

MOBILIDADE DE ÍONS EM SOLO ÁCIDO COM APLICAÇÃO DE CALCÁRIO, ÁCIDO ORGÂNICO E MATERIAL VEGETAL EM SUPERFÍCIE⁽¹⁾

Milton Ferreira Moraes⁽²⁾, Heitor Cantarella⁽³⁾, José Antonio Quaggio⁽³⁾ & Aline René Coscione⁽³⁾

RESUMO

Há controvérsias quanto à eficiência da correção da acidez da camada subsuperficial pela aplicação de calcário na presença de materiais vegetais de plantas de cobertura e faltam informações sobre os mecanismos envolvidos no processo. O objetivo deste estudo foi quantificar a contribuição dos materiais vegetais de plantas de cobertura, com ênfase nos seus conteúdos de ácidos orgânicos de baixa massa molar e nutrientes solúveis, sobre a mobilização, no perfil do solo, dos produtos da dissolução do calcário aplicado em superfície. Foram desenvolvidos dois experimentos em laboratório, usando colunas de PVC de 30 cm de altura com amostras deformadas de um Latossolo Vermelho textura muito argilosa. Os tratamentos constituíram-se da aplicação isolada ou conjunta de calcário para atingir 80 % de saturação por bases ($6,1 \text{ t ha}^{-1}$) e de materiais vegetais (20 t ha^{-1}) de nabo forrageiro e aveia-preta, bem como de soluções de ácidos orgânicos e sais neutros aproximadamente equivalentes ao conteúdo dessas espécies. A calagem isolada ou em associação com os materiais vegetais promoveu a redução da acidez somente na camada superficial (0–8 cm). A baixa taxa de recuperação dos ácidos orgânicos adicionados ($\leq 7,2 \%$) indica que essas substâncias presentes na massa seca do nabo forrageiro foram rapidamente degradadas por microrganismos ou adsorvidas aos colóides do solo, tendo pouca influência na

⁽¹⁾ Parte da Tese de Mestrado do primeiro autor apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Agricultura Tropical e Subtropical, Área de Concentração em Gestão de Recursos Agroambientais, Instituto Agronômico – IAC. Trabalho realizado com Bolsa da Fundação de Apoio à Pesquisa Agrícola - PFCTI/FUNDAG. Recebido para publicação em março de 2005 e aprovado em abril de 2007.

⁽²⁾ Doutorando em Ciências, Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo - CENA/USP. Caixa Postal 96, CEP 13400-970, Piracicaba, SP. Bolsista FAPESP. E-mail: moraesmf@yahoo.com.br

⁽³⁾ Pesquisador Científico do Centro de Pesquisa e Desenvolvimento em Solos e Recursos Ambientais, IAC. E-mail: cantarella@iac.sp.gov.br; quaggio@iac.sp.gov.br; aline@iac.sp.gov.br

mobilização de cátions. Parte substancial do efeito sobre a mobilização de íons pela aplicação de material vegetal de nabo forrageiro se deveu à composição química do material, em vista da alta solubilidade em água dos cátions (65 a 71 %) e ânions (84 %). Além disso, a solução de sais foi o tratamento mais eficiente para deslocar o Al do solo para as soluções percoladas. A adição de materiais vegetais teve pouca influência na mobilização no perfil do solo dos produtos da dissolução do calcário aplicado em superfície.

Termos de indexação: calagem, complexação de íons, alcalinidade vegetal, especiação iônica.

SUMMARY: ION MOBILITY IN ACID SOILS WITH SURFACE APPLICATION OF LIME, ORGANIC ACID AND CROP RESIDUES

*The efficiency of subsurface acidity alleviation by surface liming in the presence of crop residues is controversial and more information is needed. The objective of this study was to quantify the contribution of cover crop residues, regarding their contents of low molar mass organic acids and soluble nutrients to mobilization in the soil profile of the reaction products of surface-applied lime. Two experiments were carried out under laboratory conditions using 30 cm high PVC cylinders filled with acid and clayey Red Latosol. Treatments consisted of liming to 80 % soil base saturation (6.1 t ha^{-1}) solely as or liming combined with radish (*Raphanus sativus*) or with black oat (*Avena strigosa*) crop residues (20 t ha^{-1}), as well as the equivalent amounts of organic acids and inorganic salts present in the plant materials. Lime application alone or associated with plant material reduced soil acidity in the 0–8 cm surface layer only. The low recovery of organic acids added to the soils ($\leq 7.2 \%$) indicates that the acids were rapidly metabolized or adsorbed to the soil colloidal fraction, which explains the small effect on cation mobilization. A substantial part of the ion mobilization in the soil and leached solution after application of crop residues was probably due to the plant-own inorganic ion content due to the high water solubility: 65 to 71 % for cations and 84 % for anions. The largest amount of aluminum displaced from the soil was caused by the application of inorganic salt solutions. The presence of plant residues had little effect on the mobilization of the reaction products of surface-applied lime in the soil profile.*

Index terms: liming, ion complexing, ash alkalinity, ionic speciation.

INTRODUÇÃO

No Brasil, o cultivo das culturas de grãos em sistema plantio direto (SPD) está sendo largamente adotado, por ser um sistema com menor impacto sobre os recursos naturais e que possibilita a obtenção de elevadas produtividades com viabilidade técnica e econômica.

Para correção da acidez do solo no SPD, o calcário é distribuído na superfície do solo, sem incorporação. Devido à baixa solubilidade e mobilidade dos produtos da dissolução do calcário, essa prática tem sido limitante à implantação desse sistema de produção em solos com subsolos ácidos. As pesquisas sobre o assunto têm mostrado resultados contraditórios, uma vez que a aplicação superficial de calcário ora é eficiente na correção da acidez, tanto de superfície quanto de subsuperfície (Oliveira & Pavan, 1996; Caires et al., 2000), ora os efeitos são limitados à camada de solo de 0–5 cm de profundidade (Rheinheimer et al., 2000;

Amaral & Anghinoni, 2001). Portanto, isso mostra que os mecanismos envolvidos no processo de correção da acidez com aplicação superficial de calcário podem ser distintos e não foram completamente esclarecidos.

Um dos principais mecanismos responsáveis pela eficiência da correção da acidez do solo com a aplicação superficial de calcário em SPD é a liberação de compostos orgânicos hidrossolúveis de baixa massa molar (ácidos orgânicos) pelos materiais vegetais presentes na superfície do solo, antes do início da decomposição microbiana (Franchini et al., 1999b, 2001, 2003). Segundo esses autores, a presença de certos materiais vegetais é capaz de potencializar o efeito da calagem, mobilizando a chamada frente alcalina; esses compostos orgânicos apresentam capacidade de complexar e mobilizar Ca e Mg, elevar o pH e neutralizar o Al, atingindo camadas de solo de 20 cm de profundidade em poucos dias. Entretanto, algumas tentativas de reprodução desses trabalhos não tiveram sucesso. Araújo (2003), estudando a aplicação de ex-

tratos de milho e braquiária (12,5 t ha⁻¹) em colunas deformadas de um Latossolo Vermelho distroférrico argiloso, não verificou efeito sobre a movimentação de calcário aplicado em superfície, sendo isso também observado por Amaral et al. (2004a), trabalhando com um Cambissolo Húmico Alumínico Léptico. Neste último estudo, a aplicação de calcário + ácido cítrico (citrato de potássio) promoveu aumento da ordem de 10 vezes nos teores de Al³⁺ e K⁺ na solução percolada. Contudo, após 60 dias os efeitos sobre os atributos químicos da fase sólida (pH, Ca²⁺, Mg²⁺) foram semelhantes aos dos demais tratamentos (calcário ou calcário + material vegetal), mesmo com a alta dose de ácido cítrico e potássio aplicada, equivalente a 940 kg ha⁻¹ de ácido cítrico na forma de citrato de potássio.

As transformações no solo dos ácidos orgânicos de baixa massa molar, provenientes dos materiais vegetais, envolvem vários fatores, e esses ocorrem simultaneamente e em curto espaço de tempo. Portanto, faltam informações sobre a liberação e dinâmica dos ácidos orgânicos no solo, associada à correção de acidez, pois a rápida degradação microbiana desses ácidos pode tornar o processo pouco relevante. O objetivo deste trabalho foi quantificar a contribuição dos materiais vegetais de plantas de cobertura, com ênfase nos seus conteúdos de ácidos orgânicos de baixa massa molar e nutrientes solúveis, sobre a mobilização, no perfil do solo, dos produtos da dissolução do calcário aplicado em superfície.

