

RESERVA MINERAL DE K POR DIFERENTES MÉTODOS EM ARGISSOLOS SUBTROPICAIS

Estefane Chaves⁽¹⁾, Fabrício de Araújo Pedron^{(2)*}, Vander Freitas de Melo⁽³⁾ e Ricardo Simão
Diniz Dalmolin⁽²⁾

⁽¹⁾ Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Departamento de Solos, Programa de Pós-graduação em Ciência do Solo, Porto Alegre, Rio Grande do Sul, Brasil.

⁽²⁾ Universidade Federal de Santa Maria, Departamento de Solos, Santa Maria, Rio Grande do Sul, Brasil.

⁽³⁾ Universidade Federal do Paraná, Departamento de Solos e Engenharia Agrícola, Curitiba, Paraná, Brasil.

* Autor correspondente.

E-mail: fapedron@ufsm.br

RESUMO

A integração de métodos químicos de extração e a difração de raios-X podem ampliar o entendimento das formas de reserva de K^+ nas frações do solo e o seu potencial de liberação para as plantas. Os objetivos deste estudo foram empregar os métodos de extração química para estimar a reserva mineral de K^+ das frações areia, silte e argila de solos subtropicais, associar os mecanismos de extração com as formas liberadas do nutriente e acompanhar a dinâmica dessa liberação em estudo de cinética. As frações areia, silte e argila dos horizontes A e Bt de três Argissolos subtropicais foram submetidas à extração de formas não trocáveis e estruturais de K^+ pelos métodos: ácido oxálico $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ (cinética de liberação até o tempo acumulado de 2.889 h); HNO_3 1 mol L^{-1} fervente; NaHSO_4 na forma de cristais; e $\text{HNO}_3/\text{HF}/\text{H}_2\text{SO}_4$ concentrados (teores totais). A fração argila também foi submetida a tratamento com NaOH 5 mol L^{-1} . As esmectitas dioctaedrais na fração argila foram consideradas importantes na dinâmica de liberação de formas de reserva de K^+ . A maior e menor liberação de formas não trocáveis e estruturais de K^+ foram pela extração com NaHSO_4 e pelo ataque ácido com HNO_3 , respectivamente. Com os dados da cinética de liberação de K^+ é possível concluir que as plantas cultivadas, nos Argissolos estudados, no longo dos anos nos solos estariam bem nutridas a partir de formas não trocáveis e estruturais de K^+ .

Palavras-chave: K não trocável, mineralogia do solo, esmectita, ilita, ácido oxálico.

Recebido para publicação em 16 de outubro de 2014 e aprovado em 24 de abril de 2015.

DOI: 10.1590/01000683rbc20140670

ABSTRACT: MINERAL RESERVES OF K DETERMINED BY DIFFERENT METHODS IN SUBTROPICAL ARGISSOLOS SOILS

Integration of chemical extraction methods and X-ray diffraction can broaden understanding of K⁺ forms and reserves in soil fractions, and their potential release to plants. The aim of this study was to use chemical extraction methods to estimate mineral reserves of K⁺ in sand, silt, and clay from subtropical soils; to associate extraction mechanisms with the forms of K⁺ released; and to monitor the dynamic of K⁺ release in a kinetics study. The sand, silt, and clay fractions of the A and Bt horizons from three subtropical Argissolos (Alfisols) underwent extraction of structural and non-exchangeable K⁺ forms by the following methods: 0.01 mol L⁻¹ oxalic acid (release kinetics up to a cumulative time of 2,889 h); boiling 1 mol L⁻¹ HNO₃; NaHSO₄ in the form of crystals; and concentrated HNO₃/HF/H₂SO₄ (total contents). The clay fraction also underwent treatment with 5 mol L⁻¹ NaOH. Dioctahedral smectites in the clay fraction were considered important in the release dynamics of forms of the K⁺ reserve. The greatest amount of structural and non-exchangeable forms of K⁺ released was by NaHSO₄ fusion, and the smallest amount was by HNO₃ dissolution. From the data on K⁺ release kinetics, we conclude that plants grown in the Argissolos studied would be well nourished from non-exchangeable and structural forms of K⁺ over the years.

Keywords: non-exchangeable K⁺, soil mineralogy, smectite, illite, oxalic acid.

INTRODUÇÃO

A adsorção específica de K⁺ em minerais micáceos da fração argila pode ser importante para a reserva mineral, mesmo em solos altamente intemperizados dos trópicos úmidos (Melo et al., 2002, 2003; Martins et al., 2004a). O K⁺ não trocável é retido nas cavidades ditrigonais entre lâminas tetraédricas adjacentes de minerais de argila 2:1, como vermiculita e minerais interestratificados (Martin e Sparks, 1985). O K⁺ não trocável também pode ser encontrado em zonas de cunhas de micas parcialmente intemperizadas. O intemperismo das micas se inicia com a abertura das bordas das camadas 2:1, e as zonas em cunhas se formam no contato entre as camadas expandidas e colapsadas de espaçamentos basais de 1,4 e 1,0 nm, respectivamente. Nessas áreas, os cátions com menor energia de hidratação, como o K⁺, podem perder a água de hidratação e penetrar mais profundamente nas cunhas (sítios de adsorção específica), onde os cátions com maior raio iônico hidratado e alta energia de hidratação (Ca²⁺ e Mg²⁺) não conseguem chegar (Kirkman et al., 1994). O K⁺ assim retido está em equilíbrio no curto a médio prazo com o K⁺ da solução do solo, cuja depleção, por absorção ou lixiviação, promove a liberação do K⁺ não trocável, constituindo a parte principal da reserva mineral de K⁺ nos solos.

O método-padrão para estimar a reserva mineral de K⁺ que efetivamente tampona as formas disponíveis e contribui para a nutrição das plantas é o próprio cultivo de espécies agrícolas e florestais (Nachtigal e Vahl, 1991; Benipal e Pasricha, 2002; Alves et al., 2013). Após a colheita das plantas, é possível fazer o balanço de K⁺ no sistema solo-planta para estimar a contribuição percentual das suas formas de reserva (Martins et al., 2004b). De forma

simultânea, vários métodos de extração química têm sido empregados para estimar e diferenciar o nível de reserva mineral de K⁺ de solos de várias partes do mundo. Os métodos químicos mais utilizados para estimar as reservas de K⁺ em solos e em suas frações são extração com HNO₃ fervente 1 mol L⁻¹, lavagens sucessivas com HCl 0,01 mol L⁻¹, ácidos orgânicos de baixo peso molecular (cítrico e oxálico), tetrafenil borato de sódio (NaTPB) e resinas trocadoras de cátions (Simard et al., 1992; Melo et al., 1995; Martins et al., 2004a; Sharma e Sharma, 2011).

Outros métodos químicos de extração também apresentam potencial para estimar a reserva mineral de K⁺. A utilização do NaHSO₄, na forma de cristais, permite a solubilização completa de minerais filossilicatados secundários 1:1 (caulinita) e 2:1 (vermiculita e esmectita) e primários 2:1 (micas) (Jackson et al., 1986; Melo et al., 2003). A extração com NaOH 5 mol L⁻¹ a quente permite a solubilização da caulinita e das esmectitas de menor tamanho e baixo grau de cristalinidade (Melo et al., 2002, 2009).

Os métodos químicos são destrutivos; por isso, a informação produzida é estática e difícil de associar a liberação da reserva de K⁺ com o tempo de extração. A aplicação dos conhecimentos de cinética química aos estudos de solos permite quantificar a velocidade com que o K⁺ é liberado das diferentes frações do solo, contribuindo para melhor entendimento de sua dinâmica e dos fatores que interferem sua disponibilidade para as plantas (Sharma e Sharma, 2011; Hosseinpour e Motaghian, 2013). Nesses estudos, os métodos que simulam a absorção de K⁺ pelas plantas devem ser preferidos. Além do efeito de acidificação, os ácidos orgânicos de baixo peso molecular apresentam alta capacidade de complexação de cátions polivalentes (Al³⁺, Fe³⁺, Si⁴⁺), que são liberados durante o ataque ácido da

estrutura dos minerais primários fontes de K^+ , o que acelera o processo de extração (Srinivasarao et al., 2006). Os ácidos cítrico e oxálico são comumente encontrados na rizosfera das espécies agrícolas e florestais (Song e Huang, 1988).

