VLADIMIR ANTONIO SILVA

POTÁSSIO EM SOLOS DE REGIÕES CAFEEIRAS DE MINAS GERAIS: FORMAS E CINÉTICA DE LIBERAÇÃO POR ÁCIDOS ORGÂNICOS

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Curso de Mestrado em Agronomia, área de concentração Solos e Nutrição de Plantas, para a obtenção do título de "Mestre".

Orientadores:

Eng. Agr. DS Francisco Dias Nogueira

Eng. Agr. PhD Luiz Roberto Guimarães Guilherme

LAVRAS

MINAS GERAIS – BRASIL

1999

A Deus,

por sua infinita bondade, e

aos meus pais, Valter e Maria,

por me permitirem a vida,

OFEREÇO.

À **minha esposa, Gaby**

pelo incentivo e

às minhas filhas, Anna Isis e Mariana,

por me chamarem de pai.

DEDICO.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por se fazer presente em todos os momentos.

À Universidade Federal de Lavras e ao Departamento de Ciência do Solo, pela oportunidade de realizar o curso.

À CAPES, pela concessão da bolsa de estudos *e* ao Consórcio Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento do *Café* CBP&D-Café, pelo auxílio financeiro para a condução do trabalho.

Ao Departamento de Ciência dos Alimentos, em especial à Prof.a Rosemary Gualberto Fonseca Alvarenga Pereira, pelo empréstimo de equipamentos e laboratórios.

À EPAMIG, pelo suporte na condução do trabalho, em especial ao Sr. Homero Gomes Lemos, gerente da Fazenda Experimental *de São* Sebastião do Paraíso, pelo apoio na coleta de amostras de solos.

Aos meus orientadores, Dr. Francisco Dias Nogueira e Professor Luiz Roberto Guimarães Guilherme, pela *amizade*, confiança, apoio *e* orientação.

Aos Professores Nilton Curi e Mozart *Marlins* Ferreira e ao pesquisador Dr. Paulo Tácito Gontijo Guimarães, pelo exemplo, amizade e apoio em todos os momentos.

Aos professores do Departamento de Ciência do Solo, em especial ao Prof. José Maria de Lima, pelas sugestões e acompanhamento.

Às colegas Maria Inês Nogueira Alvarenga e Marilusa Pinto Coelho, pelo auxílio na identificam dos perfis.

A todos *os* funcionários do Departamento de Ciência do Solo, em especial ao João Batista Correa, Carlos Antônio Ribeiro, Jairo Lima Júnior (†), José Roberto Fernandes e ao Sr. Waldemar Menezes de Oliveira Filho, pela colaboração.

Aos colegas **de curso** Marcos Aurélio Carolino de Sá, Marcos Koiti Kondo, Renato Roscoe, Enilson Barros Silva, **Flávia Aparecida** Alcântara, Reginaldo Barboza da Silva, Eduardo Dal'Ava Mariano, Luiz Arnaldo Fernandes *e* **demais colegas** do **Departamento** de **Ciência** do Solo. **pela** convivência.

Ao graduando Giuliano Marchi, **pelo** incondicional auxílio **m** condução do experimento.

A todos aqueles que contribuíram para **a** realização **deste** trabalho.

SUMÁRIO

	Página
LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS	1
RESUMO	ii
ABSTRACT	iii
CAPITULO 1	1
1.1 Introdução geral	1
1.2 Referencial teórico	3
1.2.1 Formas de potássio no solo	3
1.2.2 Mineralogia do potássio no solo	6
1.2.3 Principais fatores que afetam a liberação do potássio do solo	8
1.2.4 Absorção do K pelas plantas	13
1.2.5 Extração do potássio no solo	16
1.2.6 Modelagem matemática da cinética de liberação do K do sole	22
1.3 Metodologia geral	25
1.3.1 Local	25
1.3.2 Solos utilizados	25
1.3.3 Fracionamento do solo	26
1.3.4 Extrações de potássio	30
1.3.5 Equações matemáticas	30
1.4 Sugestões para novas pesquisas	31
1.5 Referências bibliográficas	31
CAPÍTULO 2 Formas e extração de potássio com ácidos orgânicos em solos representativos de regiões cafeeiras do estado de Minas Gerais	43

2.I Resumo 43
2.2 Abstract 44
2.3 Introdução 45
2.4 Referencial teórico 46
2.5 Material e métodos 49
2.5.1 Análises químicas 49
2.5.2 Análises físicas 50
2.5.3 Extrações sucessivas com ácidos orgânicos 50
2.6 Resultados e discussão 52
2.7 Conclusões 62
2.8 Referências bibliográficas 63
CAPÍTULO 3 Cinética de liberação do potássio em solos de regiões cafeeiras: efeito de ácidos orgânicos 71
3.1 Resumo 71
3.2 Abstract 72
3.3 Introdução 73
3.4 Referencial teórico 74
3.4.1 Ácidos orgânicos em estudos de cinética 75
3.4.2 Fatores que afetam a cinética de liberação do K do solo 75
3.4.2.1 Condições de pH e temperatura 75
3.4.2.2 Granulometria 76
3.4.2.3 Mineralogia 77
3.4.3 Modelagem matemática da cinética 79
3.4.4 Equações 79
3.5 Material e métodos 81
3.5.1 Extrações sucessivas 81
3.5.2 Modelagem matemática da cinética 81
3.6 Resultados e discussão 83

3.7 Conclusões..... ***94***
3.8 Referências bibliográficas..... ***94***
ANEXOS..... 99

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

DRX:	análise de difração de raios *X*
b:	coeficiente de velocidade
LE:	Latossolo Vermelho Escuro
LV:	Latossolo Vermelho Amarelo
LR:	Latossolo Roxo
LRa	Latossolo Roxo álico
LRd	Latossolo Roxo distrófico
TB:	Terra Bruna Estruturada
PV:	Podzólico Vermelho Amarelo
VHE:	vermiculita com hidróxi-alumínio nas entrecamadas
EHE:	esmectita com hidróxi-alumínio nas entrecamadas
H^+:	ion hidrogênio
K:	Potássio
Fe:	Ferro
Al:	Alumínio
Mg:	Magnésio
°C:	graus Celsius
h:	hora
Σ:	somatório

RESUMO

SILVA, Vladimir Antonio. Potássio em solos de regiões cafeeiras de Minas Gerais: formas e cinética de liberação por ácidos orgânicos. Lavras: UFLA, 1999.104p. (Dissertação – Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas)[1].

Estudos sobre as formas e cinética de liberação do K do solo podem contribuir para melhor entendimento da disponibilidade desse nutriente para as plantas. Este experimento utilizou amostras do horizonte B de um Latossolo Roxo (LR) e de uma Terra Bruna Estruturada (TB) do estado de Minas Gerais, Brasil, ambos representativos de regiões cafeeiras, com o objetivo de avaliar as formas do potássio nas frações terra fina, areia, silte e argila desses solos e o efeito de citrato e oxalato na liberação do potássio, comparando as equações de ordem zero, primeira ordem, Elovich e parabólica de difusão para descrever a cinética. Na avaliação das formas de K, foram determinados, através do uso de diferentes extratores, os teores de K total, K não trocável e K trocável em cada fração. Adicionalmente, o potássio de cada fração do solo foi liberado através de oito extrações sucessivas com citrato e oxalato, no período de 0 a 665 horas. A maior parte da reserva de K do LR está na fração argila, ao passo que na TB a fração silte apresentou maior quantidade. Entre os modelos testados, a equação de primeira ordem foi a mais apropriada para descrever a cinética de liberação do K no LR, enquanto para a TB a equação de Elovich se ajustou melhor aos resultados As equações de ordem zero e parabólica de difusão não ajustaram coeficientes de regressão significativos. No LR, não houve efeito dos ácidos orgânicos em liberar o K e os teores de K liberados foram provenientes da forma trocável ao passo que para a TB, o citrato aumentou a velocidade de liberação e o K liberado foi proveniente, em grande parte, da forma não trocável, confirmando a habilidade do citrato em extrair o K a partir da forma não trocável do solo.

[1] Comitê de orientação: Francisco Dias Nogueira – EPAMIG (orientador), Luiz Roberto Guimarães Guilherme – UFLA (orientador), Nilton Curi – UFLA, José Maria de Lima - UFLA, Paulo Tácito Gontijo Guimarães - EPAMIG.

ABSTRACT

POTASSIUM IN SOILS OF COFFEE REGIONS OF MINAS GERAIS, BRAZIL: ITS FORMS AND KINETICS OF RELEASE BY ORGANIC ACIDS[1]

Studies involving potassium forms and the kinetics of K release from soils can contribute to a better understanding of K availability to plants. This experiment used B-horizon samples of a Dusky-Red Latosol (DR, which is an Oxisol) and a Structured-Brown-Earth Soil (SBE, which is an Ultisol), both representative soils from coffee regions of Minas *Gerais* State, Brazil, aiming to evaluate the forms of soil K as well as the effect of citrate and oxalate upon the kinetics of K release from different soil fractions (whole soil, *clay*, silt, and sand). The soil K forms (exchangeable, nonexchangeable, and total) in each soil fraction were evaluated by different extraction procedures. Potassium release from each soil fraction was also measured by eight successive extractions (0 - 665 h) with 10^{-3} mol L^{-1} of either citrate or oxalate. Most of the K reserve in the DR soil was *in* the clay fraction. whereas the silt fraction contributed the most for the K supply in the SBE soil. The kinetics of K release in Ute DR soil was best described by a first-order equation, whereas the Elovich equation gave the best fit in the SBE soil. Neither the zero-order nor the parabolic diffusion equation fitted well to the observed data.. There was no effect of either citrate or oxalate on the kinetics of K release from the DR soil. which had most of its K supply coming from the exchangeable form. Citrate caused an increase in the rate of K release from the SBE soil. In such soil, much of the K released by the *successive* extractions came from the nonexchangeable form, which confirms the ability of citrate to extract nonexchangeable or "fixed" K from soils.

[1] Guidance Committe: Francisco Dias Nogueira - EPAMIG, Luiz Roberto Guimarães Guilherme - UFLA, Nilton Curi - UFLA, José Maria de Lima - UFLA, Paulo Tácito Gontijo Guimarães - EPAMIG.

CAPÍTULO 1

1.1 Introdução geral

O Brasil é o maior produtor mundial de café e o estado de Minas Gerais responde atualmente por cerca de 50% da produção nacional. O cafeeiro é uma cultura altamente exigente em potássio sendo que 1.000kg de café em coco contém, em média, 26kg de K. Em 85,7% do K utilizado como fertilizante químico na agricultura brasileira é importado (ANDA, 1997) e o potencial de exploração de nossas reservas poderia atender atualmente em torno de 32% da demanda nacional de fertilizantes potássicos.

O conhecimento do potencial dos solos utilizados na cultura do cafeeiro para suprimento de potássio e da demanda das lavouras padrões, de alta produtividade, representa um atalho na busca de tecnologia para baixar os custos e aproximar-se da agricultura de precisão. Analogamente, o conhecimento da biodiversidade e da sensibilidade das lavouras às pragas e doenças seria outro caminho de curta distância para diminuir os gastos com defensivos.

O fortalecimento da sustentabilidade do agronegócio café no Brasil exige proteção globalizada, ou seja, tecnologia aprimorada e política econômica para superar especulações internacionais que possam comprometer a estabilidade do mercado e, consequentemente, a cafeicultura.

No solo, a maior parte das reservas naturais de potássio está na estrutura de minerais como micas, feldspatos potássicos e argilominerais 2:1. Em estudos da mineralogia de solos brasileiros, têm sido verificadas diferenças entre as frações granulométricas do solo quanto à presença de minerais potássicos. Do ponto de vista químico, as formas de K no solo são classificadas em K na

solução, K trocável, K não trocável e K total, em função dos extratores e procedimentos utilizados. Métodos de recomendação de adubação com K para o cafeeiro no Brasil se baseiam no teor de K trocável do solo, o que muitas vezes subestima a capacidade do solo em fornecer esse elemento às plantas, resultando freqüentemente em desperdício de fertilizantes. O principal fertilizante utilizado como fonte de K na cafeicultura é o cloreto de potássio e a adição de cloreto ao solo pode causar efeitos deletérios na qualidade da bebida do café, importante parâmetro de qualidade na comercialização do produto.

Em solos com baixo teor de K trocável muitas vezes não se obtêm respostas de culturas à adubação potássica. A absorção do K pelas plantas a partir da forma não trocável tem sido verificada em estudos de cultivos sucessivos em solos brasileiros, mas, são experimentos geralmente de longa duração, sendo o tempo um recurso escasso se comparado com a velocidade da demanda de informações. Extrações sucessivas utilizando extratores químicos são utilizadas para estudar a liberação do potássio do solo e a cinética desta liberação as quais muito podem contribuir para a predição da disponibilidade do K no solo e para as recomendações de adubação potássica. Além de serem experimentos de curta duração, essas extrações permitem o estudo da liberação de K em diferentes frações granulométricas do solo. O uso de citrato e oxalato para extrações sucessivas apresenta a vantagem de tratarem-se de substâncias naturalmente encontradas entre os exsudatos radiculares do cafeeiro e estarem envolvidas na dinâmica do K no solo.

A investigação sobre a liberação do K do solo, com o ajuste de equações matemáticas para descrever a cinética, fornece informações mais acuradas sobre o processo, que podem subsidiar as recomendações de adubação com vistas a máximos rendimentos econômicos e melhoria na qualidade de café.

O presente estudo teve como objetivos investigar as formas do potássio em diferentes frações granulométricas de dois solos representativos de regiões

cafeeiras do *estado* de Minas Gerais, bem como avaliar o efeito de citrato e oxalato na liberação do potássio do solo, ajustando equações matemáticas para descrever a cinética dessa liberação.

1.2 Referencial teórico

1.2.1 Formas de potássio no solo

As formas de potássio no solo, de acordo corn seu grau de associação com a fase sólida, classificam-se em quatro: K na solução, K trocável, K não trocável *e* K estrutural (Mielniczuk, 1982). Do total *de* K de urn solo, *entre 90* a 98% são de K estrutural; de *2* a 8% podem ser encontrados na forma trocável e 0,1 a 0,2% na solução do solo, principalmente na forma de íon K^+ (Goedert, 1973). Alguma quantidade de potássio existe na matéria orgânica do solo, entretanto, este nutriente não faz parte de nenhum composto orgânico (Faquin, 1994). Segundo Silva (1994), excetuando as formas solúvel e trocável, as demais incluem-se por definição na classe não trocável.

U K estrutural ocorre como um componente da estrutura de minerais primários, como micas e feldspatos potássicos. Dependendo da composição mineralógica do solo, podem ocorrer grandes quantidades *de* K temporariamente fixado, aquele presente entre lâminas *de* argilas expansivas como ilita e montmorilonita. O K trocável ocorre adsorvido aos sítios de troca do solo na forma de complexos de esfera externa ou de enxame *de* íens difusíveis (Sposito, 1989) e pode ser liberado por um sal neutro não tamponado.

Para Mielniczuk (1977), o potássio no solo encontra-se sob as formas estrutural, potássio contido nos materiais orgânicos, potássio trocável e potássio na solução. Alguns autores definem o K não trocável, sob o ponto de vista químico, como diferindo do K mineral por não ser ligado covalentemente dentro da estrutura do cristal de partículas minerais do solo (Martin e Sparks, 1985),

pois, ao contrário, *está* preso nas entrecamadas adjacentes de micas dioctaedrais *e* trioctaedrais, *e* argilominerais (Sparks, 1980). Pam Sposito (1989), o K não trocável é aquele adsorvido na forma de complexo de esfera interna, na superfície siloxana dos argilominerais 2:1 e nos grupos aluminol da caulinita, envolvendo ligações covalentes (adsorção específica).

McClean e Watson *(1985)* definem K não trocável como aquela fração de potássio do solo, retida nas entrecamadas de argilominerais, em posições que não são prontamente acessíveis para troca com os cátions de uma solução extratora, podendo set liberada quando o K na solução e o K trocável são esgotados. Segundo Crisóstomo e Castro (1970), não *existe* um limite claramente definido *entre* as formas, sendo *a* separação puramente arbitrária. Cada forma *é* definida de acordo corn o procedimento analítico utilizado para sua obtenção. Excetuando-se as formas de K trocável e na solução, mais prontamente disponíveis, *o* restante do potássio do solo constitui frações disponíveis a médio *e* longo prazo.

No aspecto físico-químico, essas formas *estão* em equilíbrio dinâmico entre *si*, sendo o K trocável e o da solução mais facilmente alterados com retiradas ou adições de novas quantidades de potássio ao sola. Segundo Martin e Sparks (1983), em condições naturais, quando se diminui a concentração de K na solução do solo pela remoção através dos cultivos ou pela lixiviação, o equilíbrio se restabelece. Conforme Mielniczuk (1977), inicialmente ocorre a liberação do K trocável e posteriormente do não trocável. A reserva de potássio trocável no solo muitas vezes é suficiente apenas para satisfazer um simples cultivo. Consequentemente, a solução do solo *e* a forma trocável necessitam ser continuamente repostas com K, liberado a partir da forma não trocável ou através de fertilizantes (Sparks, 1987).

Existe grande variação nos teores de potássio nas diferentes formas entre os solos, principalmente quanto ao K na rede cristalina dos minerais, que tende a

diminuir nos solos mais intemperizados. Nos solos tropicais, a presença de minerais potássicos tem sido considerada desprezível (Raij, 1981; Ritchey, 1982), dado o elevado estádio de intemperismo da maioria dos solos. Para Lopes (1982), *a maioria* dos solos brasileiros apresenta a fração argila dominada por caulinita, gibbsita *e* goetita, ao passo que as frações mais grosseiras são dominadas por *quartzo,* caulinita e materiais amorfos, que são indicativos do alto grau de intemperismo e baixo potencial de reserva de potássio desses solos. Assim, espera-se nesses solos uma baixa capacidade de fornecimento e *de* fixação de potássio.

Embora haja ambigüidades na definição da forma não trocável de K no solo, em vários trabalhos em casa-de-vegetação com cultivos em vasos, a absorção de potássio pelas plantas a partir da forma não trocável tem sido constatada em solos brasileiros (Crisóstomo e Castro, 1970; Oliveira *et* al., 1971; Mielniczuk e Selbach, 1978; Raij *e* Quaggio, 1984; Rosolem *et* al., 1988; Nachtigall *e* Vall, 1989). *Costa et* al. *(1990)* observaram a fixação de 7 a *29%* do potássio aplicado como fertilizante em um Latossolo. Silva *et* al. (1995) investigaram o teor de K total nas frações granulométricas de dois latossolos do Paraná (LRa e LRd) cum teores de K total em torno de 800mg kg". Em valores absolutos, a fração silte foi a que apresentou maior teor de potássio total.

Ricci *et* al. (1989) verificaram, em experimento de cultivos sucessivos, uma rápida queda na produção em um LVm que inicialmente apresentava elevados teores de K total e trocável e baixos teores de K não trocável extraído com ácido nítricc 1mol L" fervente, indicando que, embora com reserva a longo prazo, este solo sofreu um rápido esgotamento de K. Para a maioria dos solos estudados, a forma não trocável não foi superior à trocável. Rosolem et al. (1988), em experimento instalado em vasos em casa de vegetação, utilizando um LE de textura média, verificaram um aproveitamento de potássio, pela cultura da soja, a partir de formas não trocáveis, quando os teores iniciais de K trocável no

solo estavam abaixo de 60mg dm^{-3}. Entretanto, a liberação do potássio não trocável da solo foi lenta e houve prejuízo na produtividade.

1.2.2 Mineralogia do potássio no solo

Do potássio existente no soh, a maior parte C encontrada na estrutura cristalina de minerais silicatados. Em regiões de clima temperado, o teor de potássio contido nesses minerais situa-se entre *90 e* 98% do total existente no solo (Tisdale *et* al., 1985). Embora os solos brasileiros sejam mais intemperizados *e* pobres em potássio, o seu teor estrutural varia entre 89 *e* 99%, raramente sendo inferior a 80% (Castro *et* al., 1972).

Os feldspatos e as micas são os principais minerais potássicos primários encontrados no solo. O ortoclásio e a microclina são feldspatos potássicos constituídos *de* cadeias de tetraedros de silício e de alumínio na proporção de 3:1. O tetraedro coordenado pelo alumínio possui uma carga liquida unitária negativa, *que* geralmente é balanceada pelo potássio para manter *a* neutralidade do mineral (Rich, 1968). A formula ideal *de* urn feldspato potássico é igual a $KAlSi_3O_8$ e, teoricamente, possui 14% de potássio.

O principal mecanismo de liberação de potássio dos feldspatos é *o* intemperismo químico (Schroeder, 1978). Segundo Huang (1989), em climas semi-áridos e bacias mal drenadas, a montmorilonita pode ser formada como produto desse intemperismo. Em ambientes com altas temperaturas e pluviosidade, boa drenagem e pH ácido, os feldspatos podem set intemperizados diretamente à caulinita (Berner, 1971).

As micas são filossilicatos *e,* em geral, são os minerais potássicos mais comuns no solo. Sua estrutura consiste de. uma lâmina octaédrica central ligada a lâminas tetraédricas, por oxigênios comuns (estrutura 2:1). *Os* outros três oxigênios de cada tetraedro são compartilhados com tetraedros vizinhos, resultando na formação de um anel ditrigonal (Fannig *e* Keramidas, 1977). No

tetraedro, um em cada quatro átomos de silício é substituído isomorficamente por um alumínio, o que resulta no desequilíbrio de uma unidade de carga negativa permanente, que é equilibrada por cátions, principalmente potássio situado nas entrecamadas, nas cavidades ditrigonais.

As micas podem ser divididas em dois grupos: dioctaedrais, quando há cátions trivalentes ocupando o centro de dois em cada três octaedros como a muscovita e trioctaedrais, quando todas as três posições centrais estão ocupadas por cátion divalente, como na biotita (Rich, 1968). Conforme a fórmula ideal, a muscovita [$KalSi_3(OH)_2$] possui 9,8% de potássio e a biotita [$K(Mg,Fe)_3AlSi_3O_{10}(OH)_2$] 8,7% (Schroeder, 1978). As micas trioctaedrais liberam mais facilmente o potássio retido nas entrecamadas e são de ocorrência incomun em solos muito intemperizados, ao passo que as micas dioctaedrais, como a muscovita, podem permanecer em solos altamente intemperizados (Rich, 1968), pelo menos como um mineral interestratificado (Hseung e Jackson, 1953).

Os minerais secundários também podem ser importantes fontes de potássio no solo. Na maioria dos solos tropicais os principais argilominerais 2:1 do solo são formados a partir de micas, visto que o intemperismo de feldspatos geralmente conduz à formação direta de caulinita.

Com a liberação do potássio das entrecamadas das micas, ocorre alteração estrutural do mineral podendo originar vermiculita ou esmectita, dependendo das condições ambientais (Tan, 1993). A formação da vermiculita depende de um ambiente com alta taxa de lixiviação para remoção e manutenção de uma baixa concentração de potássio. As esmectitas são minerais característicos de solos com propriedades vérticas e podem ser formadas como produto da intemperização de micas. O ambiente adequado de formação e conservação desse mineral inclui drenagem reduzida, pH alcalino e altos teores de cátions básicos e silício na solução.

A vermiculita e um argilomineral pobre em potássio estrutural, entretanto, apresenta habilidade em fixar cátions que possuem baixa energia de hidratação, como o potássio e o amônio, entre outros (Kitrick, 1970). No entanto, nos latossolos brasileiros é comum a ocorrência de minerais 2:1 com comportamento semelhante à vermiculita, porém, com material hidróxi nas entrecamadas (Oliveira, 1977; Ker *e* Resende, 1990, Silva, 1994). Silva *et* al. *(1995)* identificaram picos fracos de mica nas subfrações do silte e da argila, e argilominerais 2:1 com mated hidróxi nas entrecamadas (2: 1 HE) na fração argila de Latossolo Roxo.

1.2.3 Principais fatores que afetam a liberação do potássio do solo

Estudos a respeito da liberação de potássio não trocável do solo são importantes pata *o entendimento* de nutrição de plantas (Simard, Kimpe e Zizka, 1992). A mineralogia do solo exerce grande influência nas suas reservas de K.

Segundo Ricci *et* al. (1989) e conforme o Mapa de Solos do Brasil publicado pela EMBRAPA (1981), entre as dezessete principais unidades de solos descritas, *a maioria* é classificada como latossolo, podzólico, laterita hidromórfica e areia quartzosa, que constituem um conjunto de solos com baixa reserva de minerais fornecedores de K.

A liberação do K estrutural para a solução do solo ocorre mediante o intemperismo de minerais como mica *e* feldspatos e formação de novas estruturas minerais, como argilominerais, óxidos e hidróxidos (Mielniczuk, 1977). Os ácidos orgânicos do solo, entre eles, *o* citrato *e* o oxalato estão dinamicamente envolvidos (Huang *e* Keller, 1970; Huang e Kiang, 1972; Tan, 1980; Stevenson, 1982). O tipo de argilomineral formado a partir desse processo depende principalmente da tipo de material de origem, do tempo de atuação do intemperismo e do ambiente em que ocorre (Jackson, 1968; Rich, 1968).

