

CINÉTICA DE LIBERAÇÃO DE POTÁSSIO E MAGNÉSIO PELOS MINERAIS DA FRAÇÃO ARGILA DE SOLOS DO TRIÂNGULO MINEIRO⁽¹⁾

Vander de Freitas Melo⁽²⁾, Gilberto Fernandes Corrêa⁽³⁾,
Anderson Nora Ribeiro⁽⁴⁾ & Paulo Alessandro Maschio⁽⁴⁾

RESUMO

Estudos sobre cinética de liberação de K e Mg permitem uma melhor compreensão da dinâmica desses nutrientes no solo e podem fornecer subsídios para adequação das recomendações de adubação e aumentar a produção das plantas. A seleção do local de amostragem foi definida com base nas diferenças entre os materiais de origem (Grupo Bauru, Araxá, São Bento e Coberturas Detritico-Lateríticas Terciárias), estágio de desenvolvimento dos solos e representação espacial das litologias. Os teores de K total da fração argila foram determinados após digestão das amostras com HF, HNO₃ e H₂SO₄ concentrados. Para avaliar o potencial dos minerais da fração argila de liberar K e Mg para as plantas, a partir de formas inicialmente não-trocáveis e estruturais, foram utilizadas nove extrações sequenciais dos nutrientes com solução de ácido cítrico 0,1 mol L⁻¹, com os seguintes tempos de contato com a amostra: 2, 12, 24, 48, 96, 144, 192, 288 e 576 h. O tempo total acumulado de extração foi de 1.382 h. A liberação da reserva de K e Mg foi definida pelo estágio de intemperismo e material de origem dos solos. A fração argila dos Argissolos desenvolvidos de arenito da Formação Uberaba e de micaxisto/granito (Grupo Araxá), de maneira geral, apresentou os maiores teores totais de K e Mg e teores acumulados até 1.382 h de extração com ácido cítrico 0,1 mol L⁻¹. Contudo, mesmo nos Latossolos (baixos teores totais), verificou-se liberação relativamente alta de K e Mg (teores acumulados até 1.382 h), quando comparada aos teores trocáveis da TFSA, evidenciando o potencial das plantas na utilização de formas não-trocáveis e estruturais desses nutrientes ao longo dos cultivos. A descrição da cinética de liberação de K e Mg pela equação parabólica de difusão mostrou que o processo

⁽¹⁾ Parte do trabalho de recém-doutor do primeiro autor (bolsa da FAPEMIG) e de iniciação científica do terceiro e quarto autores (bolsa do CNPq). Recebido para publicação em abril de 2004 e aprovado em maio de 2005.

⁽²⁾ Professor do Departamento de Solos, Universidade Federal do Paraná – UFPR. Rua dos Funcionários 1540, Juvevê, CEP 80035-050 Curitiba (PR). E-mail: vanderfm@ufpr.br

⁽³⁾ Professor do Instituto de Ciências Agrárias, Universidade Federal de Uberlândia – UFU. Av. Amazonas, s/n, Bloco 4C, Campus Umuarama, Caixa Postal 593, CEP 38400-902 Uberlândia (MG).

⁽⁴⁾ Engenheiro-Agrônomo, UFPR.

ocorreu, a diferentes velocidades, em duas fases, tendo sido, na maioria das amostras, a taxa de liberação na primeira fase maior para o K e menor para o Mg. Este comportamento diferenciado indica o predomínio de K na forma não-trocável em sítios de média/alta energia de adsorção e de Mg na estrutura de minerais ferromagnesianos, predominantemente a biotita, retardando a liberação do nutriente pela dependência de reações de intemperismo promovidas pelo ácido cítrico.

Termos de indexação: reserva de K, reserva de Mg, ácido cítrico, equação parabólica de difusão.

SUMMARY: *KINETICS OF POTASSIUM AND MAGNESIUM RELEASE FROM CLAY MINERALS OF SOILS IN THE TRIÂNGULO MINEIRO REGION, MINAS GERAIS STATE, BRAZIL*

Studies on the kinetics of K and Mg release improve our understanding of nutrient dynamics in soils and can provide information to adjust fertilization recommendations and increase plant yields. The selected soils represented different parent materials (sandstone - Bauru Group, Granite - Araxá Group, basalt - São Bento Group and sediments - Detritic-Lateritic-Tertiary Cover) and weathering degrees. The total K content in soil and its fractions were determined by HF, HNO₃ and H₂SO₄ digestion. To estimate the potential of clay minerals to release K and Mg from non-exchangeable and structural forms to plants, nine sequential extractions were used with 0.1 mol L⁻¹ citric acid solution, with the following contact times: 2, 12, 24, 48, 96, 144, 192, 288, and 576 h. The total contact time was 1.382 h. Reserve K and Mg release were determined by parent materials and weathering degree. The clay fraction of Ultisols developed from sandstone (Uberaba Formation) and granite (Araxa Group) generally presented higher total K and Mg concentrations and amounts extracted by 0.1 mol L⁻¹ citric acid during the the entire kinetics study. Nevertheless, even in Oxisols (low total contents) a relatively high K and Mg release was observed (accumulated contents after 1.382 h) compared to the exchangeable contents, evidencing the ability to supply plants' with non-exchangeable and structural K and Mg throughout the cultivation period. The parabolic diffusion equation showed that K and Mg release occurred at different rates and in two stages: for the majority of the samples, the release rate was higher for K and lower for Mg in the first stage. This suggests that K mainly occurs in non-exchangeable forms in medium/high energy retention sites, while Mg occurs in the structure of ferromagnesian mineral structures, mainly biotite, retarding the nutrient release by citric acid weathering reactions.

Index terms: K reserve, Mg reserve, citric acid, parabolic diffusion equation.

INTRODUÇÃO

Existe um equilíbrio entre as formas de K e Mg no solo. As plantas absorvem o K e Mg da solução, o qual é tamponado pelas formas trocáveis (CTC), que são normalmente repostas pelas reservas do solo (formas não-trocáveis e estruturais) (Sparks, 1987).

A quase totalidade do K e Mg dos solos está na fase mineral (Martin & Sparks, 1985), sendo os minerais mais comuns relacionados como fontes de K estrutural as micas e os feldspatos, com a seguinte seqüência, em ordem decrescente de facilidade de liberação de K por ácidos orgânicos: biotita, ortoclásio, microclínio e muscovita (Song & Huang, 1988). Já a liberação de formas estruturais de Mg para as plantas depende da ocorrência e intemperismo de minerais ferromagnesianos nas frações do solo (Rice & Kamprath, 1968; Christenson & Doll, 1973).

O K não-trocável é retido nos poros ditrigonais entre lâminas tetraédricas adjacentes de minerais de argila do tipo 2:1 com alta densidade de carga negativa (Song & Huang, 1988), tais como: vermiculita e minerais de argilas interestratificadas (Martin & Sparks, 1985). O K não-trocável também pode ser encontrado nas bordas parcialmente intemperizadas de micas ("zonas em cunha") (Kirkman et al., 1994).

Vários autores têm demonstrado a expressiva contribuição da reserva de K e Mg na nutrição e na produção de culturas anuais e espécies florestais (Rice & Kamprath, 1968; Christenson & Doll, 1973; Richards et al., 1988; Nachtigall & Vahl, 1991; Melo et al., 1995). Nesses estudos, a determinação do K e Mg não-trocáveis tem sido feita empregando HNO₃ fervente 1 mol L⁻¹, lavagens sucessivas com HCl 0,01 mol L⁻¹, ácidos orgânicos de baixo peso

molecular (cítrico e oxálico) e resinas trocadoras de cátions.

Os métodos de extração que simulam a dinâmica de absorção de K e Mg descrevem mais apropriadamente a cinética de liberação desses nutrientes em condições de campo (Havlin et al., 1985). Plantas e microrganismos podem promover, direta e, ou, indiretamente, alterações físicas, químicas e biológicas na rizosfera. Nesta região, em relação ao solo como um todo, são encontradas maiores concentrações de compostos orgânicos, tais como: aminoácidos, açúcares, ácidos orgânicos, lipídios, proteínas e enzimas, em virtude da exsudação das raízes e intensa atividade microbiana (Ali et al., 2000). Estes compostos estão diretamente relacionados com os processos de acidificação, complexação, precipitação e oxirredução que ocorrem na rizosfera, influenciando a liberação de formas não-trocáveis e estruturais de K e Mg para as plantas.