A difratometria de raios-X também é essencial para caracterizar a mineralogia das frações do solo e para inferir sobre o potencial de liberação de formas não trocáveis e estruturais de K para as plantas. Vários autores têm usado essa técnica de natureza física para verificar a evolução da mineralogia das frações areia, silte e argila com as extrações no longo do tempo nos estudos de cinética de liberação de K (Mengel, 2000; Melo et al., 2005; Darunsontaya et al., 2010).

Os objetivos deste estudo foram empregar os diferentes métodos de extração química para estimar a reserva mineral de K^+ das frações areia, silte e argila de Argissolos subtropicais, associar os mecanismos de extração com as formas liberadas do nutriente e acompanhar a dinâmica dessa liberação em estudo de cinética.

MATERIAL E MÉTODOS

Foram coletadas amostras dos horizontes A e Bt de três Argissolos dos municípios de São Sepé e São Pedro do Sul no Estado do Rio Grande do Sul (Quadro 1). A geologia nos pontos de coleta pertence às Formações Sanga do Cabral, Santa Maria e São Sepé. A Formação Sanga do Cabral é constituída por arenitos finos a muito finos de origem fluvial e composição quartzo-feldspática, com porções variáveis de silte e argila. O Membro Alemoa da Formação Santa Maria é constituído principalmente por siltitos argilosos vermelhos e rosa-avermelhados de origem lacustre, maciços ou pobremente laminados, apresentando também em sua composição concreções carbonáticas do tipo calcretes. O complexo granítico São Sepé se refere a um batólito constituído por granitos

ricos em plagioclásio, ortoclásio, quartzo, biotita e hornblenda (Sartori, 2009).

As regiões de coleta apresentam clima do tipo Cfa - clima subtropical úmido, sem estiagem, segundo a classificação de Köppen (Mota, 1953). A temperatura média anual é de aproximadamente 19 °C, e o regime pluviométrico anual médio varia de 1.450 a 1.700 mm, bem distribuídos nos 12 meses.

As amostras de solo foram secas ao ar e tamisadas em peneira com malha de 2 mm para obter a terra fina seca ao ar (TFSA). A análise granulométrica foi feita pelo método da pipeta, e os teores trocáveis, após extração com solução de HCl 0,05 mol L⁻¹, de K foram determinados em fotômetro de chama (Donagema et al., 2011). Após remoção da matéria orgânica com solução de H₂O₂ 30 % (v/v), as amostras de TFSA foram dispersas com NaOH 0,1 mol L⁻¹. A fração areia (0,05-2 mm) foi separada por peneiramento úmido; e a fração argila (<2 µm), por centrifugação (Jackson, 1979). A fração silte (2-50 µm) foi obtida após remoção total da argila por centrifugação.

O K não trocável das frações areia, silte e argila foi determinado pela extração com HNO₃ 1 mol L⁻¹, conforme Knudsen et al. (1986), com adaptações feitas por Melo et al. (2005). Foram pesados 1 g de amostra das frações em erlenmeyer de 40 mL e adicionados 3 mL de HNO₃ 1 mol L⁻¹. Os frascos foram distribuídos em banho de areia a 113 °C, permanecendo sob fervura durante 25 min. O extrato foi filtrado em papel de filtragem lenta, e o resíduo foi lavado com HNO₃ 0,1 mol L⁻¹. O volume foi aferido para 50 mL; e o K⁺, determinado em fotômetro de chama.

O K⁺ associado a minerais micáceos nas frações areia, silte e argila foi determinado via dissolução com NaHSO₄ na forma de cristais, conforme Jackson et al. (1986), com adaptações feitas por Melo et al. (2002). Foram pesados 0,2 g de amostra das frações em béquer de teflon de 150 mL, onde se adicionaram 15 g de NaHSO₄ na forma de cristais. Após homogeneização, o béquer tampado foi levado ao banho de areia. Após 40 min de reação, a fervura

Quadro 1. Classificação, localização, material de origem, horizontes, granulometria e teor de potássio trocável dos Argissolos analisados

Símbolo	Solo ⁽¹⁾	Localização UTM 22J	Litologia ⁽²⁾	Horizonte	Argila	Silte	Areia	K trocável
					g kg ⁻¹			mg kg ⁻¹
PVd	Argissolo Vermelho distrófico típico	São Sepé 0250172-6661986	Granito	A	436	42	521	44,4
				Bt	655	12	332	16,4
PBAC1	Argissolo Bruno-Acinzentado alítico típico	São Pedro do Sul 0774281-6717507	Siltito	A	244	311	445	165,4
				Bt	336	276	388	102,6
PBAC2	Argissolo Bruno-Acinzentado alítico típico	São Pedro do Sul 0757226-6717929	Arenito	A	166	436	399	38,1
				Bt	325	566	109	19,5

⁽¹⁾ Embrapa (2013). ⁽²⁾ Complexo granítico São Sepé, siltitos argilosos da Formação Santa Maria e arenitos da Formação Sanga do Cabral.

tornou-se mais branda e, por causa dos aumentos progressivos, a temperatura alcançou 250 °C. Deixaram-se os béqueres no banho de areia por mais 2 h à temperatura de 270 °C. Após o tempo da reação (160 min), a mistura transformou-se em um resíduo seco, que foi dissolvido por meio de três lavagens sucessivas com HCl 3 mol L⁻¹ em banho de areia a 80 °C. Após centrifugação, os extratos foram combinados em balão volumétrico de 100 mL.

O K⁺ associado à caulinita e vermiculita/esmectita na fração argila foi determinado via dissolução com NaOH 5 mol L⁻¹ a quente, conforme Norrish e Taylor (1961) e Singh e Gilkes (1991). O K⁺ total nas frações areia, silte e argila foi determinado via dissolução com HNO₃-HF-H₂SO₄ concentrados (Pratt, 1965).

A cinética de liberação de K⁺ das frações areia, silte e argila foi realizada conforme procedimento de Castilhos e Meurer (2001), com adaptações. Em tubos de centrífuga de 30 mL, foram adicionados 2 g de amostra e 20 mL de ácido oxálico 0,01 mol L⁻¹. Na primeira extração, o tempo de contato foi de 2 h, sendo 1 h em agitador mecânico horizontal e 1 h em repouso. A suspensão foi centrifugada a 3.000 rpm, e o K⁺ no sobrenadante foi determinado por fotometria de chama. Na amostra remanescente no tubo de centrífuga, adicionaram-se mais 20 mL da mesma solução extratora, repetindo esse procedimento até o total de 15 extrações. A cada reposição da solução extratora, os tubos foram agitados por 1 h em agitador. O tempo total de contato de cada extração (agitação mais repouso) foi de 2; 5; 34; 55; 88; 118; 163; 166; 188; 190; 190; 305; 456; e 739 h, com tempo total acumulado de 2.889 h.

Equações parabólicas de difusão foram ajustadas aos dados (Melo et al., 2005; Jalali e Zarabi, 2006; Silva et al., 2008; Sharma e Sharma, 2011). Esses autores usaram os teores acumulados de metal no tempo t (Mt) relativo ao teor total acumulado liberado ao final do experimento de cinética ($Mt = a + kt^{1/2}$), sendo t os tempos acumulados e Mt os teores acumulados de (mg kg⁻¹) liberados até o tempo t (h). Os valores do coeficiente angular (k) expressam a taxa ou velocidade de liberação de K⁺ em mg de K⁺ por kg de argila por h^{1/2}. O estudo de cinética foi feito em triplicata com coeficiente de variação (CV) inferior a 5 % para todas as amostras; por isso, apenas os valores médios foram usados para ajustar as equações parabólicas de difusão.

