAN, M. A. Movimentação do calcário no solo através de técnicas de manejo da cobertura vegetal em pomares de macieira. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 16, n. 1, p. 351-361, 1994.

PAVAN, M.A.; BLOCH, M.F.; ZEMPULSKI, H.D.; MIYAZAWA, M.; ZOCOLER, D.C. **Manual de análise química do solo e controle de qualidade**. Londrina: IAPAR, 1992. 40p. (Circular, 76).

PÁDUA, T.R.P.; SILVA, C.A.; MELO, L.C.A. Calagem em Latossolo sob influência de coberturas vegetais: neutralização da acidez. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 30, p. 869-878, 2006.

RAIJ, B.V. **Fertilidade do solo e adubação**. Piracicaba: Ceres, 1991. 343p.

RITCHIE, G. S. P.; DOLLING, P. J. The role of organic matter in soil acidification. **Australian Soil Research**, v. 23, p. 569-576, 1985.

ROSOLEM, C.A.; GARCIA, R.A.; FOLONI, J.S.S.; CALONEGO, J.C. Lixiviação de potássio no solo de acordo com suas doses aplicadas sobre a palha de milho. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 30, p. 813-819, 2006.

SALET, R. L. **Toxidez de alumínio no sistema plantio direto**. 1998. 109 p. Tese (Doutorado em Ciência do Solo) – Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS.

SHAMSHUDDIN, J; MUHRIZAL, S.; FAUZIAH, M.H.A, HUSNI. Effects of adding organic materials to an acid sulfate soil on the growth of cocoa (*Theobroma cacao* L.) seedlings. **Science of the Total Environment**, v. 323, p. 33-45, 2004.

SIDIRAS, N. & PAVAN, M.A. Influência do sistema de manejo do solo no seu nível de fertilidade. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 9, p. 249-254, 1985.

STROBEL, B.W. Influence of vegetation on low-molecular-weight carboxylic acids in soil solution – a review. **Geoderma**, v. 99, p. 169-198, 2001

STROM, L., OLSSON, T., TYLER, G. Differences between calcifuge and acidifuge plants in root exudation of low-molecular-weight organic acids. **Plant and Soil**, v. 167, p. 239–245, 1994.

WATT VAN DER, H. H.; BARNARD, R. O.; CRONJE, I. J.; DEKKER, J.; CROFT, G. J. B.; VAN DER WALT, M. M. Amelioration of subsoil acidity by application of a coal-derived calcium fulvate to the soil surface. **Nature**, v. 350, p. 146-148, 1991.

WONG, M.T.F.; AKYEAMONG, E.; NORTCLIFF, S.; RAO, M.R.; SWIFT, R.S. Initial responses of maize and beans to decreased concentrations of monomeric inorganic aluminium with application of manure or tree prunings to an oxisol in Burundi. **Plant and Soil**, v. 171, p. 275-282, 1995.

5 CONCLUSÕES GERAIS

A baixa mobilidade do calcário aplicado na superfície do solo em sistema plantio direto limita o seu efeito na neutralização da acidez das camadas subsuperficiais do solo, pelo menos em curto espaço de tempo. No entanto, os resultados apresentados sugerem que o movimento vertical do calcário pode ser conseguido através da seleção de adubos verdes apropriados. Desta forma, o objetivo principal do plantio direto deve ser mantido: não remover o solo para incorporar fisicamente o calcário. O calcário pode ser aplicado na superfície do solo em plantio direto e mobilizado organicamente, através de compostos orgânicos liberados pelos resíduos vegetais, neutralizando a acidez, mobilizando cátions polivalentes como Ca^{+2} e Mg^{+2} até a subsuperfície do solo e acumulando K^{+} na superfície. A escolha dos materiais utilizados como coberturas vegetais depende do objetivo do agricultor. Para aumentar o transporte de Ca e Mg e a neutralização da acidez da camada subsuperficial, resíduos de adubos verdes como aveia e nabo são mais eficientes, o que está associado aos maiores teores de cátions e compostos orgânicos solúveis nestes materiais.

Resíduos de culturas comerciais apresentam redução nos teores destes compostos por serem manejados em idade fisiológica maior que os adubos verdes. A permanência dos resíduos vegetais na superfície do solo reduz a taxa de decomposição pelos microorganismos, permitindo que a existência destas substâncias orgânicas seja prolongada, aumentando os efeitos. Com a ocorrência das primeiras chuvas após o manejo dos resíduos, as substâncias orgânicas são solubilizadas e reagem com cátions e hidrogênio do solo. A presença de coberturas vegetais na superfície do solo, beneficiando a ação da calagem e melhorando as características químicas no perfil do solo se reflete em maiores produtividades das culturas comerciais cultivadas em sucessão ao manejo dos resíduos vegetais, reduzindo a necessidade da calagem em sistema plantio direto.