Os ácidos orgânicos de baixo peso molecular, como oxálico, cítrico, láctico, succínico, dentre outros, estão envolvidos nos processos de intemperismo dos minerais por meio da formação de complexos ácidos orgânicos-metal, trocas de ligantes e reações de protonação (Simard et al., 1992). Soluções diluídas destes ácidos, normalmente em tempos crescentes de equilíbrio com a amostra, têm sido utilizadas em estudos de cinética de liberação da reserva de K e Mg, variando em minerais puros (Song & Huang, 1988), frações do solo (Castilhos & Meurer, 2001) e terra fina (Sadusky et al., 1987; Simard et al., 1989).

Simard et al. (1992), trabalhando com diferentes solos do Canadá, tempos de extração (equilíbrio) com ácido cítrico e equações de cinética de liberação (Elovich, equação parabólica de difusão, equação função potência, equação de primeira ordem e equação de segunda ordem), verificaram que a equação parabólica de difusão descreveu, com maior exatidão (maior coeficiente de determinação e menor erro-padrão estimado), a cinética de liberação de K e Mg nas condições do estudo.

De acordo com Havlin et al. (1985), a equação parabólica de difusão tem sido a mais usada para determinar a taxa de liberação de K não-trocável do solo. Castilhos & Meurer (2001) determinaram a cinética de liberação de K em Planossolo do Rio Grande do Sul, após equilíbrio da amostra com ácido oxálico $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ até 3.409 h, e concluíram que a liberação do nutriente das frações do solo decresceu na seqüência silte > argila > areia. A descrição da cinética de liberação do K pela equação parabólica de difusão mostrou que o processo ocorreu em duas etapas, para as frações areia e silte, e em três, para a fração argila, com taxas variando de $0,65 \times 10^{-2}$ a $3,55 \times 10^{-2} \text{ h}^{-1}$.

O objetivo deste trabalho foi estudar a cinética de liberação de formas não-trocáveis e estruturais

de K e Mg da fração argila de solos originados de diferentes materiais de origem no Triângulo Mineiro pelo método do ácido cítrico, bem como verificar a evolução da mineralogia com o tempo de extração.

MATERIAL E MÉTODOS

Amostragem dos solos

A seleção do local de amostragem foi definida com base nas diferenças entre os materiais de origem dos solos, contemplando diferentes grupos geológicos ocorrentes no Triângulo Mineiro: Grupo Bauru, Grupo Araxá, Grupo São Bento e Coberturas Detrítico-Lateríticas Terciárias (Quadro 1). O número de solos em cada grupo foi definido de acordo com a representação espacial das litologias, sendo tomadas maior número de amostras no Grupo Bauru. Dentro deste grupo, foi feita amostragem em todas as formações geológicas encontradas no Triângulo Mineiro. Em razão da baixa reserva de nutrientes dos arenitos das Formações Adamantina e Marília e da homogeneidade mineralógica da fração argila de outros materiais de origem, do total de 19 solos utilizados no trabalho de Melo et al. (2003), selecionaram-se apenas 10 solos para o presente estudo (Quadro 1).

Para avaliar os teores de K e Mg não-trocáveis em relação ao grau de intemperismo, na Formação Serra Geral (basalto), Formação Adamantina e Formação Uberaba, selecionaram-se diferentes classes de solos (Latossolo, Argissolo, Alissolo e Nitossolo) (Quadro 1). Com o objetivo de estudar diferenças nos teores destes nutrientes com a profundidade do solo, foram selecionados os horizontes B e BC ou C para os Argissolos, Nitossolos e Alissolos. Já para os Latossolos analisou-se apenas o horizonte B. Em virtude da pouca espessura do horizonte A e da alta porosidade da maioria dos solos (horizonte Bw), verificou-se em campo abundante crescimento de raízes nos horizontes subsuperficiais, indicando o importante papel desses horizontes na dinâmica de K e Mg para as plantas.

Preparação das amostras e separação das frações do solo para análises químicas e mineralógicas

As amostras foram tratadas com hipoclorito de Na, para remoção de matéria orgânica, e com NaOH $0,2 \text{ mol L}^{-1}$, para dispersão das partículas (Jackson, 1979). Após esses tratamentos prévios, a fração areia foi retida em peneira de 0,05 mm, enquanto as frações argila e silte foram recolhidas em provetas de 1.000 mL e separadas por sedimentação com base na lei de Stokes (Gee & Bauder, 1986).

Quadro 1. Classe, material de origem, análise granulométrica, teores de K e Mg trocáveis e localização dos solos amostrados na região do Triângulo Mineiro

Amostra	Classe ⁽¹⁾	Horiz	Prof.	Local/ Município	Grupo ⁽²⁾ geológico	Formação ⁽²⁾ geológica	Litologia ⁽²⁾	Granulometria ⁽³⁾			K ⁺ ⁽⁴⁾	Mg ²⁺ ⁽⁵⁾
								Areia	Silte	Argila		
			cm					— g kg ⁻¹ —			— mg kg ⁻¹ —	
1	Latossolo Vermelho distrófico típico (LVd)	Bw	52-85	Uberlândia	Cobertura ⁽⁶⁾	-	Sedimento	110	10	880	39,0	1,2
2	Latossolo Vermelho distrófico típico (LVd)	Bw	31-70	Capinópolis	Bauru	Adamantina ⁽⁸⁾	Arenito	620	40	340	7,8	15,7
3	Argissolo Vermelho-Amarelo eutrófico típico (PVAe)	Bt	53-108	Comendador Gomes	Bauru	Adamantina ⁽⁸⁾	Arenito	680	30	290	23,4	32,7
4	Latossolo Vermelho-Amarelo distrófico típico (LVAAd)	Bw	47-70	Uberaba	Bauru	Marília ⁽⁸⁾	Arenito	660	10	330	3,9	1,2
5	Latossolo Vermelho-Amarelo distrófico típico (LVAAd)	Bw	32-66	Uberaba	Bauru	Uberaba ⁽⁹⁾	Arenito	660	20	320	15,6	2,4
6	Alissolo Crômico Argilúvico típico (Act)	Bt	29-67	Uberaba	Bauru	Uberaba ⁽⁹⁾	Arenito	550	30	420	50,7	244,4
7	Alissolo Crômico Argilúvico típico (ACT)	C	67-115					530	140	330	120,9	421,1
8	Latossolo Vermelho distroférico típico (LVdf)	Bw	37-70	Conquista	São Bento	Serra geral ⁽¹⁰⁾	Basalto	40	390	570	7,8	1,2
9	Nitossolo Vermelho eutroférico chernossólico (NVef)	Bt1	22-43	Indianópolis	São Bento	Serra geral ⁽¹⁰⁾	Basalto	60	220	720	249,6	133,1
10	Nitossolo Vermelho eutroférico chernossólico (NVef)	BC	65-88					70	210	720	191,1	100,4
11	Nitossolo Vermelho distroférico típico (NVdf)	Bt	27-52	Ituiutaba	São Bento	Serra geral ⁽¹⁰⁾	Basalto	270	110	620	101,4	23,0
12	Nitossolo Vermelho distroférico típico (NVdf)	C	52-69					270	110	620	39,0	18,2
13	Argissolo Vermelho-Amarelo eutrófico abrupto (PVAe)	Bt	32-88	Araguari	Araxá ⁽⁷⁾	-	Migmatito	190	100	710	179,4	88,3
14	Argissolo Vermelho-Amarelo eutrófico abrupto (PVAe)	BC	88-125					240	100	660	159,9	100,4

⁽¹⁾ Segundo Embrapa (1999). ⁽²⁾ RADAMBRASIL (1983); ⁽³⁾ Embrapa (1997). ⁽⁴⁾ Mehlich-1; ⁽⁵⁾ KCl 1 mol L⁻¹ (Pavan et al., 1992). ⁽⁶⁾ Coberturas Detrito-Lateríticas Terciárias. ⁽⁷⁾ Unidades pré-cambrianas compostas de micaxisto, gnaisses granatíferos, migmatitos e granitos. ⁽⁸⁾ pacote sedimentar com camadas predominantemente areníticas e secundariamente lamíticas, conglomeráticas, silticas e argilíticas. ⁽⁹⁾ Pacote sedimentar interestratificado de arenitos muito finos, médios e raramente grosseiros com camadas de siltitos, argilitos e arenitos conglomeráticos, com ocorrências cíclicas, matriz arenítica esverdeada agregando grânulos de basalto, argilito, magnetita e nódulos de calcário e um conglomerado basal com matriz polimítica. ⁽¹⁰⁾ Sucessão de derrames de composição básica, com intercalações lenticulares de arenitos (Botucatu) intertrapeado.

Determinação dos teores totais de K e Mg da fração argila

Os teores totais de K e Mg da fração argila foram determinados por fotometria de chama e espectrofotometria de absorção atômica, respectivamente, após digestão das amostras com os ácidos: fluorídrico, nítrico e sulfúrico concentrados (Lim & Jackson, 1986, adaptado por Melo et al., 2002a,b).