Na difratometria de raios-X (DRX), as amostras de areia e silte foram moídas e analisadas em lâminas em pó. As amostras de argila foram analisadas em lâminas orientadas pela técnica do esfregaço. Foi utilizado um difratômetro com goniômetro vertical, com intervalo de leitura de 3 a 45 °2θ e velocidade angular de 0,5 °2θ min⁻¹, equipado com anodo de Cu e filtro de Ni.

Para facilitar a expressão dos reflexos de minerais 2:1 secundários por DRX, foi usada

amostra de argila previamente tratada com ditionito-citrato-bicarbonato para remoção dos óxidos de Fe pedogenéticos (Mehra e Jackson, 1960). Foram empregados os seguintes tratamentos na argila desferrificada (Whittig e Allardice, 1986): saturação com Mg, saturação com Mg e solvatação com glicerol, saturação com K e secagem ao ar e saturação com K e aquecimentos a 110 e 550 °C. Após a confirmação da ocorrência de esmectita, foi realizado o teste de Greene-Kelly (Greene-Kelly, 1953, modificado por Lim e Jackson, 1986), em que as amostras de argila foram saturadas com solução de LiCl 1 mol L⁻¹. Para verificar o efeito do contato das amostras com ácido oxálico 0,01 mol L⁻¹ sobre os minerais, a fração argila foi analisada por DRX antes e após o estudo de cinética.

Realizaram-se análises de correlações simples (Pearson) entre os teores acumulados de K⁺ e outros parâmetros no estudo de cinética e os teores totais e extraídos com HNO₃ 1 mol L⁻¹, NaOH 5 mol L⁻¹ e NaHSO₄ (cristais).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Formas de K⁺ nas frações areia, silte e argila

A liberação de K⁺ das frações do solo por diferentes métodos de extração (Quadro 2) pode ser atribuída apenas a fontes não trocáveis e estruturais do nutriente (formas de reserva), uma vez que para dispersão das amostras de solo foram utilizados tratamentos com água oxigenada 30 % (v/v) e NaOH 0,1 mol L⁻¹. A distinção entre essas duas formas de reserva é que o K⁺ estrutural está ligado dentro da estrutura do mineral (Martin e 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).

De maneira geral, os teores totais de K⁺ foram altos e compatíveis com solos menos intemperizados (Argissolos), com presença de minerais primários fontes de K⁺ e com predominância de minerais secundários 2:1 (Mengel, 2000). Na fração argila, foi evidente o predomínio de esmectita nos PBAC e a ocorrência de minerais micáceos e feldspato-K em todas as amostras (Figura 1). Os PBAC, originados de rochas sedimentares, apresentaram maiores reservas de K⁺ que o PVd formado do intemperismo de granito. O arenito do PBAC2 evidencia composição quartzo-feldspática; e os siltitos, concreções carbonáticas e minerais micáceos (Sartori, 2009).

A ocorrência de feldspato-K nas frações mais grosseiras dos horizontes A e Bt do PBAC2 determinou os maiores teores de K total na areia e silte em relação às mesmas frações das demais

Quadro 2. Teores de K⁺ total e extraídos com HNO₃, ácido oxálico, NaHSO₄ na fração areia, silte e argila e com NaOH na fração argila dos horizontes A e Bt dos Argissolos analisados

Solo ⁽¹⁾	Horizonte	HNO ₃	Ácido Oxálico ⁽²⁾	NaOH ⁽³⁾	NaHSO ₄	Total
mg kg ⁻¹						
Areia						
PVd	A	14,8	37,6	-	49,0	511,3
	Bt	8,4	21,3	-	93,5	349,0
PBAC1	A	27,3	62,7	-	160,9	1.447,9
	Bt	23,1	88,0	-	155,7	931,4
PBAC2	A	55,3	214,4	-	421,5	8.530,9
	Bt	147,8	485,4	-	1.445,0	8.003,9
Silte						
PVd	A	34,6	153,1	-	320,0	2.660,6
	Bt	27,3	67,9	-	383,8	2.150,4
PBAC1	A	89,7	333,9	-	1.149,2	7.429,1
	Bt	95,2	294,9	-	895,5	6.929,8
PBAC2	A	193,5	406,6	-	1.318,6	8.406,6
	Bt	681,0	1.443,0	-	3.520,0	8.164,5
Argila						
PVd	A	894,7	875,0	1.602,9	3.156,5	4.449,5
	Bt	384,5	383,2	1.911,9	2.450,0	4.353,4
PBAC1	A	907,0	2.903,8	2.274,2	5.524,5	8.823,4
	Bt	999,3	3.986,6	3.772,5	6.898,0	8.353,0
PBAC2	A	941,6	2.011,3	1.878,1	4.048,7	4.794,0
	Bt	920,4	2.186,0	1.868,5	3.783,2	6.603,0

⁽¹⁾ PVd: Argissolo Vermelho distrófico típico; PBAC1: Argissolo Bruno-Acinzentado alítico típico - siltito; PBAC2: Argissolo Bruno-Acinzentado alítico típico - arenito. ⁽²⁾ Teor acumulado no estudo de cinética após 2.889 h de extração. ⁽³⁾ Usado apenas na fração argila.

amostras (Quadro 2). Nas amostras do PVd e PBAC1, mesmo com teores também expressivos de K⁺ total, não foram identificadas reflexões por DRX de minerais primários fontes de K⁺ nas frações areia e silte (padrão apenas de quartzo). Entretanto, os maiores teores totais de K⁺ da fração argila foram observados no PBAC1, indicando que o intemperismo químico nas camadas mais externas dos minerais primários fontes de K⁺ do tamanho areia e silte nesse solo foi mais intenso em relação ao PBAC2, reduzindo o diâmetro e levando os núcleos das partículas para o tamanho argila (<2 µm). Também, um fator que deve ter contribuído para esse comportamento é o menor tamanho original dos minerais primários fontes de K⁺ do siltito argiloso (PBAC1) em relação ao arenito (PBAC2).

Entre os métodos de estimativa das formas de reserva de K⁺, a extração nítrica solubilizou as menores quantidades do nutriente (Quadro 2). O HNO₃ 1 mol L⁻¹ fervente é o método mais rápido e simples de estimar o teor de K não trocável do solo (Nachtigal e Vahl, 1991; Melo et al., 1995; Benipal e Pasricha, 2002; Martins et al., 2004b). O método baseia-se na acidificação do meio e

ataque parcial das estruturas, principalmente, de feldspatos e micas pelo H⁺ (Simard et al., 1992; Benipal et al., 2006).

Alguns ácidos apresentam efeito adicional à acidificação pela complexação dos íons liberados, como o oxalato e os demais ácidos orgânicos de baixo peso molecular, complexantes de cátions na dissolução de mica e feldspato (Simard et al., 1992). Após 2.889 h de contato das amostras das frações areia, silte e argila com solução de ácido oxálico 0,01 mol L⁻¹, a liberação de formas de reserva de K⁺ foi superior em relação à extração nítrica (Quadro 2). O ácido oxálico extraiu totalmente o K⁺ não trocável e solubilizou uma parcela maior de K estrutural em relação à extração nítrica. O baixo peso molecular dos ácidos orgânicos com grupos OH e COOH na posição orto tendem a formar complexos organo-metálicos em solução com muitos outros íons metálicos, acelerando a decomposição dos minerais (Srinivasarao et al., 2006).