REFERÊNCIAS

- ADAMS, F.; LUND, Z. F. Effect of chemical activity of soil solution aluminum on cotton root penetration of acid subsoils. **Soil Science**, v. 121, p. 193-198, 1966.
- AHMAD, F.; TAN, K. H. Effect of lime and organic matter on soybean seedlings grown in aluminium toxic soil. **Soil Science Society of American Journal**, v. 50, p. 656-661, 1986.
- AMARAL, A. S.; ANGHINONI, I. Alteração de parâmetros químicos do solo pela reaplicação superficial de calcário no sistema plantio direto. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 36, p. 695-702, 2001.
- BAZIRAMAKENGA, R.; SIMARD, R. R. Low molecular weight aliphatic acid contents of composted manures. **Journal Environmental Quality**, v. 27, p. 557-561, 1998.
- BERTSCH, P. M.; PARKER, D. R. Aqueous polynuclear aluminum species. In: SPOSITO, G. (Ed.) **The environmental chemistry of aluminum**. Boca Raton: Lewis, 1995. p. 333-361.
- BERTSCH, P. M.; BARNHISEL, R. I.; THOMAS, G. W.; LAYTON, W. J.; SMITH, S. L. Quantitative determination of aluminum-27 by high-resolution nuclear magnetic resonance spectrometry. **Analytical Chemistry**, v. 58, p. 2583-2585, 1986.
- BESSHO, T.; BELL, L. C. Solid and solution phase changes and mung beans response during amelioration of aluminum toxicity with organic matter. **Plant and Soil**, v. 140, p. 183-196, 1992.
- BLAKE, J. D.; CLARKE, M. L.; RICHARDS, G. N. Determination of organic acids in sugar cane process juice by high-performance liquid chromatography: improved resolution using dual Aminex HPX-87H cation-exchange columns equilibrated to different temperatures. **Journal of Chromatography**, v. 398, p. 265-277, 1987.
- BLAMEY, F. P. C.; EDWARDS, D. G.; ASHER, C. J. Effects of aluminum, OH:Al and P:Al molar ratios, and ionic strength on soybean root elongation in solution culture. **Soil Science**, v. 136, p. 197-207, 1983.
- BLOOM, P. R.; ERICH, M. S. The quantification of aqueous aluminum. In: SPOSITO, G. (Ed.) **The environmental chemistry of aluminum**. Boca Raton: Lewis, 1995. p. 333-361.
- BUURMAN, P.; VAN REEUWIJK, L. P. Proto-imogolite and the process of podzol

formation: a critical note. **Journal of Soil Science**, v. 35, p. 447–452, 1984.

CAIRES, E. F.; BLUM, J.; BARTH, G.; GARBUIO, F. J.; KUSMAN, M. T. Alterações químicas do solo e resposta da soja ao calcário e gesso aplicados na implantação do sistema plantio direto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 27, p. 275-286, 2003.

CAIRES, E. F.; FONSECA, A. F.; MENDES, J.; CHUEIRI, W. A.; MADRUGA, E. F. Produção de milho, trigo e soja em função das alterações das características químicas do solo pela aplicação de calcário e gesso na superfície, em sistema de plantio direto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 23, p. 315-327, 1999.

CAMBRI, M. A. **Atributos químicos e produção de soja de um Latossolo de cerrado sob semeadura direta em função da calagem**. 2000. 104 p. Dissertação (Mestrado em Ciências Agrárias) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, SP.

CASSIOLATO, M. E.; MEDA, A. R.; PAVAN, M. A.; MIYAZAWA, M. A laboratory method to estimate the efficiency of plant extract to neutralize soil acidity. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 45, n. 2, p. 183-187, 2002.

CASSIOLATO, M. E.; MEDA, A. R.; PAVAN, M. A.; MIYAZAWA, M.; OLIVEIRA, J. C. Evaluation of oat extracts on the efficiency of lime in soil. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 43, n. 5, p. 533-536, 2000.

CHEN, Z.; TANG, C.; YU, J.C. Simultaneous determination of inorganic anions and organic acids in environmental samples by capillary zone electrophoresis with indirect UV detection. **Journal High Resolution Chromatography**, v. 22, p. 379–385, 1998.