Determinação dos teores não-trocáveis de K e Mg da fração argila

Para obtenção dos teores de K e Mg não-trocáveis, amostras da fração argila foram submetidas ao

tratamento com HNO₃ 1 mol L⁻¹ fervente (Pratt & Morse, 1957, citados por Knudsen et al., 1986, com adaptações), e ao método de extração pelo ácido cítrico 0,05 mol L⁻¹ (1 %) (Knickman, 1955). Para a extração com HNO₃, foi tomado 0,4 g de amostra em frascos de vidro na presença de 40 mL de HNO₃ 1 mol L⁻¹. Os frascos parcialmente tampados (tampa plástica apenas apoiada) foram distribuídos em banho de óleo a 113 °C, permanecendo sob fervura por 25 min. O extrato foi filtrado em papel de filtragem lenta e o resíduo lavado com HNO₃ 0,1 mol L⁻¹. Ao final, o volume foi aferido para 50 mL e acondicionado para a determinação dos teores de K e Mg.

Já na extração pelo método do ácido cítrico, tomou-se 1,0 g de amostra em tubos de centrífuga de 100 mL e adicionaram-se 10 mL de ácido cítrico 0,05 mol L⁻¹. A solução foi mantida em agitação por duas horas, com cerca de 150 oscilações por minuto e, após esse período, os tubos foram mantidos em repouso por 24 h. A suspensão foi centrifugada e o sobrenadante recolhido.

Cinética de liberação de K e Mg da fração argila

A cinética de liberação de K e Mg foi realizada por meio de extrações sequenciais com ácido cítrico 0,1 mol L⁻¹ (2 %). Em tubos de centrífuga de 100 mL, foram colocados 1,0 g de argila e 10 mL de ácido cítrico 0,1 mol L⁻¹. Após cada tempo de extração, a suspensão foi centrifugada para determinação dos teores de K e Mg no sobrenadante. Às amostras remanescentes nos tubos de centrífuga adicionaram-se novas alíquotas de 10 mL do mesmo ácido, repetindo-se esse procedimento até um total de nove extrações. A cada reposição da solução extratora, os tubos foram agitados por uma hora em agitador mecânico horizontal, com cerca de 150 oscilações por minuto. O tempo de contato (agitação mais repouso) de cada extração foi variável (2, 12, 24, 48, 96, 144, 192, 288 e 576 h), totalizando 1.382 h (por exemplo, o tempo de 12 h de extração correspondeu a 1 h de agitação mais 11 h de repouso da suspensão argila/solução de ácido cítrico). A partir de 48 h de contato, a cada 24 h de repouso, os tubos foram agitados por uma hora da mesma forma descrita anteriormente (por exemplo, o tempo de 96 h de extração correspondeu a 4 h de agitação mais 92 h de repouso). O tempo total de extração (aproximadamente dois meses) foi considerado satisfatório para simular as condições de crescimento de uma cultura anual.

Foram ajustadas aos dados equações parabólicas de difusão ($Mt/M_0 = a + kt^{1/2}$) (Simard et al., 1989; Simard et al., 1992; Hundal & Pasricha, 1993; Castilhos & Meurer, 2001), sendo t os tempos acumulados (2, 14, 38, 86, 182, 326, 518, 806 e 1.382 h), Mt representa os teores acumulados de K e Mg liberados até o tempo t e M_0 os teores acumulados destes nutrientes liberados até 1.382 h. Foram realizadas análises de correlações simples (Pearson) entre os teores acumulados (1.382 h) de K e Mg com os seus teores não-trocáveis determinados pelo ácido cítrico 0,05 mol L⁻¹ e HNO₃ 1 mol L⁻¹ e teores totais (HF, HNO₃ e H₂SO₄ concentrados), utilizando o programa estatístico SAEG desenvolvido pelo Departamento de Biologia da Universidade Federal de Viçosa.

Difratometria de raios-X (DRX)

Para constatar o efeito da extração com ácido cítrico 0,1 mol L⁻¹ após 1.382 h de contato sobre a mineralogia, amostras da fração argila foram moídas e peneiradas em peneira de 0,20 mm e montadas em lâminas de vidro pelo método do esfregaço

(lâminas orientadas) para serem analisadas por DRX. Os difratogramas foram obtidos em goniômetro vertical Philips, modelo PW1050/70, com velocidade de 1° 2θ/min e amplitude de 2 a 40° 2θ. O difratômetro, equipado com filtro de Ni e utilizando radiação CuKα, foi operado a 40 kV e 20 mA. A mineralogia da fração argila sem tratamento foi descrita por Melo et al. (2003).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Formas de K e Mg na fração argila dos solos

Os teores totais de K e Mg da fração argila foram baixos para os Latossolos originados de sedimentos da Cobertura Terciária, arenitos das Formações Adamantina e Marília e basalto (Quadros 2 e 3, amostras 1, 2, 4 e 8). A presença do arenito Botucatu intertrapeado no basalto (RADAMBRASIL, 1983) de origem do NVdf de Ituiutaba resultou nos baixos teores totais de K e Mg das amostras 11 e 12. Já os solos mais jovens desenvolvidos de arenito e granito apresentaram, de maneira geral, teores mais expressivos de K e Mg na fração argila (amostras 3, 6, 7, 13 e 14) (teor máximo de K e Mg igual a 10.204 e 17.840 mg kg⁻¹, respectivamente), graças, principalmente, à maior presença de minerais primários fontes destes nutrientes (Melo et al., 2003). Estes autores verificaram que a fração argila dos solos foi essencialmente caulinitica. O ACt da Formação Uberaba (amostras 6 e 7) e o LVdf da Formação Serra Geral (amostra 8) foram as únicas exceções, em que a esmectita e a gibbsita, respectivamente, predominaram na fração argila. A gibbsita também foi um importante constituinte para o LVD desenvolvido das Coberturas Terciárias (amostra 1) e para o LVAd da Formação Uberaba (amostra 5).

A liberação de formas não-trocáveis de K e Mg pelo método do HNO₃ 1 mol L⁻¹ apresentou o mesmo comportamento verificado para o K e Mg total, com menores teores para os solos mais intemperizados originários das Coberturas Terciárias e das Formações Adamantina, Marília e Serra Geral (Quadros 2 e 3, amostras 1, 2, 4 e 8). Verificou-se menor variação entre as amostras (7,8 a 72,7 mg kg⁻¹) nos teores de K obtidos pelo método do ácido cítrico 0,05 mol L⁻¹ (1 %) (Quadro 2). Os solos que apresentaram as maiores liberações de K da fração argila por esse método foram o ACt, o NVef e o PVAe (amostras 6, 7, 9, 10, 13 e 14).

Diversos trabalhos têm demonstrado alta correlação entre os teores de K e Mg extraídos do solo pelos ácidos orgânicos de baixo peso molecular e pelo ácido nítrico com a absorção desses nutrientes por plantas de milho, trigo e eucalipto (Richards et al., 1988; Song & Huang, 1988; Simard et al., 1992; Melo et al., 1995). Nachtigall & Vahl (1991)

Quadro 2. Proporção (percentagem) de K liberado em cada tempo acumulado de extração do total extraído pelo ácido cítrico 0,1 mol L⁻¹ em 1.382 h (cinética de dessorção) e teores do nutriente obtidos nas extrações com ácido cítrico 0,05 mol L⁻¹, HNO₃ fervente 1 mol L⁻¹ e HF, HNO₃ e H₂SO₄ concentrados na fração argila dos solos