Entre *os* feldspatos potássicos, os mais comuns são a microclina, o ortoclásio e a sanidina, ocorrendo principalmente nas frações silte e areia dos solos tropicais e se intemperizam por hidrólise, com substituição do K^+ pelo H^+ que é proveniente, muitas vezes, da própria atividade radicular (Lopes, 1982). De acordo com Mielniczuk (1977), quando essa hidrólise é total, o produto na fração argila é gibbsita; quando parcial, dependendo da intensidade, tan-se caulinita ou argilominerais 2:1, sendo liberado potássio dos minerais em ambas as hidrólises.

A seqüência de intemperismo das micas *em* ambientes de formação de solos tropicais é a seguinte: mica-vermiculita-caulinita-gibbsita (Moniz *e* Carvalho, 1973; Aloisi *et* al., 1976). Goedert (1973) admite a seqüência: mica-vermimlita cloritizada-caulinita-gibbsita-óxidos hidratados.

Segundo Moraes (1975), a intemperização do feldspato potássico segue a seguinte seqüência: feldspato-mica/ilita(vermiculita)-argilominerais interestratificados–caulinita, podendo, sob condições tropicais, se transformar diretamente em caulinita (Berner, 1971; Moraes, 1975).

Em solos que possuem caulinita ou gibbsita como mineral de argila dominante, espera-se encontrar baixo teor de minerais primários *e* secundários com K em sua estrutura, e,consequentemente, baixo teor de K total. Entretanto, segundo Mielniczuk, (1977), a predominância de caulinita, gibbsita *e* óxidos hidratados de Fe *e* Al *em* solos bem intemperizados *e* lixiviados, não exclui a possibilidade de encontrar mica nas frações silte e argila, o que, segundo Rich (1968), pode ser atribuído à estabilidade da mica na fração argila, quando a concentração de K na solução *está* em torno de 1 a 2mg kg^{-1}. Conforme Mielniczuk (1977), as concentrações de K na solução de muitos solos tropicais são superiores a 1mg kg", mesmo em solos muito intemperizados.

Rausell-Colom et al., citados por Hundal *e* Pasricha (1993), verificaram que a concentração de K na solução, mesmo acima de 1,0mmol L", não

influenciou a sua liberação nas micas trioctaedrais, enquanto que, para muscovita, mica dioctaedral, concentrações de potássio na solução inferiores a 0,1mmol L^{-1} já inibiram a sua liberação. Existe, pois, a possibilidade de encontrar mica (muscovita) nas frações silte e argila em solos bem intemperizados, ao lado da caulinita e gibbsita (Goedert, 1973; Rodrigues, 1977).

Conforme Lepsch, Rotta e Valadare (1978), solos cauliníticos podem conter, além da mica nas frações silte e argila, feldspatos de potássio nas frações areia e silte. Quando isso ocorre, a fração silte também apresenta os teores mais altos de K *total,* em relação às outras frações do solo.

A granulometria do solo também pode ser um indicativo das reservas de K. De acordo com Resende, Curi e Santana (1988), é principalmente nas frações mais grosseiras do solo que se encontram os minerais capazes de, após intemperização, fornecer nutrientes às plantas.

Investigando a liberação de potássio em solos do colorado, Havlin e Westfall (1985) verificam, entre 12 solos de diferentes texturas, que teores de potássio trocável superiores a 130mg kg^{-1} foram encontrados nos solos mais argilosos (> 250g kg^{-1} de argila), ao passo que nos solos com menores teores de argila esses níveis form sempre menores.

Silva (1994) investigou fontes potenciais de potássio nas diferentes frações do solo e verificou, em um LRd, um elevado conteúdo de potássio total na fração areia, o que atribuiu-se à presença de minerais micáceos nesta fração. O autor concluiu que a forma trocável não é a única fonte de potássio pata as plantas nesse solo e, nas frações silte fino a médio e argila grossa, existem minerais micáceos, os quais podem liberar K não trocável.

Meurer, Kämpf e Anghinoni (1996) analisaram a composição mineralógica do horizonte A de um Vertissolo, um Podzólico Vermelho Escuro e um Latossolo Roxo do estado do Rio Grande do Sul e identificaram, nos três

solos, fontes potenciais de potássio que podem se tomar disponíveis para as plantas, nas diferentes frações granulométricas. Verificaram ainda um aumento do potássio G o trocável e do potássio total na seqüência Latossolo Roxa > Podzólico Vermelho Escuro > Vertissolo, correspondente ao decréscimo de caulinita e ao aumento na proporção de argilominerais micáceos e expansivos e de feldspatos. No Vertissolo, os teores de potássio eram mais elevados e estavam relacionados aos feldspatos, micas e argilominerais interestratificados mica-vermiculita, além de vermimlita e esmectita. No Podzólico, as fontes de potássio encontradas eram mica, vermiculita e vermiculita com hidróxi-Al nas entreçamadas. Os menores teores de potássio no LR estavam relacionados ao feldspato ortoclásio nas frações areia e silte e à esmectita com hidróxi-Al nas entrecamadas na fração argila. Esses autores concluíram que a distribuição das formas de potássio diferiu entre os solos em função dos minerais dominantes e que a quantidade de potássio não trocável era baixa nos três solos, quando comparada ao teor total de cada fração, concentrando-se principalmente na fração argila.

Ricci et al. (1989) verificaram o fornecimento de potássio pelas frações granulométricas do solo de três Latossolos e duas Areias Quartzosas de diferentes texturas e regiões do estado de Minas Gerais, submetidos a cinco cultivos sucessivos com sorgo, em casa de vegetação. A fração areia apresentou-se pobre em minerais potássicos e era composta basicamente de quartzo. A fração argila apresentou teor de K total menor que a fração silte e maior que a areia, entretanto, por estar presente em maiores quantidades, essa fração é importante para o suprimento de potássio às plantas, sendo possível que as plantas nos latossolos mais argilosos, em condições menos exaustivas de cultivo, não respondam à adição de potássio por periodos longos. A fração silte apresentou uma mineralogia mais rica, com a presença de minerais primários e maiores quantidades absolutas de potássio. Apesar de muitas vezes estar

presente em menor proporção, é a fração silte que, mineralogicamente, mais contribui para o K total do solo.

Melo *et al.* (1995b) coletaram amostras de oito perfis de solos em áreas com plantação de *Eucaliptus saligna* no Rio Grande do Sul e caracterizaram mineralogicamente as frações areia, silte e argila. Os autores verificaram o predomínio de minerais leves na fração areia do solo, constituida na quase totalidade por grãos de quartzo com presença de minerais primários como biotita e ortoclásio, sendo os solos essencialmente cauliníticos, uma vez que as condições locais não favorecem a formação de gibbsita. Nos perfis originados de rocha granítica, os minerais micáceos, presentes nas frações mais finas do solo, podem representar importantes fontes de K para as plantas.

Ricci *et* al. (1989) observaram em experimento de cultivos sucessivos, que os solos argilosos apresentaram teores mais elevados de todas as formas de potássio e ainda mostraram-se mais resistentes ao esgotamento de K. Na fração areia, foram observados os valores mais baixos de correlação entre as formas de K estudadas e as variáveis materia seca e K absorvido pels sorgo. A fração silte apresentou as maiores quantidades absolutas de K. Concluíram os autores que a textura, aliada às formas de R no solo, são características dos solos que permitem agrupá-los, inicialmente, quanto à capacidade de suprimento de K.

McLean, Lutwick e Bishop (1955) encontraram uma correlação positiva entre os teores de K não trocável e o teor de argila do solo. Entretanto, não só a teor mas também o tipo de argila exercem influência no processo de liberação do K não trocável do solo (Martin e Sparks, 1983). Lepsch, Rotta e Valadare (1938) verificaram, em solos com horizontes B textural da *estação* experimental de Pindorama, SP, que os minerais primários estão sob a forma de feldspatos potássicos na fração areia, de mica na fração argila e sob ambas as formas na fração silte.

1.2.4 Absorção do K pelas plantas

Quando os teores de K trocável *e* de K na solução diminuem no solo, pela absorção pelas plantas ou por lixiviação, o potássio não trocável é liberado para a forma trocável (Sparks, 1980).

Para avaliação da disponibilidade de K em formas estruturais no solo para as plantas, é necessário conhecer o teor total de K, o tipo de argilomineral ocorrente, além de estimar também a fração que será liberada quando o solo for submetido ao cultivo (Mielniczuk, 1977).

A disponibilidade de K para as culturas não *está* ligada somente à morfologia e à estrutura do cristal dos minerais potássicos (Rich, 1972), mas dinamicamente relacionada com o cultivo de plantas. A ocorrência de micas em solos tropicais intemperizados pode indicar que o K total é elevado, como é o caso dos solos derivados de granitos (Moraes, 1975). Entretanto, isto não significa que esses solos vão liberar K estrutural para as plantas, especialmente se a mica for do tipo muscovita e estiver na fração silte, sendo estável mesmo em baixas concentrações de K na solução (Rich, 1968).

Segundo Martin e Sparks (1985), os teores de potássio trocável em muitos solos se correlacionam bem com o teor extraido pelas plantas *e* com a liberação de K não trocável. Entretanto, em outros solos essas correlações são baixas. Pratt (1951) verificou que, em solos menos intemperizados, o potássio trocável correlacionou-se bem com a absorção pelas plantas, entretanto, em solos altamente intemperizados, a correlação foi menor.

As quantidades do K não trocável que passam para a forma trocável e são absorvidas por vegetais são de dificil comparação devido as diferentes caracteristicas das espécies, quanto à capacidade de extração do K do solo *e* o grau de exaustão a que o solo foi submetido (Mielniczuk, 1977).

Estudos de adubação potássica têm demonstrado muitas vezes uma baixa resposta à adição de fertilizantes, mesmo em culturas altamente exigentes em

potássio como o cafeeiro (Silva, 1995), a soja (Rosolem, Machado e Ribeiro, 1988), o amendoim (Tella *et al.*, 1970) e o algodoeiro (Silva *et al.*, 1975). Em casos como esses, os autores geralmente atribuem tal comportamento à utilização de potássio pelas plantas a partir de formas não trocáveis do solo e que podem ser liberadas durante o ciclo da cultura (Rosolem, 1980).

Por outro lado, em estudos com plantas de crescimento rápido e de ciclo curto, as formas mais lentamente disponíveis de K não são capazes de manter uma concentração do elemento na solução suficientemente alta para um bom desenvolvimento das culturas (Mielniczuk e Selbach, 1938). Há portanto, necessidade de diferenciar solos pela capacidade de suprir potássio numa taxa adequada para o crescimento das plantas não somente a curto prazo mas também a médio e longo prazos. No primeiro caso, cultivos sucessivos com plantas de ciclo anual e crescimento rápido devem ser mais adequados, enquanto que para o segundo caso, plantas perenes com baixa taxa de crescimento são as mais indicadas, ao lado de métodos que utilizam extratores e que são capazes de promover acentuada depleção do elemento do solo (Schulte e Corey, 1965; Waddy e Vimpany, 1970; Mielniczuk e Selbach, 1978; Song e Huang, 1988).

Nachtigall e Vall (1991) submeteram as onze principais unidades de mapeamento de solos da região sul do Estado do Rio Grande do Sul a cultivos sucessivos para avaliar a dinâmica de liberação do potássio e verificaram que após o teor de K trocável ter atingido um valor mínimo típico para um dado solo, a taxa de suprimento de K para as plantas se toma constante, dependendo quase exclusivamente da liberação de K não trocável.

Silva *et al.* (1995) estudando a contribuição de formas não trocáveis de potássio de dois Latossolos (LRa e LRd) para soja e trigo, observaram, no LRa, que a parcela que não recebeu a aplicação de potássio mostrou acentuada redução do K *total* com os cultivos (172mg kg^{-1}), superior ao teor inicial de potássio trocável do solo (64mg kg^{-1}) indicando suprimento de K não trocável às

plantas. Os autores concluíram que a forma trocável não foi a única fonte de potássio para as plantas e que, possivelmente, os minerais micáceos sejam fontes de K não trocável nestes latossolos, além de minerais 2:1 com hidroxi-Al nas entrecamadas (HE) que estariam associados. No LRd, no mesmo tratamento, a redução no teor de K total foi, em termos práticos, igual à sua redução no teor de K trocável.

Mielniczuk e Selbach (1978) submeteram seis solos do estado do Rio Grande do Sul (quatro derivados de basalto, um de mistura de basalto com arenito e um de granito) a cultivos sucessivos, em casa de vegetação sem e com aplicação de K na dose 6,1 $mmol_c$ kg^{-1} de solo. Os cultivos constituíram-se de dois cortes de sorgo (*Sorgum vulgare*), dois cortes de aveia (*Avena sativa*) e um plantio de soja (*Glicine max*) em um período de 190 dias. O K trocável e o K extraído por HNO_3 1 mol L^{-1} fervente e K total foram determinados antes e após os cultivos. Foram obtidos altos coeficientes de correlação entre o K trocável e K extraido por HNO_3 (r = 0,986), K trocável e K extraído pelos cultivos (r = 0,998) e também entre o K extraído por HNO_3 e o K extraído pelos cultivos (r = 0,990). O K não trocável, avaliado por fervura em HNO_3, representou uma contribuição de 48% para o total absorvido pelos cultivos no solo mais pobre desse elemento, e de 12% no solo mais bem provido em K trocável.

Nachtigall e Vahl (1991), investigando a capacidade de suprimento de potássio de solos da região sul do estado do Rio Grande do Sul, submeteram 44 amostras de onze unidades de solos em casa de vegetação a seis cultivos sucessivos, sendo três de milho e três cortes de azevém, por 243 dias. Verificaram que, nos solos originados de granito, o K extraído por HNO_3 era constituido por uma quantidade de potássio muito maior que o K não trocável extraido pelas plantas. Nos selos não originados de granito, as plantas extraíram, em média, 26% do K não trocável extraido pos HNO_3. Portanto, o K extraído por HNO_3 pode, muitas vezes, não expressar bem a quantidade de potássio

extraido pelas plantas (Nachtigall e Vahl, 1991) ou a reserva desse elemento disponível às plantas, sobretudo Aquelas de crescimento rápido (Mielniczuk, 1977).

1.2.5 Extração do potássio no solo

Em condições naturais, a exaustão do potássio da solução do solo gera um gradiente de concentração entre o mineral e a solução, o que favorece a liberação do potássio da fase sólida, por *difusão*. Esse processo é demasiadamente lento para ser medido através de métodos rotineiros de determinação de K trocável (Martin e Sparks, 1985).

Diversos extratores químicos têm sido utilizados para estimar a quantidade de potássio do solo *em cada* uma das formas (Martin e Sparks, 1985). O deslocamento com água pode ser utilizado para avaliar K da solução do solo, enquanto o acetato de amônio 1mol L^{-1} a pH 7,0 ou a solução Mehlich I (H_2SO_4 0,05mol L^{-1} + HCl 0,05mol L^{-1}), podem ser usados para extrair o K trocável (Helmk e Sparks, 1986). O ácido nítrico 1mol L^{-1} fervente, além dessas formas, *extrai* parte do K estrutural e pode extrair também todo o K da matéria orgânica (Sparks, 1980). O K não trocável seria a diferença entre o que é extraido pelo HNO_3 1mol L^{-1} fervente e o trocável (Mielniczuk, 1977; Mielniczuk e Selbach, 1978). A digestão com $HF-HClO_4$ (Jackson, *1958)* é utilizada pada determinar o teor total de K do solo.

Tem sido constatado que o teor de K trocável determinado por extração com acetato de amônio 1mol L^{-1} a pH 7,0 ou solução Mehlich I apresenta limitada capacidade de expressar a disponibilidade de potássio para as plantas, principalmente quando se considera um conjunto de solos com propriedades físicas, químicas e mineralógicas diferentes (Meurer e Anghinoni, 1993).

O método mais utilizado para determinar os teores de potássio não trocável nos solos é a extração pelo HNO_3 1mol L^{-1} fervente, que dá uma idéia

das quantidades mais facilmente disponíveis, para serem liberadas durante os processos de intemperização dos minerais primários. Os teores extraídos por HNO_3 1mol L^{-1} fervente parecem não ter relação direta com as quantidades de potássio trocável, o que pode indicar que, apesar da quantidade trocável dar uma boa idéia da disponibilidade atual, pouco indica. qual o potencial natural do solo para repor, no complexo de troca catiônica, este elemento (Lepsch, Rotta. e Valadare, 1978).

Melo et al. (1995a) submeteram amostras de oito perfis de solos originados de arenito/siltito e de granito, do Rio Grande do Sul, cultivados com *Eucalyptus saligna*, à extração de potássio por Mehlich I, HNO_3 1mol L^{-1} fervente em cinco diferentes concentrações e pelo ataque sulfúrico. Observaram menores teores de K, pelos três métodos de extração, nos solos originados de arenito/siltito, refletindo a pobreza desse material de origem em minerais primários, embora tais teores tenham aumentado com a profundidade, pelo aumento nos teores de silte mais argila. Pelos maiores coeficientes de correlação entre o conteúdo de K na planta e seus teores no solo, obtidos pot extração com ácido nítrico, foi constatada a importância das formas não trocáveis de K na nutrição do eucalipto.

Os ácidos orgânicos podem facilitar o intemperismo de minerais e rochas através da formação de complexos organo-metálicos (Huang e Keller, 1970; Huang e Kiang, 1972; Tan, 1980; Stevenson, 1982). Esses ácidos são produzidos nos solos através da decomposição de resíduos de plantas, animas e substâncias húmicas do solo, do metabolismo microbiano e de atividades rizosféricas (Stevenson, 1967; Wang, Cheng e Tung, 1967: Stevenson e Ardakani, 1972; Rao e Mikkelsen, 1977). Alguns dessa ácidos foram detectados na rizosfera de várias espécies de plantas (Spakhov e Spakova, 1970). Entre eles o citrato e o malato são os mais comuns, estando presentes em quantidades relativamente maiores no ambiente solo (Kaurichev, Ivanova e Nozdrunova, 1963; Stevenson,

1967; Fox e Comerford, 1990), podendo também afetar o estado do potássio nele existente (Song e Huang, 1988).

A eficiência de diferentes ácidos orgânicos no intemperismo mineral tem sido sugerida estar em parte relacionada à magnitude da constante de formação de seus complexos Al-orgânicos e à constante de ionização do ácido. Entretanto, estudos de laboratório conduzidos por Manley e Evans (1986) levaram à conclusão de que a força do ácido é provavelmente mais importante na liberação de elementos de minerais que a habilidade do ácido para complexar metais.

A deficiência de potássio no solo é limitante para a cultura do cafeeiro, entretanto, a maioria dos solos contém formas não trocáveis desse elemento (Fernandes, 1982). A ausência de respostas do cafeeiro à adubação potássica sugere que essa planta tenha uma certa habilidade para utilizar o K não trocável do solo (Moraes, Cervelini e Lazzarini, 1974; Hiroce et al., 1975; Silva, 1995).

A habilidade das plantas em absorver potássio a partir da forma não trocável inclui a ação dos ácidos orgânicos que entram no solo como metabólitos microbianos ou exsudatos de plantas (Manley e Evans, 1986) e que aceleram o processo de intemperismo de minerais, através da formação de complexos organo-metálicos, troca de ligantes e reações de protonação (Sirnard, Kimpe e Zizka. 1992). Segundo Fox e Comerford (1990), os ácidos orgânicos que formam complexos estáveis com metais, como o citrato e oxalato, provocam maior impacto no estado do potássio no solo que aqueles que não formam complexos estáveis, como os ácidos fórmico e lático.

Entre os ácidos alifáticos de baixo peso molecular identificados nos solos, estão os ácidos cítrico, oxálico, fumárico, tartárico, málico e succínico (Stevenson, 1967), os quais normalmente compreendem apenas uma pequena fração do total da mistura de ácidos orgânicos na solução do solo (Fox e Comerford, 1990). As concentrações de tais ácidos nos solos estão geralmente em torno de 10^{-3} a 10^{-4} mol L^{-1} (Manley e Evans, 1986), embora concentrações

extremamente altas possam ocorrer sob condições especiais, como em local próximo às raízes de certas espécies de plantas ou hifas de fungos (Gardner, Barber e Parbery, 1983).

Fox e Comerford (1990) identificaram através da CLAE (cromatografia líquida de alta eficiência) os ácidos orgânicos alifáticos de baixo peso molecular extraídos em água e presentes na solução do solo de um grupo de Ultisols, Entisols e Spodosols sob floresta. O ácido oxálico foi encontrado em todas as amostras e presente em concentrações mais elevadas, variando de 25 a 1.000μmol L" na solução do solo. Em menores concentrações e em algumas das amostras foram detectados os ácidos cítrico, fórmico, málico, lático, aconítico e succínico.

Os métodos de cultivos sucessivos dão uma boa estimativa da reserva de K do solo, embora as quantidades estimadas variem com a espécie de planta utilizada (Mielniczuk e Selbach, 1978). Isso se deve à diferente capacidade das espécies vegetais em baixar a concentração de K na solução e sua capacidade de utilizá-lo eficientemente, produzindo biomassa sob concentrações extremamente baixas de K na solução do solo (Schulte e Corey, 1965).

Pela capacidade de baixar a concentração de K na solução a níveis de instabilidade dos argilominerais e dos minerais primários potássicos, os métodos de resina catiônica (Waddy e Vimpany, 1970) e sódio tetra fenil boro (Schulte e Corey, 1965) assemelham-se à ação da planta. Embora as quantidades de K extraídas por esses métodos dependam do tempo de contato e da relação solo:reagente, geralmente eles apresentam boa correlação com o K extraído por cultivos sucessivos (Mielniczuk e Selbach, 1978).

Ácidos orgânicos também têm sido utilizados para estudos sobre a dinâmica de potássio no solo (Song e Huang, 1988; Sirnard, Kimpe e Zizka, 1989; Simard, Kimpe e Zizka, 1992; Yong-Guan e Jia-Xian, 1993; Mehta et al., 1995), corn a vantagem de serem substâncias encontradas em solos sob

condições naturais (Stevenson, 1967; Gardner, Barber e Parbery, 1983). Na literatura de ciência do solo, os trabalhos de estudo de cinética de liberação de potássio por ácidos orgânicos são relativamente poucos e não existe urna padronização de procedimentos.

Mehta et al. (1995) compararam a extração corn ácido nítrico e ácidos orgânicos para estudar o K não trocável do solo e sugeriram que em vez de HNO_3 1mol L^{-1} fervente, o citrato e o oxalato podem ser utilizados na investigação do K não trocável do solo. Sadusky et al. (1987) compararam resina de hidrogênio com extração com oxalato e relataram que o oxalato extraiu menos potássio que a mina por causa da saturação do meio pelo K liberado quando são usadas soluções de ácidos orgânicos. Entretanto, Song e Huang (1988), estudando o efeito de soluções de citrato e oxalato na liberam de potássio de minerais puros, verificaram que, renovando a solução extratora, aumenta a quantidade de potássio liberado.

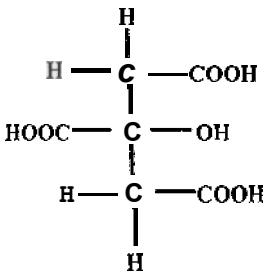
Sirnard, Kimpe e Zizka (1989) desenvolveram urn método de extração seqüencial, usando soluções diluidas de citrato para estudar a cinética de liberação do K do solo, verificaram elevada correlação entre o K extraído por NH_4OAc e a taxa de sua liberação do solo pelos ácidos orgânicos e concluíram que, para os solos estudados, o teor de K determinado por NH_4OAc era indicativo não apenas do potássio disponível, mas também do poder dos solos de repô-lo.

Yong-Guan e Jia-Xian (1993) correlacionaram o K não trocável de doze diferentes solos determinado por extração com HNO_3 1mol L^{-1} fervente com as constantes de velocidade das equações utilizadas para descrever a cinética de liberação do K em soluções de citrato e oxalato. Os valores dos coeficientes de correlação (r) variaram de 0,861 a 0,966, revelando que os coeficientes de velocidade da cinética de liberação de potássio pelo solo refletem não somente a

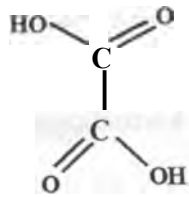
provisão do solo em K não trocável, mas também a habilidade de suprir e liberar potássio *a* longo prazo.

Mehta et al. (1995) compararam a extração de K não trocável por HNO_3, citrato e oxalato em diferentes concentrações, em quatro solos de diferentes materiais de origem c texturas. A quantidade total de K não trocável extraído por oxalato foi superior àquela pos ácido nítrico. O mecanismo de liberação de potássio por oxalato foi atribuido à dissociação de ions H^+ e a capacidade do ácido orgânico de formar complexos em solução com alguns metais da estrutura do mineral. acelerando assim seu intemperismo.