A extração com o NaHSO₄ é mais agressiva, ocorrendo a liberação total do K⁺ não trocável e a solubilização completa dos minerais secundários

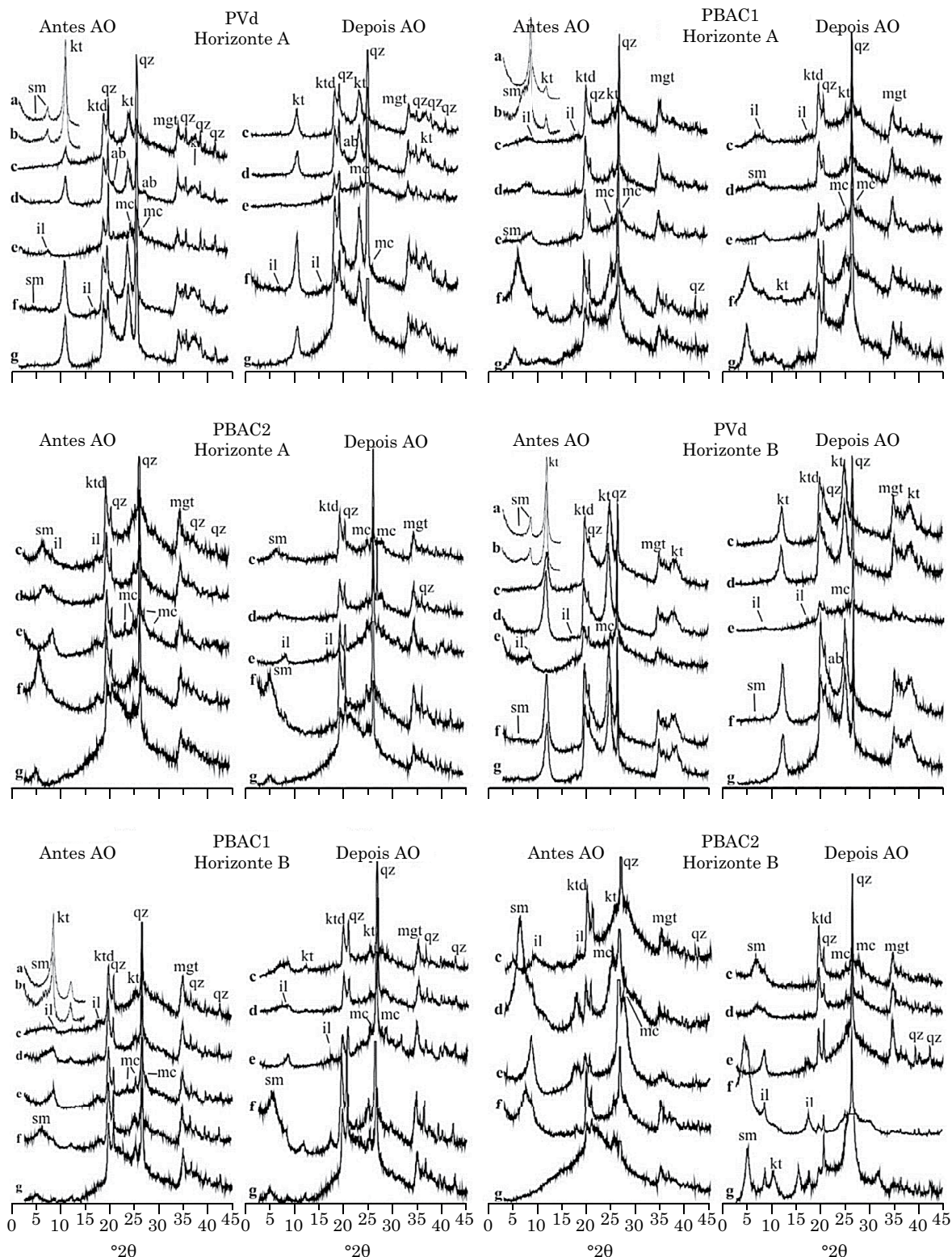


Figura 1. Difratomogramas de raios-X da fração argila desferificada dos horizontes A e Bt do Argissolo Vermelho distrófico típico (PVd), PBAC1: Argissolo Bruno-Acinzentado alítico típico - silito (PBAC1), e Argissolo Bruno-Acinzentado alítico típico - arenito (PBAC2), antes e após a extração de K^+ por 2.889 h com ácido oxálico (AO). be - beidelite; no - nontronita; sm - esmectita; kt - caulinita; il - illita; qz - quartzo; mc - microclínio; ab - albite. a - amostra saturada com Li e aquecida a 250 °C; b - amostra saturada com Li e glicerol e aquecida a 110 °C; c - amostra saturada com K a 25 °C; d - amostra saturada com K e aquecida a 110 °C; e - amostra saturada com K e aquecida a 550 °C; f - amostra saturada com Mg a 25 °C; e g - amostra saturada com Mg e glicerol a 25 °C.

1:1 e 2:1 e das micas (Melo et al., 2002). Mesmo com maior poder de extração, o NaHSO_4 não solubiliza minerais da classe dos tectossilicatos (Jackson et al., 1986), e a manutenção dos feldspatos-K foi determinante para a grande diferença entre os teores de K^+ desse extrator em relação aos teores totais nas frações areia e silte (Quadro 2).

Na fração argila, todos os métodos de extração ficaram mais próximos dos teores totais. A liberação de K^+ é mais rápida em partículas mais finas de minerais primários fontes do nutriente em razão da maior superfície específica e da menor distância em que os íons precisam se difundir (Tributh et al., 1987; Benipal et al., 2006).

Uma parcela expressiva do K^+ liberado pelo NaHSO_4 na fração argila também foi solubilizada pelo NaOH 5 mol L^{-1} (Quadro 2). Os valores para as relações K-NaOH/K- NaHSO_4 variaram de 0,41 a 0,78 (dados não mostrados). Mesmo sendo desenvolvido originalmente para a extração exclusiva de gibbsita e minerais secundários 1:1 (caulinita) (Singh e Gilkes, 1991), o NaOH 5 mol L^{-1} também ataca quantidade expressiva de esmectita, principalmente aquelas de menor tamanho e cristalinidade (Melo et al., 2009). No entanto, não é esperada a solubilização de minerais 2:1 primários (micas) por essa solução básica (Melo et al., 2002), o que sugere que a fração argila dos PBAC é essencialmente esmectítica. De acordo com os tratamentos com K, Mg, Li, glicerol e aquecimento, pode-se concluir que os minerais 2:1 secundários são do grupo das esmectitas, constituído principalmente por minerais dioctaedrais com carga octaedral (montmorilonita) e menor participação das espécies com carga tetraedral (beidelita/nontronita).

Em razão da semelhança de ação dos métodos (produção de H^+) e do tamponamento natural das diferentes formas de K^+ , verificou-se estreita correlação (valor de r) entre os teores do nutriente obtidos por diferentes métodos de extração ($p < 0,05$), conforme se segue: fração areia-ácido oxálico *versus* HNO_3 , NaHSO_4 e total = 0,99; 0,99; e 0,84, respectivamente; HNO_3 *versus* NaHSO_4 e total = 0,99 e 0,81, respectivamente; fração silte-ácido oxálico *versus* HNO_3 e NaHSO_4 = 0,99 e 0,99, respectivamente; HNO_3 *versus* NaHSO_4 = 0,99; fração argila-ácido oxálico *versus* NaHSO_4 e total = 0,98 e 0,88, respectivamente, e NaHSO_4 *versus* total = 0,88.

Cinética de liberação de K^+ das frações areia, silte e argila

A cinética de liberação de K^+ apresentou mais de uma taxa ou velocidade simultânea, ou seja, segmentos de reta com declividades diferentes (Figura 2; Quadros 3, 4 e 5). O comportamento multifásico representa a liberação de formas de reserva de K^+ com diferentes energias de interação

com a matriz mineral (Benipal et al., 2006; Jalali e Zarabi, 2006; Ghiri et al., 2011; Hosseinpur e Motaghian, 2013).