MATERIAL E MÉTODOS

O trabalho foi desenvolvido de janeiro a dezembro de 2004, no Instituto Agrônomo, Campinas, SP. Foram realizados dois experimentos em laboratório, sob condições controladas (25 °C), em colunas de PVC com amostras deformadas. Foram usadas amostras da camada de 0–20 cm de profundidade de um Latossolo Vermelho textura muito argilosa (unidade Laranja Azeda) de Cordeirópolis, SP. As amostras de solo foram secas ao ar e passadas em peneira (malha de 2 mm). O solo apresentava as seguintes características: pH (CaCl₂): 4,10; MO (oxidação com dicromato): 38 g kg⁻¹; H + Al (solução-tampão SMP): 80 mmol_c dm⁻³; Al³⁺ (KCl 1 mol L⁻¹): 15 mmol_c dm⁻³; Ca, Mg e K (NH₄AOc 1 mol L⁻¹): 5, 3 e 0,7 mmol_c dm⁻³, respectivamente (Raij et al., 2001); e granulometria (Camargo et al., 1986): 640, 190 e 170 g kg⁻¹ de argila, silte e areia, respectivamente. A capacidade-tampão desse solo foi de 33 mmol_c kg⁻¹ por unidade de pH, segundo método adaptado por Moraes (2005) a partir dos trabalhos de Pierre (1927) e Conyers et al. (2000). O procedimento envolveu o tratamento de 2,0 g de amostra de solo com 0,005, 0,01, 0,02, 0,04, 0,10 e 0,20 mmol OH⁻, na forma de solução de NaOH, além de 1 mL de solução de KCl 1 mol L⁻¹, completando-se o volume a 25 mL. As suspensões foram agitadas por 16 h e, após 30 min, procedeu-se à determinação do pH

do sobrenadante. O poder-tampão é representado pelo relacionamento entre as quantidades de bases adicionadas (em mmol_c kg⁻¹ de solo) em função do pH do sobrenadante.

Montagem das colunas e condução dos experimentos

Foram usados tubos de PVC com diâmetro de 10 cm em seções de 10 cm de comprimento, no interior das quais se aplicou parafina derretida para aumentar a rugosidade e evitar o fluxo preferencial de água pelas paredes. Na parte inferior de cada seção, foi colocado internamente um anteparo de PVC de 1,0 cm de altura por 0,5 cm de largura em forma de anel, também visando reduzir fluxos preferenciais de água. Três seções foram unidas com fita isolante especial à prova de água, para formar uma coluna com 30 cm. Na parte inferior da última seção foi colocada uma manta acrílica e acoplada uma capa de PVC com um furo no centro e mangueira, para escoamento da solução percolada.

Antes do preenchimento das colunas, o solo foi umedecido com 200 mL kg⁻¹ de água deionizada, correspondente a 66 % da capacidade de retenção de água. Porções de solo foram sucessivamente colocadas e levemente compactadas para uma densidade de 0,96 g cm⁻³. Cada coluna continha uma massa equivalente a 2.110 g de solo seco, ocupando uma altura de 28 cm. Após o enchimento, um papel-filtro foi colocado sobre a superfície do solo das colunas, as quais ficaram incubadas, para restabelecimento da comunidade microbiana do solo por 67 dias no primeiro experimento e 23 dias no segundo.

Plantas de aveia-preta (*Avena strigosa*) e nabo forrageiro (*Raphanus sativus*) foram produzidas em vasos em casa de vegetação. As plantas foram cultivadas até pleno florescimento, e todo o material vegetal da parte aérea foi seco em estufa a 65 °C durante 48 h e armazenado em ambiente seco e protegido.

Amostras dos materiais vegetais da parte aérea das plantas foram analisadas para C orgânico, por oxidação com dicromato (Nelson & Sommers, 1996), N, P, K, Ca, Mg, Na e S (Bataglia et al., 1983). O teor de Cl foi determinado por eletrodo seletivo após agitação de uma suspensão com 500 mg de material vegetal e 25 mL de água destilada. A alcalinidade vegetal foi mensurada indiretamente, dissolvendo-se o material vegetal calcinado em solução de HCl 0,1 mol L⁻¹ e titulando-se o excesso de acidez com solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹ (Slattery et al., 1991).

O experimento 1 foi composto por duas épocas de percolação (tempo 0 e tempo 10) e cinco tratamentos aplicados ao solo, com três repetições completamente casualizadas, totalizando 30 colunas. Os tratamentos foram: (T1) testemunha, (T2) calcário, (T3) material vegetal de nabo forrageiro, (T4) solução equivalente de ácidos orgânicos e (T5) solução equivalente de sais neutros.

O segundo experimento, com o mesmo delineamento, tinha oito tratamentos, com três repetições: (T1) testemunha, (T2) calcário, (T3) material vegetal de aveia-preta + calcário, (T4) solução de ácidos orgânicos equivalente ao T3 + calcário, (T5) solução de sais neutros equivalente ao T3 + calcário, (T6) material vegetal de nabo forrageiro + calcário, (T7) solução de ácidos orgânicos equivalente ao T6 + calcário e (T8) solução de sais neutros equivalente ao T6 + calcário, totalizando 24 colunas.

A dose de calcário (6,1 t ha⁻¹) visou uma saturação por bases de 80 %, até 20 cm de profundidade de solo, e foi calculada de acordo com a área da coluna. Foi usada uma mistura de CaCO₃ + MgCO₃ pró-análise, na proporção de 3:1.

As doses de material vegetal de nabo forrageiro e aveia-preta (15,7 g por coluna) equivalentes a 20 t ha⁻¹ de matéria seca foram calculadas de acordo com a área da coluna. Os materiais vegetais foram moídos de modo que fossem obtidas partículas de 1 mm e misturados em 150 mL de água destilada.

As soluções de ácidos orgânicos foram calculadas conforme a massa de material vegetal e os teores de ácidos orgânicos presentes na parte aérea das plantas de nabo forrageiro e aveia-preta, segundo Amaral et al. (2004a). Nos tratamentos equivalentes ao conteúdo de ácidos orgânicos do nabo forrageiro, foram aplicados, por coluna, 550 mg de ácido cítrico e 550 mg de ácido málico. Para o tratamento equivalente aos ácidos orgânicos da aveia-preta, foram aplicados, por coluna, 227 mg de ácido cítrico. Todo o conteúdo de ácido aconítico da aveia-preta foi fornecido como ácido cítrico, por ser o ácido orgânico de composição que

mais se assemelha ao cítrico. Esses ácidos foram parcialmente neutralizados com hidróxido de Ca (40 %) e de potássio (60 %) para os valores de pH de 5,50 e 5,65, que representavam os valores de pH das suspensões de materiais vegetais de nabo forrageiro e aveia-preta. Os cátions escolhidos para neutralização dos ácidos orgânicos (Ca e K) são os prevalentes nas partes aéreas do nabo forrageiro e da aveia-preta.

O tratamento com os sais neutros aproximadamente equivalentes às quantidades de Ca, Mg e K presentes nos materiais vegetais de nabo forrageiro e aveia-preta (Quadro 1) foram preparados com sais de sulfato e cloreto, os ânions inorgânicos predominantes no material vegetal. Embora as quantidades de sulfato e cloreto adicionadas tenham sido um pouco superiores às contidas no nabo forrageiro, foi respeitada a proporção entre esses ânions. O tratamento com sais neutros equivalentes ao material vegetal do nabo forrageiro para o experimento 1 foi composto pelos seguintes sais (g L⁻¹): CaCl₂ – 8,7060; KCl – 3,8887; MgSO₄ – 5,8147; e K₂SO₄ – 1,9480. No experimento 2, todo o conteúdo de Na dos materiais vegetais foi fornecido como K, por serem elementos com dinâmica semelhante no solo. A solução do tratamento T5 foi composta pelos seguintes sais (g L⁻¹): CaCl₂ – 2,5433; KCl – 5,9000; MgSO₄ – 3,3807; e K₂SO₄ – 1,2167. Para o tratamento T8 a solução foi composta pelos seguintes sais (g L⁻¹): CaCl₂ – 8,7060; MgSO₄ – 5,8147; e K₂SO₄ – 9,2407. A solução de sais do tratamento T8 foi alterada em razão do uso de material vegetal de nabo forrageiro produzido em um segundo cultivo, no qual a concentração de K foi de 37,4 g kg⁻¹.