Yong-Guan e lia-Xian (1993) encontraram elevada correlação entre o K extraído por soluções de citrato e de oxalato ($r = 0,958$; $P<0,01$). Verificaram também que o oxalato extraiu mais potássio que o citrato, mostrando que *a* liberação de K foi afetada pela especie dc ácido *orgânico.* Tal comportamento foi atribuida principalmente à maior constante de dissociação de oxalato em água ($pK_1 = 1,27$; $pK_2 = 4.27$) quando comparado ao citrato ($pK_1 = 3,13$; $pK_2 = 4.73$; $pK_3 = 6,40$), uma vez que as habilidades complexantes dos dois ácidos com ions metálicos são semelhantes (Figura 1.1).



Ácido cítrico



Ácido oxálico

FIGURA 1.1. Fórmulas estruturais dos ácidos orgânicos.

1.2.6 Modelagem matemática da cinética de liberação do K do solo

São raras as literatura sobre cinética clássica, análises de liberação de K não trocável (Martin e Sparks, 1985). Várias são as equações matemáticas que têm sido utilizadas para descrever a cinética de liberação de potássio do solo. As mais comuns são as de ordem zero e primeira ordem, a de Elovich, e a parabólica de difusão, detalhadas por Sparks (1989).

Sendo a equação representativa de uma reação química:

$$A + B = X + Y$$

em que A e B são reagentes e X e Y são produtos, a velocidade da reação é definida como sendo a diminuição da concentração de um dos reagentes ou o aumento na concentração de um dos produtos, na unidade do tempo. As expressões teóricas para velocidades de reações em função das concentrações dos reagentes (ou produtos) são equações diferenciais como:

$$dx / dt = k\, f(a,b)$$

sendo:

dx / dt é a velocidade de formação de X;

a, b são as concentrações dos reagentes (ou produtos) no tempo t;

k é o coeficiente de velocidade ou velocidade específica da reação.

Segundo Chitolina (1993), a equação que relaciona velocidade de reação com concentração denomina-se lei de velocidade e o valor do coeficiente angular da equação representa a velocidade da reação numa determinada temperatura. A constante de velocidade exprime a proporcionalidade entre a velocidade da reação e as concentrações dos reagentes (ou produtos) e

representa uma medida da reatividade química. A ordem da reação é uma *grandeza* experimental dada pela lei da velocidade que melhor se ajusta aos resultados experimentais. A cinética química é o estudo das velocidades das reações *e* relaciona velocidade da reação e concentração do reagente por meio da ordem de reação e da constante de velocidade da reação.

Em se tratando de solos, por haver um numero muito grande de etapas entre reagente e produto, é difícil propor um mecanismo de reação a partir da ordem de reação (Chitolina, 1993) e não existe uma relação consistente entre a equação que melhor se ajusta aos dados experimentais c as propriedades físico-químicas e mineralógicas dos sistemas solo-solução aos quais as equações são aplicadas (Aharoni *et* al., 1991).

Entre as equações mais utilizadas para descrever a cinética de liberação do K do solo estão as equações de ordem zero, de primeira ordem, parabólica de difusão e de Elovich, apresentadas abaixo:

Equação de ordem zero	$(K_\infty - K_t) = a - b\,t$
Equação de primeira ordem	$Ln\,(K_\infty - K_t) = a - b\,t$
Equação parabólica de difusão	$(K_t / K_\infty) = a + b\,t^{1/2}$
Equação de Elovich	$K_t = a + b\,Ln\,(t)$

sendo:

K_t a quantidade acumulada de K liberada até o tempo t;

K_∞ o máximo de K liberado;

t o tempo;

a o intercepto no eixo das ordenadas;

b o coeficiente de velocidade da liberação do K.

U coeficiente de velocidade (b) representa a declividade da curva e pode ser utilizado como um índice da velocidade de liberação de potássio. Segundo Martin e Sparks (1983), os menores valores absolutos do coeficiente b indicam menores velocidades de liberação de potássio.

Feigenbaum e Shainberg *(1975)* propuseram que o mecanismo de decomposição e dissolução de ilita em soluções diluidas *consiste* de duas reações elementares consecutivas. A primeira, uma rápida reação de troca entre *os* cátions adsorvidos *e* o H^+ em solução; a segunda, uma transformação de primeira ordem de argila ligada a H^+ para argila ligada a K, Fe, Al e Mg. A combinação dessas duas reações conduz a uma equação parabólica de difusão em que a fração de cátion liberada é uma função linear da raiz quadrada *do* tempo.

Usando resina saturada com H^+ e o conteúdo total de K da mica como valor de K_∞, Feigenbaum, Edelstein e Shainberg (1981) verificaram, para muscovita, o valor do coeficiente de velocidade (b) de 0,44 h^{-1} para partículas de *5* a 20μm e 0,38 h^{-1} para partículas de *20* a 50μm. P o m o o tamanho de partícula influencia também a velocidade de liberação de potássio.

Em sistemas puros, usando micas de tamanho de partículas controlado, dois *ou* três diferentes *coeficientes* de difusão têm sido verificados e cada coeficiente de difusão corresponde a um diferente mecanismo de liberação (Martin e Sparks, 1985).

Embora seja empírica, *a* equação de Elovich tem a vantagem de não depender de parâmetro subjetivo como K_∞ que C utilizado nas equações de ordem zero, primeira ordem e parabólica de difusão. Mortland (1958) lixiviou biotita para calcular as taxas de liberação de K e verificou que o seu aparecimento na solução como uma função do tempo, pôde ser descrita pela equação de Elovich. Lópes-Piñero e Navarro (1997) investigaram a cinética de liberação de potássio em amostras de 19 Vertissolos do sudoeste da Espanha,

através de extrações sucessivas com CaCl2 0,01mol L^{-1} e compararam com o total de K absorvido pelo cultivo em *três* cortes de *Agrostis tenuis*, em casa de vegetação. A equação de Elovich foi a que melhor se ajustou aos resultados experimentais das extrações sucessivas, obtendo-se elevada correlação (r = *0,942)* entre os valores dos coeficientes b das equações e o K absorvido pelas plantas.

Segundo Jardine *e* Sparks (1984), as equações matemáticas utilizadas para descrever a cinética de liberação de potássio no solo (ordem *zero,* primeira ordem, parabólica de difusão e Elovich) podem ser testadas através da análise de regressão. Para definir o modelo que melhor se ajusta aos resultados experimentais, para *cada* equação são calculados o coeficiente de correlação (r) e o erro padrão da estimativa (EP) definido por: $EP = [\Sigma (Kt - Kt^*)^2 / (n-2)]^{1/2}$, sendo Kt e Kt* as quantidades de K liberadas, medidas no experimento e calculadas pela equação, respectivamente, no tempo t, *e* n C o número de observações . Dessa forma, a equação que apresenta o menor EP *e o* maior valor do coeficiente de correlação (r) é escolhida como a que melhor se ajusta aos dados do experimento.

1.3 Metodologia geral

1.3.1 local

O presente trabalho foi realizado nos laboratórios do Departamento de Ciência do Solo da Universidade Federal *de* Lavras, *em* Lavras, MG.

1.3.2 Solos utilizados

Por ser o horizonte B dos solos potencialmente mais ricos em minerais primários em relação ao horizonte A e o objetivo do trabalho é investigar a liberação de potássio a partir de minerais do solo, as amostras para o

experimento foram coletadas nos horizontes B dos solos. Foram escolhidos dois solos cultivados com cafeeiro (*Coffea arabica*, L.) e de diferente material de origem e estádio de intemperismo, em duas localidades: uma em São Sebastião do Paraíso, MG, na Fazenda Experimental da EPAMIG (F.E.S.P.) Bloco A-8 , em solo classificado como Latossolo Roxo distrófico e outra em Poços de Caldas, MG, na Fazenda Bela Vista de propriedade do Laticínios Tapicó, em solo classificado como Terra Bruna Estruturada. O Latossolo Roxo originário do basalto foi coletado no terço superior de *encosta* em uma trincheira, sendo as amostras do horizonte B coletadas a uma profundidade de 80 a 120cm. A Terra Bruna Estruturada, originária do sienito nefelínico (Siqueira, Guedes & Ribeiro, 1985), foi coletada em terço superior da encosta, em um corte de barranco, e as amostras do horizonte B foram coletadas entre 65 e 85cm de profundidade. Em ambos os casos procurou-se fugir das influências dos adubos e corretivos amostrando-se fora das lavouras.

1.3.3 Fracionamento do solo

As amostras foram secas ao ar e passadas em peneira de 2 mm para obtenção da terra fina (< 2 mm). Paste das amostras foi fracionada em areia (> 50μm), silte (2-50μm) e argila (< 2μm).

Procedeu-se à dispersão do soh, utilizando-se como dispersante químico 10mL de NaOH 0,1mol L" por litro de suspensão de solo. A relação solo:solução foi de 1:10, sendo essa suspensão submetida à ultra-sonificação por 10 minutos, utilizando-se um aparelho de ultra-som marca Misonix, Modelo XL2020™, operando a 20kHz, conforme as recomendações do fabricante.

Após a dispersão, a suspensão de solo obtida fui passada em peneira de malha 0,053 mm, separando-se por tamização, a areia que ficou retida na peneira de silte+argila que passaram e foram coletadas.

A areia obtida foi acumulada e novamente submetida à dispersão e peneiramento até que não mais se verificassem visualmente agregados misturados com areia, enquanto o material que passou na peneira, juntou-se à suspensão de silte *e* argila. Ao final, *a* areia retida na peneira foi transferida para placas de Petri, seca ao ar e armazenada *em* recipientes de plástico.

As frações silte (2-50μm) e argila (< 2μm) contidas na suspensão que passou pela peneira de malha 0,053mm no fracionamento da areia foram separadas por centrifugação.

No experimento utilizou-se uma centrífuga marca ZG com rotor de 4 suportes, utilizando-se tubos de 400mL e trabalhando a 1000rpm. O tempo para a separação entre as duas frações foi determinado segundo Jackson (1975)[1] *e* o tempo de centrifugação necessário para a sedimentação do silte foi calculado pela expressão:

$t_s = [63,0 \times 10^8 \eta \log (R/S)] / rpm^2 d^2 (D_p - D_w)$,

sendo:

t_s o tempo de sedimentação (min)

η a viscosidade da água em poise ($0,00936 gs^{-1}cm^{-1}$ pata as condições reinantes no laboratório)

rpm o número de rotações por minuto no rotor da centrífuga

d o diâmetro limite da partícula abaixo do qual *se* deseja o fracionamento (2,0 μm)

Dp a densidade das partidas do solo (g cm'')

Dw a densidade da água (= 1,0 g cm^{-3})

R *a* distância do centro do eixo da centrífuga à profundidade de sifonamento (cm)

---

[1] JACKSON, M.L. Soil Chemical Analysis – Advanced course. Sections 3-1 to 3-61.

S a distância do centro do eixo da centrífuga ao nivel máximo da suspensão no tubo (cm).

Os valores de R (18,38cm) e S (9,20cm) foram medidos na centrífuga utilizando-se um paquímetro. Foram marcadas externamente nos tubos da centrífuga, as alturas de abastecimento com suspensão de silte e argila a ser fracionada por centrifugação (em função do valor de *S*). Baseando-se no valor de R foram confeccionados sugadores de vidro curvos que foram adaptados às tampas dos tubos de centrífuga, limitando a profundidade de sifonamento à medida previamente estabelecida (valor da constante R utilizado nos cálculos do tempo de centrifugação).

As densidades de partículas para *os* dois solos foram determinadas pelo método do picnômetro (Blake & Hartge, 1986) e os dores obtidos (médias de 5 repetições) foram 3,0674g cm^{-3} para *o* Latossolo Roxo *e* 2,78799 cm^{-3} para a Terra Bruna Estruturada.

Assim, os tempos calculados para a sedimentação do silte até a profundidade de sifonamento foram determinados e os valores encontrados foram 2 minutos *e* 9 segundos para o Latossolo Roxo *e* 2 minutos *e* 29 segundos para a Terra Bruna Estruturada. Este tempo de sedimentação do silte (t_s) foi medido com a centrífuga operando a 1000rpm, desprezando-se *os* tempos decorridos para aceleração (cerca de 15 segundos) e desaceleração (cerca de 50 segundos) do equipamento, o que pode ter resultado em mistura de uma pequena porção de argila na fração silte.

O sifonamento foi feito com utilização de garrafa de Mariot ligada, em uma extremidade, aos sugadores através de mangueiras de borracha e, na outra, a um registro que vertia a suspensão de argila para um balde plástico de 20 litros, enquanto a fração silte era retida nos tubos da centrífuga. O fracionamento de silte e argila foi feito através de repetidos ciclos de abastecimento com

suspensão de silte e argila, agitação, centrifugação a 1.000rpm durante o tempo de sedimentação e sifonamento da suspensão de argila.

Quando a quantidade de silte acumulada nos tubos da centrífuga atingiu cerca de 1cm abaixo da profundidade de sifonamento, em vez de suspensão de silte+argila foi utilizada água destilada para o abastecimento e o procedimento foi repetido até que, após decorrido o tempo de sedimentação, não fosse observada, visualmente, turbidez de argila no sobrenadante.

O silte obtido por este processo foi ainda purificado. Para isso foi transferido para provetas de 1.000mL, onde foi extraída ainda alguma argila por 70 sifonamentos, segundo a lei de Stokes (Gee & Bauder, 1986), sendo que a cada 20 sifonamentos submeteu-se a suspensão de silte à dispersão, utilizando os mesmos procedimentos adotados para a dispersão do solo. Ao final, esperou-se a completa sedimentação do silte no fundo da proveta, descartou-se o sobrenadante e o silte foi transferido das provetas para placas de Petri, seco ao ar e, em seguida, acondicionado em recipientes de plástico. A suspensão de argila extraída nas provetas foi misturada àquela sifonada na centrífuga.

Para cada 20L de suspensão de argila sifonada foram adicionados 10g de NaCl p.a. para promover a sedimentação da argila. Após a sedimentação, descartou-se o sobrenadante e a argila foi concentrada por ciclos de abastecimento, centrifugação a 1.500rpm durante 5 minutos e sifonamento do sobrenadante, até quando a argila não mais sedimentava. A partir de então, foi utilizado álcool etílico 95% p.a. para abastecer os tubos de centrífuga e a argila foi concentrada até formar uma pasta.

Para se retirar o excesso de NaCl adicionado para sedimentação da argila, a pasta de argila foi, por várias vezes, novamente suspensa em álcool p.a. por agitação com um bastão de vidro e novamente centrifugada a 1.500rpm durante 5 minutos sendo o sobrenadante sifonado. Esse procedimento foi repetido até obter-se resultado negativo para o teste do $AgNO_3$ no sobrenadante

após o que, transferiu-se a pasta de argila e álcool para placas de Petri e aguardou-se a evaporação do álcool. Essa argila seca ao ar foi moída em grau de ágata e passada em peneira de 0,250mm. A argila peneirada foi acondicionada em recipientes de plástico.

1.3.4 Extrações de potássio

As frações terra fina, areia, silte e argila dos solos foram analisadas quanto aos teores das diferentes formas de potássio, sendo K total extraído por digestão com ácido fluorídrico/perclórico (Jackson, 1958), K extraído por fervura em HNO_3 por 10 minutos (Pratt, 1973), e K trocável extraído por Mehlich I (H_2SO_4 0,05mol L^{-1} + HCl 0,05mol L^{-1}), segundo EMBRAPA (1979).

Foram realizadas oito extrações sucessivas, de 0 a 665 horas, com citrato e oxalato nas concentrações 0 e 10^{-3}mol L^{-1} e, como solução de fundo, NaCl 0,03mol L^{-1}, nas frações terra fina, areia, silte e argila dos solos. Os resultados de K liberado a cada extração foram sendo acumulados e as quantidades totais extraídas foram correlacionadas com os seguintes teores de potássio: total, K extraído por HNO_3 fervente, e trocável. O valor de K não trocável foi obtido subtraindo-se o teor de K extraido com solução Mehlich I (K trocável) daquele extraído com HNO_3 fervente,

1.3.5 Equações matemáticas

Para o estudo da cinética de liberação de potássio, utilizaram-se os dados de K liberado nas oito extrações sucessivas de forma cumulativa sendo comparados os modelos matemáticos mais utilizados para descrevê-la. Foram comparadas, através de análise de regressão, as equações de ordem zero, de primeira ordem, parabólica de difusão e equação de Elovich e, para isso, foram determinados os valores do coeficientes de correlação (r) e do *erro* padrão da

estimativa (EP) para cada equação. Através dos coeficientes angulares (b) das equações foram comparadas as velocidades de liberação de potássio.

1.4 Sugestões para novas pesquisas

- Obtenção de correlações entre extrações sucessivas do K do solo com citrato e absorção pelas plantas, com vistas a calibrar a metodologia;
- voltar as pesquisas com o cafeeiro para a capacidade de exsudar ácidos orgânicos na rizosfera como fator de adaptação a solos com baixas reservas de K;
- investigar o efeito da adição de citrato a solos cultivados sobre a disponibilidadede K.

1.5 Referências bibliográficas

AHARONI, C. ;SPARKS, D.L.; LEVINSON, S.; RAVINA, I. Kinetics of soil chemical reactions: relationships between empirical equations and diffusion models. **Soil Science Society American Journal,** Madison, v.55, n.5. p.1307-13 12, Sep-Oct. 1991.

ALOISI, R.R.; RANZANI, G.; DEMATTÊ, J.L.I.; CERRI, C.C. Mineralogia da fração argila de alguns solos do municipio de Jaboticabal, SP. In: **CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO**, 15, *1975,* Campinas. Anais... **Campinas: Sociedade** Brasileira **de Ciência do Solo,** €97ó. 460p.

ANDA. Associação Nacional para Difusão de Adubos e Corretivos Agrícolas. **Anuário estatístico do setor de fertilizantes**: 1996. São Paulo, ANDA, 1997. 152p.

BERNER, R.A. **Principles of Chemical Sedimentalogy**. New York. Mc Graw Hill, 1971, 240p.

BLAKE, G.R.; HARTGE, K. Bulk density. In: KLUTE, A (ed.). Methods of soil analysis. 2. ed. Madison: American Society of Agronomy, 1986. v.1, p.363-75.

CASTRO, A.F.; ANASTÁCIO, M. de L.A.; BARRETO, W. de O. Potássio disponível em horizontes superficiais de alguns solos brasileiros. Pesquisa Agropecuária Brasileira (série Agronomia). Brasilia, v.7, p. 75-80, 1972.

CHITOLINA, J.C. Cinética química aplicada à liberação de potássio de minerais potássicos e de solos. Revista de Agricultura. Piracicaba, v. 68, n. 2 p.219-233, set 1993.

COSTA, A.C.S.; REICHARDT, K. DONA, S.; LIMA, J.J. Fixação de potássio em solos distróficos corrigidos com diferentes fontes de cálcio. In: REUNIÃO BRASILEIRA DE FERTILIDADE DO SOLO E NUTRIÇÃO DE PLANTAS, 1990. Resumos... Santa Maria, Universidade Federal de Santa Mana, 1990. p.35.

CRISÓSTOMO, L.A.; CASTRO, L.F. de. Poder de suprimento de potássio de solos da zona fisiográfica de Baturité, Ceará, Brasil. Turrialba, São José, v.20, n.4 p. 425433, Set. – Oct.1970.

EMBRAPA. Ministério da Agricultura. Serviço Nacional de Levantamento e Conservação de Solos. Manual de métodos de análise de sola. Rio de Janeiro, 1979.

EMBRAPA. Ministério da Agricultura. Serviço Nacional de Levantamento e Conservação de Solos, Mapa de solos do Brasil. Rio de Janeiro, , 1981.n.p.

FANNING, D.S.; KERAMIDAS, V.Z. Micas. In: DIXON, J.B.; WEED, S.B. (ed.) Minerals in soil enviroments. Madison, SSSA. 1977. p. 195-258.

FAQUIN, V. Nutrição Mineral de Plantas. Lavras: ESAL: FAEPE, 1994. 227p.

FEIGENBAUM, S.; EDELSTEIN, RE.; SHAINBERG, I. Release rate of K and structural cations from mica to ion exchangers in diluite solutions. Soil Science Society American Journal. Madison v. 45, n. 2, p.501-506, Mar-Apr. 1981.

FEIGENBAUM, S.; SHAINBERG, I. Dissolution of illite-a possible mechanism of potassium release. Soil Science Society American Proceedings Madison, v. 39, n. 2 p.985-990, Sep-Oct. 1975.

FERNANDES, D.R. Cultura da café h: YAMADA, T.; IGUO, K.; MUZILLI, O.; USHERWOOD, N.R. O potássio na agricultura brasileira. Anais do Simpósio sobre Potássio na Agricultura Brasileira..; Piracicaba: Potafos, Instituto Internacional da Potassa. Fundação IAPAR; 1982, p.515-533

FOX, T.R.; COMERFORD, N.B. Low-molecular-weight organic acids in selected forest soils of southeastern USA. Soil Science Society American Journal. Madison, v. 54, n. 4, p. 1139-1144, Jul-Aug. 1990.

GARDNER, W.K.; BARBER, D.A.; PARBERY, D.G. The acquisition of phosphorus by *Lupinus albus* L.:III The probable mechanism by which phosphorus movement in the soil/root interface is enhanced. Plant and Soil London, v. 70, n. 1, p.107-204, 1983.

GEE, G.W; BAUDER, J.W. Particle-size analysis In: Methods of soil analysis, part. I, 2 ed., Madison: American Society of Agronomy, 1986, p.383-411.

GOEDERT, J.W. Cation equilibria in soils of Rio Grande do Sul, Brazil. Madison: University of Wisconsin, 1973. 102 p. (*Tese* de Doutorado em Solos).

HELMK, P.A.; SPARKS, D.L. Lithium sodium, potassium, rubidium and cesium. In: BLACK, C.A., Methods of soil analysis, part 3. Madison: American *Society* of Agronomy, 1986. p.551-574.

HIROCE, R.; BATAGLIA, O.C.; MORAES, F.R.P.; GALLO, J.R.; NERY, C.; LAUN, C.R.P. Relações entre os teores de macronutrientes, boro e zinco das folhas de cafeeiro e as produções. Ciência e Cultura, *São* Paulo, v. 27, n. 4, p.390-399, abr. 1975.

HSEUNG, Y, JACKSON, M.L. Mineral composition of the clay fraction: III of some main goups of China. Soil Science Society American Proceedings, Madison, v.16, n. 4 p.294-297, Jul-Aug. 1953.

HUANG, P.M. . Feldspars, olivines, piroxenes and amphiboles. In: DIXON, J.B.; WEED, S.B.; DINAUER, R.C. (ed.) Minerals in soil environments. Madison: SSSA. 1989. p.975-1050.

HUANG, W.H. ; KIANG, W.C. Laboratory dissolution of plagioclase feldspars in water and organic acids at room temperature. American Mineralogist, Washington, v. 57, p.1849-1859, 1972.

HUANG, W.H.; KELLER, W.D. Dissolution of rock-forming silicate minerals in organic acids: Simulated fist-stage weathering of fresh mineral surfaces. American Mineralogist. Washington, v. 55, p.2076-2094, 1970.

HUNDAL, L.S.; PASRICHA, N.S. Nonexchangeable potassium release in illitic soil profiles, Soil Science, Maryland, v. 156, n. I, p.34-41, Jan. 1993.

JACKSON, M.L. Wheathering of primary and secoundary minerals *in* soils. In: International Congress of Soil Science. 9º .Adelaide, 1968. Proceeding Adelaide, International Society of Soil Science. 4 p281-292, 1968.

JACKSON, M.L. Soil chemical analysis. Englewood cliffs, Prentice Hall, *1958.* 498p.

JARDINE, P.M.; SPARKS, D.L. Potassium-calcium exchange in a multivariate *system:* 1. Kinetics. Soil Science Society American Journal, Madison, v. 48, n. 1, p.39-45, Jan-Feb. 1984.

KAURICHEV, I.S.; IVANOVA, T.N. & NOZDRUNOVA,Ye.M. Low-molecular organic acid content of water-soluble organic matter in soils. Soviet Soil Science, Fasten Ave, v 1, p.223-229. 1963.

KEAY, J.; WILD, A. The kinetics of cation-exchange in vermiculite. Soil Science. v. 92, n. 1, p.54-60, Jan. 1961.

KER, J.C.; RESENDE, M. 1990. Caracterização química e mineralógica de solos brunos subtropicais do Brasil. Revista Brasileira de Ciência do Solo, Campinas, v.14, n.2, p.215-226, maio-ago. 1990.

KITTRICK, J.A. Mica-derived vermiculites as unstable intermediates. clays Clay Minerals, Oxford, v. 21, n. 5, p.479-488, Sep-Oct. 1970.

LEPSCH, I.F.; ROTTA, C.L.; VALADARE, J.M.A.S. Mineralogia, classificação e formas de potássio em solos da estação experimental de Pindorama, SP. Revista Brasileira de Ciência do Solo, Campinas, v. 2, n. 1, p.63-68, jan-abr. 1978.

