

Formas Orgânicas e Inorgânicas de Mobilização do Cálcio no Solo

Cláudio M. Ziglio, Mario Miyazawa e Marcos A. Pavan*

Instituto Agrônômico do Paraná (IAPAR), Caixa Postal 481, CEP 86001-970, Londrina, PR.

ABSTRACT

*Lack of Ca and often the presence of Al in subsoil restrict crop-root proliferation. The efficacy of soil surface liming in neutralize subsoil acidity is limited. Laboratory experiments were conducted with leaching columns to evaluate some organic and inorganic techniques to accelerate the mobility of Ca in a variable charge soil. Two different experiments were conducted, one with Ca-salts: CaCO_3 , CaSO_4 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, Ca-acetate, and Ca-citrate; and another one with CaCO_3 plus plant residues: black oat (*Avena strigosa*), wheat (*Triticum aestivum*) and leucaena (*Leucaena leucocephala*). The observations included MKCl exchangeable Ca in 0 to 5, 5 to 10, 10 to 20, 20 to 30, 30 to 40 and 40 to 50 cm soil depth. The effects of CaCO_3 without plant residue was limited to the upper 10 cm of the profile. The efficacy of Ca-salts on the mobility of Ca_{ex} followed the order: $\text{NO}_3 > \text{Acetate} > \text{Citrate} > \text{SO}_4 > \text{CO}_3$. Plant residues were highly efficient as Ca-carrier in the following order black oat > leucaena > wheat. Metal-organic complexes were assumed to be responsible for the movement of Ca in the profile associated with lime and plant residues.*

Key words: Ca-leaching, subsoil acidity, green manure, plant residue.

INTRODUÇÃO

A acidificação do solo é um processo natural resultado da lixiviação de cátions básicos solúveis (Ca, Mg, K) seguida pela sua substituição por cátions ácidos (H e Al) no complexo de troca catiônica. Nos solos agrícolas, este processo tem sido acelerado principalmente pela adição de certos fertilizantes nitrogenados. A calagem é a prática mais utilizada para o controle da acidez do solo devido ao seu efeito no aumento do pH e de cátions básicos e na diminuição do Al trocável. Para solos em nosso país, tem sido documentado que o calcário aplicado na superfície do solo apresenta uma mobilidade lenta diminuindo a sua eficiência na redução da acidez sub-superficial (Raij et al., 1982; Pavan et al., 1984). Para a neutralização da acidez nas camadas sub-superficiais do solo são necessárias técnicas especiais, tais como a incorporação mecânica profunda do calcário (Farina & Channon, 1988), o uso de sais de Ca mais

solúveis (Adams et al., 1967; Shainberg et al., 1989) e a utilização de compostos orgânicos (Wright et al., 1985; Watt et al., 1991). O principal objetivo destas técnicas é o de incrementar a concentração de Ca na zona de crescimento das raízes uma vez que o Ca é imóvel no floema das plantas (Barber, 1984). O movimento de Ca no solo através de compostos orgânicos é de especial interesse devido a alta capacidade de produção de biomassa das plantas utilizadas nos sistemas brasileiros de cultivo (Igue & Pavan, 1984; Calegari et al., 1993). Entretanto, no Brasil há poucos trabalhos publicados que foram programados para avaliar técnicas de manejo na movimentação de Ca no perfil do solo. Em geral, os estudos conduzidos no Brasil, concentram-se no uso do gesso para aumentar Ca em profundidade no solo (Ritchey, 1981 e 1987).

O objetivo deste estudo foi avaliar os efeitos de alguns sais orgânicos e inorgânicos de Ca e de resíduos de plantas na mobilização de Ca no solo.

* Autor para correspondência

MATERIAL E MÉTODOS

Conduziu-se dois experimentos nos laboratórios do Instituto Agronômico do Paraná (IAPAR) em Londrina utilizando-se solo da camada de 0 a 20 cm de profundidade de um latossolo vermelho escuro distrófico (LEd). O solo foi seco ao ar, moído e passado em peneira de 2 mm de diâmetro. As características químicas iniciais do solo foram pH (CaCl₂) 4,3, Ca, Mg, K e Al trocáveis 2,0, 0,40, 0,13 e 0,90 cmol_c kg⁻¹, respectivamente.