Os tratamentos T3 a T5 e T3 a T8, respectivamente para os experimentos 1 e 2, foram aplicados

Quadro 1. Composição química inicial (aveia-preta e nabo forrageiro) e após a percolação realizada no experimento 1 (nabo forrageiro)

| Nutriente/determinação | Inicial | | Após a percolação ⁽¹⁾ | |
|---|-------------|-----------------|----------------------------------|-------------------------|
| | Aveia-preta | Nabo forrageiro | Tempo 0 ⁽²⁾ | Tempo 10 ⁽²⁾ |
| C (g kg ⁻¹) | 422,0 | 392,0 | 431,0 | 417,0 |
| N (g kg ⁻¹) | 20,8 | 32,9 | 31,4 | 26,7 |
| K (g kg ⁻¹) | 32,8 | 27,8 | 0,5 | 0,8 |
| Ca (g kg ⁻¹) | 6,6 | 22,7 | 11,5 | 14,2 |
| Mg (g kg ⁻¹) | 3,2 | 5,5 | 1,2 | 1,4 |
| Na (g kg ⁻¹) | 2,0 | 2,2 | 0,0 | 0,0 |
| P (g kg ⁻¹) | 3,0 | 4,7 | 1,3 | 2,5 |
| S (g kg ⁻¹) | 2,6 | 10,3 | 2,4 | 2,0 |
| Cl (g kg ⁻¹) | 15,4 | 16,2 | 0,2 | 0,1 |
| Alcalinidade ⁽³⁾ (mmolc kg ⁻¹) | 941 | 1540 | 663 | 805 |
| Redução da alcalinidade (%) | | | 57 | 48 |

⁽¹⁾ Dados se referem apenas ao material vegetal de nabo forrageiro. ⁽²⁾ Material vegetal obtido após percolação do solo com água equivalente a um volume de poros, imediatamente (tempo 0) e após 10 dias (tempo 10) da aplicação dos tratamentos. ⁽³⁾ Titulação das cinzas com NaOH após adição de HCl em excesso (Slattery et al., 1991).

por meio de 150 mL de eluente, quantidade suficiente para o solo atingir a capacidade máxima de retenção de água (307 mL kg^{-1}), sem provocar escoamento. Os tratamentos testemunha ou somente com calcário receberam 150 mL de água destilada como eluente. O calcário foi aplicado quatro dias antes do início da primeira percolação e misturado ao solo dos 3 cm superficiais de cada coluna, a fim de facilitar a reação do calcário e permitir estudar sua interação com os tratamentos em ensaio de curta duração.

No experimento 1, metade das colunas foi percolada imediatamente depois da aplicação dos tratamentos ao solo (tempo 0) e a outra metade permaneceu incubada com os tratamentos por 10 dias (tempo 10), a fim de permitir maior tempo de reação dos tratamentos com o solo antes da percolação. Para o experimento 2, foram realizadas percolações sucessivas sobre as mesmas colunas aos 10, 30 e 45 dias após a aplicação dos tratamentos. As colunas receberam 648 mL de água deionizada, equivalente a um volume de poros (307 mL kg^{-1} de solo) ou uma precipitação de 84,4 mm. Cada coluna tinha três gotejadores equidistantemente distribuídos. Durante a aplicação de água, os gotejadores foram alternados em duas posições sobre a coluna, a fim de evitar a formação de bulbo de molhamento e fluxo preferencial no centro da coluna. A velocidade de gotejamento foi de aproximadamente $2,25 \text{ mL min}^{-1}$ por coluna, e o tempo para a percolação, de cerca de 4,8 h.

Em ambos os ensaios, as soluções percoladas foram filtradas e então foram medidos o pH e a condutividade elétrica. Aliquotas de 200 mL de cada repetição foram armazenadas em frascos plásticos e mantidas congeladas, para realização posterior de análises químicas. Depois de cessadas as percolações, o material vegetal restante foi amostrado, seco em estufa a $65 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 48 h, novamente moído a 1 mm e analisado, para determinação da alcalinidade e dos teores totais de nutrientes. As colunas foram desmontadas e seccionadas em camadas de 0–8, 8–18 e 18–28 cm. Amostras de 300 g de solo foram secas em estufa sob ventilação forçada a $45 \text{ }^\circ\text{C}$.

Análises químicas

As soluções percoladas foram analisadas para NH_4^+ e NO_3^- por destilação com MgO e liga de Devarda (Cantarella & Trivelin, 2001); Ca, Mg, P, S, Al, B, Cu, Fe, Mn e Zn, por espectrometria de emissão atômica em plasma; K e Na, por fotometria de chama; e Cl, por leitura do extrato de percolado com eletrodo seletivo. As análises de ácidos orgânicos no percolado foram realizadas no Departamento de Ciência do Solo da Universidade Federal de Lavras, seguindo os procedimentos descritos por Marchi et al. (2006): as amostras foram analisadas por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) (marca HP-1100), com detector de arranjo de diodos e coluna C18, fase reversa (Zorbax/SB, ODS, 4,5 mm por 25 cm). Durante a análise, as soluções utilizadas na fase móvel foram:

NaH_2PO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 3,2) e H_3PO_4 $2,5 \text{ mL L}^{-1}$ (pH 2,0). Para evitar a interferência na quantificação dos ácidos orgânicos, o nitrato foi previamente removido, usando resina de troca aniônica Dowex 1 (Sigma Chemical Co.), conforme procedimento estabelecido por Pires et al. (2007): foram adicionados 25 mL de resina limpa a 100 mL de amostra acidificada com HCl (1 + 1) até pH 1,0 (valor de pH inferior ao pKa dos ácidos cítrico e málico); em seguida, a suspensão foi agitada por oito horas, centrifugada a 7.000 rpm por 15 min para separar a resina da amostra, e o extrato foi obtido por filtragem. O material vegetal restante e as amostras de solo, após as percolações, foram analisados pelos métodos descritos anteriormente.

Os resultados foram submetidos à análise de variância (ANOVA) e as diferenças estatísticas entre as médias foram determinadas pelo teste de Tukey a 5 %, segundo Pimentel-Gomes & Garcia (2002), por meio do programa Statistical Analysis System (SAS).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Atributos químicos da acidez do solo

A aplicação de calcário elevou o pH do solo da camada superficial a 7,00; entretanto, nas camadas inferiores, não houve efeito do corretivo (Quadro 2). É provável que o efeito do calcário sobre os atributos do solo não tenha atingido a base da camada de 0–8 cm (o solo dessa camada foi homogeneizado antes da análise). O material vegetal de nabo forrageiro e a solução de ácidos orgânicos aplicados na superfície promoveram pequenos, porém significativos, acréscimos no pH do solo, na camada de 0–8 cm (Quadro 2). Nas outras profundidades, os aumentos de pH foram de até 0,20 unidade. A solução de sais neutros não teve efeito significativo sobre o pH do solo, em nenhuma das profundidades de solo avaliadas.