DEVÊVRE, O., GARNAYE, J., BOTTON, B. Release of complexing organic acids by rhizosphere fungi as a factor in Norway spruce yellowing in acidic soils. **Mycological Research**, v. 100, p. 1367–1374, 1996.

DIEHL, R.C.; MIYAZAWA, M.; PAVAN, M. A.; GONÇALVES, P.; TAKAHASHI, H. W. Determinação potenciométrica da concentração de ligantes orgânicos do solo em sistema plantio direto. In: Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, 15, Londrina, PR, 2005. **Anais**. Londrina: Universidade Estadual de Londrina, 2005. p. 389-391.

DREVER, J. I. The effect of land plants on weathering rates of silicate minerals. **Geochimistry and Cosmochimistry Acta**, v. 58, p. 2325–2332, 1994.

EVANS JR., A., R. Biodegradation of ^{14}C -labeled low molecular acids using three biometer methods. **Journal Geochem Exploration**, v. 65, p. 17-25, 1998.

FOX, T. R.; COMERFORD, N. B. Low-molecular-weight organic acids in selected forest soils of the southeastern USA. **Soil Science Society of American Journal**, v. 54, p. 1139–1144, 1990.

FRANCHINI, J. C.; GONZALEZ-VILA, F. J.; CABRERA, F.; MIYAZAWA, M.; PAVAN, M. A. Rapid transformations of plant water-soluble organic compounds in relation to cation mobilization in an acid Oxisol. **Plant and Soil**, v. 231, p. 55-63, 2001 a.

FRANCHINI, J. C.; MALAVOLTA, E.; MIYAZAWA, M.; PAVAN, M. A. Alterações químicas em solos ácidos após a aplicação de resíduos vegetais. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, MG, v. 23, p. 533-542, 1999 a.

FRANCHINI, J. C.; MEDA, A. R.; CASSIOLATO, M. E.; MIYAZAWA, M. Potencial de extratos de resíduos vegetais na mobilização do calcário no solo por método biológico. **Scientia Agrícola**, v. 58, n. 2, p. 357-360, 2001b.

FRANCHINI, J. C.; MIYAZAWA, M.; PAVAN, M. A.; MALAVOLTA, E. Dinâmica de íons em solo ácido lixiviado com extratos de resíduos de adubos verdes e soluções puras de ácidos orgânicos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, MG, v. 34, p. 2267-2276, 1999 b.

GARDNER, W. K.; PARBERY, D. G. The acquisition of phosphorus by *Lupinus albus* L.I. Some characteristics of the soil/root interface. **Plant and Soil**, v. 68, p. 19-32, 1983.

GONÇALVES, P.; MIYAZAWA, M.; PAVAN, M. A.; OLIVEIRA, E. L.; DIEHL, R. C. Determinação potenciométrica do poder de neutralização do alumínio do solo por resíduos vegetais. In: Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, 15, Londrina, PR, 2005. **Anais**. Londrina: Universidade Estadual de Londrina, 2005. p. 486-488.

HEES, P.A.W.; ANDERSSON, A.; LUNDSTRÖM, U.S. Separation of organic low molecular weight aluminium complexes in soil solution by liquid chromatography. **Chemosphere**, v. 33, p. 1951-1966, 1996.

HOWE, T. G.; DUDLEY, L. M.; JURINAK, J. J. Determination of oxalic acid (ethanedioic acid) in soil extracts using high performance liquid chromatography. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 21, p. 2371-2378, 1990.

HOYT, P. B.; TURNER, R. C. Effect of organic materials added to very acid soils on pH, aluminum, exchangeable NH_4^+ , and crop yields. **Soil Science**, v. 119, p. 227-237, 1975.

HUE, N. V. Correeting soil acidity of a highly weathered Ultisol with chicken manure and sewage sludge. **Communications in the Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 23, p. 241-246, 1992.

HUE, N. V.; AMIEN, I. Aluminum detoxification with green manures. **Communicatons in a Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 20, n. 15-16, p. 1499-1511, 1989.

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

HUE, N. V.; LICUDINE, D. L. Amelioration of subsoil acidity through surface application of organic manures. **Journal of Environmental Quality**, v. 28, p. 623-632, 1999.

JONES, D. L. Organic acids in the rhizosphere – a critical review. **Plant Soil**, v. 205, p. 25-44, 1998.

KERVEN, G. L.; LARSEN, P. L.; BELL, L. C.; EDWARDS, D. G. Quantitative ^{27}Al spectroscopic studies of Al (III) complexes with organic acids ligands and their comparison with GEOCHEM predicted values. **Plant and Soil**, v. 171, p. 35-39, 1995.