Nas frações areia e silte, a liberação ocorreu em três fases e na argila em quatro, com diferentes taxas. O intervalo equivalente da primeira fase das frações areia e silte (seis primeiros tempos) foi dividido em duas fases na fração argila, sendo a primeira mais rápida até 7 h (Figura 2). Jalali e Zarabi (2006) também usaram a equação parabólica de difusão para ajustar os dados de liberação acumulada de K extraído com ácido oxálico 0,01 mol L^{-1} em amostra de solo (teor de argila inferior a 431 g kg^{-1}) e observaram que a primeira fase mais rápida se estendeu até 164 h.

Na fração areia, com exceção da passagem da segunda para a terceira fase no horizonte Bt do PBAC2, todas as demais relações entre a declividade do segmento posterior sobre o anterior (por exemplo, relação 1 - relação coeficiente angular da 2ª fase/coeficiente angular 1ª fase) foram maiores que 1,0 (Quadro 3), em razão do aumento progressivo na velocidade de liberação de K com o tempo de extração (Figuras 2a e 2b). Na fração silte, na maioria das amostras, as declividades da terceira fase foram inferiores às da segunda (Quadro 4; Figuras 2c e 2d). Já na fração mais fina, todas as curvas tenderam ao platô, onde as relações entre as declividades das diferentes fases foram inferiores a 1,0 (Figuras 2e e 2f, Quadro 5).

A tendência das curvas da argila de atingirem o platô não significa que toda a reserva de K^+ foi liberada pelo ácido oxálico. Após 2.889 h de extração, as reflexões de illita e feldspato-K ainda são evidentes nos difratogramas de raios-X (Figura 1). Em relação aos teores totais, o teor acumulado na extração com ácido oxálico após 15 extrações na argila não ultrapassou 47,7 %. Deve ter ocorrido a liberação preferencial do K^+ estrutural de posições mais externas dos cristais da illita e do feldspato-K e a liberação total do K^+ não trocável das zonas em cunha da illita (tendência de estabilização na quarta fase). Bolt et al. (1963) classificaram as formas de reserva de K^+ nas illitas em três categorias crescentes em termos de estabilidade: íons que ocupam as zonas de cunha (K não trocável); posição entrecamadas perto das bordas (K estrutural); e íons K^+ que ocupam posições entrecamadas longe de zonas de cunha (K estrutural). Benipal et al. (2006), em solos da Índia, atribuíram a liberação de formas mais estáveis de K^+ na última fase do estudo de cinética a sítios das entrecamadas de minerais filosilicatos.

Em todas as fases, a velocidade de liberação de K^+ (coeficientes angulares das retas - valor k) foi muito superior na fração argila em relação a areia e silte, notadamente na primeira e segunda fase (Figura 3). Na primeira fase, a taxa de liberação máxima de K^+ foi para o horizonte A do PBAC1:

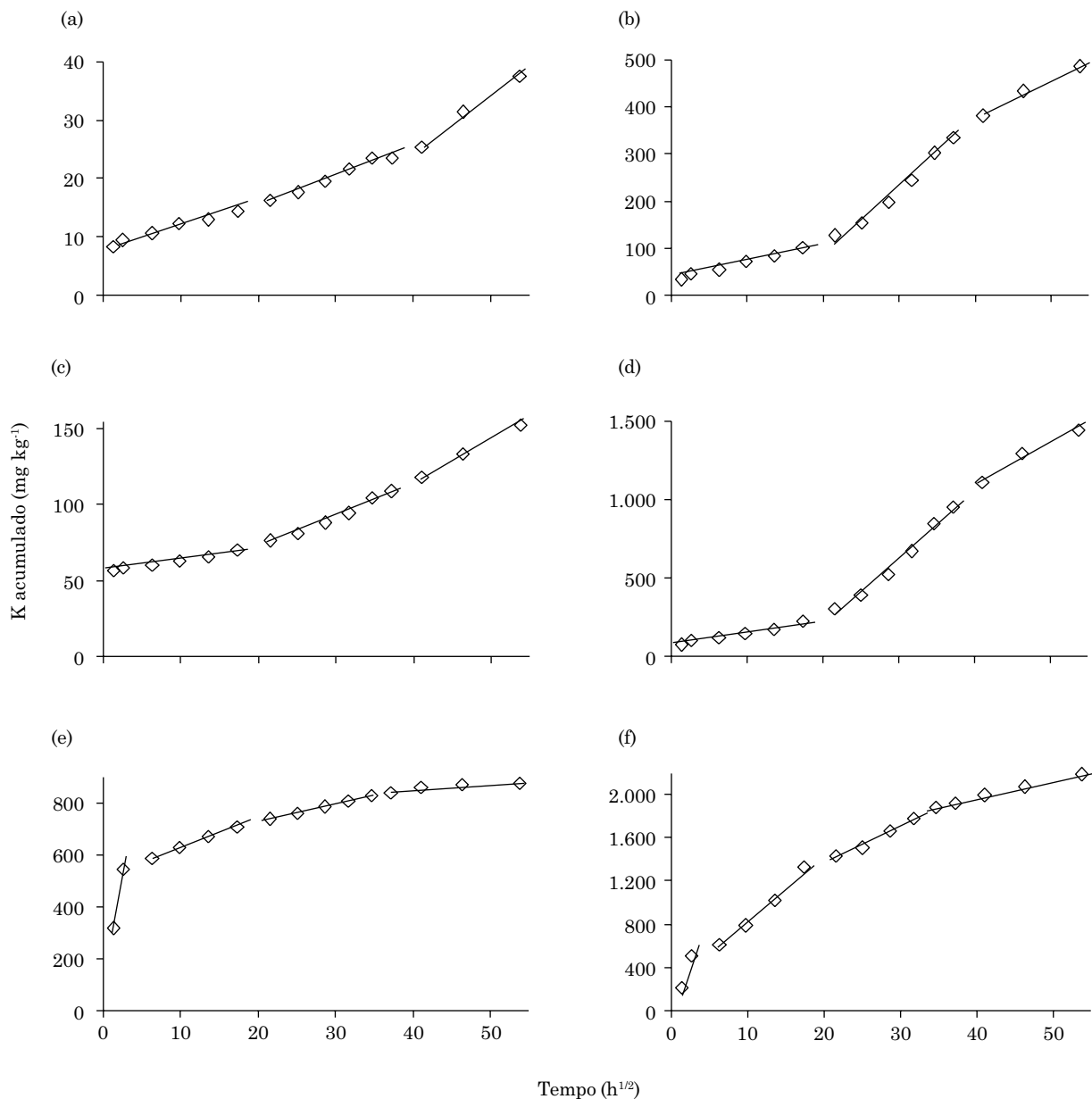


Figura 2. Ajuste da equação parabólica de difusão ($M_t = a + kt^{1/2}$) nas frações areia [horizonte A do PVd (a) e Bt do PBAC2 (b)], silte [horizonte A do PVd (c) e Bt do PBAC2 (d)] e argila [horizonte A do PVd (e) e Bt do PBAC2 (f)]. Argissolo Vermelho distrófico típico (PVd), Argissolo Bruno-Acinzentado alítico típico – silito (PBAC1), e Argissolo Bruno-Acinzentado alítico típico – arenito (PBAC2).

valor $k = 515,9$ mg de K^+ por kg de argila por $h^{1/2}$. Nas frações areia e silte da mesma amostra, o valor de k foi apenas de 0,81 e 2,93 $mg\ kg^{-1}\ h^{-1/2}$, respectivamente. Além da maior velocidade de liberação de K^+ , o total acumulado após 2.889 h de extração com ácido oxálico na fração argila variou de 383 a 3.987 $mg\ kg^{-1}$. Nas frações areia e silte, as liberações máximas acumuladas foram de 485 e 1.443 $mg\ kg^{-1}$, respectivamente (Quadro 2).