LOPES, A.S.. Cultura do *café* In: YAMADA, T.; IGUO, K.; MUZILLI, O.; USHERWOOD, N.R. O potássio na agricultura brasileira. Anais do Simpósio sobre Potássio na Agricultura Brasileira. Piracicaba: Potafos Instituto Internacional da Potassa Fundação IAPAR, 1982. p.51-67.

LOPES-PIÑERO, A.; NAVARRO, A.G. Potassium release kinetics and availability in unfertilized vertisols of southwestern Spain. Soil Science, Maryland, v.162, n. 12p.913-918, Dec. 1997.

MANLEY, E.P.; EVANS, L.J. Dissolution of feldspars by low-molecular-weight aliphatic and aromatic acids. Soil Science, Maryland, v. 141, n.2, p.106-112, Feb. 1986.

MARTIN, H.W.; SPARKS, D.L. Kinetics of nonexchangeable potassium release from two Coastal Plain soils. Soil Science Society American Journal, Madison, v. 47 n. 5, p.883-888, Sep-Oct. 1983.

MARTIN, H.W.; SPARKS, D.L. On the behavior of nonexchangeable potassium in soils, Communications in Soil Science and Plant Analysis, Madison, v.16, n. 2, p.133-162, Feb. 1985.

McCLEAN, A.J.; LUTWICK,L.E.; BISHOP, R.F. Fertility studies on soil types. VI. The effect of continued cropping in the greenhouse on the potassium suplying power of soils. Candian Journal Agricultural Science, v.35, n. 5, p.397-406, 1955.

McCLEAN, E.O. WATSON, M.E. Soil measurements of plant-available potassium. In: MUNSON, R.D. (ed.) Potassium in agriculture. Madison: ASA. CSSA. SSSA. 1985. p.277-308.

MEHTA, S.C.; MEEL, P.K.; GREWAL, K.S.; SINGH, M. Release of non-exchangeable potassium in Entisols. Journal of the Indian Society of Soil Science, New Delhi, v.43, n. 3, p.351-356, 1995.

MELO, V.F.; BARROS ,N.F.; COSTA, L.M.; NOVAIS, R.F; FONTES, M.P.F.. Formas de potássio e de magnésio em solos do Rio Grande do Sul, e sua relação com o conteúdo na planta e com a produção de eucalipto. Revista Brasileira de Ciência do Solo, Campinas, v.19, n. 2, p. 165-171, maio-ago. 1995.

MELO, V.F.; COSTA, L.M.; BARROS , N.F.; FONTES, M.P.F. & NOVAIS, R.F. Reserva mineral e caracterização mineralógica de alguns solos do Rio Grande do Sul. Revista Brasileira de Ciência do Solo, Campinas, v. 19, n. 2, p. 159-164, maio-ago. 1995. 159-164, 1995.

MEURER, E.J.; ANGHINONI, I.. Disponibilidade de potássio e sua relação com parâmetros de solo. Revista Brasileira de Ciência do Solo, Campinas, v. 17, n. 3, p. 377-382, set-dez. 1993.

MEURER, E.J.; KAMPF, N.; ANGHINONI I. Fontes potenciais de potássio em alguns solos do Rio Grande do Sul. Revista Brasileira de Ciência do Solo, Campinas, v. 20, n. 1, p.41-47, jan-abr. 1996.

MIELNICZUK, J.; SELBACH, P.A Capacidade de suprimento de potássio de seis solos do Rio Grande do Sul. . Revista Brasileira de Ciência do Solo, Campinas, v. 2, n. 2, p.115-120, maio-ago. 1978.

MIELNICZUK, J. Formas de potássio em solos do Brasil. Revista Brasileira de Ciência do Sole, Campinas, v. 1, n. 2-3, p.55-61, jan-abr 1977.

MIELNICZUK, J. *O* potássio no solo, 4.ed. Piracicaba: Instituto da Potassa & fosfato (EUA), Instituto Internacional da Potassa (Suíça), 1982, 80p. (Boletim técnico, 2).

MONIZ, A.C.; CARVALHO, A. Sequência de evolução de solos derivados do arenito de Bauru e de rochas básicas da região noroeste da Estado de São Paulo. Bragantia, Campinas, v. 31, n. 17, p.310-335, *ago.* 1973.

MORAES, E.C. Aspectos da mineralogia e gênese do solos do complexo cristalino em Encruzilhada do Sul. Porto Alegre. UFRGS, 1975. *(Tese* de Doutorado).

MORAES, F.R.P.; CERVELINI, G.S.; LAZZARINI, W. Adubação química com N, P, K, B e Zn *em* cafeeiros plantados em Latossolo Vermelho Amarelo Orto da região de Campinas. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA CAFEEIRA, 2, 1974, Poços de Caldas. Resumos... Rio de Janeiro: IBC/GERCA, 1974. p.281-282.

MORTLAND, M.M. Kinetics of potassium release from biotite. Soil Science Society American Proceedings, Madison, v. 22, n.4, p.503-508, July-Aug. 1958.

NACHTIGALL, G.R.; VAHL, L.C. Capacidade de suprimento de potássio dos *solos* da região sul *do* Rio Grande do Sul. **Revista Brasileira de Ciência do Solo,** Campinas, v. 15, n. 1, p.37-42, jan-abr. 1991.

NACHTIGALL, G.R.; VAHL, L.C. **Formas de** potássio em solos da **região sul** *do* Estado do Rio **Grande** do **Sul. Revista Brasileira de Ciência do Solo,** Campinas, v. 13, n. 1, p.7-12, jan-abr. 1989.

OLIVEIRA, J.B. Latossolos da quadrícula de Campinas, SP. II. Características físicas *e* mineralógicas; correlação com as classificações americana, **francesa** *e* FAO. **Revista Brasileira de Ciência do Solo, Campinas, v.** 1, n. 3, p.114-121, set-dez. 1977.

OLIVEIRA, V.; LUDWICK, A.E.; BEATTY, M.T. **Potassium** removed **from some** southern **brazilian** soils by **exhaustive cropping** and chemical **extraction methods. Soil Science Society American Proceedings,** Madison, v. **35,** R. 5, p.763-767, Sep-Oct. 1971.

PRATT, P.E. **Potassium removed** from **Iowa** soils **by greenhouse** and **laboratory procedures, Soil Science,** Maryland, **v.** 72, n. 1, **p.**107-117, Jul. 1951.

PRATT, P.F. Potassium. In: **BLACK, 'C.A.,ed. Methods** *of* **soil analysis, part** 1. **3** ed. Madison: **American Society** of **Agronomy,** 1973. p.1022-1032 . **(Agronomy *Series,* 9).**

RAIJ, B. van. **Avaliação da fertilidade do sala.** Piracicaba: Instituto da **Potassa** *e* Fosfato – Instituto Internacional da **Potassa.** 1981. 142p.

RAIJ, B.van; QUAGGIO, J.A. **Disponibilidade de potássio em solos para** capim-braquiária cultivado *em* **vasos. Bragantia, Campinas, v.** 43, R. 2, p.531-539, 1984.

RAO, D.N.; MIKKELSEN, D.S. Effect of rice straw additions on production of organic acids in a flooded soil. Plant and Soil Dordrecht, v. 42, n. 2, p.303-311, Jun. 1977.

RESENDE, M. ;CURI, N.; SANTANA, D.P. Pedologia e fertilidade dos solos: interações e aplicações. Lavras:MEC/ESAL/POTAFOS, 1988, 81p.

RICCI, M.S.F.; DEFELIPO, B.V.; COSTA, L.M.; REZENDE, S.B. As frações granulométricas do solo como reserva de potássio para as plantas. . Revista Brasileira de Ciência do Solo, Campinas, v. 13, n. 2, p.181-186, maio-ago 1989.

RICH, C.I. Mineralogy of soil potassium. In: KILMER, V.J.; YOUNTS, S.E. BRADY, N.C. (ed.) The role of potassium in agriculture. ASA, CSSA, SSSA, 1968. p.79-108.

RICH,C.I. Potassium in soil minerals. h: POTASSIUM IN SOLS. Coloquium of International Potash Institute, 9. 1972. Landshut. Proceeding. Berne International Potash Institute. 1972.p15-31.

RITCHEY, K.D. O potássio nos oxissolos e ultissolos dos trópicos úmidos. Piracicaba, Instituto da Potassa e Fosfato, Instituto Internacional da Potassa, 1982. 60p. (Boletim Técnico, 7).

RODRIGUES, T.F. Mineralogia e gênese de uma sequência de solos do cerrado. Porto Alegre: UFRGS, 1977. (Dissertação – Mestrado em Solos).

ROSOLEM, C.A. Nutrição Mineral e Adubação da Soja. Piracicaba: Instituto da Potassa e Fosfato (EUA) e Instituto Internacional da Potassa (Suíça;, 1980. 80p. (Boletim Técnico, 6).

ROSOLEM, C.A.;MACHADO, J.R.; RIBEIRO, D.B.O.. Formas de potássio no solo e nutrição potássica da soja. Revista Brasileira de Ciência do Sola, Campinas, v. 12, n. 2 p.121-125, maio-ago. 1988.

SADUSKY, M.C.; SPARKS, D.L.; NULL, M.R.; HENDRICKS, G.J. Kinetics and mechanisms of potassium release from sandy Middle Atlantic Coastal Plain soils. Soil Science Society American Journal, Madison, v. 51, n. 6, p.1460-1465, Nov-Dec. 1987.

SCHULTE, E.E. & COREY, R.B. Extraction of potassium from soils with Sodium Tetraphenylboron. Soil Sci. Soc. Am. Proc. Madison. 29:33-35, 1945.

SCHROEDER, D. Structure and weathering of potassium containing minerals. In: CONGRESS OF THE INTERNATIONAL POTASH INSTITUTE, 11., Bern, Proceedings... Bern: International Potash Institute. 1978. p.43-63.

SILVA, D.N.; MEURER, E.J.; KAMPF, N.; BORKERT, C.M. Mineralogia e formas de potássio em dois latossolos do estado do Paraná e suas relações com a disponibilidade para as plantas. Revista Brasileira de Ciência do Solo, Campinas, v. 19, n. 2, p.433-439, maio-ago. 1995.

SILVA, D.N.. Mineralogia e formas de potássio e suas relações com a disponibilidade para as plantas em Latossolos Roxo da Estado do Paraná. Porto Alegre: UFRGS, 1994. 95p.(Dissertação – Mestrado em Ciência do Solo).

SILVA, E.B. Potássio para cafeeiro: efeito de fontes, doses e determinação de cloreto. Lavras: UFLA, 1995. 87p. (Dissertação – Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas).

SILVA, N.M.; FERRAZ, C.A.M.; GRIDI-PAPP, I.L.; CIA,E.; RODRIGUES FILHO, F.S.O. Adubação nitrogenada e potássica do algodoeiro no estado de São Paulo. Resultados de produção no periodo 1970-73. Bragantia, Campinas, v. 34, n. 12, p.177-194, maio. 1975.

SIMARD, R.R.; KIMPE, D.C.R.; ZIZKA, J. Release of potassium and magnesium from soil fractions and its kinetics. Soil Science Society American Journal. v.56; n. 5, p.1421-1428, Sep-Oct. 1992.

SIMARD, R.R.; KIMPE, D.C.R.; ZIZKA, J. The kinetics of nonexchangeable potassium and magnesium release from Quebec soils. Canadian Journal of Soil Science. Otawa, v.69, n.3, p.663-675, Aug. 1989.

SIQUEIRA, J.O.; GUEDES, G.A.A.; RIBEIRO, M.A.V. Disponibilidade do potássio do sienito nefelínico de Poços de Caldas avaliada em cultivos sucessivos com milho. Pesquisa Agropecuária Brasileira, Brasilia, v. 20, n. 3, p.299-307, mar. 1985.

SONG, S.K.; HUANG, P.M. Dynamics of potassium release from potassium-bearing minerals as influenced by oxalic and citric acids. Soil Science Society American Journal, Madison, v. 52, n. 2,p.383-390, Mar-Apr. 1988.

SPAKHOV, Y. M.; SPAKHOVA, A.S.. Composition of free-water soluble organic compounds in the rhizosphere of some tree species. Soviet Soil Science. Easten Ave, v. 2, p.703-710. 1970.

SPARKS, D.L. Chemistry of soil potassium in Atlantic Coastal Plain Soils: a review. Communications Soil Science Plant Analysis, New York, v. 11, n. 5, p.435-449, Mar. 1980.

SPARKS, D.L. Kinetics of soil chemical processes. Califórnia: Academic Press, 1989. 210p.

SPARKS, D.L. Potassium dynamics in soils. Advances ia Soil Science, New York, v. 6, p. 1-63?1987.

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

STEVENSON, F.J. Humus chemistry. New York, John Wiley & Sons, Inc. 1982. 312p.

STEVENSON, F.J. Organic acids in soil.. In: McLAREN, A.D.; PETERSEN, G.H. Soil Biochemistry (eds). New York: Academic Press, v. 1, p.110-146, 1967.

STEVENSON, F.J.; ARDAKANI, M.S. *Organic* matter reactions involving micronutrients in soils. In: MORTVEDT *et* al. Micronutrients in Agriculture. Madison: SSSA. 1972. p. 79-114.

TAN, K.H. Principles of soil chemistry. 2ed. New York: Marcel Dekker, 1993. 362p.

TAN, K.H. The release of silicon, aluminum and potassium during decomposition of minerals by humic acid. Soil Science, Maryland, v. 129, n. 5, p.5-11. May. 1980.

TELLA, R de; CANECCHIO FILHO, V.; ROCHA, J.L.V. da. Efeito de doses crescentes de nitrogênio, fósforo e potássio sobre a produção de amendoim em solos podzolizados de Lins e Marília. Bragantia, v. 29, n. 19, p.199-205, jun. 1970.

TISDALE, S.L.; NELSON, W.L.; BEATON, J.D. Soil Fertility and Fertilizers. 4. ed. New York: McMillan. 1985. 754p.

WADDY, J.A. & VIMPANY, I.A. Estimation of non-exchangeable potassium in soils using *a* cation-exchangeable resin. Journal Science Food and Agriculture, v. 21, n. 3, p.114-115, Mar. 1970.

WANG, T.S.C.; CHENG, S.Y.; TUNG, H. Dynamics of soil organic acids. Soil Science. Maryland, v. 104, n. 2, p.138-144. Aug. 1967.

YONG-GUAN, Z.; JIA-XIAN, L. Release of soil nonexchangeable K by organic acids. Pedosphere, Beijing, v.3, n.3; p.269-273. 1993.

CAPÍTULO 2

FORMAS E EXTRAÇÃO DE POTÁSSIO POR ÁCIDOS ORGÂNICOS EM SOLOS REPRESENTATIVOS DE REGIÕES CAFEEIRAS DO ESTADO DE MINAS GERAIS

2.1 Resumo

O cafeeiro é uma cultura de grande importância econômica para o Brasil e altamente exigente em K. A maior parte do K que o Brasil consome na agricultura é importado. Métodos oficiais padrões de recomendação desse elemento para cafeeiro em Minas Gerais se baseiam no teor de K trocável do solo e podem subestimar a capacidade do solo em fornecê-lo às plantas. No Brasil, existem vários trabalhos investigando as reservas de K do solo, a medio e longo prazos, através de análises mineralógicas das frações do solo. Entretanto, são poucos os trabalhos investigando a liberação através do esgotamento do K utilizando extrações sucessivas com extratores químicos, principalmente com extratores orgânicos. Com o intuito de investigar a capacidade de diferentes solos em liberar K, as frações terra fina, areia, silte e argila de um Latossolo Roxo (LR) e de uma Terra Bruna Estruturada (TB), originalmente cultivados com cafeeiro, foram submetidas a oito extrações sucessivas com soluções de citrato e oxalato 10^{-3} mol L^{-1} (dois importantes exsudatos radiculares de plantas). Os resultados cumulativos foram comparados com as determinações de K total, K não trocável e K trocável do solo. Na fração terra fina, os teores de K trocável no LR foram superiores aos da TB, enquanto os teores de K não trocável e total foram muito maiores na TB que no LR. A fração argila foi a principal fonte do elemento no LR, enquanto na TB foram as frações silte e areia. No LR não houve efeito dos ácidos orgânicos na extração de K, provavelmente porque a maior parte do potássio liberado era proveniente da forma trocável. Na TB o citrato liberou mais K do que o oxalato, sendo parte proveniente da forma não trocável. Este trabalho reforça a idéia de que textura, isoladamente, não é um bom indicativo das reservas de K, pois para o mesmo tamanho de partícula os dois diferentes solos estudados apresentaram comportamentos distintos.

FORMS OF POTASSIUM AND K RELEASED BY ORGANIC ACIDS FROM SOILS OF COFFEE REGIONS IN MINAS GERAIS STATE, BRAZIL

2.2 Abstract

Coffee, which is an important commodity for Brazil, is a highly K-demanding kind of crop. Most of the K used in the Brazilian agriculture is imported. Methods for recommending K to coffee crops in Brazil focus on the amount of soil's exchangeable K. Mineralogical studies estimating the medium to long term capacity of different soil fractions to supply K are common in Brazil, but very few studies have been carried as for the use of successive chemical extractions. This study measured the amount of K released by successive extractions with 10^{-3} mol L^{-1} of either citrate or oxalate (two common root exudates of coffee trees) from different soil fractions (whole soil, clay, silt, and sand) of B-horizon samples of Dusky-Red Latosol (DR, which is an Oxisol) and Structured-Brown-Earth Soil (SBE, which is an Ultisol). The cumulative results were compared with soil K forms (exchangeable, nonexchangeable, and total) as measured by different extraction procedures. Exchangeable K was higher while nonexchangeable as well as total K were lower in the whole soil fraction of the DR soil when compared with the SBE soil. The clay fraction was the main source of K in the DR soil, whereas the silt and sand fractions contributed the most for the K supply in the SBE soil. No effect of either citrate or oxalate was observed in the DR soil, which is probably related to the fact that most of its K supply came from the exchangeable form. Citrate caused a greater release of K (part of which being from the nonexchangeable form) from the SBE soil than did oxalate. This work showed that soil texture done is not a good indicator of K supply capacity, inasmuch as for the same particle size different soils revealed completely different behaviors.

2.3 Introdução

A cultura do cafeeiro é altamente exigente em potássio. Cerca de 85,7% deste elemento utilizado na agricultura brasileira é proveniente de importações (ANDA, 1997), pois a maioria dos solos brasileiros possui baixas reservas naturais de K. A absorção desse nutriente por plantas a partir da forma não trocável tern sido verificada e estudos de mineralogia confirmam que existem grandes diferenças entre os solos quanto ao potencial de fornecimento de K.

Para investigar a capacidade de fornecimento de potássio dos solos podem ser empregados métodos químicos que extraem o potássio fracionadamente a partir das diferentes formas, as quais são geralmente classificadas em R total, K não trocável e K trocável. As recomendações de adubação potássica do cafeeiro são baseadas no teor de K trocável do solo, o que, muitas vezes, subestima a capacidade de fomecimento do solo às plantas, principalmente quando se trata de cultura perene corno o cafeeiro.

O esgotamento do K do solo através de extrações sucessivas com ácidos orgânicos simula a faculdade que a planta tern em liberá-lo e absorvê-lo. O confronto dos resultados obtidos através dessas extrações com os teores de K determinados para as diferemes suas formas nos solos permite avalias a partir de qual forma o nutriente foi extraido da solo e ainda diferenciá-los quanto à capacidade de liberar o potássio a curto, medio e longo prazos, podendo então subsidiar programas de recomendações de adubação potássica.

U presente trabalho teve como objetivos caracterizar as frações terra fina, areia, silte e argila de um Latossolo Roxo e uma Terra Bruna Estruturada, solos representativos de regiões cafeeiras de Minas Gerais, quanto às reservas de K nas formas total, não trocável e trocável e investigar o efeito de citrato e oxalato, ácidos naturalmente encontrados na rizosfera do cafeeiro, na liberação do K do solo.

2.4 Referencial teórico

As formas de potássio no solo classificam-se em: K em solução, K trocável, K não trocável e K estrutural (Mielniczuk, 1982). O total desse elemento em um solo é constituido principalmente pelo K estrutural (Goedert, 1973). Segundo Silva (1994), excetuando as formas solúvel *e* trocável, as demais incluem-se por definição na classe não trocável. O K estrutural ocorre como um componente da estrutura de minerais primários, como micas e feldspatos potássicos. Dependendo da composição mineralógica do solo, podem Ocorrer grandes quantidades de K temporariamente fixado entre lâminas de argilas expansivas. *O* K trocável ocorre adsorvido aos sitios de troca do solo (Sposito, 1989).

Alguns autores definem o K não trocável do ponto de vista químico o qual difere do K mineral por não ser ligado covalentemente dentro da estrutura do cristal de partidas minerais do solo, mas está adsorvido na forma de complexo de esfera interna nas entrecamadas adjacentes de micas e argilominerais (Sparks, 1980; Martin *e* Sparks, 1985; McClean e Watson, 1985; Sposito, 1989).

Segundo Crisóstomo e Castro (1970), não existe um limite claramente definido entre essas formas e *a* separação é então puramente arbitrária e definida de acordo com o procedimento analítico utilizado para sua obtenção. Excetuando-se as formas trocável e na solução, o restante do potássio do solo constitui *a* fração disponível a médio e longo prazo.

No aspecto fisico-quimico, tais formas *estão em* equilibrio dinâmico entre si (Martin *e* Sparks, 1983) e, *em* condições naturais, quando se diminui a concentração de K na solução do soto o equilibrio *se* restabelece. Conforme Mielniczuk (1977), ocorre inicialmente liberação do K trocável *e*, posteriormente, do não trocável. A solução do solo e a forma trocável de K

necessitam ser continuamente repostas através da liberação de K a partir da forma não trocável ou através da adição de fertilizantes (Sparks, 1987).

A presença de minerais potássicos em solos tropicais, tem sido considerada desprezível (Raij, 1981; Ritchey, 1982). Para Lopes (1982) a maioria dos solos brasileiros apresenta baixo potencial de reserva de potássio. Assim, espera-se nesses solos uma baixa capacidade de fornecimento e de fixação de potássio. Os teores de K do solo nas diferentes formas variam com o tamanho de partícula (Silva et al., 1995).

Embora haja ambigüidades na definição da forma não trocável de K no solo, a absorção de potássio pelas plantas a partir dessa forma tern sido constatada em solos brasileiros (Crisóstomo e Castro, 1970; Oliveira Ludwick e Beatty, 1971; Mielniczuk e Selbach, 1978; Raij e Quaggio, 1984; Rosolem, Machado e Ribeiro, 1988; Nachtigall e Vall, 1989). A ausência de respostas do cafeeiro à adubam potássica, em muitos *casos,* sugere que essa planta tenha uma certa habilidade para utilizar o K não trocável do solo (Moraes, Cervelini e Lazzarini, 1974; Hiroce et al., 1975; Silva, 1995).

Na habilidade de plantas em absorver potássio a partir da forma não trocável está envolvida a ação de ácidos orgânicos, como citrato e oxalato que são os mais comuns e presentes em quantidades relativamente maiores no solo (Kaurichev, Ivanova e Nozdrunova, 1963; Stevenson, 1967; Fox e Comerford, 1990) e podem afetar o movimento e o estado do potássio (Song e Huang, 1988). Esses ácidos entram no solo como metabólitos microbianos ou exsudatos de plantas (Stevenson, 1967; Wang, Cheng c Tung, 1967; Stevenson e Ardakani, 1972; Rao e Mikkelsen, 1977; Spakhov c Spakova, 1970) e são encontrados na solução do solo em concentrações que, geralmente, variam de 10^{-5} a 10^{-4} mol L^{-1} (Manley e Evans, 1986), exceto sob condições especiais, como próximo às raízes de certas plantas ou hifas de fungos, onde ocorrem em concentrações extremamente altas (Gardner, Barber e Parbery, 1983).

A liberação do potássio da fase sólida do solo é um processo demasiadamente lento para ser medido através de métodos rotineiros de determinação de K trocável (Martin e Sparks, 1985). Vários extratores químicos têm sido utilizados para estimar teores de potássio no solo em cada uma das formas (Martin e Sparks, 1985): a solução Mehlich I pode ser usada para extrair K trocável e o K da solução (Helmk e Sparks, 1996); O HNO_3 1mol L^{-1} fervente, além dessas formas, extrai parte do K estrutural e o da matéria orgânica (Sparks, 1980); o K não trocável seria a diferença entre o K extraído pelo HNO_3 1mol L^{-1} fervente e o K trocável (Mielniczuk, 1977; Mielniczuk e Selbach, 1978); a digestão com $HF-HClO_4$ é utilizada para determinar o teor total de K do solo.

O teor de K trocável do solo apresenta limitações quanto à capacidade de expressar a disponibilidade de potássio a médio e longo prazos para as plantas (Meurer e Anghinoni, 1993). Os teores de K determinados com extração pelo HNO_3 1mol L^{-1} fervente dão uma idéia da disponibilidade a médio prazo, mas parecem não ter relação direta com aqueles de potássio trocável (Lepsch, Rotta, e Valadare, 1978).