Experimento 1. Efeito de sais inorgânicos e orgânicos

O solo foi transferido para tubos confeccionados com papel filtro de 50 cm de altura por 3 cm de diâmetro, preenchidos até a altura de 40 cm, ajustando-se a densidade aparente a aproximadamente 0,9 g cm⁻³. Foram utilizados os seguintes sais: CaSO₄, CaCO₃, Ca(NO₃)₂, Ca-acetato e Ca-citrato. Os sais de Ca foram aplicados na superfície do solo na dosagem equivalente a 1,16 Mg ha⁻¹ de Ca (ou 5 Mg ha⁻¹ de CaSO₄.2H₂O). Os tubos foram lixiviados com aplicações semanais de 100 ml de água destilada por tubo durante 6 semanas, totalizando 600 ml/tubo (equivalente a 1500 mm de chuva/ano). No final do período foram coletadas amostras de solo, a cada 5 cm de profundidade, secas ao ar, moídas e passadas em peneira de 2 mm de diâmetro. O Ca do solo foi extraído com a solução de KCl 1 M na proporção de 1:10 (solo:solução) submetido a 10 minutos de agitação e determinado por espectrofotometria de absorção atômica. Utilizou-se delineamento experimental em blocos ao acaso com três repetições. As análises químicas foram feitas em duplicatas.

Experimento 2. Efeito de resíduos vegetais

O solo foi transferido para tubos de PVC com 60 cm de altura por 15 cm de diâmetro, até a altura de 50 cm a uma densidade aparente 0,9 g cm⁻³. Foram utilizados os seguintes tratamentos: testemunha CaCO₃ sem resíduo vegetal; CaCO₃ + resíduo de aveia (*Avena strigosa*); CaCO₃ + resíduo de trigo (*Triticum aestivum*) e CaCO₃ + resíduo de leucena (*Leucaena leucocephala*). Os materiais de leucena foram coletados quando

as plantas apresentavam 150 cm de altura com o diâmetro dos ramos menor que 10 mm e os de aveia e trigo no final do ciclo produtivo, após a colheita dos grãos. A tabela 1 apresenta a composição química dos resíduos vegetais. O calcário e os resíduos vegetais foram aplicados em doses equivalentes a 3 e 40 Mg ha⁻¹, respectivamente. Após a instalação do experimento adicionou-se água destilada semanalmente durante 30 dias, mantendo-se a umidade do solo próxima à capacidade de campo (0.01 MPa). A partir do segundo mês iniciou-se o seguinte programa de irrigação: 1700 e 850 ml de água destilada por tubo (equivalentes à 100 e 50 mm de chuva, respectivamente) alternadas a cada 15 dias durante 3 meses, totalizando 7650 ml de água destilada/tubo (equivalente a 1500 mm de chuva/ano).

Tabela 1. Composição química dos resíduos vegetais.

Resíduos vegetais	N	P	K	Ca	Mg
	g kg ⁻¹				
Aveia	27,0	2,2	42,2	2,0	2,0
Trigo	14,2	0,5	4,0	2,7	1,5
Leucena	40,9	1,7	4,0	2,7	1,5