Amostra	Classe	Horiz.	Cinética de dessorção (Ácido cítrico 0,1 mol L ⁻¹)								Total extraído em 1.382 h	Ácido cítrico 0,05 mol L ⁻¹	HNO ₃ fervente 1 mol L ⁻¹	HF, HNO ₃ , H ₂ SO ₄ conc. (K total)	
			Tempo acumulado de equilíbrio (Hora)												
			2	14	38	86	182	326	518	806					1.382
			%(¹)								mg kg ⁻¹				
1	LVd	Bw	20,6	24,3	24,3	29,1	32,8	38,8	42,5	46,1	100,0	35,2	10,8	21,0	549,0
2	LVd	Bw	49,7	62,4	67,5	71,7	73,4	75,9	79,3	82,7	100,0	50,6	33,5	39,0	810,0
3	PVAe	Bt	23,8	33,5	40,0	44,6	49,2	56,2	66,2	77,0	100,0	111,0	30,0	281,7	4.220,0
4	LVAd	Bw	12,0	15,0	15,0	24,0	30,0	36,0	42,0	49,4	100,0	28,5	7,8	41,0	960,0
5	LVAd	Bw	33,1	46,8	55,4	62,1	65,5	70,6	78,0	84,4	100,0	126,6	40,7	179,7	4.331,7
6	ACt	Bt	18,2	32,5	43,6	53,4	60,7	68,9	78,0	87,1	100,0	343,1	53,9	330,5	4.191,9
7	ACt	C	24,8	41,3	52,3	59,6	67,5	75,3	82,1	87,7	100,0	130,2	46,6	330,5	2.540,4
8	LVdf	Bw	17,9	17,9	17,9	24,6	31,3	42,5	58,1	69,3	100,0	19,1	14,4	54,9	202,0
9	NVef	Bt1	25,4	40,4	50,0	57,0	61,7	69,7	79,1	87,8	100,0	255,3	64,7	311,0	1.854,0
10	NVef	BC	26,0	41,6	51,2	58,0	63,5	71,5	80,4	88,6	100,0	262,6	63,6	291,5	2.112,5
11	NVdf	Bt	26,5	35,2	39,5	45,5	50,7	57,6	67,0	73,1	100,0	49,6	18,6	86,5	457,5
12	NVdf	C	32,5	43,0	46,2	53,6	57,8	64,1	73,6	78,9	100,0	40,6	19,8	86,5	593,4
13	PVAe	Bt	8,8	13,9	17,2	20,6	25,2	35,5	52,8	71,1	100,0	823,8	72,7	564,8	9.412,5
14	PVAe	BC	8,4	13,6	17,0	20,2	24,5	33,6	50,2	69,2	100,0	854,1	68,2	642,9	10.204,3

(¹) Teor/teor.

Quadro 3. Proporção (percentagem) de Mg liberado em cada tempo acumulado de extração do total extraído pelo ácido cítrico 0,1 mol L⁻¹ em 1.382 h (cinética de dessorção) e teores do nutriente obtidos nas extrações com ácido cítrico 0,05 mol L⁻¹, HNO₃ fervente 1 mol L⁻¹ e HF, HNO₃ e H₂SO₄ concentrados na fração argila dos solos

Amostra	Classe	Horiz.	Cinética de dessorção (Ácido cítrico 0,1 mol L ⁻¹)								Total extraído em 1.382 h	Ácido cítrico 0,05 mol L ⁻¹	HNO ₃ fervente 1 mol L ⁻¹	HF, HNO ₃ , H ₂ SO ₄ conc. (Mg total)	
			Tempo acumulado de equilíbrio (Hora)												
			2	14	38	86	182	326	518	806					1.382
			%(¹)								mg kg ⁻¹				
1	LVd	Bw	58,6	75,9	75,9	79,3	79,3	79,3	86,2	89,7	100,0	8,7	4,2	11,2	19,8
2	LVd	Bw	14,3	25,7	25,7	32,9	40,0	50,0	65,7	80,0	100,0	21,0	4,8	56,2	783,0
3	PVAe	Bt	12,2	20,4	26,1	31,6	39,3	50,8	66,8	81,2	100,0	330,8	48,5	450,4	3.122,0
4	LVAd	Bw	56,3	81,3	87,5	93,8	93,8	95,8	100,0	100,0	100,0	14,4	10,2	28,7	149,7
5	LVAd	Bw	16,6	26,4	32,6	39,2	47,6	57,9	72,7	84,3	100,0	131,5	23,4	294,2	2.819,3
6	ACt	Bt	7,8	15,6	24,5	34,1	44,9	56,7	71,7	84,0	100,0	764,6	58,7	1.615,4	14.177,7
7	ACt	C	31,6	42,6	49,9	55,9	61,5	67,9	77,1	86,5	100,0	529,0	558,9	1.568,2	17.839,8
8	LVdf	Bw	20,0	35,0	35,0	40,0	42,5	52,5	67,5	82,5	100,0	12,0	3,6	53,3	139,6
9	NVef	Bt1	7,5	14,0	19,5	26,5	34,3	47,0	64,5	79,4	100,0	192,4	16,2	340,5	1.823,2
10	NVef	BC	6,4	12,8	17,4	23,6	32,3	45,6	63,9	79,6	100,0	168,8	13,5	285,9	1.801,2
11	NVdf	Bt	8,2	14,8	18,6	26,2	33,9	47,0	63,4	76,5	100,0	54,8	6,0	122,2	775,5
12	NVdf	C	8,8	15,6	19,4	26,9	33,8	46,3	63,1	76,3	100,0	48,0	5,7	95,2	762,6
13	PVAe	Bt	1,4	3,2	4,9	8,5	14,4	26,5	48,7	70,6	100,0	649,3	11,9	2.331,0	5.114,8
14	PVAe	BC	1,9	4,2	6,3	9,6	15,4	26,3	47,1	68,4	100,0	707,7	18,5	2.503,7	4.718,3

(¹) Teor/teor.

encontraram alto valor de coeficientes de correlação entre o K não-trocável extraído com HNO_3 1 mol L^{-1} fervente com a absorção pelas plantas de milho e azevém em cultivos sucessivos ($r = 0,92^{***}$). Os ácidos orgânicos, em especial o ácido cítrico, são comumente exsudados pelas raízes das plantas, permanecendo em alta concentração na rizosfera (Song & Huang, 1988). Estes ácidos apresentam alta capacidade de interagir com metais, formando complexos orgânico-metálicos na solução do solo, reduzindo a concentração dos nutrientes e induzindo suas liberações pelos minerais do solo. Já o método empregando o HNO_3 , mais agressivo aos minerais, é postulado por diversos autores como indicador de formas mais estáveis de K e Mg (Martin & Sparks, 1983; Melo et al., 1995).

Em virtude da maior concentração de Mg na biotita ($\text{Mg} = 108 \text{ g kg}^{-1}$ e $\text{K} = 87 \text{ g kg}^{-1}$, Jackson, 1979) e dos maiores teores deste nutriente em relação aos teores de K extraídos pelos métodos do ácido cítrico, HNO_3 1 mol L^{-1} , e pela digestão com HF, HNO_3 e H_2SO_4 concentrados (teores totais) (Quadros 2 e 3), a mica presente na fração argila do ACt (amostras 6 e 7) deve ser, predominantemente, de natureza trioctaedral. Segundo Melo et al. (2000), as partículas de biotita encontradas em diferentes classes de solos do Brasil apresentaram-se alteradas e com teores de K e Mg inferiores aos apontados na literatura, calculados com base na composição química teórica dos minerais (Jackson, 1979; Fanning et al., 1989). Com a ação intensa do intemperismo, a biotita tende a aumentar seu espaço interplanar na direção (001), liberando, num primeiro momento, maior quantidade de K, aumentando, ainda mais, a diferença entre os teores de K e Mg no mineral (Quadros 2 e 3). Já os maiores teores totais de K verificados no PVAe (amostras 13 e 14) podem ser atribuídos à presença de feldspato potássico na fração argila dos horizontes Bt e BC (Melo et al., 2003). Dado o menor poder de extração deste mineral pelo HNO_3 1 mol L^{-1} , verificou-se maior liberação de Mg (ataque preferencial de biotita) nas amostras 13 e 14 (Quadros 2 e 3).

Cinética de liberação de K e Mg da fração argila

A cinética de liberação de formas não-trocáveis de K e Mg também demonstrou grande influência do material de origem dos solos na disponibilização destes nutrientes para as plantas, com teores acumulados de dessorção (1.382 h), variando de 19,1 a 854,1 e 8,7 a 764,6 mg kg^{-1} , respectivamente (Quadros 2 e 3). As amostras de fração argila dos horizontes Bt e BC do solo originado do Grupo Araxá (amostras 13 e 14) apresentaram relativamente altos teores de mica (84,5 e 88,8 g kg^{-1} , respectivamente) e de feldspato potássico (19,2 a 49,3 g kg^{-1}) (Melo et al., 2003), justificando os altos teores totais de K e Mg e maiores teores acumulados (1.382 h) de K e Mg no estudo de cinética (Quadros 2 e 3).