Os métodos de cultivos sucessivos dão uma boa estimativa da reserva de K do solo, entretanto, as quantidades estimadas variam com a espécie de planta utilizada (Mielniczuk e Selbach, 1978), além de serem experimentos de longa duração e custo elevado.

Pela diminuição da concentração de K na solução a níveis de instabilidade dos argilominerais e dos minerais primários potássicos, os métodos de extrações sucessivas com citrato ou oxalato assemelham-se à ação das plantas em extrair o K do solo e têm sido utilizados para estudos sobre a dinâmica de potássio no solo (Song e Huang, 1988; Simard, Kimpe e Zizka, 1989; Simard, Kimpe e Zizka, 1992; Yong-Guan e Jia-Xian, 1993; Mehta et al., 1995). Embora estimem indiretamente a capacidade do solo em fornecer K às plantas, tais métodos apresentam a vantagem de serem de custa duração em relação aos

cultivos sucessivos com plantas. As quantidades de K extraídas por esses métodos dependem de vários fatores como tempo de contato, concentração do reagente, relação solo:solução, mas geralmente apresentam boa correlação com o K extraído por cultivos sucessivos.

A eficiência dos diferentes ácidos orgânicos no intemperismo mined tem sido sugerida estar, em parte, relacionada à magnitude da constante de formação de seus complexos Al-orgânicos e a constante de ionização do ácido. Entretanto, estudos de laboratório conduzidos por Manley e Evans (1986) concluíram que a força do ácido é provavelmente mais importante na liberação de elementos de minerais do que a habilidade do ácido para complexar metais.

2.5 Materia1 e métodos

Foram utilizadas amostras do horizonte B de dois solos cultivados com cafeeiro, sendo um Latossolo Roxo (LR) e uma terra Bruna Estruturada (TB). Os detalhes de coleta e preparo das amostras são apresentados no Capitulo 1, item 3, da Metodologia geral.

Os tratamentos foram extrações sucessivas em dois solos (LR e TB), quatro frações granulométricas (terra fina, areia, silte e argila), três soluções extratoras sendo duas de ácidos orgânicos (citrato e oxalato) em NaCl 0,03mol L^{-1} e a testemunha (solução de NaCl 0,03mol L^{-1}). Os tratamentos foram em três repetições.

2.5.1 Análises químicas

As amostras das frações dos solos (terra fina, areia, silte e argila) a serem analisadas foram moídas em grau de ágata e passadas em peneira 0,250mm. Antes das análises, as amostras foram secas em estufa a 105°C por 48 horas e, então, esfriadas em dessecador com silica gel. Os componentes do complexo

sortivo, pH em água e em KCl da fração terra fina, foram determinados segundo EMBRAPA (1979).

As frações dos solos foram caracterizadas quanto aos teores das diferentes formas de K e, para isso, foram determinados os teores de K total por digestão com ácido fluorídrico/perclórico (Jackson, 1958), potássio extraído por fervura em HNO_3 durante 10 minutos (Pratt, 1973) e K trocável extraído por Mehlich I (H_2SO_4 0,05mol L^{-1} + HCl 0,05mol L^{-1}) conforme EMBRAPA (1979). Em todos os extratos, o potássio foi determinado por fotometria de chama. O teor de K não trocável do solo foi obtido pela subtração do teor de K trocável daquele extraído com fervura em HNO_3.

2.5.2 Análises físicas

A densidade de partículas (D_p) foi determinada pelo método do picnômetro, segundo Blake e Hartge (1986), e a granulometria do sob pelo método da pipeta (Day, 1965), empregando-se NaOH 0,1mol L^{-1} como dispersante químico e agitação rápida (6.000rpm) durante 25 minutos.

2.5.3 Extrações sucessivas com ácidos orgânicos

Nas extrações sucessivas foram utilizadas soluções de citrato e oxalato na concentração 10^{-3}mol L^{-1} diluídas em solução de NaCl 0,03mol L^{-1} e a testemunha (solução de NaCl 0,03mol L^{-1}). O NaCl 0,03mol L^{-1} foi utilizado para equilibrar a força iônica da solução a valores próximos àqueles encontrados em condições naturais.

Soluções estoque de citrato (PM= 192,1) e oxalato (PM= 90,04) foram preparadas na concentração 10^{-2}mol L^{-1} em água destilada e deionizada a partir de produtos adquiridos da Sigma Chemical. Company (USA). Para isto, pesaram-se 1,9210g de ácido cítrico e 0,9004g de ácido oxálico para cada litro de solução estoque preparada. Em seguida, o pH dessas soluções foi ajustado

para o valor 5,6, titulando-se com NaOH 1,0mol L". O pH inicial determinado foi 2,6 e 2,2 para as soluções estoque de citrato e oxalato, respectivamente.

A partir das soluções estoque (10^{-2}mol L^{-1}) foram preparadas as soluções extratoras (10^{-3}mol L^{-1}), utilizando-se, como diluente, solução de NaCl de concentração 0,03mol L^{-1} para nivelar a força jônica das soluções extratoras a valores próximos dos encontrados em solos. Após a diluição, o pH se manteve *em tomo* de 5,6, dispensando qualquer ajuste. Solução de NaCl 0,03mol L" foi utilizada como testemunha de concentração zero de ácidos *orgânicos.*

O material de solo utilizado no experimento foi previamente seco em estufa a 105°C por 48 horas e resfriado *em* dessecador. Em tubos de centrífuga de 100mL, previamente tarados *e* identificados, foram pesados 49 de cada amostra, às quais foram adicionados 40mL de solução extratora.

Os tubos de centrífuga contendo os tratamentos foram submetidos *a* agitação intermitente a 150 oscilações por minuto. O ensaio foi desenvolvido a temperatura do laboratbrio que se manteve em torno de 25°C.

Os tempos de contato entre o material de solo *e* a solução extratora foram 1,0; 2,72; 4,48; 12,18; 33,11; 90,02; 244,69 *e* 665,14 horas, contadas a partir do inicio do contato entre o material de solo e a solução extratora. Ao final de cada tempo de contato, *os* tubos com a suspensão de solo foram retidos da agitação e, *a* seguir, centrifugados a 3.000rpm por 15 minutos, sendo o sobrenadante coletado para d i s e de K por fotometria de chama e leitura de pH.

O sedimenta de cada amostra no tubo de centrífuga, com o restante de solução retida em *cada* tubo após *cada* extração, foi pesado para cálculo das quantidades de solução retida e deduzir, da extração posterior, o potássio contido nesse restante de solução, que permanece no tubo de centrífuga após *cada* extração. A solução extratora de *cada* tubo foi então renovada, os tubos foram tampados *e* novamente submetidos a agitação.

O experimento foi conduzido em delineamento inteiramente casualizado no esquema fatorial 2x4x3, sendo dois solos (LR e TB), quatro tamanhos de partícula (terra fina, areia, silte e argila) e três soluções extratoras (citrato e oxalato na concentração 10^{-3}mol L^{-1} e testemunha), com três repetições. As análises estatísticas foram análise de variância, testes de média e estudos de correlação, realizadas com emprego dos programas SISVAR e SAEG.

Os teores acumulados de K extraídos nas oito extrações sucessivas com citrato, oxalato e testemunha, foram correlacionadas com os teores de K total, K extraído com fervura em HNO_3 e K trocável, determinados no material de solo antes das extrações sucessivas.

2.6 Resultados e discussão

Foram escolhidos dois solos diferentes quanto ao material de origem e quanto à classe a qual pertencem. Portanto, eram esperadas diferenças entre eles em qualquer fração estudada. No horizonte B dos dois solos foram realizadas análises físicas e químicas e suas propriedades são apresentadas na Tabela 2.1.

Conforme pode ser observado na Tabela 2.1, embora o LR tenha apresentado teor mais elevado de K trocável (Mehlich I) em relação à TB, segundo Comissão ... (1989), esses dois solos pertencem a mesma classe de fertilidade com relação ao potássio, ou seja, baixo nível de K disponível no solo e portanto, as recomendações de doses de adubação com fertilizantes potássicos serão as mesmas para ambos solos em qualquer fase da cultura do cafeeiro ou para qualquer produtividade esperada. *Quanto* a análise granulométrica, os teores de argila determinados também agrupam os dois solos na classe de solos argilosos por apresentarem teores de argila superiores a 35% (Comissão ..., 1989).

Por outro lado, os dados apresentados na Tabela 2.2, que caracterizam o material de solo quanto às diferentes formas de potássio, demonstram existir

diferenças entre as frações dos solos quanto aos teores nas várias formas de potássio e, com exceção da forma trocável, a TB se mostrou mais rica nas demais formas de K, tendendo a uma maior capacidade de fornecimento de K a médio e longo prazos.

TABELA 2.1 Propriedades* químicas e físicas de amostras de horizonte B de um Latossolo Roxo (LR) e uma Terra Bruna Estruturada (TB) originalmente cultivados com cafeeiro, no estado de Minas Gerais.

PROPRIEDADE	LR	TB
Análises químicas		
pH H_2O	5,9	5,8
CTC a pH 7 ($mmol_c\ kg^{-1}$)	27,58	60,17
CTC efetiva ($mmol_c\ kg^{-1}$)	8,845	26,39
K trocável ($mg\ kg^{-1}$)	29,82	18,87
P ($mg\ kg^{-1}$)	E	1
Ca ($mmol_c\ kg^{-1}$)	5,91	14,78
Mg ($mmol_c\ kg^{-1}$)	1,97	11,61
Al ($mmol_c\ kg^{-1}$)	0,0	0,0
H + Al ($mmol_c\ kg^{-1}$)	18,71	33,78
Carbono ($g\ kg^{-1}$)	30	70
Mat. Org ($g\ kg^{-1}$)	50	120
Análises físicas		
Areia ($g\ kg^{-1}$)	260	300
Silte ($g\ kg^{-1}$)	240	280
Argila ($g\ kg^{-1}$)	500	420

* Análises segundo EMPRAPA (1979).

TABELA 2.2 Caracterização do material de solo quanto às diferentes formas de potássio.

FRAÇÃO	K extraído (mg kg^{-1})			
	K total[1]	K HNO_3	K trocável[2]	K não trocável[3]
		LR		
Terra fina	2.423,20 a*	44,08 a	29,82 a	14,26 a b
Areia	2.553,63 a	10.00 b	2,19 d	7,81 b c
Silte	2.503,47 a	12,13 b	11,31 c	0,82 c
Argila	3.595,17 a	38,30 a	16,52 b	21,78 a
		TB		
Terra fina	11.087,00 b	164,66 a b	18,87 b	145,79 a
Areia	10.608,00 b	106,93 b	7,92 c	99,01 a
Silte	17.026,60 a	230,08 a	30,60 a	199,48 a
Argila	5.722,20 c	112,07 b	19,91 b	92,16 a

*Médias seguidas pela mesma letra na mesma coluna, dentro de cada solo, não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% .

[1] Extraído com $HF-HClO_4$

[2] Extraído com Mehlich I

[3] K não trocável = K extraído com HNO_3 – K extraído com Mehlich I

Os teores de K total dos solos *foram* muito superiores aos das demais formas de K, indicando reserva a longo prazo, sendo que, na TB, foram superiores aos verificados no LR. Os teores da forma não trocável de K foram muito maiores em relação à forma trocável na TB, ao passo que para o LR essa diferença foi menor, demonstrando a superioridade da TB para o suprimento de K a médio prazo.

No LR, os teores de K total não foram diferentes entre as frações, enquanto na TE a fração significativamente mais rica nesta forma de K foi o silte e a mais pobre foi a argila, indicando que a reserva a longo prazo na TB concentra-se na fração silte, provavelmente devido à presença de micas e feldspatos potássicos. Segundo Lepsch, Rotta e Valadare (1978), quando a fração

silte apresenta teor de K total superior às demais frações do solo, há um forte indicativo da presença de micas ou de feldspatos potássicos nessa fração.

Para a terra fina do LR, os teores de K total são mais elevados que os obtidos por Silva et al. (1995) no horizonte B de dois LR do Estado do Paraná (641 e 565mg kg^{-1}) nos quais foi constatada, através de análises de DRX, a presença de mica na fração silte e argilominerais 2:1 na fração argila.

Nas frações argila e silte do LR, os teores de K total foram muito próximos e na fração areia menor que aqueles verificados por Meurer Kampf e Anghinoni (1996) em um LR do Rio Grande da Sul, no qual determinaram 2.857mg kg^{-1} na fração silte, 3.440mg kg^{-1} na fração argila e 1.500mg kg^{-1} na fração areia, e foi verificada a presença de argilominerais 2:1 vermiculita com hidróxi-Al nas entrecamadas (VHE) e esmectita com hidróxi-Al nas entrecamadas (EHE) na fração argila e o feldspato ortoclásio nas frações silte e areia. Valores semelhantes também foram obtidos por Ricci et al. (1989) para a fração silte de um LE (2.500mg kg^{-1}) e um LV (1.600mg kg^{-1}) do estado de Minas Gerais, e no LV foi verificada a presença de ilita na fração silte. Os teores de K total determinados para a fração areia do LR foram superiores àqueles verificados por Goedert (1973) na fração areia do horizonte A de um Latossolo originado de basalto (1.800mg kg^{-1}) e inferiores aos verificados para o horizonte A de um Mollisol também originado do basalto (4.400mg kg^{-1}), indicando que, além do material de origem a gênese e a classe do solo podem influenciar a capacidade de fornecer o K a longo prazo.

Na TB, os teores de K total foram superiores àqueles determinados no LR em todas as frações e semelhantes aos verificados pot Moms (1975), citado por Mielniczik (1977), para o horizonte A de um PV (16.800mg kg^{-1}), confirmando que solos menos intemperizados, como aqueles com B textural, tendem a apresentar maiores reservas de K a longo prazo, quando comparados àqueles com

E latossólico. Rodrigues (1984) constatou a presença dc mica e feldspato nas frações areia e silte *e* mica *e* vermimlita com hidróxi-aluminio nas entrecamadas (VHE) na fração argila de u m Terra Bruna Estruturada do maciço alcalino *de* Poços de Caldas, o que reforça a hipótese de os maiores teores de K total determinados *em* todas as frações da TB, quando comparados aos do LR, estarem também relacionados ao m a t e d de origem e à mineralogia do solo.

Segundo Mielniczuk (1977), maiores teores de R total estão associados a solos pouco desenvolvidos, o que pode ser confirmado na comparação entre os resultados obtidos na TB e aqueles verificados no LR *em* todas as frações granulométricas.

Os teores de K não trocável de LR foram superiores na fração argila mas não diferiram estatisticamente daqueles verificados na terra fina, indicando ser a fração argila *a* principal responsável pela reserva de K a médio prazo no LR. Os teores determinados por extração com fervura em HNO_3 para a t e m fina do LR são semelhantes àqueles verificados por Mielniczuk e Selbach (1978) para a t e m fina de um LRd do Rio Grande do Sul também originado do basalto (46,92mg kg^{-1}). As frações areia e silte do LR apresentaram os menores *teores* de K não trocável, embora *tenha* sido um pouco maior na fração areia; na fração silte a quase totalidade do K foi na forma trocável.

Para a TB não houve diferença entre as frações areia c argila quanto aos teores de K *extraído* cum fervura em HNO_3 e nem quanto aos *teores* de K não trocável, tendo a fração silte se mostrado mais rica nesses casos. No LR, *a* fração argila apresentou os maiores teores de K extraído com fervura *em* HNO_3 *e* de K não trocável, que foram semelhantes àqueles determinados na terra fina, indicando que no LR a principal reserva de K não trocável encontra-se na fração argila.

Os teores de K extraído com fervura em HNO_3 na TB foram muito superiores àqueles verificados para o LR, semelhantes aos verificados por Crisóstomo e Castro (1970) em solos com B textural do Estado do Ceará (238,51mg kg^{-1}). Segundo Mielniczuk (1977), solos menos intemperizados tendem a apresentar também teores mais elevados de K extraído com fervura em HNO_3.

Os teores de K extraídos das frações areia, silte e argila do LR com HNO_3 fervente são sensivelmente inferiores àqueles determinados em um LR do Rio Grande do Sul por Meurer, Kämpf e Anghinoni (1996), os quais verificaram 288mg kg^{-1}, 200mg kg^{-1} e 314mg kg^{-1}, respectivamente, nas frações areia, silte e argila, demonstrando que, mesmo dentro de uma mesma classe taxonômica de solo, existe grande variação entre solos quanto aos teores de K extraído com fervura em HNO_3. Isso provavelmente se deve aos diferentes minerais que persistem nos solos, dadas as características ambientais de diferentes regiões do Brasil, sendo o intemperismo menos intenso no Sul, se comparado à região sudeste.

Segundo Metson (1968), citado por Mielniczuk (1977), solos que apresentam teores de K determinados por extração com HNO_3 fervente inferiores a 136mg kg^{-1} apresentam baixa capacidade de fornecimento de K a médio prazo. Esse valor limite pode separar os dois soles estudados, sendo superior àqueles verificados em todas as frações estudadas do LR e inferior aos verificados para a TB nas frações silte e terra fina, indicando que a TB apresenta maior capacidade de suprir o potássio para as plantas a médio prazo e que sua principal reserva de K está na fração silte.

Quando foram submetidos à exaustão de K através das extrações sucessivas, os dois solos e as quatro frações apresentaram diferentes capacidades de liberar K. As três soluções utilizadas também demonstraram diferentes

capacidades de extrair o K, o que pode ser observado através dos resultados apresentados na Tabela 2.3. Todas as causas de variação foram significativas, portanto, a interação tripla E x S x F foi desdobrada, sendo aplicados testes de média para a variável K liberado. Como já era esperada diferença entre os solos quanto a capacidade de liberar o potássio, os resultados foram interpretados em cada solo para as diferentes frações.

As frações dos dois solos liberaram teores maiores que suas reservas de K trocável, demonstrando a liberação de K a partir da forma não trocável, conforme os resultados da Tabela 2.4. Os dois solos apresentaram comportamentos diferentes sendo que, de modo geral, no LR não houve efeito significativo do ácido orgânico no teor de K liberado, ao passo que na TB o citrato liberou mais potássio que os demais tratamentos. Verifica-se ainda, em função dos teores iniciais de K trocável conforme dados da Tabela 2.2, que a TB liberou mais potássio que o LR a partir da forma não trocável em todas as frações estudadas.

A fração areia dos dois solos foi a que liberou menos potássio. No LR isso pode ser atribuído aos seus menores teores iniciais de K trocável e à difícil liberação do K a partir da forma não trocável nessa fração. Os teores de K extraídos na fração areia do LR não foram influenciados pelos ácidos orgânicos, embora na presença desses, tais teores tenham sido um pouco maiores que os iniciais de K trocável, demonstrando a habilidade desses ácidos em extrair o potássio a partir de formas não trocáveis. Na TB, para a fração areia, houve efeito dos ácidos orgânicos na liberação do K, sendo que os maiores teores foram extraídos pelo citrato, seguido pelo oxalato e os menores pela testemunha. Os teores de K liberados nas extrações sucessivas foram superiores aos iniciais de K trocável em todos os tratamentos, evidenciando a liberação de potássio a partir da forma não trocável.

TABELA 2.3 Análise de variância dos teores (mg kg^{-1}) de K extraídos por citrato[1], oxalato[1] e a testemunha[2] nas diferentes frações granulométricas dos solos LR e TB.

CAUSAS DE VARIAÇÃO	GL	QM
EXTRATOR (E)	2	168,431***
SOLO (S)	1	1.401,696***
FRAÇÃO (F)	3	1.178,704***
E x S	2	152,811***
E x F	6	30,912***
S x F	3	763,474***
E x S x F	6	30,850***
RESÍDUO	48	1,990
MÉDIA GERAL		22,19
C.V. (%)		6,36

*** significativo *a* 0,1% de probabilidade pelo teste F.
(1) 10^{-3}mol L^{-1} em NaCl 0.03mol L^{-1}
(2) Solução de NaCl 0,03mol L^{-1}

Na fração silte do LR praticamente houve apenas liberação do K trocável, além de efeito dos ácidos orgânicos que também extraíram uma pequena quantidade do K não trocável cuja reserva inicial já foi a menor entre as frações estudadas. Na TB, a fração silte foi a que liberou mais potássio, se revelando como a de maior importância nesse solo, como reserva de K.

TABELA 2.4 Médias dos teores de potássio extraídos pelos ácidos orgânicos e pela testemunha em oito extrações sucessivas, nas frações terra fina, areia, silte e argila do LR e da TB.

FRAÇÃO	K extraído (mg kg^{-1})		
	TESTEMUNHA[1]	CITRATO[2]	OXALATO[2]
	LR		
Terra fina	30,68 a A*	32,64 a A	33,13 a A
Areia	2,03 a D	2,92 a D	2,76 a D
Silte	10,67 b C	11,60 a b C	14,01 a C
Argila	25,33 a B	24,19 a b B	22,23 b B
	TB		
Terra fina	23,48 b B	39,95 a A	20,70 b B
Areia	14,03 c C	25,45 a D	18,05 b C
Silte	36,35 a A	36,24 a b B	33,48 b A
Argila	21,38 b B	28,94 a C	22,28 b B

*Medias seguidas pela mesma letra minúscula na mesma linha ou maiúscula na mesma coluna dentro de cada solo, não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5%.

[1] Solução de NaCl 0,03 mol L^{-1}

[2] 10^{-3} mol L^{-1} em NaCl 0,03 mol L^{-1}

Embora a maior parte do K liberado na fração silte da TB tenha sido proveniente da forma trocável, essa fração apresentou os maiores teores iniciais de K não trocável e total (Tabela 2.2), podendo ser também a grande fornecedora de K a médio e longo prazos. O oxalato foi o tratamento que menus extraiu potássio do silte na TB.

A fração argila do LR liberou mais potássio que as frações areia e silte e em teores muito superiores aos iniciais de K trocável, o que evidencia a liberação do K a partir da forma não trocável na fração argila, a qual se revelou como a mais importante como fonte de potássio neste solo. A presença de citrato resultou em extração semelhante a da testemunha e a oxalato foi o tratamento que liberou menos K. Na TB, a fração argila liberou mais potássio que a areia e menos que a silte e em todos os tratamentos foi liberada uma pequena porcentagem do K não trocável, especialmente na presença de citrato.

Ricci et al. (1989) investigando a reserva de K em cinco solos de Minas Gerais, verificaram correlações elevadas e significativas entre produção de matéria seca e K absorvido pelo sorgo com os teores de K trocável, não trocável e *total* do solo. Analogamente, os resultados das correlações apresentados na Tabela 2.5 indicam que, de maneira geral, as extrações sucessivas com oxalato e com NaCl 0,03mol L^{-1} (testemunha) puderam estimar o K trocável do sole, ao passo que com citrato foi observada a melhor correlação com o K extraído com HNO_3 fervente e com $HF\text{-}HClO_4$. Isso revela que, dentre os extratores utilizados para as extrações sucessivas, o citrato mostrou maior habilidade pata estimar o K não trocável e o K total do solo e, consequentemente, a reserva de K do solo a médio e longo prazos. Estes resultados são de particular importância, visto que as análises com HNO_3 e com $HF\text{-}HClO_4$ são laboriosas e de maior periculosidade quando comparadas às extrações sucessivas com citrato.

Embora os coeficientes de correlação entre K trocável e K extraído com citrato tenham sido inferiores aos obtidos com oxalato e com a testemunha, são superiores àquele considerado satisfatório (r = 0,720) por Meurer e Anghinoni (1993) entre a absorção de K pelo sorgo e o teor de K trocável de onze solos do Rio Grande do Sul.

TABELA 2.5 Coeficientes de correlação encontrados entre os teores de K extraídos por diferentes métodos de extração nas frações terra fina, areia, silte e argila dos solos estudados.

	Testemunha[1]	Citrato[2]	Oxalato[2]	Mehlich I	HNO_3
Citrato	0,852***				
Mato	0,955***	0,822***			
Mehlich I	0,947***	0,789***	0,944***		
HNO_3	0,596**	0,729***	0,526**	0,524**	
HF-HClO4	0,490**	0,621***	0,433*	0,375*	0,894***

*** Significativo ao nivel de 0,1%.
** Significativa ao nível de 1%.
* Significativo ao nivel de 5%.
(1) Solução de NaCl 0,03mol L^{-1}
(2) 10^{-3}mol L^{-1} em solução de NaCl 0,03mol L^{-1}

O coeficiente de correlação verificado entre K extraido com HNO_3 fervente e K total do solo extraído com HF-$HClO_4$ foi muito superior àquele (r = 0,24) obtido por Prezotti e Defelipo (1987), para treze solos do estado de Minas Gerais. Entretanto, esse resultado deve ser interpretado cum cautela devido ao menor número de solos envolvidos no presente trabalho.