KINRAIDE, T. B. Identify of the rhizotoxic aluminum species. In: WRIGTH, R. J. (Ed.) **Plantsoil interactions at low pH**. Netherland: Kluwer , 1991. p. 717-728.

LIND, C. J.; HEM, J. D. Effects of organic solutes on chemical reactions of aluminum. In: **Chemistry of aluminum in natural water**. Washington, United States Government Printing Office, 1975. p. 1-93.

LINDSAY, W. L.; WALTHALL, P. M. The solubility of aluminum in soils. In: SPOSITO, G. (Ed.) **The Environmental chemistry of aluminum**. Boca Raton: Lewis, 1995. p. 333-361.

LUNDSTROM, U. S.; GIESLER, R. Use of aluminium species composition in soil solution asan indicator of acidification. **Ecollogical Bulletins**, v. 44, p. 114–122, 1995.

MEDA, A. R.; CASSIOLATO, M. E.; MIYAZAWA, M.; PAVAN, M. A.. Plant extracts to improve acid soil chemistry. In: CONGRESSO LATINO AMERICANO DE CIÊNCIA DO

SOLO, 1999, Temuco Pucon. **Anais**. Temuco Pucon: Sociedade Latino Americana de Ciência do Solo, 1999. p. 267-269 p.

MIYAZAWA, M.; CHIERICE, G. O.; PAVAN, M. A. Amenização da toxicidade de alumínio às raízes de trigo pela complexação com ácidos orgânicos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 16, p. 209-215, 1992.

MIYAZAWA, M.; PAVAN, M. A. Determinação de alumínio em soluções puras contendo ácidos orgânicos e em solo com eletrodo seletivo de fluoreto. **Química Nova**, v. 15, n. 4. p. 286-290, 1992.

MIYAZAWA, M.; PAVAN, M. A.; CALEGARI, A. Efeito de material vegetal na acidez do solo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 17, p. 411-416, 1993.

MIYAZAWA, M.; PAVAN, M. A.; FRANCHINI, J. C. **Neutralização da acidez do perfil do solo por resíduos vegetais**. POTAFOS, n. 92, 2000. 8p.

MIYAZAWA, M.; PAVAN, M. A.; FRANCHINI, J. C. Organic mobility of surface applied lime under no-tillage. In: INTERNATIONAL MEETING OF THE INTERNATIONAL HUMIC SUBSTANCE SOCIETY, 9, 1998, Adelaide. **Anais**. Adelaide: International Humic Substances Society, 1998. p. 66.

MOORE, C. S.; RITCHIE, G. P. S. Aluminum speciation and pH of an acid soil in the presence of fluoride. **Journal Soil Science**, v. 39, p. 1-8, 1988.

NOBLE, A. D.; RANDALL, P. J. JAMES, T. R. Evaluation of two coal-derived organic products in ameliorating surface and subsurface soil acidity. **European Journal of Soil Science**, v. 46, p. 65-75, 1995.

OLIVEIRA, E. L.; PAVAN, M. A. Control of soil acidity in no-tillage system for soybean production. **Soil Tillage Residue**, v. 38, p.47-57, 1996.

PAVAN, M. A. Alumínio em solos ácidos do Paraná: relação entre o alumínio não-trocável, trocável e solúvel, com o pH, CTC, percentagem de saturação de Al e matéria orgânica. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, MG, v. 7, p. 39-46, 1983.

PAVAN, M. A. Movimentação do calcário no solo através de técnicas de manejo da cobertura vegetal em pomares de macieira. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 16, n. 1, p. 351-361, 1994.

PAVAN, M. A.; BINGHAM, F. T.; PRATT, P. F. Toxicity of aluminum to coffee in Ultisols and Oxisols amended with CaCO_3 , MgCO_3 and $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. **Soil Science Society of American Journal**, v. 46, p. 1201-1207, 1982.

PAVAN, M. A.; BINGHAM, F. T.; PRATT, P. F. Chemical and mineralogical characteristics of selected acid soils of the State of Parana, Brazil. **Turrialba**, v. 35, n. 2, p. 131-139, 1985.

PAVAN, M. A.; BINGHAM, F. T.; PRATT, P. F. Redistribution of exchangeable calcium, magnesium and aluminum following lime and gypsum applications to a Brazilian Oxisol. **Soil Science Society of America Journal**, v. 48, p. 33-38, 1984.