Os coeficientes de correlação simples (Pearson) entre os teores de K extraídos em 1.382 h e os obtidos pelos métodos do ácido cítrico 0,05 mol L^{-1} , HNO_3 1 mol L^{-1} e HF, HNO_3 e H_2SO_4 concentrados foram altos e significativos ($r = 0,80^{**}$, $0,93^{**}$ e $0,94^{**}$, respectivamente). Já para o Mg estes valores foram inferiores ($r = 0,34$, $0,95^{**}$ e $0,75^{**}$, respectivamente). Mesmo existindo correlações significativas, os teores acumulados de K e Mg não-trocáveis foram, de maneira geral, inferiores aos teores obtidos pela extração com HNO_3 1 mol L^{-1} e, principalmente, aos teores totais (Quadro 4), evidenciando a maior força das soluções ácidas mais concentradas na dissolução de minerais primários fontes destes nutrientes. Por outro lado, comparando os métodos de extrações com ácido cítrico, a capacidade de liberação de K e Mg não-trocáveis, utilizando soluções mais concentradas (0,1 mol L^{-1}) e renovadas do ácido, com maior tempo de contato com a amostra (estudo de cinética), foi superior à extração com a solução 0,05 mol L^{-1} (1 %), descrita por Knickman (1955), principalmente para as amostras com maior reserva destes nutrientes (Quadro 4).

Já com um pequeno tempo de contato entre o ácido cítrico 0,1 mol L^{-1} e a fração argila dos solos no estudo de cinética (2 h), houve liberação de quantidades significativas de K e Mg (até 72,5 e 167,1 mg kg^{-1} , respectivamente) (Quadros 2 e 3), evidenciando que formas não-trocáveis destes nutrientes podem ficar facilmente disponíveis para as plantas ao longo dos cultivos com a ação dos ácidos orgânicos. As formas trocáveis de K e Mg da fração argila provavelmente foram integralmente eliminadas durante os tratamentos para remoção da matéria orgânica e dispersão do solo (métodos apresentados por Jackson, 1979 e Gee & Bauder, 1986), em decorrência da alta concentração de Na das soluções empregadas. Mesmo para os solos com baixa reserva de K e Mg (Quadros 2 e 3), como os Latossolos originados de sedimentos, arenito (Formações Adamantina e Marília) e basalto, obtiveram-se os seguintes teores não-trocáveis na primeira extração (2 h), para as amostras 1, 2, 4 e 8: $\text{K} = 7,3$; 25,1; 3,4 e 3,4 mg kg^{-1} , respectivamente, e $\text{Mg} = 5,1$; 3,0; 8,1 e 2,4 mg kg^{-1} , respectivamente. Considerando os teores acumulados (1.382 h) de K e Mg na fração argila (Quadros 2 e 3) e a granulometria dos solos (Quadro 1), para fazer as correções para a TFSA, os valores para as amostras 1, 2, 4 e 8 ($\text{K} = 31,0$; 17,2; 9,4 e 10,9 mg kg^{-1} , respectivamente, e $\text{Mg} = 7,7$; 7,1; 4,8 e 6,8 mg kg^{-1} , respectivamente), mostraram-se relativamente elevados, quando comparados aos teores trocáveis dos nutrientes encontrados nestes solos (Quadro 1).

A equação parabólica de difusão descreveu apropriadamente a cinética de liberação de K e Mg da fração argila dos solos, utilizando como extrator o ácido cítrico 0,1 mol L^{-1} (alto valor do coeficiente de determinação e inexpressivo erro-padrão estimado) (Quadros 5 e 6). A cinética apresentou

Quadro 4. Relações entre as diferentes formas de K e Mg na fração argila dos solos⁽¹⁾

Amostra	Classe	Horizonte	K			Mg		
			R1	R2	R3	R1	R2	R3
1	LVd	Bw	3,3	1,7	0,06	2,1	0,8	0,44
2	LVd	Bw	1,5	1,3	0,06	4,4	0,4	0,03
3	PVAe	Bt	3,7	0,4	0,03	6,8	0,7	0,11
4	LVAAd	Bw	3,7	0,7	0,03	1,4	0,5	0,10
5	LVAAd	Bw	3,1	0,7	0,03	5,6	0,4	0,05
6	ACt	Bt	6,4	1,0	0,08	13,0	0,5	0,05
7	ACt	C	2,8	0,4	0,05	0,9	0,3	0,03
8	LVdf	Bw	1,3	0,3	0,09	3,3	0,2	0,09
9	NVef	Bt1	3,9	0,8	0,14	11,9	0,6	0,11
10	NVef	BC	4,1	0,9	0,12	12,5	0,6	0,09
11	NVdf	Bt	2,7	0,6	0,11	9,1	0,4	0,07
12	NVdf	C	2,1	0,5	0,07	8,4	0,5	0,06
13	PVAe	Bt	11,3	1,5	0,09	54,6	0,3	0,13
14	PVAe	BC	12,5	1,3	0,08	38,3	0,3	0,15

⁽¹⁾ R1 = teor total extraído pelo ácido cítrico 0,1 mol L⁻¹ em 1.382 h/teor extraído pelo ácido cítrico 0,05 mol L⁻¹, R2 = teor total extraído pelo ácido cítrico 0,1 mol L⁻¹ em 1.382 h/teor extraído pelo HNO₃ fervente 1 mol L⁻¹, R3 = teor acumulado extraído pelo ácido cítrico 0,1 mol L⁻¹ em 1.382 h/teor total extraído pelos ácidos fluorídrico, nítrico e sulfúrico concentrados.

duas fases de liberação dos nutrientes (Quadros 5 e 6 e Figuras 1 e 2). O comportamento em distintas fases de liberação de K e Mg (multifásico) também foi observado por outros pesquisadores (Song & Huang, 1988; Simard et al., 1989, 1992; Hundal & Pasricha, 1993; Castilhos & Meurer, 2001). Os valores das taxas de liberação nas duas fases para a equação parabólica de difusão (coeficiente angular) (Quadros 5 e 6), que medem a velocidade de dessorção de K e Mg, foram similares aos obtidos em outros estudos de cinética de liberação destes nutrientes, utilizando TFSA e argila de diferentes classes de solos pela extração com ácido cítrico 0,01 mol L⁻¹, ácido cítrico 5 x 10⁻⁴ mol L⁻¹, CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹ e ácido oxálico 0,01 mol L⁻¹ (Simard et al., 1992; Hundal & Pasricha, 1993; Srinivasa Rao et al., 1999; Castilhos & Meurer, 2001).

Para a maioria das amostras, verificou-se, inicialmente, uma liberação mais rápida de K (maior valor de k), seguida por outra fase com menor taxa de liberação do nutriente (amostras 1, 2, 3, 5, 6, 7, 9, 10, 11 e 12) (Quadro 5). Verificou-se comportamento oposto para a liberação de Mg, em que as amostras em sua maioria apresentaram maior taxa de liberação na segunda fase (amostras 2, 3, 5, 6, 9, 10, 11, 12, 13 e 14) (Quadro 6). Este comportamento diferenciado das amostras na liberação de K e Mg pode ser atribuído à diversidade de tipos de minerais fontes destes nutrientes e à presença de sítios com diferente energia de adsorção de K na fração argila.

Espera-se a seguinte seqüência crescente na dificuldade de liberação de K dos minerais: K não-trocável - fixado em sítios com média energia de adsorção; K não-trocável - fixado em sítios com alta

energia de adsorção e K estrutural. Portanto, pode-se inferir que nas amostras em que a taxa de liberação de K da primeira fase foi superior em relação à segunda (Quadro 5), espera-se a ocorrência do nutriente preferencialmente nas duas primeiras formas. O K não-trocável pode ser encontrado em "zonas em cunha" de micas parcialmente intemperizadas (Martin & Sparks, 1985; Kirkman et al., 1994). Nessas áreas, os cátions com menor energia de hidratação, como o K, podem perder a água de hidratação e penetrar mais profundamente nas cunhas, atingindo locais mais estreitos (sítios de adsorção específica - "fendas"), onde os cátions com maior raio iônico hidratado e alta energia de hidratação (Ca e Mg) não conseguem chegar (Douglas, 1989). As posições de cunha, com média seletividade, e de fenda, com alta seletividade, são consideradas sítios de K não-trocável; e a posição interlamelar, como K estrutural (Kirkman et al., 1994). A distinção entre essas formas é que o K estrutural está ligado dentro da estrutura do mineral (Martin & Sparks, 1985), ou, ainda, a liberação de K não-trocável é um processo reversível, enquanto a liberação do K estrutural é irreversível, envolvendo reações de dissolução (Kirkman et al., 1994). Segundo Melo et al. (2003), a fração argila das amostras 1, 2, 3, 5, 6, 7, 9, 10, 11 e 12 (maior coeficiente angular (k) na primeira fase - Quadro 5) apresentou os seguintes teores de mica: 0,99; 3,60; 18,28; 38,00; 19,51; 10,42; 7,66; 7,25; 0,78 e 1,33 g kg⁻¹, respectivamente. Após a rápida extração inicial de K (Quadro 5), a liberação do nutriente tornou-se mais lenta (fase 2) em virtude do aumento na seletividade de retenção das formas não-trocáveis e