2.7 Conclusões

- O tamanho de partícula, isoladamente, não é um bom parâmetro para estimar o teor de potássio não trocável do solo.
- No LR, a fração argila foi a principal responsável pelas reservas de K do solo enquanto que na TB foi a fração silte.
- Na terra fina, a TB apresentou teor de K trocável inferior ao LR e mostrou maior reserva de K nas formas não trocável e total.

- A forma não trocável é uma importante reserva de K na TB; no LR é uma reserva pequena e de difícil extração.
- A TB tem um potencial de suprimento de K maior que o LR, o que foi evidenciado pelas extrações sucessivas e não pela extração com Mehlich I.
- Extrações sucessivas acessam parte do K não trocável do solo e, com o uso de citrato, pode-se estimar o K disponível ~~a médio e longo~~ prazos.
- Nas extrações sucessivas o citrato extraiu mais potássio do solo que o oxalato e a testemunha.

2.8 Referências bibliográficas

ANDA. Associação Nacional para Difusão de Adubos e Corretivos Agrícolas. **Anuário Estatístico do Setor de Fertilizantes: 1996.** São Paulo, ANDA, 1997. 152p.

BLAKE, G.R.; HARTGE, K. Bulk density. In: KLUTE, A (ed.). **Methods of soil analysis**. 2. ed. Madison: American Society of Agronomy, 1986. v.1, p.363-75.

COMISSÃO DE FERTILIDADE DO SOLO DO ESTADO DE MINAS GERAIS, **Café. h:_____. Recomendações para o uso de corretivos e fetilizantes em Minas Gerais;** 4ª Aproximação., Lavras, **1989, p.112-115.**

CRISÓSTOMO, L.A.; CASTRO, S.F. de. Poder de suprimento de potássio de solos da zona fisiográfica de Baturité, Ceará, Brasil. **Turrialba**, São José, v.20, n.4 p. 425-433, Set. – Oct.1970.

DAY, P.R. Pratical fractionation and particle *size* analysis. In: BLACK, C.A. (ed). **Methods of soil analysis.** Madison: ASA, 1965. v.1, p.545-566.

EMBRAPA. Ministério da Agricultura. Serviço Nacional de Levantamento e Conservação de Solos. **Manual de métodos de análise de solo**. Rio de Janeiro, 1979.

FOX, T.R.; COMERFORD, N.B. Low-molecular-weight organic acids in selected forest soils of southeastern USA. **Soil Science Society American Journal.** Madison, v. 54, n. 4, p.1139-1144, Jul-Aug. 1990.

GARDNER, W.K.; BARBER, D.A.; PARBERY, D.G. The acquisition of phosphorus by *Lupinus albus* L.:III The probable mechanism by which phosphorus movement in the soil/root interface is enhanced. **Plant and Soil** London, v. 70, n. 1, p.107-204, 1983.

GOEDERT, J.W. ***Cation* equilibria in soils of Rio Grande do Sul, Brazil.** Madison: University of Wisconsin, 1973. 102 p. (Tese de Doutorado *em* Solos).

HELMK, P.A.; SPARKS, D.L. Lithium, sodium, potassium, rubidium and cesium. In: **BLACK, C.A., Methods of soil analysis**, part 3. Madison: American Society of Agronomy, 1986. p.551-574.

HIROCE, R.; BATAGLIA, O.C.; MORAES, F.R.P.; GALLO, J.R.; NERY, C.; LAUN, C.R.P. Relações entre os teores de macronutrientes, boro e zinco das folhas de cafeeiro *e* as produções. **Ciência e Cultura,** São Paulo, v, 27, n. 4, p.390-399, abr. 1975.

KAURICHEV, I.S.; IVANOVA, T.N. & NOZDRUNOVA,Ye.M. Low-molecular organic acid content of water-soluble organic matter in soils. **Soviet Soil Science.** Eastern Aye, v 1, p.223-229. 1963.

JACKSON, M.L. **Soil chemical analysis**. Englewood cliffs, Prentice Hall, 1958. 498p.

LEPSCH, I.F.; ROTTA, C.L.; VALADARE, J.M.A.S. Mineralogia, classificação e formas de potássio em solos da estação experimental de Pindorama, SP. Revista Brasileira de Ciência do Solo, Campinas, v. 2, n. 1, p.63-68, jan-abr. 1978.

LOPES, A.S.. Cultura do café In: YAMADA, T.:IGUO, K.; MUZILLI, O.; USHERWOOD, N.R. O potássio na agricultura brasileira. Anais do Simposio sobre Potássio na Agricultura Brasileira. Piracicaba: Potafos Instituto Internacional da Potassa Fundação IAPAR, 2982. p.51-67.

MANLEY, E.P.; EVANS, L.J. Dissolution of feldspars by low-molecular-weight aliphatic and aromatic acids. Soil Science, Maryland, v. 141, n.2, p.106-1 12, Feb. 1986.

MARTIN, H.W.; SPARKS, D.L. Kinetics of nonexchangeable potassium release from two Coastal Plain soils. Soil Science Society American Journal, Madison. v. 47 n. 5, p.883-888, Sep-Oct. 1983.

MARTIN, H.W.; SPARKS, D.L. On the behavior of nonexchangeable potassium in soils, Communications in Soil Science and Plant Analysis, Madison, v. 16, n. 2, p. 133-162, Feb. 1985.

McCLEAN, A.J.; LUTWICK,L.E.; BISHOP, R.F. Fertility studies on soil types. VI. The effect of continued cropping in the greenhouse on the potassium suplying power of soils. Candian Journal Agricultural Science, v.35, n. 5, p.397-406, 1955.

McCLEAN, E.O. WATSON, M.E. Soil measurements of plant-available potassium. In: MUNSON, R.D. (ed.) Potassium in agriculture. Madison: ASA. CSSA. SSSA, 1985. p.277-308.

MEHTA, S.C.; MEEL, P.K.; GREWAL, K.S.; SINGH. M. Release of non-exchangeable potassium in Entisols. Journal of the Indian Society of Soil Science, New Delhi, v.43, n. 3, p.351-356, 1995.

MEURER, E.J.; ANGHINONI, I.. Disponibilidade de potássio e *sua* relação com parâmetros do solo. Revista Brasileira de Ciência do Solo, Campinas, v. 17, n. 3, p. 377-382, set-dez. 1993.

MEURER, E.J.; KAMPF, N.; ANGHINONI I. Fontes potenciais de potássio em alguns solos do Rio Grande do Sul. Revista Brasileira de Ciência do Solo, Campinas, v. 20, n. 1, p.41-47, jan-abr. 1996.

MIELNICZUK, J.; SELBACH, P.A Capacidade de suprimento de potássio de seis solos do Rio Grande do Sul. . Revista Brasileira de Ciência do Solo, Campinas, v. 2, n. 2, p.115-120, maio-ago. 1978.

MIELNICZUK, J. Formas de potássio em solos do Brasil. . Revista Brasileira de *Ciência* do Solo, Campinas, v. 1, n. 2-3, p.55-61, jan-abr. 1977.

MIELNICZUK, J. O potássio no solo. 4ed. Piracicaba: Instituto da Potassa & Fosfato (EUA), Instituto Internacional da Potassa (Suíça), 1982, 80p. (Boletim técnico, 2).

MORAES, E.C. Aspectos da mineralogia *e* gênese do solos do complexo cristalino em Encruzilhada do Sul. Porto Alegre, UFRGS, *1975.* (Tese de Doutorado).

MORAES, F.R.P.; CERVELINI, G.S.; LAZZARINI, W. Adubação química com N, P, K, *3* e Zn *em* cafeeiros plantados *em* Latossola Vermelho Amarelo Orto da região de Campinas. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA CAFEEIRA, 2, 1974, Poços de Caldas. Resumos... Rio de Janeiro: IBC/GERCA, 1974. p.281-282.

NACHTIGALL, G.R.; VAHL, L.C. Formas de potássio em solos da região sul do Estado do Rio Grande do Sul. Revista Brasileira de Ciência do Solo, Campinas, v. 13, n. 1, p.7-12, jan-abr. 1989.

OLIVEIRA, V.; LUDWICK, A.E.; BEATTY, M.T. Potassium removed from some southern brazilian soils by exhaustive cropping and chemical extraction methods. Soil Science Society American Proceedings, Madison, v. 35, n. 5, p.763-767,Sep-Oct. 1971.

PRATT, P.F. Potassium. In: BLACK, C.A., ed. Methods of soil analysis, part 1. 3 ed. Madison: American Society of Agronomy, 1973. p.1022-1032 . (Agronomy Series, 9).

PREZOTI, L.C.; DEFELIPO, B.V. Formas de potássio em solos do Estado de Minas Gerais. Revista Brasileira de Ciência do Solo, Campinas, v 11, p.109-114. março. 1987.

RAIJ, B. van. Avaliação da fertilidade da solo. Piracicaba: Instituto da Potassa e Fosfato – Instituto Internacional da Potassa. 1981. 142p.

RAIJ, B.van; QUAGGIO, J.A. Disponibilidade de potássio em solos para capim-braquiária cultivado em vasos. Bragantia, Campinas, v. 43, n. 2, p.531-539, 1984.

RAO, D.N.; MIKKELSEN, D.S. Effect of rice straw additions on production of organic acids in a flooded soil. Plant and Soil Dordrecht, v. 42, n. 2, p.303-311, Jun. 1977.

RICCI, M.S.F.; DEFELIPO, B.V.; COSTA, L.M.; REZENDE, S.B. As frações granulométricas do solo como reserva de potássio para as plantas. . Revista Brasileira de Ciência do Solo, Campinas, v. 13, n. 2, p.181-186, maio-ago. 1989.

RITCHEY, K.D. O potássio nos oxissolos e ultissolos dos trópicos úmidos. Piracicaba, Instituto da Potassa e Fosfato, Instituto Internacional da Potassa, 1982. 60p. (Boletim Técnico, 7).

RODRIGUES, T.E. Caracterização e gênese de solos brunos do maciço alcalino de Poços de Caldas (MG). Piracicaba: ESALQ, 1984. (Tese – Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas).

ROSOLEM, C.A. MACHADO, J.R.; RIBEIRO, D.B.O.. Formas de potássio no solo e nutrição potássica da soja. Revista Brasileira de Ciência do Solo, Campinas, v. 12, n. 2, p.121-125, maio-ago. 1988.

SCHULTE, E.E. & COREY, R.B. Extraction of potassium from soils with Sodium Tetraphenylboron. Soil Sci. Soc. Am. Proc. Madison. 29:33-35, 1965.

SILVA, D.N.; MEURER, E.J.; KAMPF, N.; BORKERT, C.M. Mineralogia e formas de potássio em dois latossolos do estado do Paraná e suas relações com a disponibilidade para as plantas. Revista Brasileira de Ciência do Solo, Campinas, v. 19, n. 2, p.433-439, maio-ago. 1995.

SILVA, D.N.. Mineralogia e formas de potássio e suas relações com a disponibilidade para as plantas em Latossolos Roxo do Estado do Paraná. Porto *Alegre:* UFRGS, 1994. 95p.(Dissertação – Mestrado em Ciência do Solo).

SILVA, E.B. Potássio para cafeeiro: efeito de fontes, doses e determinação de cloreto. Lavras: UFLA, 1995. 87p. (Dissertação – Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas).

SIMARD, R.R.; KIMPE, D.C.R.; ZIZKA, J. Release of potassium and magnesium from soil fractions and its kinetics. Soil Science Society American Journal. v.56; n.5, p.1421-1428, Sep-Oct. 1992.

SIMARD, R.R.; KIMPE, D.C.R.; ZIZKA, J. The kinetics of nonexchangeable potassium and magnesium release from Quebec soils. Canadian Journal Soil Science. Otawa, v.69, n.3, p.663-675, Aug. 1989.

SONG, S.K.; HUANG, P.M. Dynamics of potassium release from potassium-bearing minerals as influenced by oxalic and citric acids. Soil Science Society American Journal, Madison, v. 52, n. 2, p.383-390, Mar-Apr. 1988.

SPAKHOV, Y. M.; SPAKHOVA, A.S.. Composition of free-water soluble organic compounds in the rhizosphere of some tree species. Soviet Soil Science. Eastern Ave, v. 2, p.703-710. 1970.

SPARKS, D.L. Chemistry of soil potassium in Atlantic Coastal Plain Soils: a review. Communications Soil Science Plant Analysis, New York, v. 11, n. 5, p.435-449, Mar. 1980.

SPARKS, D.L. Potassium dynamics in soils. Advances in Soil Science, New York, v. 6, p.1-63, 1987.

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

STEVENSON, F.J. Organic acids in soil.. In: McLAREN, A.D.; PETERSEN, G.H. Soil Biochemistry (eds). New York: Academic Press, v. I, p.110-146, 1967.

STEVENSON, F.J.; ARDAKANI, M.S. Organic matter reactions involving micronutrients in soils. In: MORTVEDT et al. Micronutrients in Agriculture. Madison: SSSA. 1972. p. 79-114.

WANG, T.S.C.; CHENG, S.Y.; TUNG, H. Dynamics of soil organic acids. Soil Science. Maryland, v. 104, n. 2 p.138-144. Aug. 1967.

YONG-GUAN, Z.; JIA-XIAN, L. **Release** of **soil** nonexchangeable **K by** organic **acids. Pedosphere**, Beijing, v.3, n.3; p.269-273. **1993.**

CAPÍTULO 3

CINÉTICA DE LIBERAÇÃO DO POTÁSSIO EM SOLOS DE REGIÕES CAFEEIRAS: EFEITO DE ÁCIDOS ORGÂNICOS

3.1 Resumo

Estudos de cinética de liberação de K podem contribuir para a avaliação da sua disponibilidade no solo para as plantas. Este trabalho teve como objetivos investigar a cinética de liberação do potássio nas frações terra fina, areia, silte e argila de dois solos do estado de Minas Gerais, Brasil, originalmente cultivados com cafeeiro e comparar quatro equações para descrevê-la. As frações foram submetidas a oito extrações sucessivas (0 a 665h) com citrato e oxalato 10^{-3} mol L^{-1} sendo os resultados de K liberado somados e plotados em função do tempo. Foram comparadas as equações de ordem zero, primeira ordem, Elovich e parabólica de difusão para verificar qual delas melhor descreve a cinética de liberam do K. Na condução do experimento utilizaram-se amostras do horizonte B de um Latossolo Roxo (LR) originado de basalto e uma Terra Bruna Estruturada (TB) originada de sienito nefelínico. Para cada equação foram calculados o coeficiente de correlação (r) e o erro padrão da estimativa (EP). A equação de primeira ordem descreveu melhor os resultados do LR e a equação de Elovich se ajustou melhor aos resultados da TB. As velocidades de liberação do K para o LR foram semelhantes em todas as frações estudadas e não foi observado efeito dos ácidos orgânicos na velocidade de liberação do K porque a maior parte dele era proveniente da forma trocável. Na TB, o citrato acelerou a liberação do K em todas as frações estudadas, tendo a fração silte apresentado maior velocidade, porque a maior parte do K proveniente dela estava na forma trocável.

KINETICS OF K RELEASE FROM SOILS OF BRAZILIAN COFFEE REGIONS: EFFECT OF ORGANIC ACIDS

3.2 Abstract

Kinetics studies on the release of potassium from soils can contribute to a better understanding of K availability to plants. This study was conducted to evaluate the kinetics of K release from different soil fractions (whole soil, clay, silt, and sand) of B-horizon samples of a Dusky-Red Latosol (DR, which is a basalt-derived Oxisol) and a Structured-Brown-Earth Soil (SBE, which is a sienite-derived Ultisol), both representative soils from coffee regions of Minas Gerais State, Brazil. Potassium release from each soil fraction was measured by eight successive extractions (0 - 665h) with 10^{-3} mol L^{-1} of either citrate or oxalate. First-order, Elovich, zero-order, and parabolic diffusion equations were used to check for the best fit, which was done by correlation as well as least-squares analyses. The kinetics of K release in the DR soil was best described by the first-order equation, whereas the Elovich equation gave the best fit in the SBE soil. All soil fractions of the DR soil behave the same way as for the rate of K release. There were no effect of either citrate or oxalate on the kinetics of K release from the DR soil, which had most of its K supply coming from the exchangeable form. Citrate caused an increase in the rate of K release from the SBE soil. In such soil, the highest rate was observed for the silt fraction, probably because most of its K was in the "exchangeable" form.

3.3 Introdução

As baixas reservas naturais de K na maioria dos solos brasileiros implicam na dependência de sua importação para a agricultura e justificam a realização de pesquisas, no Brasil visando racionalizar a adição de fertilizantes potássicos ao sola.

Estudos sobre a mineralogia dos solos e os teores de K nas diferentes formas podem contribuir para o entendimento da dinâmica do nutriente. Entretanto, tais estudos, quando conduzidos isoladamente, fornecem pouca informação sobre o comportamento do solo ao ser submetido ao esgotamento do potássio. Cultivos sucessivos podem promover a liberação do potássio e permitem estimar a capacidade do solo em fornecer o potássio, entretanto, envolvem experimentos de longa duração.

Extrações sucessivas do potássio com extratores químicos podem simular o efeito da planta em absorver K do solo, disponibilizando resultados em curto prazo, alem de permitir investigar o comportamento do solo e de suas diferentes frações granulométricas quanto à capacidade de fornecimento do K. Estudos de mineralogia e de cultivos sucessivos com plantas ate atingir a exaustão do K são muito práticos mas também o uso de soluções de citrato e oxalato em experimentos de extrações sucessivas apresentam a vantagem de serem elas, exsudatos radiculares naturalmente encontrados na rizosfera de plantas e estarem envolvidas na liberação do K dos solos. Desta forma, através de extrações sucessivas com ácidos orgânicos, pode-se investigar a cinética de liberação do K do solo bem como ajustar modelos matemáticos que auxiliam na interpretação dos resultados e permitem estimar o comportamento do solo na liberação do potássio.

As equações matemáticas mais utilizadas para investigar a liberação do R do solo são as de ordem zero, de primeira ordem, de Elovich e parabólica de difusão sendo que *cada* modelo se relaciona COM determinado comportamento

do solo. As equações são comparadas através dos valores do coeficiente de correlação (r) e do erro padrão da estimativa (EP); ajustada uma equação, seu coeficiente angular é relacionado à velocidade de liberação do K. Portanto, através desses coeficientes podem ser comparadas as velocidades de liberação de K de diferentes materiais.

Este trabalho teve como objetivo investigar a cinética de liberação do potássio do solo pelas frações granulométricas terra fina, areia, silte e argila de UM Latossolo Roxo e uma Terra Bruna Estruturada do estado de Minas Gerais cultivados com cafeeiro, bem como ajustar modelos matemáticos para descrevê-la.

3.4 Referencial teórico

A dinâmica de liberação do potássio pode ser variável de solo para sole dependendo de características como grau de desenvolvimento, material de origem e tipo de argilominerais (Mielniczuk, 1982). Assim, é necessário que se conheça essa dinâmica, de modo a dimensioná-la através de análises de fácil execução fornecendo subsídios para as recomendações de adubação (Martin e Sparks, 1985).

Estudos sobre a disponibilidade de potássio no soto têm enfatizado a necessidade de quantificação das taxas em que é liberado (Martin e Sparks, 1985; Comerford, Harris e Lucas, 1990; Sirnard Kimpe e Zizka 1992). O conhecimento dessas taxas pode contribuir para o melhor entendimento da disponibilidade de K para as plantas (Meurer e Rosso, 1997)

A disponibilidade do K estrutural para as plantas pode ser estimada com cultivos sucessivos do solo com plantas que avaliam a fração do K extraido em determinado tempo de cultivo (Crisóstomo e Castro, 1970; Oliveira, 1970; Mielniczuk e Selbach, 1978).

Um grande número de métodos e extratom tern sido utilizado para estudar a taxa de liberação de potássio do solo e de minerais (Datta e Sastry, 1993). Extrações sucessivas com soluções de sais, ácidos inorgânicos e orgânicos (Yong-Guan e Jia-Xian, 1993), resinas trocadoras de cátions (Waddy e Vimpany, 1970) e sódio tetra fenil boro (Schulte e Corey, 1965) são utilizadas em estudos de cinética de liberação de K do solo (Martin e Sparks, *1985).*

3.4.1 Ácidos orgânicos em estudos de cinética

Em estudos de cinética de liberação de potássio de minerais puros (Manley e Evans, 1986; Song e Huang, 1988) e do solo (Sirnard, Kimpe *e* Zizka, *1989;* Simard, Kimpe *e* Zizka, 1992; Yong-Guan e Jia-Xian, 1993; Mehta *et* al., 1995), têm sido utilizadas extrações sucessivas cum ácidos orgânicos como citrato *e* oxalato, corn a grande vantagem de serem *essas* substâncias naturalmente encontradas na rizosfera *de* plantas (Stevenson, 1982; Strom, Olsson e Tyler, 1994; Grierson, 1995).

3.4.2 Fatores do solo que afetam a cinética de liberação do K do solo

3.4.2.1 Condições de pH e temperatura

Feigenbaum, Edelstein e Shainberg (1981) estudaram a cinética de liberação de K e cátions estruturais das micas biotita, flogopita *e* muscovita sob condições neutras *e* ácidas e verificaram que, para biotita e flogopita, as taxas de liberação de K e de cátions estruturais foram semelhantes sob condições ácidas, em que predominou a decomposição. Por outro lado, *a* taxa de liberação de K foi significativamente maior que a de cátions estruturais sob condições neutras, em que a difusão predominou. Para muscovita, a taxa de liberação de K foi maior que a de *Al* em condições ácidas ou neutras, portanto, segundo os autores, na muscovita predominou o mecanismo de difusão.

Talukdar, Khera e Barua (1992) estudaram a cinética de liberação de potássio de nove solos de diferentes texturas sob o efeito de duas temperaturas e verificaram elevada correlação entre o potássio absorvido pela mostarda e pelo trigo e aquele liberado por resina saturada com H^+. Os coeficientes das equações de primeira ordem ajustadas para a liberação de potássio pela resina também se correlacionaram bem com as quantidades de potássio absorvidas pelas plantas. A quantidades de potássio liberadas para mina foram 10 a 12% maiores a 35°C do que a 25°C.

3.4.2.2 Granulometria

Datta e Sastry (1993) estudando a taxa de liberação de potássio em diferentes tamanhos de partículas em cinco diferentes solos, verificaram que para dois dos solos estudados, não houve diferença estatística entre os coeficientes de liberação de primeira ordem nas diferentes frações granulométricas, enquanto que para os outros, o tamanho de partícula influenciou a taxa de liberação de K.

Cox e Joern *(1997)* estudando a cinética de liberação de K de frações granulométricas do solo, verificaram um aumento na taxa de liberação de potássio com o decréscimo no tamanho de partícula devido ao aumento na área de superficie especifica e o decréscimo no caminho para a difusão intrapartícula. Sirnard, Kimpe e Zizka (1992) também verificaram, em alguns solos canadenses, o aumento na liberação de potássio não trocável por citrato, à medida que diminuiu o tamanho de partícula. Dhillon e Dhillon (1990) verificaram que durante o periodo inicial da remoção de K, solos de textura mais fina podem liberar mais potássio não trocável do que aqueles de textura mais grossa.

Talukdar, Khera e Barua (1992) estudaram a cinética de liberação de potássio de nove solos de diferentes texturas e verificaram, através das

constantes de primeira ordem, que a taxa de liberação de potássio foi cerca de duas a três vezes maior nos solos com altos teores de silte+argila do que nos solos de texturas mais arenosas.

Munn, Wilding e McLean (1976) através de extrações sucessivas por dez dias com $CaCl_2$ 0,01mol L^{-1}, verificaram para quatro solos de Ohio (EUA) de diferentes mineralogias, uma grande faixa de variação na liberação diária e cumulativa de potássio, para o mesma tamanho de partícula e também para diferentes tamanhos de partícula, no mesmo solo. Para todos os solos, a fração argila liberou mais potássio por unidade de peso.

3.4.2.3 Mineralogia

Hundal e Pasricha (1993) investigaram a cinetica de liberação de K usando resina saturada com H em perfis de solos de diferentes materiais de origem e com predomínio de ilita na fração argila e verificaram que os valores dos coeficientes de liberação de K não trocável apresentaram grandes variações em suas magnitudes, o que foi atribuído às diferenças mineralógicas entre os solos.

Song e Huang (1988) estudaram a dinâmica de liberação de potássio pelas micas biotita e muscovita e pelos feldspatos microclina e ortoclásio reagindo com soluções de citrato e oxalato 0,01 $molL^{-1}$ pelo período de 30 dias. Os autores verificaram, pelas equações de primeira ordem utilizadas para descrever a cinética, que as taxas de liberação de K variaram com a natureza dos ácidos orgânicos e com a composição química, ligação atômica, estrutura cristalina e seqüência de formação das fontes minerais de potássio, sendo que a liberação de potássio dessas fontes foi para biotita > microclina ≅ ortoclásio > muscovita.