A aplicação de calcário na presença de materiais vegetais de nabo forrageiro e aveia-preta, solução de ácidos orgânicos e solução de sais neutros não promoveu, na camada de 0–8 cm, aumentos de pH diferentes daqueles observados com a aplicação isolada de calcário (Quadro 3). Nas camadas inferiores, apesar de existirem diferenças significativas entre os tratamentos e a testemunha, em nenhum caso o aumento de pH foi superior a 0,20 unidade. Esses resultados estão de acordo com os encontrados por Amaral et al. (2004a), que, trabalhando com um Cambissolo Húmico Léptico argiloso (430 g kg^{-1} de argila) em colunas indeformadas, observaram efeito da aplicação isolada ou conjunta de calcário e materiais vegetais de nabo forrageiro, ervilhaca e aveia-preta (10 t ha^{-1}) sobre o pH do solo somente na camada de 0–2,5 cm de profundidade. Entretanto, esses resultados discordam dos de Franchini et al. (1999b), que utilizaram o dobro da dose de material vegetal (20 t ha^{-1} de nabo forrageiro ou aveia-preta) aplicado

Quadro 2. Atributos químicos do solo em três profundidades após percolação com solução equivalente a um volume de poros, imediatamente (T0) e após 10 dias (T10) da aplicação dos tratamentos (experimento 1)

| Tratamento ⁽¹⁾ | Profundidade | pH (CaCl ₂) | | Al ³⁺ | | Ca ²⁺ | | V | |
|---------------------------|--------------|-------------------------|--------|------------------|-----|------------------------------------|-----|------|-----|
| | | T0 | T10 | T0 | T10 | T0 | T10 | T0 | T10 |
| | cm | | | | | mmol _c dm ⁻³ | | % | |
| Testemunha | 0–8 | 4,03c ⁽²⁾ | 3,87c | 17a | 17a | 4b | 4c | 7d | 7c |
| Calcário | | 7,00a | 6,87a | 0d | 0d | 84a | 94a | 91a | 90a |
| Nabo forrageiro | | 4,43b | 4,43b | 6c | 3c | 10b | 13b | 29b | 32b |
| Ácidos orgânicos | | 4,27b | 4,23b | 10b | 6c | 9b | 12b | 23bc | 27b |
| Sais neutros | | 4,07c | 3,93c | 14a | 13b | 8b | 13b | 19c | 23b |
| Testemunha | 8–18 | 4,00c | 3,83b | 17a | 17a | 5c | 4c | 9c | 7c |
| Calcário | | 4,10bc | 3,97ab | 15ab | 16a | 6bc | 5bc | 12bc | 9bc |
| Nabo forrageiro | | 4,23a | 4,07a | 11c | 11c | 7ab | 7b | 19a | 17a |
| Ácidos orgânicos | | 4,17a | 4,00a | 13bc | 14b | 7ab | 5bc | 15b | 11b |
| Sais neutros | | 4,07bc | 3,93ab | 15ab | 14b | 8a | 9a | 15b | 15a |
| Testemunha | 18–28 | 4,07b | 3,93a | 17a | 16a | 5d | 5bc | 10b | 8c |
| Calcário | | 4,10ab | 3,93a | 16a | 17a | 6cd | 5bc | 10b | 9c |
| Nabo forrageiro | | 4,23a | 4,03a | 11c | 12b | 8b | 7ab | 19a | 15a |
| Ácidos orgânicos | | 4,13ab | 3,93a | 13bc | 15a | 7bc | 5c | 13b | 9bc |
| Sais neutros | | 4,13ab | 3,97a | 15ab | 15a | 11a | 8a | 17a | 12b |
| CV (%) | | 1 | 2 | 9 | 7 | 11 | 12 | 8 | 13 |

⁽¹⁾ Calcário: aplicado na superfície do solo, calculado para V = 80 % na camada de 0–20 cm; nabo forrageiro: moído (1 mm), equivalente a 20 t ha⁻¹ de matéria seca com base na área superficial; ácidos orgânicos: mistura de soluções de ácido málico e ácido cítrico equivalentes ao conteúdo do nabo forrageiro; sais neutros: mistura de CaCl₂, KCl, MgSO₄ e K₂SO₄ equivalente ao conteúdo de K, Ca e Mg do nabo forrageiro. ⁽²⁾ Médias, nas colunas, para a mesma profundidade de solo, seguidas pela mesma letra não diferem pelo teste de Tukey (P ≤ 0,05).

na superfície do solo e observaram acréscimos de até 1,70 unidade de pH até 40 cm de profundidade.

Os tratamentos com o nabo forrageiro e com os ácidos orgânicos reduziram significativamente os teores de Al trocável da camada superficial, em comparação com a testemunha (Quadro 2); o efeito ocorreu nos dois períodos de avaliação. O nabo forrageiro apresentou maior capacidade de redução do teor de Al, e esse efeito se estendeu às camadas inferiores; contudo, apesar de estatisticamente significativa, a magnitude da resposta foi pequena para a correção da acidez provocada pelo Al. A solução de sais neutros teve pouco efeito sobre o Al trocável, observando-se pequenas reduções nos valores desse atributo em relação à testemunha (Quadro 2).

No experimento 2, assim como no primeiro, o Al trocável da camada superficial foi totalmente neutralizado pela aplicação de calcário, tanto de forma isolada quanto na presença de materiais vegetais e suas soluções equivalentes de ácidos orgânicos e sais neutros (Quadro 3). Nas camadas inferiores, apenas os tratamentos com aveia-preta e nabo forrageiro foram capazes de reduzir ligeiramente os teores de Al. As pequenas, porém significativas, reduções nos teores de Al trocável, observadas em relação à testemunha na camada superficial do experimento 1

e nas camadas abaixo de 8 cm em ambos os experimentos (Quadros 2 e 3), provavelmente ocorreram em razão do efeito alcalinizante desses materiais, uma vez que o pH do solo aumentou ligeiramente. O efeito dos ácidos orgânicos na remoção do Al, se houve (Quadro 3, profundidade de 18–28 cm), foi pequeno (redução do teor de Al³⁺ de 17 mmol_c dm⁻³ na testemunha para 14 e 15 mmol_c dm⁻³ nos tratamentos com ácidos orgânicos), comparado aos observados por Franchini et al. (1999b, 2001, 2003), os quais relatam diminuição de 5 a 14 mmol_c dm⁻³ do teor de Al³⁺ nas diferentes camadas de solo, até 40 cm de profundidade, de acordo com a aplicação de ácidos orgânicos ou materiais vegetais.

Segundo Rheinheimer et al. (2000), enquanto predominarem no solo cátions ácidos (H⁺, Al³⁺, Fe²⁺ e Mn²⁺), a reação de neutralização da acidez ficará limitada à camada superficial, retardando o efeito em subsuperfície. Os íons OH⁻ e HCO₃⁻, provenientes da dissociação do calcário, são rapidamente consumidos pelos cátions ácidos e somente migram para porções inferiores em pH > 5,0 (Quaggio, 2000). Conforme observado nos quadros 2 e 3, nas camadas inferiores a 8 cm, os valores de pH não chegaram a 5,0; assim, não era de se esperar efeito expressivo na redução da acidez potencial nessas camadas.

Quadro 3. Atributos químicos do solo em três profundidades 45 dias após aplicação dos tratamentos e após três percolações com soluções equivalentes a um volume de poros (experimento 2)

| Tratamento ⁽¹⁾ | pH (CaCl ₂) | Al ³⁺ | Ca ²⁺ | V |
|---------------------------------|-------------------------|------------------------------|------------------|------|
| | | —— mmolc dm ⁻³ —— | | % |
| | | Profundidade 0–8 cm | | |
| Testemunha | 4,03b ⁽²⁾ | 15a | 5b | 9b |
| Calcário | 6,80a | 0b | 92a | 87a |
| Aveia-preta + calcário | 6,83a | 0b | 96a | 90a |
| Ácid. orgân. (aveia) + calcário | 6,77a | 0b | 96a | 88a |
| Sais neutros (aveia) + calcário | 6,60a | 0b | 90a | 86a |
| Nabo forrageiro + calcário | 6,83a | 0b | 114a | 91a |
| Ácid. orgân. (nabo) + calcário | 6,73a | 0b | 110a | 90a |
| Sais neutros (nabo) + calcário | 6,53a | 0b | 94a | 86a |
| | | Profundidade 8–18 cm | | |
| Testemunha | 4,00c | 17a | 4d | 7e |
| Calcário | 4,10b | 15ab | 5cd | 8de |
| Aveia-preta + calcário | 4,10b | 12c | 5cd | 13bc |
| Ácid. orgân. (aveia) + calcário | 4,10b | 15ab | 6bc | 10cd |
| Sais neutros (aveia) + calcário | 4,10b | 14bc | 6bc | 13bc |
| Nabo forrageiro + calcário | 4,20a | 13c | 8a | 17a |
| Ácid. orgân. (nabo) + calcário | 4,13ab | 14bc | 7ab | 13bc |
| Sais neutros (nabo) + calcário | 4,13ab | 14bc | 8a | 15ab |
| | | Profundidade 18–20 cm | | |
| Testemunha | 4,00c | 17a | 4e | 7e |
| Calcário | 4,00c | 16ab | 4e | 7de |
| Aveia-preta + calcário | 4,10ab | 13d | 5de | 11bc |
| Ácid. orgân. (aveia) + calcário | 4,03bc | 16ab | 6cd | 9cd |
| Sais neutros (aveia) + calcário | 4,10ab | 15b | 6c | 12b |
| Nabo forrageiro + calcário | 4,13a | 13d | 8a | 15a |
| Ácid. orgân. (nabo) + calcário | 4,00c | 14bc | 7bc | 11b |
| Sais neutros (nabo) + calcário | 4,07bc | 14bc | 7ab | 14a |
| CV (%) | 1 | 7 | 22 | 4 |

⁽¹⁾ Tratamentos conforme quadro 2. ⁽²⁾ Médias, nas colunas, para a mesma profundidade, seguidas pela mesma letra não diferem pelo teste de Tukey ($P \leq 0,05$).