Quadro 5. Coeficientes da equação parabólica de difusão ($Mt/Mo = a + kt^{1/2}$) para as diferentes fases de liberação de K na fração argila dos solos

Amostra	Classe	Horizonte	Fase	Coeficiente		R ²	Erro (x10 ⁻⁴) ⁽¹⁾
				Linear (a) (x10 ⁻²)	Angular (k) (x10 ⁻²)		
1	LVd	Bw	1 ^a	2,06	2,76	0,9997	0,16
			2 ^a	4,29	2,40	0,9998	0,25
2	LVd	Bw	1 ^a	2,33	3,89	0,9991	0,97
			2 ^a	21,52	2,16	0,9958	13,36
3	PVAe	Bt	1 ^a	0,42	3,09	0,9996	0,25
			2 ^a	4,04	2,61	0,9991	4,15
4	LVAd	Bw	1 ^a	2,70	2,16	0,9993	0,59
			2 ^a	-16,37	3,09	0,9976	9,38
5	LVAd	Bw	1 ^a	5,02	3,54	0,9997	0,30
			2 ^a	13,39	2,38	0,9967	12,88
6	ACt	Bt	1 ^a	-1,49	3,07	0,9988	0,75
			2 ^a	4,22	2,63	0,9968	15,14
7	ACt	C	1 ^a	-0,78	3,33	0,9995	0,40
			2 ^a	9,73	2,49	0,9956	18,80
8	LVdf	Bw	1 ^a	1,89	2,00	1,0000	0,04
			2 ^a	-16,09	3,13	0,9997	0,95
9	NVef	Bt1	1 ^a	-0,45	3,31	0,9996	0,32
			2 ^a	8,38	2,52	0,9966	14,87
10	NVef	BC	1 ^a	-0,41	3,33	0,9996	0,31
			2 ^a	9,00	2,50	0,9962	16,18
11	NVdf	Bt	1 ^a	24,65	2,33	0,9843	5,94
			2 ^a	31,12	1,50	0,9954	4,70
12	NVdf	C	1 ^a	1,35	3,31	0,9998	0,19
			2 ^a	10,31	2,45	0,9979	8,73
13	PVAe	Bt	1 ^a	-0,09	1,86	0,9995	0,29
			2 ^a	-26,64	3,41	0,9998	1,04
14	PVAe	BC	1 ^a	-0,16	1,87	0,9995	0,33
			2 ^a	-27,55	3,43	0,9998	1,03

⁽¹⁾ Erro = (valor observado - valor estimado)².

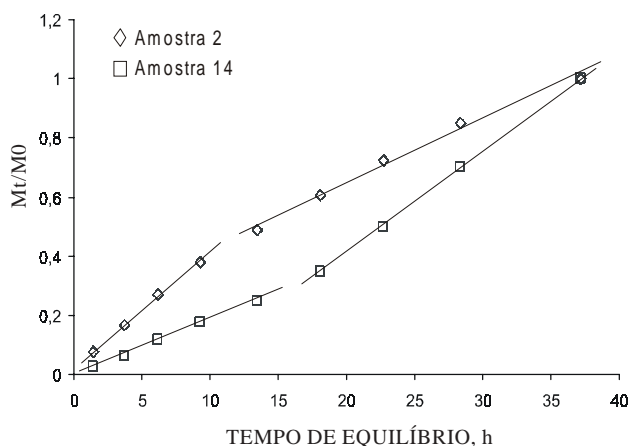


Figura 1. Cinética de liberação de K da fração argila do horizonte Bw do Latossolo Vermelho distrófico típico (amostra 2) e do horizonte BC do Argissolo Vermelho-Amarelo eutrófico abrupto (amostra 14).

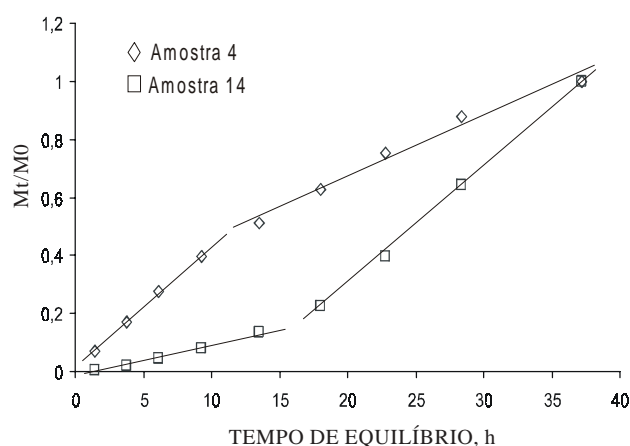


Figura 2. Cinética de liberação de Mg da fração argila do horizonte Bw do Latossolo Vermelho-Amarelo distrófico típico (amostra 4) e do horizonte BC do Argissolo Vermelho-Amarelo eutrófico abrupto (amostra 14).

Quadro 6. Coeficientes da equação parabólica de difusão ($Mt/Mo = a + kt^{1/2}$) para as diferentes fases de liberação de Mg na fração argila dos solos

Amostra	Classe	Horizonte	Fase	Coeficiente		R ²	Erro (x10 ⁻⁴) ⁽¹⁾
				Linear (a) (x10 ⁻²)	Angular (k) (x10 ⁻²)		
1	LVd	Bw	1 ^a	2,99	4,07	0,9982	2,02
			2 ^a	24,50	2,09	0,9945	16,61
2	LVd	Bw	1 ^a	0,27	2,37	0,9995	0,48
			2 ^a	-9,05	2,96	0,9983	5,91
3	PVAe	Bt	1 ^a	-0,56	2,30	0,9996	0,36
			2 ^a	-11,47	3,00	0,9981	7,08
4	LVAd	Bw	1 ^a	1,44	4,15	0,9991	1,03
			2 ^a	25,43	2,08	0,9901	29,71
5	LVAd	Bw	1 ^a	-0,48	2,64	0,9996	0,20
			2 ^a	-3,85	2,84	0,9981	10,21
6	ACt	Bt	1 ^a	-2,53	2,29	0,9975	2,34
			2 ^a	-11,62	3,04	0,9971	10,90
7	ACt	C	1 ^a	0,79	3,32	0,9997	0,26
			2 ^a	9,94	2,47	0,9970	12,47
8	LVdf	Bw	1 ^a	0,36	2,95	0,9993	0,42
			2 ^a	-0,90	2,74	0,9987	6,67
9	NVef	Bt1	1 ^a	-1,59	2,02	0,9988	0,99
			2 ^a	-19,87	3,25	0,9985	6,31
10	NVef	BC	1 ^a	-1,65	1,89	0,9986	0,92
			2 ^a	-23,20	3,34	0,9986	6,45
11	NVdf	Bt	1 ^a	-1,29	2,02	0,9991	0,69
			2 ^a	-19,17	3,22	0,9989	4,65
12	NVdf	C	1 ^a	-1,11	2,06	0,9994	0,47
			2 ^a	-18,48	3,21	0,9990	4,41
13	PVAe	Bt	1 ^a	-1,63	0,93	0,9874	2,00
			2 ^a	-54,71	4,17	0,9996	2,72
14	PVAe	BC	1 ^a	-1,52	1,06	0,9930	1,44
			2 ^a	-51,70	4,07	0,9996	2,82

⁽¹⁾ Erro = (valor observado - valor estimado)².

necessidade de difusão do nutriente do interior para a borda dos minerais (forma estrutural).

O K não-trocável também é retido nos poros ditrigonais entre lâminas tetraédricas de camadas adjacentes de minerais de argila do tipo 2:1 com alta densidade de carga estrutural (Besoin, 1985; Song & Huang, 1988), tais como: vermiculita e minerais de argilas interestratificadas (Martin & Sparks, 1985). O íon K liga-se por forças coulômbicas em coordenação com as cargas negativas geradas por substituição isomórfica, sendo a ligação favorecida pelo seu raio iônico (1,33Å), que se ajusta ao tamanho do poro ditrigonal, e por sua baixa energia de hidratação (0,337 kJ mol⁻¹) (Wada & Kakuto, 1993). A força de ligação excede a de hidratação do íon, resultando na desidratação do K e no colapso parcial da estrutura do mineral (Sparks, 1987).

Assim, os íons K são fisicamente presos em graus variados, limitando a sua difusão (Martin & Sparks,

1985). Quanto maior a carga estrutural nas camadas tetraédricas dos minerais do tipo 2:1 secundários, mais forte será a fixação do K. A liberação de K desses sítios é um processo muito lento, quando comparado com a mobilidade de K na solução do solo (baixo coeficiente de difusão). Eventualmente, a esmectita com maior densidade de carga também pode adsorver especificamente o K (Malavolta, 1985). Desta forma, o predomínio de esmectita e a presença de interestratificado de mica-esmectita na fração argila dos horizontes Bt e C do ACt (amostras 6 e 7) (Melo et al., 2003), provavelmente, foram importantes para aumentar o coeficiente angular (k) da primeira fase da cinética de liberação de K (Quadro 5).