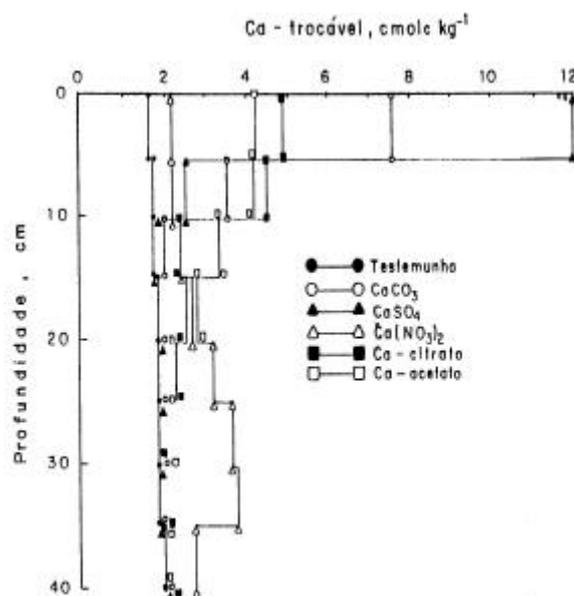


Figura 1. Efeito de sais de cálcio no teor de Ca-trocável no perfil do solo.

Após 3 meses, removeram-se os resíduos vegetais remanescentes da superfície do solo e coletaram-se amostras da parte central da

coluna, nas profundidades de 0 à 5, 5 à 10, 10 à 20, 20 à 30, 30 à 40 e 40 à 50 cm. As amostras de solo foram secas ao ar, moídas e passadas em peneira de 2 mm de diâmetro. Utilizaram-se os mesmos procedimentos descritos em Exp. 1 para extração e determinação de Ca do solo. Utilizou-se um delineamento experimental em blocos ao acaso com três repetições. As análises químicas foram feitas em duplicatas.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A figura 1 apresenta os resultados do efeito dos sais de Ca no teor de Ca trocável no solo após os 30 dias de lixiviação. Os sais inorgânicos e orgânicos apresentaram diferentes efeitos na mobilidade do Ca no perfil do solo. A lixiviação do Ca no solo seguiu a ordem $\text{NO}_3^- > \text{Acet.}^- > \text{Citr.}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{CO}_3^{2-}$. O efeito do CaCO_3 no teor de Ca trocável concentrou-se nos primeiros 10 cm de profundidade. A limitada mobilidade do Ca na forma de carbonato pode ser devida à sua baixa solubilidade ($\text{pK} = 8.32$), capacidade de troca de cátions (CTC) dependente do pH e ausência de um ânion solúvel estável na reação do CaCO_3 . A reação química do CaCO_3 em solo ácido, produz um cátion (Ca^{++}) e um ânion instável (HCO_3^-) que se decompõe em CO_2 e H_2O . O aumento da CTC efetiva pelo CaCO_3 , diminui a mobilidade do Ca devido à força de atração do cátion pelas cargas negativas livres no solo. Pavan & Roth (1992) documentaram em estudo com lisímetro, que a aplicação de calcário na superfície do solo não alterou a concentração de Ca^{++} na solução efluente. Esta característica de baixa mobilidade do Ca^{++} aplicado na forma de carbonato tem sido documentada em solos brasileiros (Raij et al., 1982; Pavan et al., 1984).

Resultado inesperado foi a baixa mobilidade de Ca aplicado como CaSO_4 (gesso), pois grande número de trabalhos tem demonstrado que este aumenta o teor de Ca no perfil do solo através de vários mecanismos (Pavan et al., 1984; Shainberg et al., 1989; Ritchey, 1981 e 1987). A mobilidade do Ca aplicado como CaSO_4 é

atribuída à sua maior solubilidade em relação ao carbonato (Bolan et al., 1991). A baixa mobilidade do Ca como CaSO_4 no presente estudo, foi provavelmente devida ao aumento da CTC na camada superficial do solo induzida pelo aumento da força iônica da solução. Takachi & Pavan (1994) documentaram que a força iônica da solução atua como um tampão da CTC efetiva do solo devido à formação de cargas negativas adicionais na superfície dos colóides. A magnitude deste efeito foi função do tipo de cátion dominante na solução, sendo o Ca^{++} mais efetivo que Mg^{++} , K^+ e Na^+ . Desta forma, o aumento na densidade de cargas negativas induzido pelo pH e força iônica, aumenta a adsorção do Ca^{++} , diminuindo sua lixiviação para os horizontes inferiores do solo. Esta hipótese é provável devido ao aumento no teor de Ca trocável na superfície do solo (0-5cm) com as aplicações de CaCO_3 e CaSO_4 .