Os aumentos dos teores de Ca²⁺ e da saturação por bases no solo foram proporcionais às doses de bases adicionadas pelos tratamentos, sendo, independentemente do tratamento, os maiores aumentos desses atributos notados na camada superficial (Quadros 2 e 3). Apesar de haver diferenças significativas em relação à testemunha para os valores de V em subsuperfície obtidos com a adição de nabo forrageiro, ácidos orgânicos e sais neutros, elas foram pequenas, se comparadas aos valores desejáveis para o crescimento radicular da maioria das culturas (51-70 %), conforme Raij et al. (1997). Convém ressaltar que, nos tratamentos com ácidos orgânicos, os teores de K⁺ e Ca²⁺ são menores quando comparados aos respectivos tratamentos com materiais vegetais ou soluções de sais neutros, já que, nesses tratamentos, foram iguados os conteúdos de ácidos orgânicos e nem todos os cátions presentes no material vegetal estavam associados a esses ácidos.

A movimentação de bases no solo é influenciada por vários fatores, como dose de corretivo, tempo de reação, precipitação, características físicas do solo, capacidade-tampão do solo e presença de ânions, orgânicos ou inorgânicos (Quaggio, 2000). Nas condições estudadas (experimento 2), a aplicação isolada de calcário a um solo ácido com CTC elevada, mesmo com percolação equivalente a 253 mm de chuva (três aplicações de 84,4 mm), não provocou movimentação de Ca e de Mg ao longo da coluna de solo. Amaral et al. (2004b) observaram movimentação de micropartículas de calcário no solo até 20 cm de profundidade. No presente estudo, feito com colunas deformadas nas quais a existência de poros contínuos é limitada, não deve ter havido movimentação de calcário particulado, pois o pH e os teores de Ca²⁺ e de Mg²⁺ das camadas abaixo foram pouco afetados.

As diferenças nos resultados do presente estudo, em relação àqueles obtidos por Ziglio et al. (1999) e

Meda et al. (2002) com a aplicação superficial de calcário na presença de materiais vegetais ou àqueles com a adição somente de materiais vegetais (Franchini et al., 1999b, 2001, 2003), devem-se, provavelmente, às variações metodológicas, como: (a) tipo de coluna (com maior ou menor fluxo lateral); (b) uso de solos de baixa capacidade-tampão; (c) percolações promovidas logo após a montagem das colunas, sem tempo hábil para o restabelecimento da comunidade microbiana do solo; e (d) doses de materiais vegetais, às vezes, muito altas ($> 40 \text{ t ha}^{-1}$). Assim, é mais provável a ocorrência de mobilização de cátions complexados a ânions orgânicos em condições de limitada degradação desses ânions liberados pelos materiais vegetais (causada pela baixa atividade microbiana) e em solos com baixa CTC.

No presente estudo e também naqueles supracitados foram usados materiais vegetais coletados de outros locais, diferentemente do que ocorre em áreas sob SPD. Helyar & Porter (1989) enfatizam que a exportação de bases pelos produtos da colheita (grãos, forragens ou animais) é um dos fatores que contribuem para a acidificação do solo. Dessa forma, o aporte de bases pela aplicação de material vegetal retirado de outros solos poderia resultar na acidificação e no empobrecimento daqueles. Krestzschmar et al. (1991) demonstraram que o retorno de palhada de milho diminuiu a acidificação de um solo ácido da Nigéria; a remoção contínua da palhada, após cinco anos, reduziu em 6, 77 e 75 % os valores de pH, Ca e Mg, respectivamente.

Liberação de nutrientes e correção de acidez por materiais vegetais

O material vegetal de nabo forrageiro coletado após as percolações das colunas no experimento 1 teve sua composição química fortemente alterada em relação à composição inicial (Quadro 1). No entanto, verificou-se pouca alteração da massa de material de nabo forrageiro, devido, provavelmente, ao curto período de tempo para interação com a microbiota do solo. Em média, aproximadamente, 68 % dos cátions e 84 % dos ânions foram liberados, independentemente do período de percolação.

No experimento 1, a liberação de cátions do material de nabo forrageiro, após a percolação, apresentou a seguinte seqüência: Na (100 %) $>$ K (76–98 %) $>$ Mg (45–78 %) $>$ Ca (37–50 %). Nota-se que o Ca foi o elemento que ficou mais retido no material vegetal, provavelmente devido ao seu papel estrutural nas plantas. A liberação de Cl, S e P dos materiais vegetais, após as percolações, obedeceu à seguinte ordem: Cl (99–100 %) $>$ S (68–81 %) $>$ P (17–72 %). É importante destacar a alta solubilidade do S (± 76 %) e do P (± 52 %), embora deva se levar em consideração que o material usado foi moído para passar em peneira de 1 mm e misturado à água (relação 1:10). O Cl foi liberado na forma iônica, porém é provável que parte do S e, especialmente, do P estivesse na forma de

compostos orgânicos solúveis. O material vegetal transferiu para o solo aproximadamente 50 % da sua alcalinidade total (Quadro 1). Esse valor é semelhante aos 40 % do excesso de bases do material vegetal transferido para o solo no trabalho de Sakala et al. (2004).

Ao final do experimento 2 (dados não apresentados), restavam aproximadamente 31 e 20 % da massa total adicionada de material vegetal de aveia-preta e nabo forrageiro, respectivamente. A liberação de nutrientes foi semelhante à do experimento 1. Em geral, somente 16 e 24 % da alcalinidade total adicionada restaram no material vegetal de aveia-preta e nabo forrageiro, respectivamente. Franchini et al. (1999a) observaram valores semelhantes de solubilidade de K e Ca e um pouco superiores para o Mg contido no nabo forrageiro.

O pequeno aumento de pH do solo com a aplicação do material vegetal de nabo forrageiro na camada superficial do experimento 1 pode ser explicado pela capacidade-tampão do solo. Considerando a massa de solo da camada superficial (0–8 cm) e a transferência para o solo de aproximadamente 50 % da alcalinidade contida no material vegetal aplicado, seria necessária uma dose de material vegetal $\geq 40 \text{ t ha}^{-1}$ para elevar o pH do solo dessa camada em uma unidade.

Soluções percoladas

Em ambos os experimentos, nos tratamentos com aplicação de calcário, o pH dos solos da camada superficial (0–8 cm) atingiu valores próximos a 7,00 (Quadros 2 e 3). Entretanto, nas soluções percoladas, na maior parte dos casos, os valores foram inferiores a 4,30. Os tratamentos com materiais vegetais de nabo forrageiro e aveia-preta e soluções equivalentes de ácidos orgânicos causaram os maiores aumentos de pH nas soluções percoladas, especialmente quando combinados com a aplicação de calcário (Quadros 4 e 5). O efeito foi maior quando se aplicou a água ao solo imediatamente (no mesmo dia) após os tratamentos. O pH da solução percolada foi afetado pelo pH das suspensões de nabo forrageiro (5,50) e de aveia-preta (5,65) – dados não apresentados, bem como das soluções de ácidos orgânicos (pH 5,50 e 5,65). Nas percolações posteriores, o pH das soluções acompanhou o pH das camadas abaixo de 8 cm dos solos, demonstrando equilíbrio com a fase sólida. Estes resultados concordam com os obtidos por Amaral et al. (2004a).