Por outro lado, nas amostras 4, 8, 13 e 14, a reserva de K estava mais associada a formas estruturais do nutriente, tornando a taxa de difusão da primeira fase menor que da segunda (Quadro 5, Figura 1). Verificou-se correlação significativa entre a taxa de liberação de K na segunda fase com a participação

da mica e feldspato (Minerais Primários Fontes de Nutrientes - MPFN) (Melo et al., 2003) nos teores totais de K da fração argila dos solos ($r = 0,70^{**}$). Estes autores concluíram que a contribuição do K liberado pela extração dos MPFN nos teores totais de K da fração argila foi bastante expressiva, com valores entre 299 e 924 g kg⁻¹.

A liberação da reserva de Mg para as plantas depende da ocorrência e intemperismo de minerais ferromagnesianos no solo (Rice & Kamprath, 1968; Christenson & Doll, 1973), ou seja, apenas de formas estruturais, em virtude da inexistência de sítios seletivos de adsorção do nutriente, justificando a menor taxa de liberação na primeira fase para a maioria das amostras (Quadro 6). A solução de ácido cítrico acelera o intemperismo da biotita, liberando o Mg das lâminas trioctaedrais do mineral.

Não foram observadas diferenças significativas nos difratogramas de raios-X obtidos após a extração com ácido cítrico 0,1 mol L⁻¹, principalmente com a ausência de reflexões de minerais primários fontes de K e Mg na maioria das amostras (Melo et al., 2003). Para o PVAe originado de arenito (amostra 3), verificou-se uma redução na intensidade da reflexão característica da mica (1,0 nm) (Figura 3), indicando extração parcial do mineral durante o estudo de

cinética. O comportamento oposto obtido para o PVAe, originado de migmatito/granito (Figura 4), pode ser atribuído à extração de caulinita de baixa cristalinidade, intensificando as reflexões de todos os minerais após o tratamento. A intensidade da reflexão (001) (0,72 nm) da caulinita aumentou de 823 para 3.335 (Figura 4). Resultado semelhante foi verificado por Melo (1998). A caulinita presente nos solos desenvolvidos sob clima tropical úmido apresenta, normalmente, baixo índice de cristalinidade (Koppi & Skjemstad, 1981; Singh & Gilkes, 1992), facilitando sua extração química (Melo et al., 2001). Outro indicativo da extração da caulinita de menor cristalinidade é a redução da largura a meia altura (LMH) da reflexão (001) do mineral com o tratamento, com valores mudando de 0,77 para 0,58 ° 2θ (Figura 4). Maiores valores para este parâmetro cristalográfico estão associados à caulinita com menor grau de cristalinidade e tamanho médio dos cristais (Hughes & Brown, 1979; Singh & Gilkes, 1992), notadamente presente em solos jovens originados de granito (Melo et al., 2001). Outro fator que reforça a extração de mica no PVAe originado de migmatito/granito foi o aparecimento de reflexão de esmectita na amostra 13 (Figura 4), evidenciando a transformação destes minerais em decorrência do contato com a solução ácida.

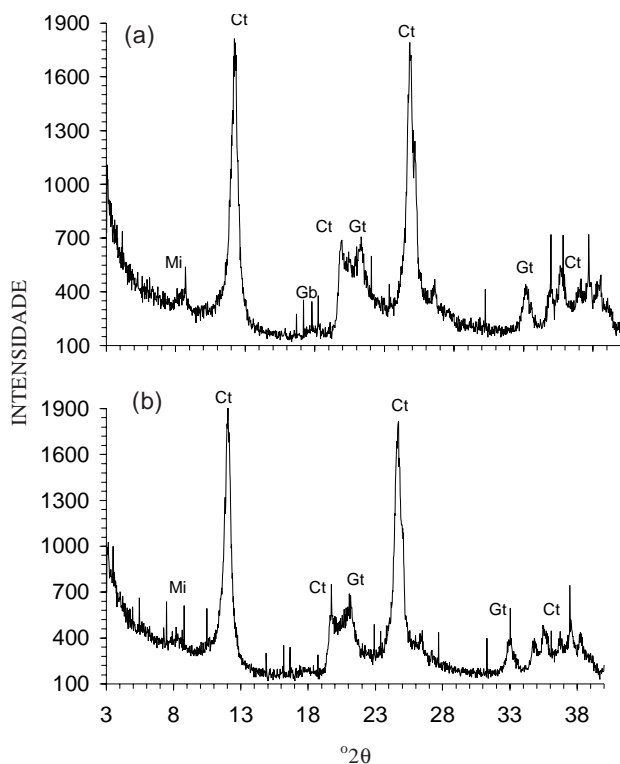


Figura 3. Difratogramas de raios-X da fração argila orientada do horizonte B do PVAe da Formação Adamantina (amostra 3), mostrando a mineralogia antes (a) e depois do estudo de cinética (1.382 h de contato com ácido cítrico 0,1 mol L⁻¹) (b): Ct - caulinita, Gt - goethita e Mi - mica.

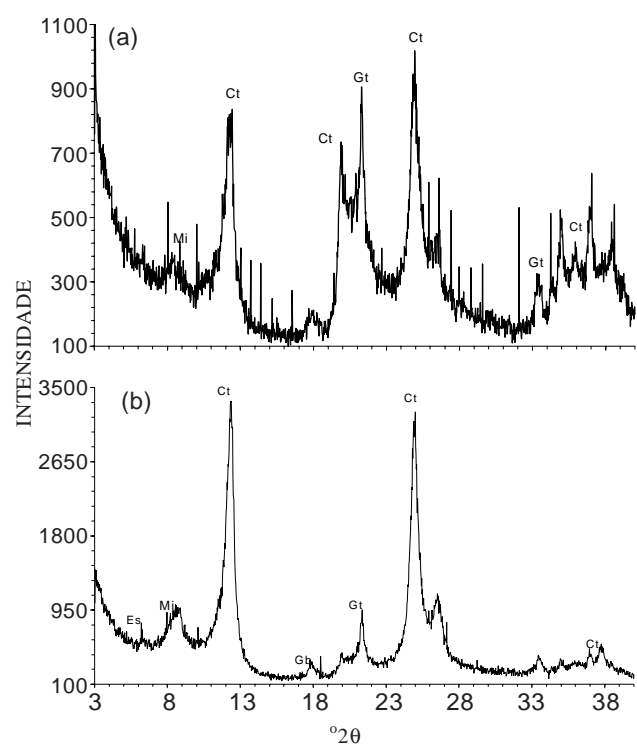


Figura 4. Difratogramas de raios-X da fração argila orientada do horizonte B do PVAe do Grupo Araxá (amostra 13), mostrando a mineralogia antes (a) e depois do estudo de cinética (1.382 h de contato com ácido cítrico 0,1 mol L⁻¹) (b): Es - esmectita, Ct - caulinita, Gb - gibbsita, Gt - goethita e Mi - mica.

A caulinita também pode ser uma importante fonte de formas não-trocáveis de K e Mg. Melo et al. (2002b), trabalhando com diferentes classes de solos do Brasil, encontraram teores de K e Mg no mineral variando de 141 a 2459 mg kg⁻¹ e de 107 a 2132 mg kg⁻¹, respectivamente. A presença destes nutrientes na caulinita é atribuída à ocorrência de camadas residuais de mica preservadas no interior da estrutura do mineral (Lee et al., 1975; Singh & Gilkes, 1992; Melo et al., 2001).

CONCLUSÕES

1. A liberação de formas não-trocáveis e estruturais de K e Mg foi definida pelo estágio de intemperismo e material de origem dos solos.

2. A descrição da cinética de liberação de K e Mg pela equação parabólica de difusão mostrou que o processo ocorreu, a diferentes taxas, em duas fases, sendo para a maioria das amostras a taxa de liberação na primeira fase maior para o K e menor para o Mg.

3. Os valores dos coeficientes angulares das equações de cinética revelaram o predomínio de K na forma não-trocável em sítios de média/alta energia de adsorção e de Mg na estrutura de minerais ferromagnesianos, predominantemente a biotita.