Ao contrário do CaCO_3 , a solubilização do $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ produziu um ânion estável NO_3^- , o qual promoveu a mobilidade do Ca^{++} como íon acompanhante, para a manutenção da neutralidade química da frente salina no fluxo de massa do solo. Outros estudos também demonstraram a alta eficiência do $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ aplicado na superfície no aumento de Ca trocável no perfil do solo (Kotze & Deist, 1975; Pleyzier & Juo, 1981). O uso de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ como estratégia para incrementar Ca trocável na sub-superfície do solo foi ilustrado por Adams et al. (1967).

Os sais orgânicos de Ca (acetato e citrato) promoveram uma mobilidade do Ca, superior às obtidas por CaCO_3 e CaSO_4 e inferior ao $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. Provavelmente, ocorreu a hidrólise do Ca-acetato e Ca-citrato, seguida pela reação de troca com H^+ e Al^{+++} , causando aumento de Ca-trocável no local das reações e posterior remoção dos cátions ácidos como complexos orgânicos.

A figura 2 apresenta os resultados dos efeitos dos resíduos vegetais na mobilidade do Ca aplicado como CaCO_3 na superfície do solo. A exemplo do exp. 1, o tratamento com aplicação CaCO_3 sem resíduos vegetais alterou o teor de Ca trocável apenas na camada de 0 a 5 cm de profundidade. A adição de resíduos vegetais causou acentuada redução dos teores de Ca-

trocável nas camadas de 5 a 40 cm de profundidade. Este resultado sugere que os resíduos vegetais mobilizaram o Ca do calcário e o Ca nativo do complexo de troca do solo para a solução efluente. A ação dos resíduos vegetais na redução dos teores de Ca trocável seguiu a seguinte ordem: aveia > leucena > trigo. A liberação de ânions orgânicos hidrossolúveis durante a mineralização dos resíduos vegetais foi provavelmente a causa da mobilização do Ca no solo. O menor efeito dos resíduos de trigo pode ter sido devido ao baixo teor de ânions orgânicos, cerca de 5 a 10 $\text{Cmol}_c(-)\text{kg}^{-1}$, em sua composição química (Pierre & Banwart, 1973). Aparentemente, ocorreu a complexação do Ca^{++} (ácido forte de Lewis) com os grupos funcionais carboxilícos e fenólicos (bases fortes de Lewis)

dos compostos orgânicos. A formação de um complexo neutro (L^-Ca^{++})⁰ ou positivamente carregado (L^-Ca^{++})⁺, onde L = ligante orgânico, proporcionou a lixiviação do Ca^{++} .

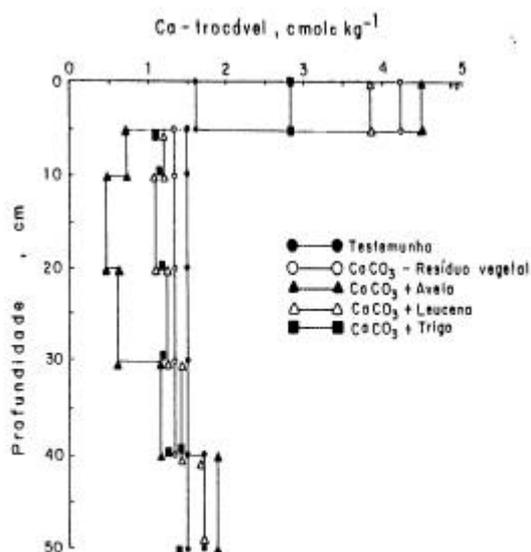


Figura 2. Efeito de resíduos vegetais na mobilidade de Ca adicionado na superfície do solo como CaCO_3 .