POTTKER, D.; BEM, J. R. Calagem para uma rotação de culturas no sistema plantio direto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 22, p. 675-684, 1998.

PRESTON, C. Applications of NMR to soil organic matter analysis: history and prospects. **Soil Science**, v. 161, p. 144-166, 1996.

RAULUND-RASMUSSEN, K.; BORGGAARD, O. K.; HANSEN, H. C. B.; OLSSON, M. Effect of natural organic soil solutes on weathering rates of soil minerals. **European Journal of Soil Science**, v. 49, p. 397-406, 1998.

RHEINHEIMER, D. S.; SANTOS, E. J. S.; KAMINSKI, J.; BORTOLUZZI, E. C.; GATIBONI, L. C. Alterações de atributos do solo pela calagem superficial e incorporada a partir de pastagem natural. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, MG, v. 24, p. 797-804, 2000.

RITCHEY, K. D.; SILVA, J. E.; SOUZA, K. M. G. Lixiviação de cálcio e magnésio em solos. In: REUNIÃO BRASILEIRA DE FERTILIDADE DO SOLO, 15, Campinas, 1983. **Anais**. Campinas: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 1983. p. 109-125.

RITCHIE, G. S. P.; DOLLING, P. J. The role of organic matter in soil acidification. **Australian Soil Research**, v. 23, p. 569-576, 1985.

SALET, R. L. **Toxidez de alumínio no sistema plantio direto**. 1998. 109 p. Tese (Doutorado em Ciência do Solo) – Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS.

SHEN, Y.; STRÖM, L.; JÖNSSON, J. A.; TYLER, G. Low-molecular organic acids in the rhizosphere soil solution of beech forest (*Fagus sylvatica* L.) Cambisols determined by ion chromatography using supported liquid membrane enrichment technique. **Soil Biology and**

Biochemistry, v. 28, p. 1163–1169, 1996.

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

STROBEL, B. W.; BERNHOFT, I.; BORGGAARD, O. K.; Low-molecular-weight aliphatic carboxylic acids in soil solutions under different vegetations determined by capillary zone electrophoresis. **Plant and Soil**, v. 212, p. 115–121, 1999.

STRÖM, L., OWEN, A.G.; GOLDBOLD, D.L.; JONES, D.L. Organic acids behaviour in a calcareous soil: sorption reactions and biodegradation rates. **Soil Biology and Biochemistry**, p. 2125-2133, 2001.

SZMIGIELSKA, A. M.; VAN REES, K. C. J.; CIESLINSKI, G.; HUANG, P. M. Low molecular weight dicarboxylic acids in rhizosphere soil of Durum Wheat. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 44, p. 1036-1040, 1997.

TISSI, J. A.; CAIRES, E. F.; PAULETTI, V. Efeitos da calagem em semeadura direta no milho. **Bragantia**, v. 63. n. 3. , p. 405-413, 2004.

VAN HEES, P., A. W. ; ANDERSSON, A. M. ; LUNDSTROM, U. S. Separation of organic low molecular weight aluminium complexes in soil solution by liquid chromatography. **Chemosphere**, v. 33, p. 1951–1966, 1996.

VANCE, G. F.; STEVENSON, F. J.; SIKORA, F. J. Environmental chemistry of aluminumorganic complexes. In: SPOSITO, G. (Ed.) **The Environmental Chemistry of aluminum**. Boca Raton: Lewis, 1995. p. 169-200.

WATT VAN DER, H. H.; BARNARD, R. O.; CRONJE, I. J.; DEKKER, J.; CROFT, G. J. B.; VAN DER WALT, M. M. Amelioration of subsoil acidity by application of a coal-derived calcium fulvate to the soil surface. **Nature**, v. 350, p. 146-148, 1991.

WESTERGAARD, B.; HANSEN, H. C. B.; BORGGAARD, O. K. Determination of anions in soil solutions by capillary zone electrophoresis. **Analyst**, v. 123, p. 721–724, 1998.

WONG, M. T. F.; AKYEAMONG, E.; NORTCLIFF, S.; RAO, M. R.; SWIFT, R. S. Initial responses of maize and beans to decreased concentrations of monomeric inorganic aluminum with application of manure or tree prunings to an Oxisol in Burundi. **Plant and Soil**, v. 171, p. 275-282, 1995.

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

ZIGLIO, C.; MIYAZAWA, M.; PAVAN, M. A., Formas orgânicas e inorgânicas de mobilização do cálcio no solo. **Brazilian Archives Biology Technology**, Curitiba, PR, v. 42, n. 2, p. 257-262, 1999.