Apenas na terceira fase, a velocidade de liberação de K^+ do silte se aproximou da taxa da argila

(Figura 3). Com a reserva mineral (Figura 1), teores acumulados com ácido oxálico (Quadro 2) e velocidades de liberação de K^+ (Quadro 5) da fração argila, as formas estruturais de K^+ das frações mais grosseiras possivelmente serão utilizadas pelas plantas em condições de campo apenas quando houver completo intemperismo químico dos minerais fontes do nutriente na fração coloidal. A única correlação significativa entre teores trocáveis de K^+ dos solos (Quadro 1) e teores totais (Quadro 2) foi para a argila ($r = 0,84$, $p < 0,05$).

Quadro 3. Coeficientes da equação parabólica de difusão ($Mt = a + kt^{1/2}$) para as diferentes fases de liberação de K^+ das amostras de areia dos horizontes A e Bt dos Argissolos analisados

Solo ⁽¹⁾	Horizonte	Fase ⁽²⁾	Coeficiente angular (k) mg kg ⁻¹ h ^{-1/2}	R ²	R1 ⁽³⁾	R2 ⁽⁴⁾
PVd	A	1 ^a (n = 6)	0,36	0,981	1,42	1,88
		2 ^a (n = 6)	0,51	0,975		
		3 ^a (n = 3)	0,96	0,993		
	Bt	1 ^a (n = 6)	0,18	0,800	1,05	3,53
		2 ^a (n = 6)	0,19	0,971		
		3 ^a (n = 3)	0,67	0,990		
PBAC1	A	1 ^a (n = 6)	0,81	0,956	1,20	1,06
		2 ^a (n = 6)	0,97	0,985		
		3 ^a (n = 3)	1,03	1,000		
	Bt	1 ^a (n = 6)	0,62	0,990	1,32	1,46
		2 ^a (n = 6)	0,83	0,990		
		3 ^a (n = 3)	1,21	0,998		
PBAC2	A	1 ^a (n = 6)	1,64	0,979	1,95	1,25
		2 ^a (n = 6)	3,17	0,997		
		3 ^a (n = 3)	3,97	0,999		
	Bt	1 ^a (n = 6)	4,08	0,983	3,38	0,60
		2 ^a (n = 6)	13,80	0,983		
		3 ^a (n = 3)	8,23	0,991		

⁽¹⁾ PVd: Argissolo Vermelho distrófico típico; PBAC1: Argissolo Bruno-Acinzentado alítico típico - siltito; PBAC2: Argissolo Bruno-Acinzentado alítico típico - arenito. ⁽²⁾ As equações foram ajustadas com os valores médios de três observações para cada amostra com CV inferior a 5 %; n - número de amostras usadas para ajustar a equação da reta em cada fase. ⁽³⁾ R1: relação coeficiente angular da 2^a fase/coeficiente angular 1^a fase. ⁽⁴⁾ R2: relação coeficiente angular da 3^a fase/coeficiente angular 2^a fase.

Para as três frações do solo, houve correlações positivas e significativas entre os valores dos coeficientes angulares (k) (Quadros 3, 4 e 5) e diferentes métodos de extração de K^+ (Quadro 2) apenas para a segunda fase de liberação ($p < 0,05$), conforme se seguem: areia - valor de k *versus* acumulado ácido oxálico, HNO_3 e $NaHSO_4 = 0,91$; $0,95$; e $0,93$, respectivamente; silte - valor de k *versus* acumulado ácido oxálico, HNO_3 , $NaHSO_4$ e total = $0,77$; $0,77$; $0,84$; e $0,88$, respectivamente; argila - valor de k *versus* acumulado ácido oxálico, $NaHSO_4$ e total = $0,93$; $0,88$; e $0,96$, respectivamente. Essas correlações indicam que a segunda fase foi mais importante para definir o comportamento das extrações totais com ácido oxálico (teor acumulado em 2.889 h) e para refletir as diferenças na reserva de K^+ entre as amostras (extrações com HNO_3 , $NaHSO_4$ e total).

Com base na segunda fase de liberação de K^+ da fração argila (Figura 3; Quadros 2 e 5), pode-se estabelecer a seguinte sequência

Quadro 4. Coeficientes da equação parabólica de difusão ($Mt = a + kt^{1/2}$) para as diferentes fases de liberação de K^+ das amostras de silte dos horizontes A e Bt dos Argissolos analisados

Solo ⁽¹⁾	Horizonte	Fase ⁽²⁾	Coeficiente angular (k) mg kg ⁻¹ h ^{-1/2}	R ²	R1 ⁽³⁾	R2 ⁽⁴⁾
PVd	A	1 ^a (n = 6)	0,77	0,976	2,82	1,27
		2 ^a (n = 6)	2,16	0,979		
		3 ^a (n = 3)	2,74	0,998		
	Bt	1 ^a (n = 6)	0,72	0,989	1,76	1,45
		2 ^a (n = 6)	1,27	0,995		
		3 ^a (n = 3)	1,84	1,000		
PBAC1	A	1 ^a (n = 6)	2,93	0,971	2,69	0,88
		2 ^a (n = 6)	7,91	0,994		
		3 ^a (n = 3)	6,94	0,990		
	Bt	1 ^a (n = 6)	3,92	0,983	1,60	0,89
		2 ^a (n = 6)	6,28	0,996		
		3 ^a (n = 3)	5,58	0,995		
PBAC2	A	1 ^a (n = 6)	4,06	0,892	2,70	0,55
		2 ^a (n = 6)	10,98	0,997		
		3 ^a (n = 3)	6,07	0,995		
	Bt	1 ^a (n = 6)	8,39	0,967	5,09	0,60
		2 ^a (n = 6)	42,60	0,982		
		3 ^a (n = 3)	25,69	0,973		

⁽¹⁾ PVd: Argissolo Vermelho distrófico típico; PBAC1: Argissolo Bruno-Acinzentado alítico típico - siltito; PBAC2: Argissolo Bruno-Acinzentado alítico típico - arenito. ⁽²⁾ As equações foram ajustadas com os valores médios de três observações para cada amostra com CV inferior a 5 %; n - número de amostras usadas para ajustar a equação da reta em cada fase. ⁽³⁾ R1: relação coeficiente angular da 2^a fase/coeficiente angular 1^a fase. ⁽⁴⁾ R2: relação coeficiente angular da 3^a fase/coeficiente angular 2^a fase.

decrecente de velocidade de liberação de formas não trocáveis e estruturais do nutriente: PBAC1 horizonte Bt (taxa = $145,1 \text{ mg kg}^{-1} \text{ h}^{-1/2}$ e liberação acumulada, considerando apenas os quatro tempos da segunda fase (LASF) = $2.164,9 \text{ mg kg}^{-1}$) > PBAC1 horizonte A (taxa = $103,5 \text{ mg kg}^{-1} \text{ h}^{-1/2}$ e LASF = $1.304,0 \text{ mg kg}^{-1}$) > PBAC2 horizonte Bt (taxa = $65,3 \text{ mg kg}^{-1} \text{ h}^{-1/2}$ e LASF = $823,9 \text{ mg kg}^{-1}$) > PBAC2 horizonte A (taxa = $37,8 \text{ mg kg}^{-1} \text{ h}^{-1/2}$ e LASF = $571,5 \text{ mg kg}^{-1}$) > PVd horizonte A (taxa = $11,0 \text{ mg kg}^{-1} \text{ h}^{-1/2}$ e LASF = $161,8 \text{ mg kg}^{-1}$) > PVd horizonte Bt (taxa $3,1 \text{ mg kg}^{-1} \text{ h}^{-1/2}$ e LASF = $43,5 \text{ mg kg}^{-1}$). Em relação aos teores totais de K^+ , a sequência decrescente tem apenas a inversão dos horizontes do PBAC1 (Quadro 2).

A liberação de K na primeira fase da argila (7 h) também foi muito expressiva. O teor acumulado (mg kg^{-1}) e a velocidade ($\text{mg kg}^{-1} \text{ h}^{-1/2}$) de K liberado até 7 h na fração argila variou, respectivamente, de 213,9 e 39,8 no horizonte Bt do PVd a 927,7 e 515,9 no horizonte A do PBAC1.