Têm sido publicado vários exemplos de transferência da alcalinidade do calcário para a sub-superfície do solo através da adição de material orgânico na superfície. Wright et al. (1985) demonstraram que o calcário dolomítico ($8,1 \text{ Mg ha}^{-1}$) misturado com esterco de bovino ($44,8 \text{ Mg ha}^{-1}$) ou EDTA ($5,1 \text{ Mg ha}$) promoveu aumentos no pH e teor de Ca e diminuiu Al na

sub-superfície do solo, enquanto que o calcário sem adubo orgânico não teve o mesmo efeito. Recentemente, documentou-se que em sistema de intensa reciclagem de resíduos vegetais, como em plantio direto, ocorreu a mobilidade do calcário dolomítico ($5,5 \text{ Mg ha}^{-1}$) aplicado na superfície até a profundidade de 60 cm no solo (Oliveira & Pavan, 1996). Neste caso, os autores também atribuíram a presença de ligantes orgânicos como responsáveis pelo aumento nos teores de Ca na sub-superfície com aplicação de calcário na superfície do solo em plantio direto. Pavan & Roth (1992) observaram que a adição de calcário na superfície de um solo coberto com resíduo vegetal (simulando o plantio direto) promoveu maior aumento nas concentrações de íons metálicos na solução lixiviada, comparado com solo descoberto. Os autores atribuíram à reação de complexação dos íons metálicos com compostos orgânicos de baixo peso molecular, a responsabilidade pela maior lixiviação de íons na solução efluente em tal sistema. Blevins et al. (1984) também documentaram maior perda de Ca em sistema de manejo do solo sob plantio direto que sob um sistema de preparo convencional. Novamente, atribuiu-se ao maior teor de matéria orgânica em plantio direto a responsabilidade pela lixiviação do Ca.

CONCLUSÃO

Os resultados do presente estudo indicaram que a presença de ligantes orgânicos de origem vegetal agem marcadamente sobre a mobilidade do Ca no solo. O provável efeito negativo da remoção de Ca do solo por compostos orgânicos pode ser minimizado através de rotações de culturas que promovam diferentes capacidades de produção de ânions orgânicos solúveis.

RESUMO

A falta de Ca e a presença de Al na subsuperfície do solo restringem o crescimento das raízes. A eficiência da calagem aplicada na superfície do solo na neutralização da acidez subsuperficial é limitada. Foram conduzidos experimentos de laboratório com colunas de PVC para avaliar técnicas orgânicas e

inorgânicas na mobilidade do Ca em solo com carga variável. Foram conduzidos dois experimentos com sais de Ca: CaCO_3 , CaSO_4 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, Ca-acetato e Ca-citrato, e outro com CaCO_3 associado com resíduos de aveia preta, trigo e leucena. Avaliaram-se os teores de Ca trocável em solução de KCl 1M nas profundidades de 0 a 5, 5 a 10, 10 a 20, 20 a 30, 30 a 40 e 40 a 50cm. A eficiência dos sais na mobilidade de Ca seguiu a ordem: $\text{NO}_3 >$ Acetado $>$ Citrato $>$ $\text{SO}_4 >$ CO_3 . Os resíduos de plantas forma eficientes na mobilização do Ca na seguinte ordem: aveia $>$ leucena $>$ trigo. Atribuiu-se à formação de complexos organometálico a responsabilidade pela mobilização do Ca no solo associada com a calagem e os resíduos vegetais.