Yong-Guan e Jia-Xian (1993) investigaram o efeito de citrato e oxalato 0,01 mol L^{-1} sobre a cinética de liberação de K do solo, verificando que a

liberação foi influenciada pela natureza do ácido, sendo a quantidade extraída com malato muito maior que aquela com citrato. A liberação do potássio não trocável do solo foi compreendida como dois processos cinéticos de primeira ordem, sendo o mais rápido atribuído ao potássio de esfera externa e o mais lento ao potássio de esfera interna nas entrecamadas dos minerais. As taxas de liberação de potássio não trocável pelos ácidos orgânicos nos solos estudados foram significativamente correlacionadas (r = 0,859-0,966) com as quantidades de K não trocável extraídas com fervura em HNO_3 1mol L^{-1} por 10 minutos.

Simard, Kimpe e Zizka (1992) estudaram a cinética de liberação de potássio das frações silte e argila de quatro solos por 15 extrações sucessivas com citrato na concentração 5 x 10^{-3}mol L^{-1} durante o periodo de 3.200 horas. Os solos foram caracterizados mineralogicamente e se verificou o dominio de feldspato e quartzo na fração silte e vermiculita e mica hidratada na fração argila. A cinética de liberação de K não trocável foi descrita pos uma equação de difusão parabólica. As maiores quantidades e taxas de liberação de potássio ocorreram na fração silte e a extração com citrato multou na dissolução de filossilicatos trioctaedrais, em dois dos solos estudados, e na transformação de micas dioctaedrais em vermiculita, nos outros dois. As quantidades e taxas de liberação de potássio pelos solos foram bem correlacionadas com as formas de K extraídas com fervura em HNO_3 1 mol L^{-1}, mas não com os teores de K total determinados com digestão em HF.

A taxa de liberam de K não trocável das entrecamadas de micas (Mortland, 1961; Reed e Scott, 1962; Jackson, 1964; Sinclair, 1979; Feigenbaum, Edelstein e Shainberg, 1981) e vermiculita (Mortland e Ellis, 1959) é um processo de difusão. Um processo de difusão e caracterizado por um relacionamento hear entre o percentual de K liberado e a raiz quadrada do tempo (Spark, Zelazny e Martens, 1980; Feigenbaum, Edelstein e Shainberg, 1981; Martin e Sparks, 1983). A diferença de concentração entre o potássio

trocável e aquele da solução externa comanda a direção e a força dessa difusão. Segundo Datta e Sastry (1993), a taxa de liberação de potássio de minerais micáceos é dependente da quantidade total de potássio presente no mineral, da superfície especifica e da cristalinidade ou estádio de degradação do mineral.

Mortland e Ellis (1959) verificaram que a liberação de K de vermiculita foi de primeira ordem quando utilizaram a técnica de lixiviação com NaCl0,1 mol L^{-1}. Usando cultivos sucessivos e técnica da incubação a quente para extrair K não trocável, Burns e Barber (1961) verificaram que a liberação foi de primeira ordem, inicialmente, e depois foi de ordem zero.

Usando extração com HNO_3 Huang, Crossan e Rennie (1968) verificaram liberação de primeira ordem para biotita, muscovita e microclina. A constante de liberação de K para microclina foi pouco menor que para muscovita, enquanto para flogopita foi cerca de uma ordem de magnitude maior e para biotita duas ordens de magnitude maior do que para muscovita.

3.4.3 Modelagem matemática da cinética

3.4.3.1 Equações

As equações matemáticas mais utilizadas para descrever a cinética de liberação de potássio do solo são as de ordem zero, de primeira ordem, de Elovich e a parabólica de difusão, que são detalhadas em Sparks (1989).

Martin e Sparks (1983) determinaram coeficientes de cinética de primeira ordem para liberação de K não trocável de solos, usando resina saturada com H^+. Os coeficientes de velocidade de primeira ordem para a liberação de K variaram de 1,1 a 2,2 x 10^{-3} h", indicando lenta liberação. Os autores verificaram que a equação de difusão parabólica também explicou bem

os dados, concluindo que a difusão foi também fator limitante na liberação de K. As equações de Elovich e de ordem zero não descreveram bem a cinética.

Hundal e Pasricha (1993) usando resina saturada com H^+ para extrair K do solo testaram, por análise de regressão dos quadrados mínimos, as equações de ordem zero, primeira ordem, função potência, Elovich e parabólica de difusão, para descrever a cinética de liberação de K não trocável de três solos de diferentes regiões climáticas do estado de Punjab, na Índia. Verificaram que para descrever a cinética de liberação de potássio do solo, a equação de primeira ordem foi a melhor entre as equações estudadas. Os valores dos coeficientes de velocidade de liberação exibiram grande variação em suas magnitudes, o que foi atribuído às diferenças mineralógicas entre os solos estudados,

Martin e Sparks (1983) testaram as equações de Elovich, parabólica de difusão, primeira ordem e de ordem zero, através de análise de regressão e do cálculo do erro padrão da estimativa, para determinar qual delas melhor descreve a cinética de dessorção do K dos solos estudados, em função do tempo. A equação de primeira ordem foi a que melhor se ajustou aos resultados, embora a equação de difusão parabólica tenha descrito satisfatoriamente, indicando ser esta reação controlada pela difusão. As equações de ordem zero e de Elovich não descreveram bem os dados o que foi demonstrado pelos maiores valores de EP

Hundal e Pasricha (1993), estudando a cinética de liberação de K em perfis de três diferentes solos, encontraram um melhor ajuste aos dados para a equação de primeira ordem, em relação às equações de Elovich, difusão parabólica, ordem zero e função potência. As equações de Elovich e função potência também descrevem bem os dados, entretanto, a equação de ordem zero não se ajustou bem, como demonstrado pelos baixos valores de R2 (0,703 - 0,809) e elevados valores de EP da estimativa (1,2 - 1,9cmol kg^{-1}). Para primeira ordem foram maiores os valores de R2 (0,936 - 0,987) e menores os de EP (0,0010 - 0,0033cmol kg^{-1}). Os valores para os coeficientes de liberação de

primeira ordem variaram de 0,0 18 a 0,049h'' e segundo os autores, representam taxas médias de liberação de K em solos.

Cox e Joern (1997) compararam as equações de Elovich, potência e parabólica de difusão para modelar a liberação de potássio em onze amostras de diferentes solos do meio oeste dos Estados Unidos da América. As três equações descreveram bem a cinética, entretanto, o modelo de Elovich não descreveu adequadamente a fase inicial da liberação. Os dados da equação parabólica de difusão renderam duas linhas de tendência, sugerindo duas diferentes taxas de difusão. Seus estudos mostraram que modelos matemáticos podem ser utilizados para inferir sobre os possíveis mecanismoç de liberação de K no solo.

3.5 Material e métodos

3.5.1 Extrações sucessivas

Nos extratos obtidos no ensaio com extrações *sucessivas*, como está detalhado no item 2.5.3 do Capitulo 2 desta dissertação (Material *e* métodos), foram determinadas as concentrações de potássio de cada extração e então calculados os teores de potássio liberado pelo material de solo. Os resultados dos teores de potássio liberados foram somados, calculando-se, então, os teores acumulados. As concentrações de potássio nos extratos foram determinadas por fotometria de chama e os cálculos dos teores liberados foram realizados no programa Excel.

3.5.2 Modelagem matemática da cinética

Para determinar a equação que melhor descreve a cinética de liberação de potássio dos solos em função do tempo, foram testadas, por análise de regressão, as equações de ordem zero, de primeira ordem, equação parabólica de difusão e equação de Elovich apresentadas abaixo:

Equação de ordem *zero* $(K_\infty - K_t) = a - b\,t$

Equação de primeira ordem $Ln\,(K_\infty - K_t) = a - b\,t$

Equação parabólica de difusão $(K_t / K_\infty) = a + b\,t^{1/2}$

Equação de Elovich $K_t = a + b\,Ln\,(t)$

sendo:

K_t a quantidade acumulada de K liberada até o tempo t;

K_∞ o máximo de K liberado;

t o tempo;

a o intercepto no eixo das ordenadas;

b o coeficiente de velocidade da liberação do K.

Para a equação de ordem zero, os resultados da diferença entre K_∞ e K_t foram plotados em gráficos em função do tempo e, através de regressão linear, foram obtidas as equações e os valores dos coeficientes de determinação (r^2) de cada equação.

As equações de primeira ordem foram obtidas segundo Martin & Sparks (1983). Os resultados do logarítmo da diferença entre K_∞ e K_t foram plotados em gráficos em função do tempo e, através de regressão linear, foram obtidas as equações e os valores dos coeficientes de determinação (r^2) de cada equação.

A equação parabólica de difusão foi obtida da forma simplificada, segundo Martin & Sparks (1985). Os resultados da divisão K_t / K_∞ foram plotados em gráficos em função da raiz quadrada do tempo e, através de regressão linear, foram obtidas as equações e os valores dos coeficientes de determinação (r^2) de cada equação.

No estudo da equação de Elovich, os valores de K_t foram plotados em gráficos em função do logarítmo do tempo e, através de regressão linear, foram

obtidas as equações e os dores dos coeficientes de determinação (r^2) de *cada* equação.

Para *cada* equação, foi calculado o coeficiente de correlação (r) obtido pela raiz quadrada do coeficiente de determinação (r^2). O erro padrão da estimativa (EP) é definido por: $EP = [\Sigma (Kt - Kt^*)^2 / (n-2)]^{1/2}$, sendo Kt e Kt* as quantidades de K liberadas, medidas no experimento e estimadas pela equação, respectivamente, no tempo t, e n e o número de observações (Jardine & Sparks, 1984). Para calcular os valores de K_t, os resultados de potássio liberado em cada uma das oito extrações, foram sucessivamente somados, de modo cumulativo.

Os cálculos foram realizados em planilhas eletrônicas do programa Excel e as *regressões* e equações foram obtidas no programa Sigma plot.

Os tratamentos foram oito extrações sucessivas de K no periodo de 0 a 665h em dois solos (LR e TB), quatro frações granulométricas (areia, silte, argila e terra fina) com *dois* ácidos orgânicos (citrato e oxalato) na concentração 10^{-3}mol L" e a testemunha de concentração zero de ácidos orgânicos. Os tratamentos foram feitos com três repetições.

3.6 Resultados e discussão

As equações matemáticas de ordem zero, primeira ordem, Elovich e parabólica de difusão foram testadas através de análise de regressão dos quadrados mínimos, para determinar qual delas é a melhor para descrever a liberação do potássio dos solos. Para *cada* Equação foram calculados o coeficiente de correlação (r) e o erro padrão da estimativa (EP) e, entre as equações utilizadas, as de primeira ordem e de Elovich foram as que melhor se ajustaram aos resultados experimentais. Um bom ajuste indica que a equação pode ser utilizada com sucesso para descrever a cinética de liberação de K.

Para o LR, a equação de primeira ordem foi a que melhor descreveu a liberação do K para a solução extratora, conforme pode ser observado pelos

maiores valores dos coeficientes de correlação (r) e menores valores do erro padrão da estimativa (EP) apresentados na Tabela 3.1. As equações de ordem zero e parabólica de difusão não se ajustaram bem aos resultados e seus coeficientes são apresentados em anexo nas Tabelas 1.A e 3.A, respectivamente. Young-Guan e Jia-Xian (1993), utilizando Gomo extratores soluções de citrato e oxalato para investigar a cinética de liberação do K de doze solos do sul da China, também encontraram melhor ajuste da equação de primeira ordem para descrever os resultados. Song e Huang (1988), utilizando soluções de citrato e oxalato como extratores, igualmente verificaram que a equação de primeira ordem foi a melhor para descrever a liberação do potássio dos minerais biotita, muscovita, microclina e ortoclásio.

Através dos coeficientes de velocidade (b) das equações de primeira ordem ajustadas para descrever a cinética de liberação do potássio do Latossolo Roxo apresentados na Tabela 3.2, verifica-se que as diferenças de velocidade entre as frações ou entre os tratamentos foram pouco expressivas.

TABELA 3.I. Coeficientes de **correlação (r)** *e* erro **padrão da estimativa (EP)*** das equações **usadas para descrever a** liberação **de** potássio nas frações terra fina, areia silte *e* **argila** de *um* Latossolo **Roxo.**

	Ordem zero		Prim. ordem		Elovich		Parabólica	
	$(K_\infty - K_t) = a - b\,t$		$Ln(K_\infty - K_t) = a - b\,t$		$K_t = a + b\,Ln(t)$		$(K_t / K_\infty) = a + b\,(t)^{1/2}$	
	r	EP	r	EP	r	EP	r	EP
	Testemunha[1]							
Terra fina	0,421	2,80	**0,940**	2,30	**0,894**	4,16	**0,481**	4,92
Areia	**0,544**	0,45	**0,967**	0,45	**0,908**	1,84	**0,867**	0,28
Silte	**0,492**	0,78	***0,950***	0,61	**0,883**	1,53	**0,485**	1,61
Argila	**0,305**	2,31	**0,838**	2,23	0,831	4,69	**0,427**	4,33
	Citrato[2]							
Terra fina	0,443	3,95	***0,955***	3,07	0,930	3,75	**0,545**	5,39
Areia	**0,558**	0,60	**0,971**	0,43	**0,943**	0,32	**0,864**	0,38
Silte	**0,530**	1,05	**0,962**	1,06	**0,913**	1,41	**0,562**	1,67
Argila	**0,434**	2,24	**0,943**	1,77	*0,900*	3,19	**0,490**	3,86
Terra fina	***0,395***	3,36	*0,920*	2,81	0,871	5,39	**0,483**	5,48
Areia	0,385	1,05	**0,936**	0,75	0,800	0,51	**0,843**	0,45
Silte	**0,548**	0,84	*0,953*	0,68	**0,887**	4,16	**0,493**	1,99
Argila	0,382	1,67	0,893	1,43	0,869	3,33	0,436	3,58

* EP em mg kg"
(1) Solução de NaCl 0,03mol L"
(2) 10^{-3}mol L^{-1} em NaCl 0,03mol L"
K_t é a quantidade de potássio liberada no tempo t
K_∞ é a quantidade de potássio liberada após 665h

Na fração terra fina, a velocidade de liberação do K pelo citrato foi de 3,8 e 3,2% maior que aquelas observadas para a testemunha e para a solução de oxalato, respectivamente.

As maiores diferenças de velocidade de liberação de K foram verificadas na fração argila, da qual o citrato extraiu o K em velocidade 7,4 e 5,5%, superior àquelas verificadas para a testemunha e o oxalato, respectivamente. As velocidades foram muito parecidas, provavelmente porque no LR grande parte do R extraído de todas as frações granulométricas estudadas foi proveniente da forma trocável (extraível pelo Mehlich I), o que pode ser observado pelos teores das diferentes formas de K, determinados antes das extrações sucessivas apresentados na Tabela 2.2 e aqueles extraídos nas extrações sucessivas apresentados na Tabela 2.4, capítulo 2.

TABELA 3.2. Coeficientes de velocidade (b)* de primeira ordem para a liberação do potássio das frações granulométricas de um Latossolo Roxo com diferentes extratores.

	TESTEMUNHA[1]	CITRATO[2]	OXALATO[2]
Terra fina	0,01109	0,01151	0,01115
Areia	0,01299	0,01265	0,01262
Silte	0,01142	0,01153	0,01127
Argila	0,01061	0,01134	0,01080

* b em mg kg^{-1} h^{-1}
[1] Solução de NaCl 0,03 mol L^{-1}
[2] 10^{-3} mol L^{-1} em NaCl 0,03 mol L^{-1}

Os valores dos coeficientes de velocidade (b) determinados para o LR em todas as frações estudadas são superiores àqueles verificados por Song e Huang (1988) para a liberação do K de minerais gums. Isso provavelmente, porque, no LR, a maior parte do K liberado foi proveniente da forma trocável, que é extraída inicialmente com maior velocidade, ao passo que em minerais puros, a maior parte do K *está* na forma estrutural, mais difícil de ser extraída.

Os coeficientes de velocidade (b) de primeira ordem encontrados para a terra fina do LR, tanto em citrato quanto em oxalato, indicam que as velocidades de liberam de K foram cerca de 10 a 100 vezes maiores quer aquelas verificadas por Yong-Guan e Jia-Xian (1993) para 12 solos do sul da China. Entretanto, naqueles solos, as quantidades de K liberadas nas extrações sucessivas foram 5 a 10 vezes maiores que as verificadas para o LR e a maior parte do K liberado originou-se da forma não trocável.

A equação de primeira ordem estimou adequadamente a cinética de liberação do K do LR e, conforme pode ser observado através da Figura 3.1, os ácidos orgânicos apresentaram efeito em aumentar a liberação de K apenas nas frações mais grosseiras (terra fina, areia e silte) do solo, enquanto na fração argila a quantidade de K liberada pela testemunha foi superior àquelas por citrato e oxalato. Isso provavelmente se deve ao fato de as reservas de K no LR estarem concentradas na fração argila e, principalmente na forma trocável, portanto, de mais fácil extração.

Para a TB, os resultados experimentais se ajustaram melhor pela equação de Elovich, conforme pode ser observado através dos valores dos coeficientes de correlação (r) e erro padrão da estimativa (EP) apresentados na Tabela 3.3. Embora em alguns casos os valores dos coeficientes de correlação (r) determinados para a equação de Elovich tenham sido menores quando comparados aos da equação de primeira ordem, os respectivos valores de EP foram também menores para a equação de Elovich.

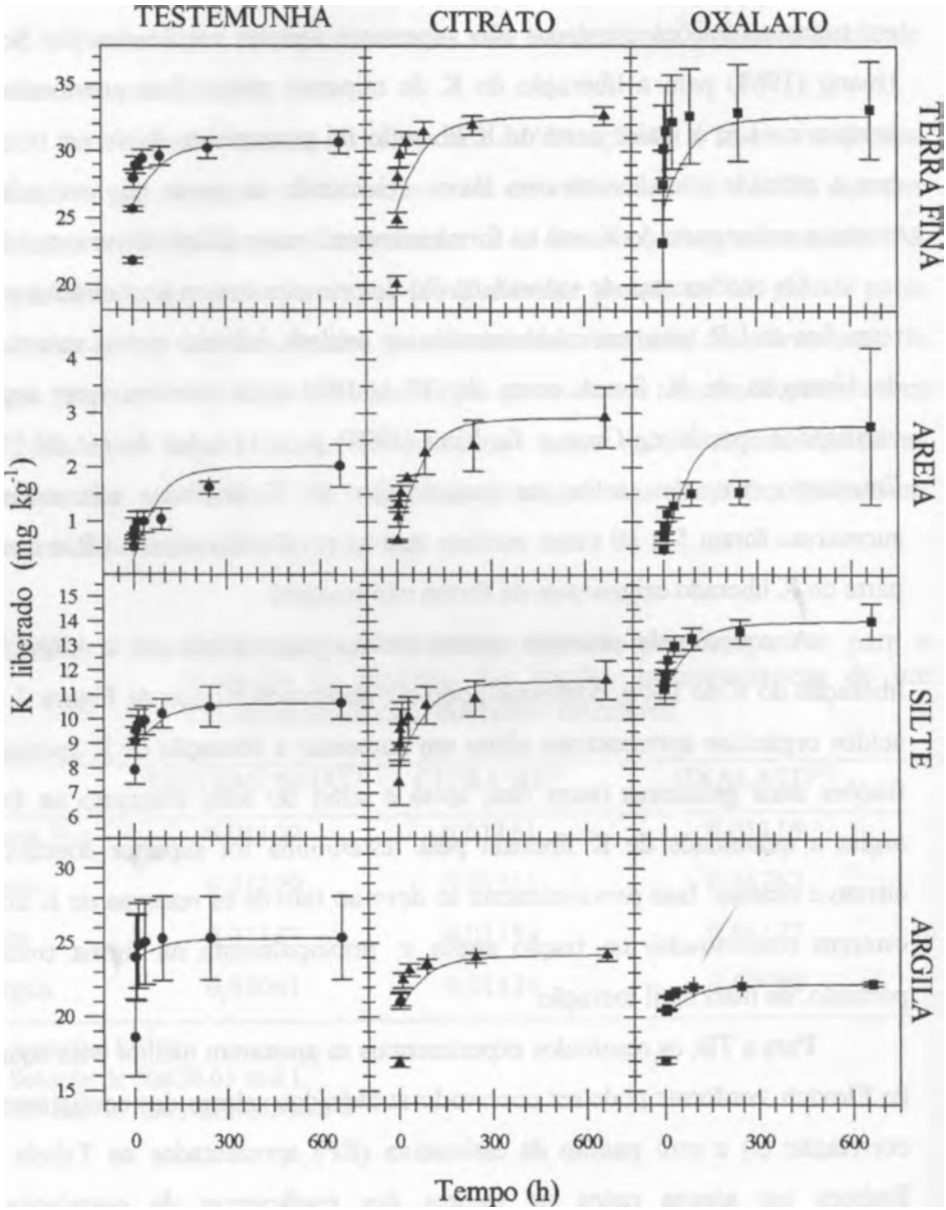


FIGURA 3.1 Cinética de liberação de potássio (ajuste obtido pela equação de primeira ordem) nas frações terra fina, areia silte e argila de um Latossolo Roxo em soluções de citrato e de oxalato (10^{-3} mol L^{-1} em NaCl 0,03mol L^{-1}) e na testemunha (NaCl 0,03mol L^{-1}).

TABELA 3.3. Coeficientes de correlação (r) *e* erro padrão da estimativa (EP)* das equações usadas para descrever a liberação de potássio nas frações terra fina, areia, silte e argila de uma Tem Bruna Estruturada.

	Ordem zero		Prim. ordem		Elovich		Parabólica	
	$(K_\infty - K_t) = a - b\,t$		$Ln\,(K_\infty - K_t) = a - b\,t$		$K_t = a + b\,Ln\,(t)$		$(K_t / K_\infty) = a + b\,(t)^{1/2}$	
	r	EP	r	EP	r	EP	r	EP
				Testemunha(1)				
Terra fina	**0,550**	3,32	**0,974**	2,70	0,985	1,29	**0,706**	3,38
Areia	***0,605***	2,13	**0,965**	2,99	**0,967**	1,04	**0,892**	1,24
Silte	**0,500**	7,24	0,981	4,86	**0,979**	2,80	**0,718**	6,69
Argila	***0,556***	3,48	**0,980**	2,36	**0,984**	1,30	0,754	3,14
				Citrato(2)				
Tem fina	**0,562**	8,88	**0,989**	4,16	0,972	3,20	0,835	6,69
Areia	**0,636**	3,77	**0,968**	5,99	0,928	2,92	**0,956**	1,59
Silte	**0,501**	7,32	**0,981**	4,89	*0,979*	2,81	0,722	6,70
Argila	**0,575**	6,55	*0,991*	2,43	**0,957**	2,97	**0,864**	**4,61**
				Oxalato(2)				
Terra fina	**0,516**	3,46	*0,976*	2,59	**0,968**	1,83	**0,701**	3,34
Areia	0,602	2,76	**0,970**	3,41	**0,961**	1,55	**0,883**	1,71
Silte	**0,501**	6,65	**0,980**	4,51	0,979	2,60	**0,718**	6,14
Argila	***0,545***	3,86	*0,975*	2,78	**0,988**	1,24	0,757	3,46

* EP em mg kg^{-1}.
(1) Solução de NaCl 0,03mol L^{-1}
(2) 10^{-3} mol L^{-1} em NaCl 0,03mol L^{-1}
K_t é a quantidade de potássio liberada no tempo t;
K_∞ é a quantidade de potássio liberada após 665h.

Segundo Jardine e Sparks (1984), o mérito de um modelo para descrever a cinética é estabelecido não somente pelo melhor ajuste mas também pela utilidade e significância física da informação que ele disponibiliza. Melhor ajuste dos dados experimentais ao modelo de primeira ordem sugere que a liberação de K é um processo de difusão (Cox e Joern, 1997).

Lopes-Piñeiro e Navarro (1997), investigando a cinética de liberação do K em 19 amostras de solos do sudoeste da Espanha, verificaram melhor ajuste aos resultados experimentais pela equação de Elovich. As constantes de velocidade (b) da equação de Elovich apresentadas na Tabela 3.4, são indices de velocidade de liberação do K do solo que podem ser usados na comparação dos diferentes materiais de solo (Martin e Sparks, 1983; Cox e Joern, 1997).

Com exceção da fração silte na TB, a velocidade de liberação do K foi maior em citrato que nos demais tratamentos. A presença do oxalato na solução extratora pouco afetou a velocidade de liberação do K na TB, o que concorda com os resultados estatísticos apresentados na Tabela 2.4, do capítulo 2, na qual os teores de K extraídos por oxalato não diferiram daqueles extraídos pela testemunha.

TABELA 3.4. Coeficientes de velocidade (b)* da equação de Elovich para a liberação de potássio das frações granulométricas de uma Terra Bruna Estruturada com diferentes extratores.