LITERATURA CITADA

- ALI, I.A.; KAFKAFI, U.; YAMAGUCHI, I.; SUGIMOTO, Y. & INANAGA, S. Growth, transpiration, root-born, cytokinins and gibberelins, and nutrient compositional changes in sesame exposed to low root zone temperature under different ratios of nitrate. *J. Plant Nutr.*, 23:123-140, 2000.
- BESOAIN, E. Mineralogia de arcillas de suelos. San José, Instituto Interamericano de Cooperacion para la Agricultura, 1985. 1205p.
- CASTILHOS, R.M.V. & MEURER, E.J. Cinética de liberação de potássio em Planossolo do Estado do Rio Grande do Sul. *Ci. Rural*, 31:1-10, 2001.
- CHRISTENSON, D.R. & DOLL, E.C. Release of magnesium from soil clay and silt fractions during cropping. *Soil Sci.*, 116:56-63, 1973.
- DOUGLAS, L.A. Vermicutes. In: DIXON, J.B. & WEED, S.B., eds. Minerals in soil environments. 2.ed. Madison, Soil Science Society of America, 1989. p.635-674.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. Manual de métodos de análise de solo. 2.ed. Rio de Janeiro, 1997. 212p.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisas de Solos. Rio de Janeiro, Sistema Brasileiro de classificação de solos. Brasília, Serviço de Produção de Informação-SPI, 1999. 412p.
- FANNING, D.S.; KERAMIDAS, V.Z. & EL-DESORKY, M.A. Micas. In: DIXON, J.B. & WEED, S.B. eds. Minerals in soil environments. 2.ed. Madison, Soil Science Society of America, 1989. p.551-634.
- GEE, G.W. & BAUDER, J.W. Particle-size analysis. In: KLUTE, A., ed. Methods of soil analysis. Parte 1: Physical and mineralogical methods. Madison, Soil Science Society of America, 1986. p.383-412.
- HAVLIN, J.L.; WESTFALL, D.G. & OLSEN, S.R. Mathematical models for potassium release kinetics in calcareous soils. *Soil Sci. Soc. Am J.*, 49:371-376, 1985.
- HUGHES, J.C. & BROWN, G. A crystallinity index for soil kaolinite and its relation to parent rock, climate and soil maturity. *J. Soil Sci.*, 30:557-563, 1979.
- HUNDAL L.S. & PASRICHA, N.S. Nonexchangeable potassium release kinetics in illitic soil profiles. *Soil Sci.*, 156:34-41, 1993.
- JACKSON, M.L. Soil chemical analysis - advanced course. Madison, Prentice-Hall, 1979. 895p.
- KINICKMAN, E. Handbuch der landwirtschaftlichen versuchs- und untersuchungsmethodik. Berlin, Iniversitat Berlin, 1955. 265p.
- KIRKMAN, J.H.; BASKER, A.; SURAPANENI, A. & MacGREGOR, A.N. Potassium in the soils of New Zeland - a review. *N. Z. J. Agric. Res.*, 37:207-227, 1994.
- KNUDSEN, D.; PETERSON, G.A. & PRATT, P.F. Lithium, sodium, and potassium. In: PAGE, A.L., ed. Methods os soil analysis. Chemical and microbiological properties. Madison, American Society of Agronomy, 1986. p.225-246. Parte 2.
- KOPPI, A.J., & SKJEMSTAD, J.O. Soil kaolins and their genetic relationships in Southeast Queensland, Australia. *J. Soil Sci.*, 32:661-672, 1981.
- LEE, S.Y.; JACKSON, M.L. & BROWN, J.L. Micaceous occlusions in kaolinite observed by ultramicrotomy and high resolution electron microscopy. *Clays Clay Miner.*, 23:125-129, 1975.
- LIM, C.H. & JACKSON, M.L. Dissolution for total elemental analysis. In: PAGE, A.L., ed. Methods of soil analysis. Parte 2: Chemical and microbiological properties. Madison, American Society of Agronomy, 1986. p.1-12.
- MALAVOLTA, E. Potassium status of tropical and sub tropical region soils. In: MUNSON, R.D., ed. Potassium in agriculture. Madison, Soil Science Society of America, 1985. p.163-200.
- MARTIN, H.W. & SPARKS, D.L. Kinetics of nonexchangeable potassium release from two Costal Plain soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 47:885-887, 1983.
- MARTIN, H.W. & SPARKS, D.L. On the behavior of nonexchangeable potassium in soils. *Comm. Soil Sci. Plant Anal.*, 16:133-162, 1985.

- 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 em plantios de eucalipto. *R. Bras. Ci. Solo*, 19:165-171, 1995.
- MELO, V.F. Potássio e magnésio em minerais de solos e relação entre propriedades da caulinita com formas não trocáveis destes nutrientes. Viçosa, Universidade Federal de Viçosa, 1998. 205p. (Tese de Doutorado)
- MELO, V.F.; NOVAIS, R.F.; FONTES, M.P.F. & SCHAEFER, C.E.G.R. Potássio e magnésio em minerais das frações areia e silte de diferentes solos. *R. Bras. Ci. Solo*, 24:269-284, 2000.
- MELO, V.F.; SINGH, B.; SCHAEFER, C.E.G.R.; NOVAIS, R.F. & FONTES, M.P.F. Chemical and mineralogical properties of kaolinite-rich Brazilian soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 65:1324-1333, 2001.
- MELO, V.F.; NOVAIS, R.F.; SCHAEFER, C.E.G.R.; FONTES, M.P.F. & SINGH, B. Mineralogia das frações areia, silte e argila de sedimentos do Grupo Barreiras no município de Aracruz, Estado do Espírito Santo. *R. Bras. Ci. Solo*, 26:22-35, 2002a.
- MELO, V.F.; SCHAEFER, C.E.G.R.; NOVAIS, R.F.; SINGH, B. & FONTES, M.P.F. Potassium and magnesium in clay minerals of some Brazilian soils as indicated by a sequential extraction procedure. *Comm. Soil Sci. Plant Anal.*, 33:2203-2225, 2002b.
- MELO, V.F.; CORRÊA, G.F.; MASCHIO, P.A.; RIBEIRO, A.N. & LIMA, V.C. Importância das espécies minerais no potássio total da fração argila de solos do Triângulo Mineiro. *R. Bras. Ci. Solo*, 27:807-819, 2003.
- NACHTIGALL, G.R. & VAHL, L.C. Capacidade de suprimento de potássio dos solos da região Sul do Rio Grande do Sul. *R. Bras. Ci. Solo*, 15:37-42, 1991.
- PAVAN, M.A.; BLOCH, M.F.; ZEMPULSKI, H.C.; MIYAZAWA, M. & ZOCOLER, D.C. Manual de análise química de solo e controle de qualidade. Londrina, IAPAR, 1992. 39p. (Circular, 76)
- RADAMBRASIL, PROJETO. Levantamento de recursos naturais. Ministério das Minas e Energia, Secretaria Geral, Programa de Integração Regional. Folha SE 22 Goiânia. Rio de Janeiro, 1983. v.3
- RICE, H.B. & KAMPRATH, E.J. Availability of exchangeable and nonexchangeable Mg in sandy Coastal Plain soil. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 32:386-388, 1968.
- RICHARDS, J.E.; BATES, T.E. & SHEPPARD, S.C. Studies on the potassium-supplying capacities of Southern Ontario soils. I - Field and greenhouse experiments. *Can. J. Soil Sci.*, 68:183-197, 1988.
- SADUSKY, M.L.; SPARKS, D.L.; NOLL, H.R. & HEDRICK, G.J. Kinetics and mechanisms of potassium release from sandy middle atlantic Coastal Plain soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 51:1460-1465, 1987.
- SIMARD, R.R.; De KIMPE, C.R. & ZIZKA, J. The kinetics of nonexchangeable potassium and magnesium release from Quebec soils. *Can. J. Soil Sci.*, 69:663-675, 1989.
- SIMARD, R.R.; De KIMPE, C.R. & ZIZKA, J. Release of potassium and magnesium from soil fractions and its kinetics. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 56:1421-1428, 1992.
- SINGH, B. & GILKES, R.J. Properties of soil kaolinites from south-western Australia. *J. Soil Sci.*, 43:645-667, 1992.
- SIRINIVASA RAO, C.; SWARUP, A.; SUBBA RAO, A. & GOPAL, V.R. Kinetics of nonexchangeable potassium release from a Tropaeup as influenced by cropping, fertilisation, and manuring. *Aust. J. Soil Res.*, 37:317-328, 1999.
- SONG, S.K. & HUANG, P.M. Dynamics of potassium release from potassium-bearing minerals as influenced by oxalic and citric acids. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 52:383-390, 1988.
- SPARKS, D.L. Potassium dynamics in soils. New York, Springer-Verlag, 1987. 63p. V.6
- WADA, K. & KAKUTO, Y. Nonexchangeable potassium in a 1,4 - nanometer mineral and mica in a Korean Ultisol. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 57:552-557, 1993.