REFERÊNCIAS

- Adams, F.; White, A.W. & Dawson, R.N (1967). Influence of lime sources and rates on coastal bermudagrass production, soil profile reaction, exchangeable Ca and Mg. *Agron. J.*, 59:147-149.
- Barber, S. (1984). Soil nutrient bioavailability. A mechanist approach. New York, John Wiley & Sons. 398p.
- Blevins, R.L.; Smith, M.S. & Thomas, G.W. (1984). Changes in soil properties under no-tillage. In: Phillips, R.E. & Phillips, S.H. eds. No-tillage agriculture: principles and practices. New York, Van Nostrand Reinhold. p.,1900-230.
- Bolan, N.S.; Syers, J.K. & Sumner, M.E. (1991). Dissolution of various sources of gypsum in aqueous solution and in soil. *J. Sci. Food Agric.*, 57:527-541.
- Calegari, A.; Mondardo, M.; Bulisani, E.A.; Wildner, L. Do P.; Costa, M.B.B. da; Alcântara, P.B.; Miyasaka, S.; Amado, T.J.C. (1993). Adubação verde no sul do Brasil. Rio de Janeiro. Assessoria e Serviços à Projetos em Agricultura Alternativa, 346p.
- Farina, M.P.W. & Channon, P. (1988). Acid subsoil amelioration. I. A comparison of several mechanical procedures. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 52:169-175.
- Igue, K. & Pavan, M.A. (1984). Uso eficiente de adubos orgânicos. In: SIMPÓSIO SOBRE FERTILIZANTES NA AGRICULTURA BRASILEIRA. Brasília 1984. Anais. Brasília, Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. p.393-418.
- Kotze, W.A.G. & Deist, J. (1975). Amelioration of subsurface acidity by leaching of surface applied amendments. A laboratory study. *Agrochemphysica*, 7:39-46.
- Oliveira, E.L. de & Pavan, M.A. (1996). The control of soil acidity in no-till system for soybean production. *Soil Till. Res.*, 38:47-57.
- Pavan, M.A. & Roth, C.H. (1992). Effect of lime and gypsum on chemical composition of runoff and leachate from samples of a Brazilian oxisol. *Ci. Cult.*, 44:391-394.
- Pavan, M.A.; Bingham, F.T. & Pratt, P.F. (1984). Redistribution of exchangeable calcium, magnesium, and aluminum following lime or gypsum applications to a Brazilian Oxisol. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 48:33-38.
- Pierre, W.H. & Banwart, W.L. (1973). Excess-base and excess-base/nitrogen ratio of various crop species and parts of plants. *Agron. J.*, 65:91-96.
- Pleysier, J.L. & Juo, A.S. R. (1981). Leaching of fertilizer ions in a ultisol from the high rainfall tropics. Leaching through undisturbed soil columns. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 45:754-760.
- Raij, B. van; Cantarella, H.; Camargo, A.P. De & Soares, E. (1982). Perdas de cálcio e magnésio durante cinco anos em ensaio de calagem. *Rev. bras. Ci. Solo*, 6:33-37.
- Ritchey, K.D. (1981). Calcium leaching to increase rooting depth in a Brazilian savannah oxisol. *Agron. J.*, 72:40-44.
- Ritchey, K.D. (1987). Efficient use of precipitation in humid regions. In: Boersma, L.L.; Elrick, D.E.; Corey, R.B.; Cheng, H.H.; Tucker, T.C. & Rutteds, E.M. eds. Future developments in soil science research. Madison. Soil Science Society of America. p.327-336.
- Shainberg, I.; Sumner, M.E.; Miller, W.P.; Farina, M.P.W. ; Pavan, M.A. & Fey., M.Y. (1989). Use of gypsum on soils: a review. *Adv. Soil Sci.*, 9:1-111.
- Takachi, C.Y. & Pavan, M.A. (1994). Cation type and ionic strength induced cation exchange capacity buffering in variable charge soils. *Arq. Biol. Tecnol.* 37:109-113.
- Watt, H. V. H. Van Der; Barnard, R.O.; Cronje, I.J.; Dekker, J.; Croft, G.J.B. & Walt, M.M.

van der. (1991). Amelioration of subsoil acidity by application of a coal-derived calcium fulvate to the soil surface. *Nature*, 350:146-148.

Wright, R.J.; Hern, J.L.; Baligar, V.C. & Bennett, O.L. (1985). The effect of surface applied soil amendments on barley root

growth in acid subsoil. *Commun. Soil Sci. Pl. Anal.*, 16:179-192.

Received: September 24, 1997;
Revised: October 15, 1997;
Accepted: November 24, 1998.