Quadro 5. Coeficientes da equação parabólica de difusão ($Mt = a + kt^{1/2}$) para as diferentes fases de liberação de K^+ das amostras de argila dos horizontes A e Bt dos solos analisados

Solo ⁽¹⁾	Horizonte	Fase ⁽²⁾	Coeficiente angular (k) mg kg ⁻¹ h ^{-1/2}	R ²	R1 ⁽³⁾	R2 ⁽⁴⁾	R3 ⁽⁵⁾
PVd	A	1 ^a (n=2)	185,9	- ⁽⁶⁾	0,06	0,63	0,34
		2 ^a (n=4)	11,0	0,997			
		3 ^a (n=4)	6,9	0,998			
		4 ^a (n=5)	2,4	0,865			
	Bt	1 ^a (n=2)	39,8	-	0,08	1,77	0,33
		2 ^a (n=4)	3,1	0,999			
		3 ^a (n=4)	5,5	0,990			
		4 ^a (n=5)	1,8	0,890			
PBAC1	A	1 ^a (n=2)	515,9	-	0,20	0,22	0,60
		2 ^a (n=4)	103,5	0,888			
		3 ^a (n=4)	23,2	0,971			
		4 ^a (n=5)	14,0	0,980			
	Bt	1 ^a (n=2)	355,7	-	0,41	0,26	0,39
		2 ^a (n=4)	145,1	0,945			
		3 ^a (n=4)	37,7	0,864			
		4 ^a (n=5)	14,7	0,957			
PBAC2	A	1 ^a (n=2)	344,3	-	0,11	0,68	0,70
		2 ^a (n=4)	37,8	0,946			
		3 ^a (n=4)	25,5	0,780			
		4 ^a (n=5)	17,9	0,977			
	Bt	1 ^a (n=2)	236,3	-	0,28	0,54	0,45
		2 ^a (n=4)	65,3	0,989			
		3 ^a (n=4)	35,1	0,974			
		4 ^a (n=5)	15,8	0,999			

⁽¹⁾ PVd: Argissolo Vermelho distrófico típico; PBAC1: Argissolo Bruno-Acinzentado alítico típico - silito; PBAC2: Argissolo Bruno-Acinzentado alítico típico - arenito. ⁽²⁾ As equações foram ajustadas com os valores médios de três observações para cada amostra com CV inferior a 5 %; n - número de amostras usadas para ajustar a equação da reta em cada fase. ⁽³⁾ R1: relação coeficiente angular da 2^a fase/coeficiente angular 1^a fase. ⁽⁴⁾ R2: relação coeficiente angular da 3^a fase/coeficiente angular 2^a fase. ⁽⁵⁾ R3: relação coeficiente angular da 4^a fase/coeficiente angular 3^a fase. ⁽⁶⁾ Não foi considerado o valor de R² para duas observações.

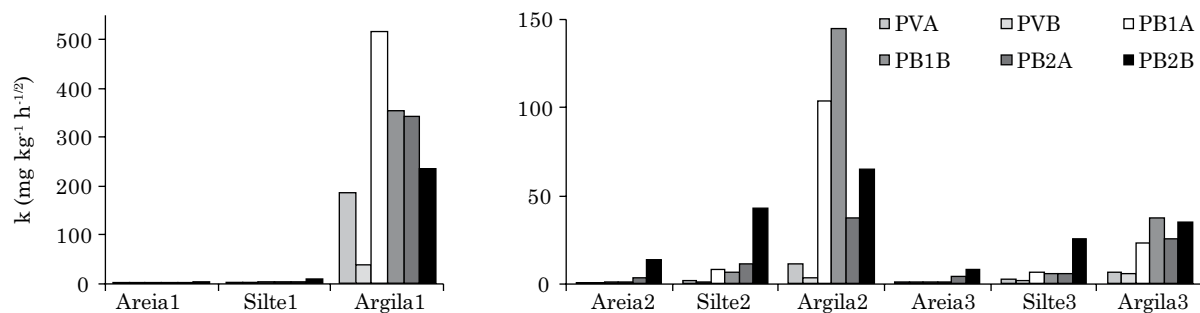


Figura 3. Coeficientes angulares (k) da cinética de liberação de K^+ na primeira (a), segunda e terceira (b) fases nas frações areia, silte e argila dos Argissolo analisados. PVA: horizonte A do PVd; PVB: horizonte Bt do PVd. PB1A: horizonte A do PBAC1; PB1B: horizonte Bt do PBAC1; PB2A: horizonte A do PBAC2; PB2B: horizonte Bt do PBAC2.

A escolha dos tempos de extração (espaço experimental) do estudo de cinética de liberação de K^+ não foi adequada em duas situações: fração argila - a reduzida quantidade de pontos no início da curva (2, 7 e 41 h) levou ao ajuste do primeiro segmento de reta com apenas dois pontos (2 e 7 h). Melo et al. (2005) selecionaram tempos similares na fase inicial da cinética: 2, 12 e 24 h. Esses autores trabalharam com solos do Triângulo Mineiro com menor reserva de K^+ , o que determinou menor taxa de liberação inicial e melhor ajuste da reta da primeira fase; e frações areia e silte - em razão da liberação mais no longo prazo da reserva das frações mais grosseiras, a reta da última fase de liberação foi ajustada para apenas três pontos. Outros autores usaram tempos acumulados inferiores a 2.889 h em estudos de cinética de liberação de K^+ : Benipal et al. (2006) - 194 h; Jalali e Z̄arabi (2006) - 2.084 h; e Silva et al. (2008) - 1.053 h. A escolha dos tempos de extração em solos com alta reserva de K^+ deve ser diferenciada entre as frações, priorizando os menores tempos para a argila e os maiores tempos para a areia e o silte.

Comparando os padrões de DRX da fração argila antes e depois da cinética com ácido oxálico, tem-se uma redução em todas as amostras na intensidade da reflexão basal (001) da esmectita + illita (tratamento com K^+ e aquecimento a 550 °C) (Figura 1). Darunsontaya et al. (2010) mostraram a grande importância da illita na liberação de formas de reserva de K^+ em estudo de cinética com solução tetrafenil borato de sódio (NaTPB), com decréscimo na intensidade das reflexões do mineral por DRX. Verificou-se também redução da largura à meia altura (LMH) da reflexão (001) da esmectita no tratamento com Mg^{2+} a 25 °C no horizonte A do PBAC1 (LMH antes do AO = 3,00 °2θ e LMH depois do AO = 2,14 °2θ) e no horizonte Bt do PBAC2 (LMH antes do AO = 3,15 °2θ e LMH depois do AO = 2,69 °2θ), com o tratamento com ácido oxálico (Figura 1). A redução da LMH da reflexão basal da esmectita é indicativa da dissolução preferencial de partículas de menor diâmetro e de pior cristalinidade (Melo et al., 2009) pelo ácido oxálico.

CONCLUSÕES

A reserva mineral de K^+ dos solos é expressiva e determinada pela mineralogia das frações areia, silte e argila. As principais fontes do nutriente nas frações mais grosseiras foram as micas e os feldspatos-K. Na fração argila, adicionalmente a esses minerais, houve a contribuição de minerais secundários 2:1 no fornecimento de formas não trocáveis de K^+ .

Os métodos usados foram adequados para estimar a reserva mineral das frações dos solos. Extraíram-se proporções variadas de K^+ na fração argila em relação aos teores totais: $NaHSO_4$ (cristais) > ácido oxálico $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ (2.889 h de extração) $\sim NaOH$ 5 mol L^{-1} > HNO_3 1 mol L^{-1} .

A cinética de liberação de K^+ das frações areia, silte e argila apresentou comportamento multifásico, compatível com os diferentes níveis de energia de interação de formas de reserva do nutriente com a fase mineral. A argila pode ser considerada a principal fração no tamponamento de formas disponíveis de K^+ nos solos: maior velocidade e quantidade liberada de formas não trocáveis e estruturais de K^+ em relação às frações silte e areia.