FRAÇÃO	TESTEMUNHA[1]	CITRATO[2]	OXALATO[2]
Terra fina	2,0975	3,96309	1,90492
Areia	1,17591	2,12543	1,55555
Silte	3,50934	3,50840	3,22427
Argila	1,96459	2,87197	2,06308

* b em $mg\ kg^{-1}$ [Ln (h)]$^{-1}$
(1) Solução de NaCl 0,03mol L^{-1}
(2) 10^{-3} mol L^{-1} em NaCl 0,03mol L^{-1}

Na fração terra fina da TB, a velocidade de liberação de K em citrato foi 89 e 108% maior que na testemunha e no oxalato, respectivamente, e os teores de K extraidos em provenientes, em grande parte, da forma não trocável.

Na fração areia da TB, a velocidade de liberação de K em citrato foi 81 e 37% maior que na testemunha e no oxalato, respectivamente, e os teores de K extraidos com citrato foram provenientes da forma não trocável, embora apenas uma pequena fração dessa reserva tenha sido extraída. A menor velocidade de liberação do K pela fração areia pode ser explicada pela origem do K a partir da forma não trocável. O oxalato apresentou um pequeno efeito em acelerar a liberação do K da fração areia da TB, embora em menor intensidade que o citrato, demonstrando sua menor capacidade em extrair o potássio a partir da forma não trocável do solo quando comparado ao citrato.

Na fração silte da TB, os coeficientes de velocidade (b) foram semelhantes, provavelmente porque os teores iniciais de K na forma trocável do silte foram mais elevados e a quase totalidade do K extraido do silte em todos os tratamentos foi proveniente da forma trocável.

Na fração argila da TB, o citrato também extraiu o K com maior velocidade, porém 46 e 39% maiores que na testemunha e no oxalato, respectivamente. Percebe-se pelos resultados apresentados nas Tabelas 2.3 e 2.4, capitulo 2, que o oxalato e a testemunha extraíram pouco mais que o K trocável do solo, ao passo que o citrato pôde extrair maior quantidade de K a partir da forma não trocável.

A cinética de liberação do K das diferentes frações granulométricas da TB e com os diferentes extratores utilizados está apresentada na Figura 3.2. A maioria do K da fração silte foi liberada nas primeiras extrações, enquanto nas frações argila e, principalmente areia, a liberação continuou, embora com menor velocidade. Na solução de citrato, para todas as frações estudadas, a liberação foi mais lápida.

O silte foi a mais importante das frações granulométricas como fonte de K na TB por apresem a maior velocidade de liberação em todos os tratamentos. Isso pode ser atribuído ao fato de o K liberado na cinética ser proveniente da forma trocável, cujos teores iniciais no silte foram os maiores entre as frações estudadas da TE.

Informações sobre a absorção de K pelas plantas nestes solos são necessárias para validar a importância dos estudos de cinética e demonstrar a significância dos coeficientes dos modelos matemáticos para a disponibilidade do K do solo para as plantas .

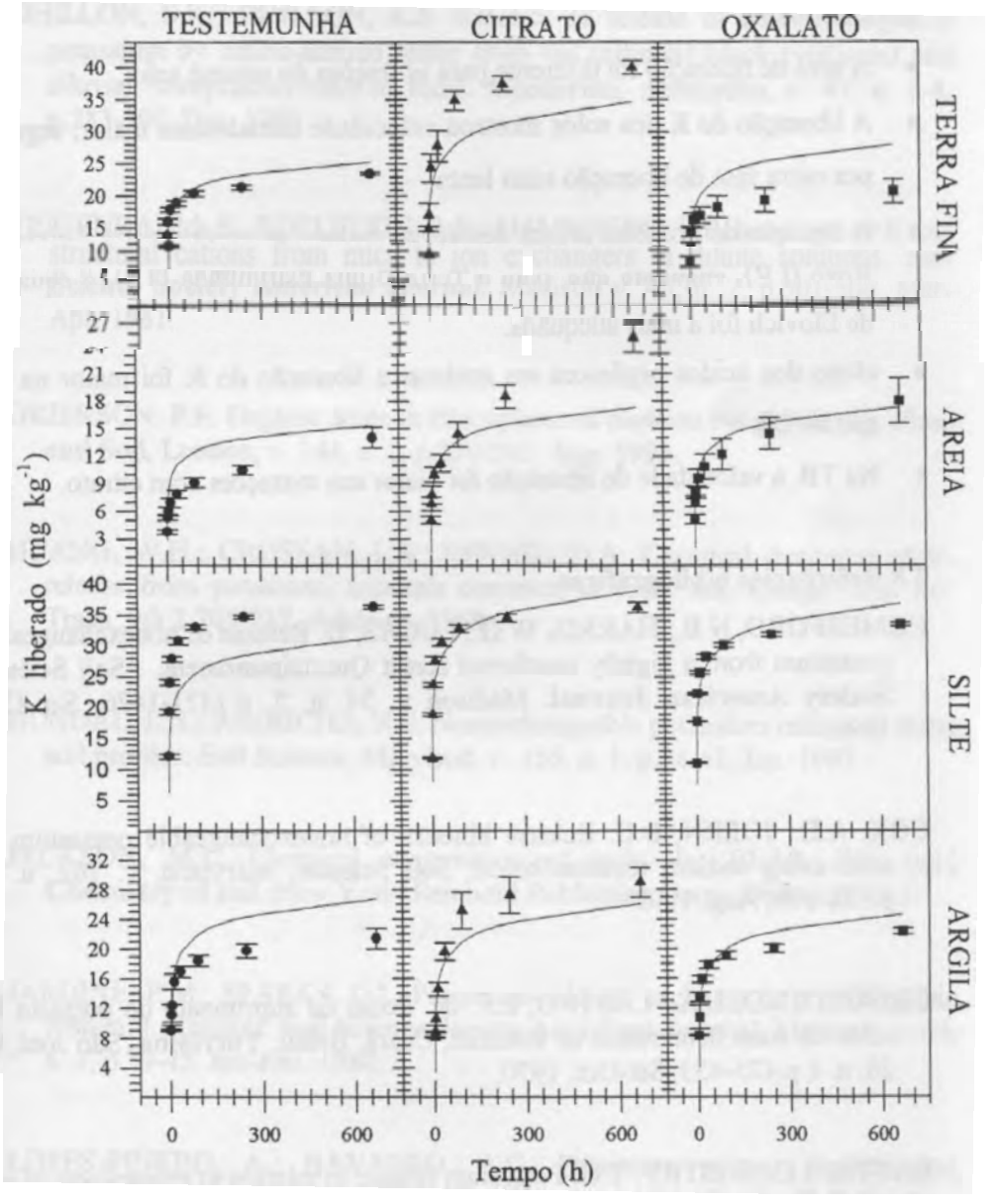


FIGURA 3.2 Cinética de liberação de potássio (ajuste obtido pela equação de Elovich) nas frações tem *fina,* areia, silte *e* argila de uma Terra Bruna Estruturada em solução de citrato e de oxalato (10^{-3}mol L^{-1} em NaCl 0,03mol L^{-1}) e na testemunha (NaCl 0,03mol L^{-1}).

3.7 Concludes

- A taxa de liberação foi diferente para as frações do mesmo solo.
- A liberação do K dos solos mostrou velocidade inicialmente maior, seguida por outra fase de liberação mais lenta.
- A equação de primeira ordem descreveu melhor os resultados do Latossolo Roxo (LR), enquanto que, para a Tem Bruna Estruturada (TB), a equação de Elovich foi a mais adequada.
- efeito dos ácidos orgânicos em acelerar a liberação do K fui maior na TB que no LR.
- Na TB, a velocidade de liberação foi maior nas extrações com citrato.

3.8 Referências bibliográficas

COMERFORD, N.B.; HARRIS, W.G.; LUCAS, D. Release of nonexchangeable potassium from a hightly weathered forest Quartzipsamment. . Soil Science Society American Journal. Madison v. 54, n. 5, p.1421-1426, Sep-Oct. 1990.

COX, A.E.; JOERN, B.C. Release kinetics of nonexchangeable potassium in soils using sodium tetrafenilboron. Soil Science, Maryland, v. 162, n. 8, p.588-598, Aug. 1997.

CRISÓSTOMO, L.A.; CASTRO, L.F. de. Poder de suprimento de potássio de solos da zona fisiográfica de Baturité, Ceará, Brasil. Turrialba, São José, v. 20, n. 4 p.425-433, Set-Oct. 1970.

DATTA, S.C.; SASTRY, T.G. Potassium release in relation to mineralogy of silt and clays. Journal of the Indian Society of Soil Science, v. 41, n. 3, p.452-458, 1993.

DHILLON, S.K.; DHILLON, K.S. Kinetics of release of non-exchangeable potassium by cation-satured resins from red (alfisols) black (vertisols) and alluvial (inceptisols) soils of India. Geoderma, Amsterdan, v. 47, n. 3-4, p.283-300, Dec. 1990.

FEIGENBAUM, S.; EDELSTEIN, R.E.; SHAINBERG, I. Release rate of K and structural cations from mica ta ion exchangers in diluite solutions. *Soil* Science Society American Journal. Madison v. 45, n. 2, p.501-506, Mar-Apr. 1981.

GRIERSON, P.F. Organic acids in rhizosphere of *Banksia integrifolia* L. .Plant and Soil, London, v. 144, n. 2, p.259-265, Aug. *1995.*

HUANG, W.H.; CROSSAN, L.S.; RENNIE, D.A. Chemical dynamics of K-release from potassium minerals common in soils. Int. Congr. Soil Sci. Trans. 9th 2:705-712. Adelaide, 1968.

HUNDAL, L.S.; PASRICHA, N.S. Nonexchangeable potassium release in illitic soil profiles. Soil Science, Maryland, v. 156, n. 1, p.34-41, Jan. 1993.

JACKSON, M.L. Chemical composition of soils. In: BEAR, F.E. (ed.) Chemistry of soil. New York: Reinhold Publishing Corp., 1964, p.87-1 12.

JARDINE, P.M.; SPARKS, D.L. Potassium-calcium exchange in a multivariate system: I. Kinetics. Soil Science Society American Journal, Madison, v. 48, n. 1, p.39-45, Jan-Feb. 1984.

LOPES-PIÑERO, A.; NAVARRO, A.G. Potassium release kinetics and availability in unfertilized vertisols of southwestern Spain. Soil Science, Maryland, v.162, n. 12 p.913-918, Dec. 1997.

MANLEY, E.P.; EVANS, L.J. Dissolution of feldspars by low-molecular-weight aliphatic *and* aromatic acids. *Soil* Science, Maryland v. 141, n.2, p.106-112, Feb. 1986.

MARTIN, H.W.; SPARKS, D.L. Kinetics of nonexchangeable potassium release from two Coastal Plain soils. Soil Science Society American Journal, Madison, v. 47 n. 5, p.883-888, Sep-Oct. 1983.

MARTIN, H.W.; SPARKS, D.L. On the behavior of nonexchangeable potassium in soils, Communications in Soil Science and Plant Analysis, Madison, v.16, n. 2, p.133-162, Feb. 1985.

MEHTA, S.C.; MEEL, P.K.; GREWAL, K.S.; SINGH, M. Release of non-exchangeable potassium in Entisols. Journal of the Indian Society of Soil Science, New Delhi, v.43, n. 3, p.351-356, 1995.

MEURER, E.J.; ROSSO, J.I. Cinética de liberação de potássio em solos do Rio Grande do Sul. Revista Brasileira de Ciência do Solo, Viçosa, v. 21, n. 4, p.553-558, out-dez. 1997.

MIELNICZUK, J. O potássio no solo. 4ed. Piracicaba: Instituto da Potassa & fosfato (EUA), Instituto Internacional da Potassa (Suiça), 1982. 80p. (Boletim técnico, 2).

MIELNICZUK, J.; SELBACH, P.A Capacidade de suprimento de potássio de seis solos do Rio Grande do Sul. . Revista Brasileira de Ciência do Solo, Campinas, v. 2, n. 2, p.115-120, maio-ago. 1978.

MORTLAND, M.M. The dynamics character of potassium release and fixation. Soil Science, Maryland, v. 91, n. 1, p.11-13, Jan. 1961.

MORTLAND, M.M.; ELLIS, B. Release of fixed potassium as a diffusion controled process. Soil Science Society American Proceedings, Madison, v.23, n. 3, p.363-365, May-June 1959.

MUNN, D.A.; WILDING, L.P.; McLEAN, E.O. Potassium release from sand, silt, and clay soil separates. Soil, Science Society American Journal, Madison, v. 40, n. 2, p.364-366, Mar-Apr. 1976.

OLIVEIRA, V. Formas de potássio em 21 solos do Rio Grande do Sul e sua capacidade de suprir potássio às plantas. Porto Alegre, UFRGS, 1970. (Tese de Doutorado em Ciência do Solo).

PRATT, P.F. Potassium. In :BLACK, C.A., ed. Methods of soil analysis, part 1. 3ed. Madison: American Society of Agronomy, 1973. p.1022-1032 . (Agronomy Series, 9).

REED, M.G., SCOTT, A.D. Kinetics of potassium release from biotite and muscovite in sodium tetraphenyl-boron solutions. . Soil Science Society American Journal, Madison, v. 26, n. 5, p.437-440, Sep-Oct. 1962.

SCHULTE, E.E. & COREY, R.B. Extraction of potassium from soils with Sodium Tetraphenylboron. Soil Science Society American Proceedings, Madison, v. 29, n. 1, p.33-35, Jan-Feb. 1965.

SIMARD, R.R.; KIMPE, D.C.R.; ZIZKA J. Release of potassium and magnesium from soil fractions and its' kinetics. Soil Science Society American Journal- v.56; n. 5, p. 1421-1428, Sep-Oct. 1992.

SINCLAIR, A.R., Availability of potassium to ryegrass from Scottish soils II. Uptake of initially non-exchangeable potassium. Journal of Soil Science, Oxford v. 30, n. 4,p.775-783, Dec. 1979.

SONG, S.K.; HUANG, P.M. Dynamics of potassium release from potassium-bearing minerals as influenced by oxalic and citric acids. Soil Science Society American Journal, Madison, v. 52, n. 2, p.383-390, Mar-Apr. 1988.

SPARKS, D.L. Kinetics of soil chemical processes. California: Academic Press, 1989. 210p.

SPARKS, D.L.; ZELAZNY, L.W.; MARTENS, D.C. Kinetics of potassium dessorption in soil using miscible displacement. . Soil Science Society American Journal, Madison, v. 44; n. 6, p. 1205-1208, Nov-Dec. 1980.

STEVENSON, F.J. **Humus chemistry**. New York, John Wiley & Sons, Inc. 1982. 312p.

STROM, L.; OLSSOM, T.; TYLER, G. Differences between **calcifuge and acidifugue** plants in root exudation of low-molecular organic **acids. Plant and Soil,** London, v. 167, n. 2, p.236-245. Jun. 1994.

TALUKDAR, M.C.; KHERA, M.S.; BARUA, T.C. **Kinetics of non exchangeable potassium** release from K depleted Ustochepts. **Journal of Potassium Research,** Dudahe — v. 8, n. 1, p.38-43, 1992.

WADDY, J.A. & VIMPANY, I.A. Estimation of **non-exchangeable** potassium **in** soils using **a cation-exchangeable resin. Journal Science Food and Agriculture,** v. 21, n. 3, p.114-115, **Mar.** 1970.

YONG-GUAN, Z.; JIA-XIAN, L. Release of soil nonexchangeable K by organic acids. **Pedosphere**, Beijing, v.3, n.3; p.269-273. **1993.**

ANEXOS

LISTA DE TABELAS

Tabela		Página
1A	Coeficientes das equações de ordem zero ajustadas para descrever a cinética de liberação do K das frações dos solos com diferentes extratores	100
2A	Coeficientes das equações de primeira ordem ajustadas pasa descrever a cinética de liberação do K das frações dos solos com diferentes extratores	101
3A	Coeficientes das equações parabólicas de difusão ajustadas para descrever a cinética de liberação do K das frações dos solos com diferentes extratores	i02
4A	Coeficientes das equações de Elovich ajustadas para descrever a cinética de liberação do K das frações dos solos estudados em diferentes extratores	103
5A	Resumo da análise de variância de K extraido por diferentes extratores nas frações do Latossolo Roxo	104
6A	Resumo da análise de variância de K extraido por diferentes extratores nas frações da T e m Bruna Estruturada	104

TABELA 1A Coeficientes das equações de **ordem zero**[1] **ajustadas para descrever a cinética de** liberação **do K das frações** dos solos **com** diferentes **extratores.**

FRAÇÃO	EXTRATOR	Coef. a[2]	Coef. b[3]	r̂
		LR		
Terra fina	Testemunha[4]	3,0045	*0,005923*	0,177
	Citrato[5]	4,5403	0,008478	0,196
	Oxalato[5]	3,1370	0,006078	0,156
Areia	Testemunha	1,0234	0,001625	0,296
	Citrato	1,2994	0,002 180	0.3 I 1
	Oxalato	1,573 1	0,002262	*0,148*
Silte	Testemunha	1,0940	0,001998	0,242
	Citrato	1,9128	*0,003226*	0,281
	Oxalato	1,5723	*0,002759*	*0,300*
Argila	Testemunha	1,5217	0,003028	*0,093*
	Citrato	2,4388	0,004644	0,188
	Oxalato	1,5054	*0,002893*	0,146
		TB		
Terra fina	Testemunha	6,3106	0,01087	0,302
	Citrato	16,1225	*0,0295* 2	0,316
	Oxalato	*5,5350*	0,00982	*0,266*
Areia	Testemunha	6,6434	0,01040	0,366
	Citrato	14,2442	*0,02249*	0,404
	Oxalato	8.0924	0,01316	0,362
Silte	Testemunha	10,274 1	0,0 1898	0,250
	Citrato	10,4347	*0,01925*	0,251
	Oxalato	9,5367	0,0 1752	0,251
Argila	Testemunha	6,5200	0,0115 1	0,309
	Citrato	12,5685	0,023 13	0,331
	Oxalato	7,0711	0,01231	0,297

(1) $(K_\infty - K_t) = a - b\,t$
(2) $a = mg\ kg^{-1}$
(3) $b = mg\ kg^{-1}\ h^{-1}$
(4) Solução de NaCl 0,03 mol L^{-1}
(5) 10^{-3}mol L^{-1} em NaCl 0.03mol L^{-1}

TABELA 2A Coeficientes das equações de primeira ordem[1] ajustadas para descrever a cinética de liberação do K das frações dos solos com diferentes extratores.

FRAÇÃO	EXTRATOR	Coef. a[2]	Coef. b[3]	r^2
		LR		
Terra fina	Testemunha[4]	1,5653	0,01109	0,883
	Citrato[5]	1,9584	0,01151	0,912
	Oxalato[5]	1,4264	0,01115	0,846
Areia	Testemunha	0,5347	0,01299	0,935
	Citrato	0,8119	0.01265	0,943
	Oxalato	0,8736	0,01262	0,876
Silte	Testemunha	0,6350	0,01142	0,903
	Citrato	1,2823	0,01153	0,925
	Oxalato	1,0653	0,01127	0,909
Argila	Testemunha	0,3735	0,01061	0,702
	Citrato	1,3086	0,01139	0,889
	Oxalato	0,7189	0,01080	0,797
		TB		
Terra fina	Testemunha	2,4248	0,01214	0,948
	Citrato	3,2525	0,01288	0,978
	Oxalato	2,2465	0,01219	0,953
Areia	Testemunha	2,4986	0,01262	0,931
	Citrato	3,2576	0,01285	0,937
	Oxalato	2,6891	0,01263	0,941
Silte	Testemunha	2,7873	0,01239	0,962
	Citrato	2,8026	0,01241	0,962
	Mato	2,7248	0,01238	0,961
Argila	Testemunha	2,4203	0,01239	0,960
	Citrato	2,9911	0,01302	0.983
	Oxalato	2,5081	0,01233	0,951

(1) $\ln (K_\infty - K_t) = a - b\,t$
(2) $a = mg\ kg^{-1}$
(3) $b = mg\ kg^{-1}\ h^{-1}$
(4) Solução de NaCl 0,03mol L^{-1}
(5) 10^{-3} mol L^{-1} em NaCl0,03 mol L^{-1}

TABELA 3A Coeficientes das equações parabólicas de difusão[1] aju descrever a cinética de liberação do R das frações do: diferentes extratores.

FRAÇÃO	EXTRATOR	Coef. a[2]	Coef. b[3]
		LR	
Terra fina	Testemunha[4]	*0,6836*	0,01786
	Citrato[5]	0,6345	0,02021
	Oxalato[5]	0,6848	0,01815
Areia	**Testemunha**	**0,2618**	0,03136
	Citrato	**0,3046**	0,03185
	Oxalato	0,2333	0,03067
Silte	Testemunha	**0,6803**	**0,01774**
	Citrato	0,6628	**0,01989**
	Oxalato	0,6720	0,01776
Argila	**Testemunha**	0,7248	0,01632
	Citrato	**0,6793**	0,,01820
	Oxalato	0,7179	0,01644
		TB	
Tem fina	Testemunha	**0,4938**	0,02503
	Citrato	0,3316	**0,03327**
	Oxalato	**0,4922**	0,025713
Areia	**Testemunha**	0,2852	0,03034
	Citrato	0,1904	0,03360
	Oxalato	0,3076	0,03040
Silte	**Testemunha**	**0,4678**	0,02767
	Citrato	**0.46187**	*0,02793*
	Oxalato	**0,4659**	0,02764
Argila	**Testemunha**	0,4500	0,102732
	Citrato	**0,2974**	**0.03477**
	Oxalato	0,4362	0,02771

[1] $(K_t / K_\infty) = a + b\, t^{1/2}$
[2] a = mg kg^{-1}
[3] b = mg kg^{-1} $h^{-1/2}$
[4] Solução de NaCl 0,03mol L^{-1}
[5] 10^{-3} mol L^{-1} em NaCl0,03 mol L^{-1}

TABELA 4A Coeficientes das equações de Elovich[1] ajustadas para descrever a cinética de liberação do M das frações dos solos estudados em diferentes extratores.

FRAÇÃO	EXTRATOR	Coef. a[2]	Coef. b[3]	r^2
		LR		
Terra fina	Testemunha[4]	19,01	2,61068	0,800
	Citrato[5]	18,94	2,88304	0,864
	Oxalato[5]	20,54	2,86358	0,759
Areia	Testemunha	0,59	0,16613	0.825
	Citrato	0,95	0,26760	0,890
	Oxalato	0,66	0,21443	0,640
Silte	Testemunha	6,60	0,89169	0,779
	Citrato	6,57	0,97381	0,834
	Oxalato	8,60	0,14880	0,787
Argila	Testemunha	36,51	2,13794	0,691.
	Citrato	14,92	2,07012	0,810
	Oxalato	14,39	1,85883	0,755
		TB		
Terra fina	Testemunha	11,08	2,09751	0,970
	Citrato	13,87	3,96309	0,945
	Oxalato	9,70	1,90492	0,937
Areia	Testemunha	4,38	1,17591	0,936
	Citrato	6,19	2,12543	0,861
	Oxalato	5,96	1,55552	0,924
Silte	Testemunha	16,31	3,50934	0,959
	Citrato	16,08	3,50840	0,958
	Oxalato	14,97	3,22423	0,958
Argila	Testemunha	9,38	1.96459	0,969
	Citrato	9,36	2,87197	0.915
	Oxalato	9,50	2,06308	0.976

(1) $K_t = a + b\ Ln\ (t)$
(2) a = mg kg^{-1}
(3) b = mg kg^{-1} $(Lnh)^{-1}$
(4) Solução de NaCl 0,03mol L^{-1}
(5) 10^{-3} mol L^{-1} em NaCl 0,03mol L^{-1}

TABELA 5A Resumo da análise de variância de K extraido pot diferentes extratores nas frações do **Latossolo** Roxo.

Causa de *variação*	G. L.	Q.M.[1] K-Total[2]	K-HNO_3[3]	K-Me-I[4]	K-NT[5]
Fração	3	919.019,6 n.s	2.779,0***	399,7***	240,4**
Residuo	X	412.591,8	136,0	0,15	19,25
Média **Geral**		2.768,9	26,13	14,96	11,17
C.V.(%)		23,20	15-78	2,61	39,29

n.s não significativo
** significativo a 1% de probabilidade
*** significativo a 0, 1% de probabilidade
(1) quadrado médio
(2) extraído com HF-$HClO_4$
(3) potássio extraido com HNO3
(4) potássio extraído com Mehlich-I
(5) potássio não trocável

TABELA 6A Resumo da análise de variância **de K** extraído por **diferentes** extratores **nas frações da Tem** Bruna Estruturada.

Causa de variação	G. L.	Q.M.[1] K-Total[2]	K-HNO_3[3]	K-Me-I[4]	K-NT[5]
Fração	3	6.428.709,0 n.s.	9.847,7*	257,7***	7.402,3n.s.
Resíduo	8	702.090,0	1.845,1	0,20	1.829,0
Media **Geral**		11.111,0	153,44	19,32	134,11
C.V. (%)		7,54	27,99	2,34	31,89

n.s não significativo
*** significativo a 0,1% de probabilidade
(1) quadrado médio
(2) extraído com HF-$HClO_4$
(3) potássio extraido com HNO3
(4) potássio extraido com Mehlich-I
(5) potássio não trocável