Os maiores valores de concentração de Al, Ca e N-NO_3^- no percolado do primeiro experimento (Quadro 4) podem estar relacionados ao maior tempo de incubação do solo (67 dias) para restabelecimento da comunidade microbiana antes da aplicação dos tratamentos, em comparação com o período de incubação de 23 dias do experimento 2 (Quadro 5).

Em geral, o teor de Al no percolado obedeceu à seguinte ordem: sais neutros $>$ material vegetal \geq solução de ácidos orgânicos $>$ calcário \geq testemunha (Quadros 4 e 5). A remoção de Al foi pequena, visto que o teor observado variou entre $< 0,1$ e $2,4 \text{ mmol L}^{-1}$.

Franchini et al. (2001) observaram grande quantidade de Al nas soluções percoladas e atribuíram o efeito à complexação e mobilização do Al por compostos orgânicos liberados pelas plantas. Esses autores verificaram que os teores de Al nas soluções percoladas diminuíram drasticamente quando as percolações foram realizadas após 15 dias da aplicação dos tratamentos. Neste estudo, a remoção de Al do solo foi pequena quando comparada aos valores de até 37 mmol_c L⁻¹ obtidos por Franchini et al. (1999b, 2001, 2003), porém são compatíveis com os valores de 0,01 a 2,20 mmol_c L⁻¹ encontrados por Amaral et al. (2004a) e com os valores de até ≤ 0,7 mmol_c L⁻¹ reportados por Araújo (2003).

Nota-se, nos quadros 4 e 5, que as soluções de sais neutros isoladas ou na presença de calcário tenderam a ser mais eficientes no deslocamento de Al para as soluções percoladas, quando comparadas aos tratamentos com materiais vegetais ou solução de ácidos orgânicos, especialmente quando a percolação foi realizada 10 dias após a aplicação dos tratamentos, condição em que, possivelmente, houve mais tempo para a degradação de ácidos orgânicos no solo. Entretanto, as soluções de sais neutros causaram apenas pequenas reduções do Al trocável do solo (Quadros 2 e 3). Nos tratamentos com ácidos orgânicos, as percolações no tempo 10 produziram valores de Al semelhantes aos da testemunha. Possivelmente, a maior parte dos ácidos orgânicos adicionados já tinha sido degradada pelos microrganismos do solo ou adsorvida à fase sólida.

Os teores mais elevados de Al encontrados nos tratamentos com solução de sais neutros (Quadros 4 e 5) evidenciam a capacidade de deslocamento desse cátion adsorvido na fase sólida para a solução do solo, pelos cátions adicionados com os sais.

No presente experimento, como em vários outros da literatura (Franchini et al., 1999b; Araújo, 2003; Amaral et al., 2004a), o material vegetal foi finamente moído e aplicado em suspensão, o que favorece grandemente a rápida liberação dos íons solúveis, e é provável que substancial parte do Al das soluções percoladas nesses tratamentos seja decorrente de deslocamento por troca iônica. Esse processo de liberação é muito mais lento na natureza, quando materiais vegetais são deixados sobre a superfície do solo.

Esperava-se que, na presença de calcário, os tratamentos com material vegetal de nabo forrageiro e aveia-preta e soluções de ácidos orgânicos provocassem aumento na mobilização de Ca e Mg, quando comparados com a aplicação isolada de calcário, porém isso não ocorreu. As concentrações de Ca e Mg nos tratamentos com materiais vegetais foram reguladas pelo conteúdo desses cátions adicionados. Devido à alta solubilidade dos cátions e ânions do material vegetal de nabo forrageiro, parte substancial dos cátions das soluções percoladas foi decorrente do próprio material vegetal e do deslocamento por troca iônica (Quadros 4 e 5). O mesmo se aplica às soluções de sais neutros. Nas soluções de ácidos orgânicos, os teores de Ca e Mg mobilizados foram sempre baixos,

Quadro 4. Características químicas das soluções percoladas em diferentes períodos, após a aplicação dos tratamentos (experimento 1)

| Tratamento ⁽¹⁾ | pH | Al ³⁺ | K ⁺ | Ca ²⁺ | Mg ²⁺ | N-NO ₃ ⁻ | S | Cl |
|-----------------------------------|----------------------|------------------|----------------|------------------|------------------|--------------------------------|-------|-------|
| mmol _c L ⁻¹ | | | | | | | | |
| Tempo 0 ⁽²⁾ | | | | | | | | |
| Testemunha | 3,77c ⁽³⁾ | 0,6bc | 0,3b | 3,9b | 2,5c | 5,1a | 0,1b | 0,1c |
| Calcário | 3,99b | 0,5c | 0,4b | 4,1b | 3,0c | 4,2a | 0,2b | 0,1c |
| Nabo forrageiro | 3,98b | 1,9ab | 7,1a | 8,0b | 6,7b | 2,2b | 3,9a | 4,9b |
| Ácidos orgânicos | 4,35a | 1,7abc | 1,7b | 4,4b | 2,8c | 4,6a | 0,5b | 0,1c |
| Sais neutros | 3,84c | 2,4a | 6,1a | 17,7a | 10,4a | 5,0a | 2,5a | 18,5a |
| Tempo 10 ⁽²⁾ | | | | | | | | |
| Testemunha | 3,85b | 0,8b | 0,3b | 4,6c | 2,9b | 4,2ab | 0,1c | 0,2c |
| Calcário | 3,92ab | 0,9b | 0,3b | 4,4c | 2,9b | 3,8ab | 0,2bc | 0,2c |
| Nabo forrageiro | 4,11a | 1,3ab | 3,8a | 7,5b | 5,7a | 1,6b | 1,5a | 6,5b |
| Ácidos orgânicos | 3,97ab | 0,8b | 0,8b | 4,3c | 2,6b | 5,6a | 0,1c | 0,2c |
| Sais neutros | 3,89b | 1,5a | 3,1a | 10,2a | 5,9a | 5,1a | 0,8ab | 18,0a |
| CV (%) | 2 | 29 | 32 | 18 | 19 | 21 | 49 | 30 |

⁽¹⁾Tratamentos conforme quadro 2. ⁽²⁾Período decorrido entre a aplicação dos tratamentos e a aplicação da solução de percolação para coleta das soluções percoladas. ⁽³⁾Médias, nas colunas, para o mesmo tempo, seguidas pela mesma letra não diferem pelo teste de Tukey (P ≤ 0,05).

Quadro 5. Características químicas das soluções percoladas em diferentes períodos, após a aplicação dos tratamentos (experimento 2)