Com os dados da cinética de liberação de K^+ , é possível concluir que as plantas cultivadas no longo dos anos nos solos estudados estariam bem nutridas a partir de formas não trocáveis e estruturais de K^+ no curto (primeira fase da argila), médio/longo (demais fases da argila e presença residual de ilita e feldspato-K) e longo prazo (frações silte e areia).

REFERÊNCIAS

- Alves MJF, Melo VF, Reissmann CB, Kaseker JF. Reserva mineral de potássio em Latossolo cultivado com *Pinus taeda* L. R Bras Ci Solo. 2013;37:1599-610.
- Benipal DS, Pasricha NS. Nonexchangeable K release and supplying power of Indo-Gangetic alluvial soils. Geoderma. 2002;108:197-206.
- Benipal DS, Pasricha NS, Singh R. Potassium release to proton saturated resin and its diffusion characteristics in some alluvial soils. Geoderma. 2006;132:464-70.
- Bolt GH, Summer ME, Kamphorst A. A study of the equilibria between three categories of potassium in illitic soil. Soil Sci Soc Am Proc. 1963;27:294-9.
- Castilhos RMV, Meurer EJ. Cinética de liberação de potássio em Planossolo do Estado do Rio Grande do Sul. Ci Rural. 2001;31:979-83.
- Darunsontaya T, Suddhiprakarn A, Kheoruenromne I, Gilkes RJ. The kinetics of potassium release to sodium tetraphenylboron solution from the clay fraction of highly weathered soils. Appl Clay Sci. 2010;50:376-85.
- Donagemma GK, Campos DVB, Calderano SB, Teixeira WG, Viana JHN. Manual de métodos de análise de solo. 2ª.ed. Rio de Janeiro: Embrapa Solos; 2011.
- Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária - Embrapa. Sistema brasileiro de classificação de solos. 3ª.ed. Brasília, DF: Embrapa Solos; 2013.
- Ghiri MN, Abtahi A, Jaberian F. Factors affecting potassium release in calcareous soils of Southern Iran. Soil Res. 2011;49:529-37.
- Greene-Kelly R. Identification of the montmorillonoides. J Soil Sci. 1953;4:233-7.
- Hosseinpour AR, Motaghian HR. Application of kinetic models in describing soil potassium release characteristics and their correlations with potassium extracted by chemical methods. Pedosphere. 2013;23:482-92.
- Jackson ML. Soil chemical analysis - advanced course. Madison: Prentice-Hall; 1979. 895p.
- Jackson ML, Lim CH, Zelazny LW. Oxides, hydroxides, and aluminosilicates. In: Klute A, editor. Methods of soil analysis. Part 1: Physical and mineralogical methods. Madison: American Society of Agronomy; 1986. p.101-50.
- Jalali M, Zarabi M. Kinetics of nonexchangeable-potassium release and plant response in some calcareous soils. J Plant Nutr Soil Sci. 2006;169:196-204.
- Kirkman JH, Basker A, Surapaneni A, Macgregor AN. Potassium in the soils of New Zeland - a review. New Zeland J Agric Res. 1994;37:207-27.
- Knudsen D, Peterson GA, Pratt PF. Lithium, sodium, and potassium. In: Page AL, editor. Methods of soil analysis. Chemical and microbiological properties. Madison: American Society of Agronomy; 1986. Pt. 2. p.225-46.
- Lim CH, Jackson ML. Expandable phyllosilicate reactions with lithium on heating. Clays Clay Miner. 1986;34:346-52.
- Martin HW, Sparks DL. On the behavior of nonexchangeable potassium in soils. Commun Soil Sci Plant Anal. 1985;16:133-62.
- Martins R, Melo VF, Serrat BM. Reserva Mineral de potássio em solos dos Campos Gerais, estado do Paraná. R Ceres. 2004a;51:521-33.
- Martins R, Melo VF, Monte Serrat B. Métodos de determinação da disponibilidade de potássio para a cultura do trigo em solos dos Campos Gerais, estado do Paraná. R Ceres. 2004b; 51:787-801.
- Mehra OP, Jackson ML. Iron oxide removal from soils and clay by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. Clays Clay Miner. 1960;7:317-27.
- Melo VF, Barros NF, Costa LM, Novais RF, Fontes MPF. 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. 1995;19:165-71.
- Melo VF, Schaefer CEGR, Novais RF, Singh B, Fontes MPF. Potassium and magnesium in clay minerals of some Brazilian soil as indicated by a sequential extraction procedure. Commun Soil Sci Plant Anal. 2002;33:2203-25.
- Melo VF, Corrêa GF, Maschio PA, Ribeiro AN, Lima VC. Importância das espécies minerais no potássio total da fração argila de solos do Triângulo Mineiro. R Bras Ci Solo. 2003;27:807-19.
- Melo VF, Corrêa GF, Ribeiro AN, Maschio PA. Cinética de liberação de potássio e magnésio pelos minerais da fração argila de solos do Triângulo Mineiro. R Bras Ci Solo. 2005;29:533-45.

- Melo VF, Mattos JMS, Lima VC. Métodos de concentração de minerais 2:1 secundários na fração argila visando sua identificação por difratometria de raios-X. *R Bras Ci Solo*. 2009;33:527-39.
- Mota FS. Estudo do clima do Rio Grande do Sul, segundo o sistema de W. Köppen. *R Agron*. 1953;193-198:132-41.
- Nachtigall GR, Vahl LC. Dinâmica de liberação de potássio dos solos da região Sul do Rio Grande do Sul. *R Bras Ci Solo*. 1991;15:43-7.
- Norrish K, Taylor M. The isomorphous replacement of iron by aluminium in soil goethites. *J Soil Sci*. 1961;12:294-306.
- Pratt PF. Potassium. In: Black CA, editor. *Methods of soil analysis*. Madison: American Society of Agronomy; 1965. p.1022-30.
- Mengel K. Potassium release from mineral structures by H⁺ ion resin. *Geoderma*. 2000;96:291-305.
- Sartori PLP. Geologia e geomorfologia de Santa Maria. *Ci Amb*. 2009;38:19-42.
- Sharma V, Sharma KN. Potassium release kinetics in potato growing alluvial soils of Northwestern India. *Commun Soil Sci Plant Anal*. 2011;42:1404-14.
- Silva VA, Marchi G, Guilherme LRG, Lima JM, Nogueira FD, Guimarães PTG. Kinetics of k release from soils of Brazilian coffee regions: Effect of organic acids. *R Bras Ci Solo*. 2008;32:533-40.
- Simard RR, Kimpe CR, Zizka J. Release of potassium and magnesium from soil fractions and its kinetics. *Soil Sci Soc Am J*. 1992;56:1421-8.
- Singh B, Gilkes RJ. Concentration of iron oxides from soil clays by 5 M NaOH treatment: The complete removal of sodalite and kaolin. *Clay Miner*. 1991;26:463-72.
- Song SK, Huang PM. Dynamics of potassium release from potassium-bearing minerals as influenced by oxalic and citric acids. *Soil Sci Soc Am J*. 1988;52:383-90.
- Srinivasarao C, Rupa TR, Rao AS, Ramesh G, Bansal SK. Release kinetics of nonexchangeable potassium by different extractants from soils of varying mineralogy and depth. *Commun Soil Sci Plant Anal*. 2006;37:473-91.
- Tributh H, Bogulawski EV, Lieres AV, Steffens D, Mengel K. Effect of potassium removal by crop on transformation of illitic clay minerals. *Soil Sci*. 1987;143:404-9.
- Whittig LD, Allardice WR. X-Ray diffraction techniques. In: Klute A, editor. *Methods of soil analysis: Physical and mineralogical methods*. Madison: American Society of Agronomy; 1986. Pt. 1. p.331-62.