| Tratamento ⁽¹⁾ | pH | Al ³⁺ | K ⁺ | Ca ²⁺ | Mg ²⁺ | N-NO ₃ ⁻ | S | Cl |
|-----------------------------------|----------------------|------------------|----------------|------------------|------------------|--------------------------------|-------|-------|
| mmol _c L ⁻¹ | | | | | | | | |
| Tempo 10 ⁽²⁾ | | | | | | | | |
| Testemunha | 4,17c ⁽³⁾ | 0,1b | 0,2c | 0,8c | 0,6c | 3,3a | 0,1c | 0,0c |
| Calcário | 4,23c | 0,2b | 0,2c | 1,2c | 1,3c | 3,7a | 1,1c | 0,0c |
| Aveia-preta + calcário | 4,68bc | 0,2b | 1,7bc | 1,7c | 2,4c | 2,7a | 2,5bc | 5,7b |
| Ácidos organ. aveia + calcário | 4,31c | 0,1b | 0,6c | 1,3c | 1,1c | 4,3a | 0,7c | 0,0c |
| Sais neutros aveia + calcário | 4,12c | 0,7a | 5,8a | 5,7b | 9,7b | 3,4a | 4,3bc | 12,1a |
| Nabo forrageiro + calcário | 5,69a | 0,1b | 3,2b | 1,8c | 3,0c | 1,0b | 6,0b | 5,2b |
| Ácidos organ. nabo + calcário | 5,40ab | 0,1b | 2,0bc | 1,2c | 0,7c | 3,9a | 1,2c | 0,0c |
| Sais neutros nabo + calcário | 4,23c | 0,8a | 7,5a | 10,1a | 18,2a | 4,1a | 16,4a | 13,9a |
| Tempo 30 ⁽²⁾ | | | | | | | | |
| Testemunha | 4,08b | 0,2bc | 0,2c | 1,3e | 1,0e | 2,2a | 0,1c | 0,0d |
| calcário | 4,05b | 0,3ab | 0,3c | 1,9d | 1,7d | 1,0bc | 0,2c | 0,0d |
| Aveia-preta + calcário | 4,26a | 0,2ab | 1,4b | 2,0d | 1,9cd | 0,9c | 0,4bc | 2,4c |
| Ácidos organ. aveia + calcário | 4,13b | 0,2ab | 0,5c | 1,7de | 1,4e | 2,0ab | 0,2c | 0,0d |
| Sais neutros aveia + calcário | 4,18ab | 0,3a | 3,1a | 3,0bc | 3,3b | 1,1bc | 1,2bc | 4,6b |
| Nabo forrageiro + calcário | 4,34a | 0,1c | 1,9b | 2,4cd | 2,4c | 0,9c | 1,5b | 3,3bc |
| Ácidos organ. nabo + calcário | 4,26a | 0,1c | 1,7b | 3,4b | 1,8cd | 0,7c | 0,2c | 0,0d |
| Sais neutros nabo + calcário | 4,24ab | 0,3a | 3,6a | 5,8a | 5,1a | 1,1bc | 4,9a | 6,7a |
| Tempo 45 ⁽²⁾ | | | | | | | | |
| Testemunha | 3,88c | 0,3b | 0,2d | 1,6b | 1,1c | 2,7a | 0,1 | 0,0e |
| calcário | 3,87c | 0,5ab | 0,3d | 2,6b | 2,1c | 1,6ab | 0,1 | 0,0e |
| Aveia-preta + calcário | 3,96ab | 0,4ab | 1,3c | 2,9b | 2,8bc | 0,5b | 0,3 | 1,8c |
| Ácidos organ. aveia + calcário | 3,87c | 0,6a | 0,5d | 3,2b | 2,5bc | 2,6a | 0,1 | 0,0e |
| Sais neutros aveia + calcário | 4,00ab | 0,4ab | 2,3ab | 2,7b | 2,8bc | 1,0ab | 0,8 | 1,0d |
| Nabo forrageiro + calcário | 3,99ab | 0,4ab | 1,9b | 5,7a | 4,8a | 0,5b | 0,8 | 2,2b |
| Ácidos organ. nabo + calcário | 4,02ab | 0,3b | 1,2c | 5,0a | 3,4bc | 1,0ab | 1,2 | 0,0e |
| Sais neutros nabo + calcário | 4,08a | 0,4ab | 2,7a | 5,6a | 4,1ab | 1,1ab | 3,0 | 3,3a |
| CV (%) | 5 | 26 | 26 | 17 | 29 | 28 | 59 | 26 |

⁽¹⁾ Tratamentos conforme quadro 3. ⁽²⁾ Período decorrido entre a aplicação dos tratamentos e a aplicação da solução de percolação para coleta das soluções percoladas. ⁽³⁾ Médias, nas colunas, para o mesmo tempo, seguidas pela mesma letra não diferem pelo teste de Tukey ($P \leq 0,05$).

comparáveis ao tratamento isolado de calcário e à testemunha. Esses resultados sugerem que, em condições de campo, os ácidos orgânicos devem ter pouca influência na mobilização de Ca para as camadas mais profundas de solos argilosos. Os cátions oriundos do material vegetal vêm acompanhados de ânions inorgânicos ou orgânicos, que se movimentam concomitantemente. Aparentemente, os materiais vegetais não aportam quantidades significativas de ácidos orgânicos estáveis capazes de interagir com cátions presentes no solo para provocar uma apreciável movimentação destes para camadas mais profundas.

Os ânions orgânicos podem não ter sido fator preponderante na mobilização de Ca e Mg no presente estudo. A adição das soluções de ácidos orgânicos, associadas ou não à aplicação de calcário, resultou na mobilização de quantidades de Ca e Mg sempre iguais

às dos tratamentos testemunha e calcário isolado, independentemente do período de percolação (Quadros 4 e 5), diferentemente dos estudos de Franchini et al. (1999b) e Ziglio et al. (1999), que, trabalhando com amostras de Latossolos coletadas do horizonte B e da camada superficial, observaram grandes quantidades de Ca e Mg nas soluções percoladas. Esses autores atribuíram o efeito observado à complexação e mobilização dos cátions por compostos orgânicos liberados pelas plantas. Essas hipóteses não foram confirmadas no presente trabalho e também nos estudos de Araújo (2003) e Amaral et al. (2004a).

Os teores de S e Cl nas soluções percoladas foram proporcionais às doses desses elementos adicionadas pelos tratamentos (Quadros 4 e 5). A primeira percolação mobilizou as maiores quantidades desses dois elementos químicos (Quadro 5).

Teor de ácidos orgânicos

As análises cromatográficas das soluções percoladas revelaram a existência de ácidos orgânicos somente nos tratamentos em que foram aplicadas as soluções de ácidos orgânicos e nas amostras de percolado coletadas imediatamente após aplicação dos tratamentos. Os teores encontrados nas soluções percoladas do experimento 1 foram: 0,10 mmol L⁻¹ de ácido cítrico e 0,68 mmol L⁻¹ de ácido málico. Considerando as quantidades de ácido cítrico e málico adicionadas, isso representou recuperação de 1,5 e 7,2 %, respectivamente. A capacidade de detecção de ácidos orgânicos do procedimento adotado não foi limitante no presente estudo, uma vez que as quantidades de ácidos detectadas representavam apenas uma pequena parte da adicionada. Isso sugere que pequenas concentrações de ácidos orgânicos, porventura presentes e não detectados na análise das soluções percoladas, teriam pouca ou nenhuma relevância para promover movimentação significativa de cátions no solo, pois, mesmo nos tratamentos em que quantidades apreciáveis de ácidos orgânicos foram aplicadas, os efeitos foram pequenos. Outros ácidos orgânicos não foram medidos, uma vez que os ácidos cítrico e málico são aqueles encontrados em maiores proporções na planta de nabo forrageiro e têm alta capacidade de complexação de Ca (Amaral et al., 2004a).

Os dados obtidos sugerem que os ácidos orgânicos adicionados ou presentes na matéria seca do nabo forrageiro foram rapidamente degradados por microrganismos ou adsorvidos aos colóides do solo, o que explica, nas condições estudadas, a pequena contribuição dos ácidos orgânicos na mobilização de Ca e Mg para as camadas inferiores. Essa hipótese concorda com os estudos de van Hees et al. (2005), os quais observaram alta taxa de degradação de ácidos orgânicos no solo e que o fluxo entre horizontes representava apenas 0,1 a 3 % do total de ácidos orgânicos perdidos. Naquele estudo, a biodegradação de ácido cítrico e o ácido oxálico corresponderam a aproximadamente 19 e 7 % da respiração basal do solo, respectivamente. Além da degradação microbiana, Jones (1998) relata que até 60 % dos ácidos orgânicos podem ser rapidamente adsorvidos à fase sólida do solo, principalmente em solos com altos teores de oxidrilos de Fe e Al. Recentemente, em Latossolos do Brasil, Marchi et al. (2006) adicionaram citrato e oxalato aos solos e observaram que estes mostraram grande afinidade por solos de carga variável e provocaram a liberação de OH⁻, evidenciando a adsorção específica desses ânions orgânicos ao solo. Amaral et al. (2004a) não encontraram ácidos orgânicos na solução percolada coletada 15 dias após a aplicação de 940 kg ha⁻¹ de ácido cítrico como citrato de potássio, provavelmente devido à sua degradação em curto espaço de tempo.

CONCLUSÕES

1. A aplicação superficial de materiais vegetais ou de ácidos orgânicos correspondentes não contribuiu para acelerar a movimentação dos produtos da dissolução do calcário para as camadas subsuperficiais do solo.
2. Nas condições experimentais, parte substancial dos cátions presentes na solução percolada origina-se dos nutrientes solúveis do material vegetal aplicado na superfície do solo e do deslocamento por troca iônica.
3. Os ácidos orgânicos provenientes dos materiais vegetais tiveram influência relativamente pequena na mobilização de Ca e Mg para as camadas inferiores e na neutralização ou remoção do Al.
4. O tratamento com a aplicação de sais neutros foi eficiente para deslocar o Al do solo para as soluções percoladas.

AGRADECIMENTOS

Ao Dr. Luiz Roberto G. Guilherme, do Departamento de Ciência do Solo da UFLA (Lavras, MG), e ao Dr. Giuliano Marchi, da Embrapa Cerrados (Planaltina, DF), por viabilizarem as determinações cromatográficas dos ácidos orgânicos.

LITERATURA CITADA

- AMARAL, A.S. & ANGHINONI, I. Alteração de parâmetros químicos do solo pela reaplicação superficial de calcário no sistema plantio direto. *Pesq. Agropec. Bras.*, 36:675-702, 2001.
- AMARAL, A.S.; ANGHINONI, I. & DESCHAMPS, F.C. Resíduos de plantas de cobertura e mobilidade dos produtos da dissolução do calcário aplicado na superfície do solo. *R. Bras. Ci. Solo*, 28:115-123, 2004a.
- AMARAL, A.S.; ANGHINONI, I.; HINRICHS, R. & BERTOL, I. Movimentação de partículas de calcário no perfil de um Cambissolo em plantio direto. *R. Bras. Ci. Solo*, 28:359-367, 2004b.
- ARAÚJO, A.R. Calagem e extrato vegetais hidrossolúveis na movimentação de íons em solo. Lavras, Universidade Federal de Lavras, 2003. 85p. (Tese de Mestrado)
- BATAGLIA, O.C.; FURLANI, A.M.C.; TEIXEIRA, J.P.F.; FURLANI, P.R. & GALLO, J.R. Métodos de análise química de plantas. Campinas, Instituto Agrônomo, 1983. 48p. (Boletim Técnico, 78)
- CAIRES, E.F.; BANZATTO, D.A. & FONSECA, A.F. Calagem na superfície em sistema plantio direto. *R. Bras. Ci. Solo*, 24:161-169, 2000.

- CAMARGO, A.O.; MONIZ, A.C.; JORGE, J.A. & VALADARES, J.M.A.S. Métodos de análise química, mineralógica e física de solos do Instituto Agronômico de Campinas. Campinas, Instituto Agronômico, 1986. 94p. (Boletim Técnico, 106)
- CANTARELLA, H. & TRIVELIN, P.C.O. Determinação de nitrogênio inorgânico em solo pelo método da destilação a vapor. In: RAIJ, B.van., ANDRADE, J.C.; CANTARELLA, H. & QUAGGIO, J.A., eds. Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais. Campinas, Instituto Agronômico, 2001. p.270-276.
- CONYERS, M.K.; HELYAR, K.R. & POILE, G.J. pH buffering: The chemical response of acidic soils to added alkali. *Soil Sci.*, 165:560-566, 2000.
- FRANCHINI, J.C.; GONZALEZ-VILA, F.J.; CABRERA, F.; MIYAZAWA, M. & PAVAN, M.A. Rapid transformations of plant water-soluble organic compounds in relation to cation mobilization in an acid Oxisol. *Plant Soil*, 231:55-63, 2001.
- FRANCHINI, J.C.; HOFFMANN-CAMPO, C.B.; TORRES, E.; MIYAZAWA, M. & PAVAN, M.A. Organic composition of green manure during growth and its effect on cation mobilization in an acid oxisol. *Comm. Soil Sci. Plant Anal.*, 34:2045-2058, 2003.
- FRANCHINI, J.C.; MALAVOLTA, E.; MIYAZAWA, M. & PAVAN, M.A. Alterações químicas em solos ácidos após a aplicação de resíduos vegetais. *R. Bras. Ci. Solo*, 23:533-542, 1999a.
- FRANCHINI, J.C.; MIYAZAWA, M.; PAVAN, M.A. & MALAVOLTA, E. Dinâmica de íons em solo ácido lixiviado com extratos de resíduos de adubos verdes e soluções puras de ácidos orgânicos. *Pesq. Agropec. Bras.*, 34:2267-2276, 1999b.
- HELYAR, K.R. & PORTER, W.M. Soil acidification, its measurement and the processes involved. In: ROBSON, A.D., ed. *Soil acidity and plant growth*. Sydney, Academic Press, 1989. p.61-100.
- JONES, D.L. Organic acids in the rhizosphere – a critical review. *Plant Soil*, 205:25-44, 1998.
- KRETZSCHMAR, R.M.; HAFNER, H.; BATIONO, A. & MARSCHNER, H. Long- and short-term effects of crop residues on aluminum toxicity, phosphorus availability and growth of pearl millet in an acid sandy soil. *Plant Soil*, 136:215-223, 1991.
- MARCHI, G.; GUILHERME, L.R.G.; LIMA, J.M.; CHANG, A.C. & FONTES, R.L.F. Adsorption/desorption of organic anions in Brazilian Oxisols. *Comm. Soil Sci. Plant Anal.*, 37:1367-1379, 2006.
- MEDA, A.R.; PAVAN, M.A.; MIYAZAWA, M. & CASSIOLATO, M.E. Plantas invasoras para melhorar a eficiência da calagem na correção da acidez subsuperficial do solo. *R. Bras. Ci. Solo*, 26:647-654, 2002.
- MORAES, M.F. Mobilidade de íons em solo ácido com aplicação de calcário e material vegetal em superfície. Campinas, Instituto Agronômico, 2005. 80p. (Tese de Mestrado)
- NELSON, D.W. & SOMMERS, L.E. Total carbon, organic carbon, and organic matter. In: SPARKS, D.L., ed. *Methods of soil analysis, chemical methods*. Madison, Soil Science Society of America, 1996. Part 3. p.961-1010.
- OLIVEIRA, E.L. & PAVAN, M.A. Control of soil acidity in no-tillage system for soybean production. *Soil Till. Res.*, 38:47-57, 1996.
- PIERRE, W.H. Buffer capacity of soils and its relation to the development of soil acidity from the use of ammonium sulfate. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 19:332-351, 1927.
- PIMENTEL-GOMES, F. & GARCIA, C.H. Estatística aplicada a experimentos agrônomicos e florestais: exposição com exemplos e orientações para uso de aplicativos. Piracicaba, FEALQ, 2002. 309p.
- PIRES, A.M.M.; MARCHI, G.; MATIAZZO, M.E. & GUILHERME, L.R.G. Organic acids in the rhizosphere and phytoavailability of sewage sludge-borne trace elements. *Pesq. Agropec. Bras.*, 42:917-924, 2007.
- QUAGGIO, J.A. Acidez e calagem em solos tropicais. Campinas, Instituto Agronômico, 2000. 111p.
- RAIJ, B.van.; ANDRADE, J.C.; CANTARELLA, H. & QUAGGIO, J.A., eds. Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais. Campinas, Instituto Agronômico, 2001. 285p.
- RAIJ, B.van.; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J.A. & FURLANI, A.M.C., eds. *Recomendações de adubação e calagem para o estado de São Paulo*. 2.ed. Campinas, Instituto Agronômico/FUNDAG, 1997. 285p. (Boletim Técnico, 100)
- RHEINHEIMER, D.S.; SANTOS, E.J.S.; KAMINSKI, J.; BORTOLUZZI, E.C. & GATIBONI, L.C. Alterações de atributos do solo pela calagem superficial e incorporada a partir de pastagem natural. *R. Bras. Ci. Solo*, 24:797-805, 2000.
- SAKALA, G.M.; ROWELL, D.L. & PILBEAM, C.J. Acid-base reactions between an acidic soil and plant residues. *Geoderma*, 123:219-232, 2004.
- SLATTERY, W.J.; RIDLEY, A.M. & WINDSOR, S.M. Ash alkalinity of animal and plant products. *Aust. J. Exp. Agric.*, 31:321-324, 1991.
- van HEES, P.A.W.; JONES, D.L.; NYBERG, L.; HOLMSTRÖM, S.J.M.; GODBOLD, D.L. & LUNDSTRÖM, U.S. Modelling low molecular weight organic acid dynamics in forest soils. *Soil Biol. Biochem.*, 37:517-531, 2005.
- ZIGLIO, C.M.; MIYAZAWA, M. & PAVAN, M.A. Formas orgânicas e inorgânicas de mobilização de cálcio no solo. *Braz. Arch. Biol. Technol.*, 42:257-262, 1999.