

UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO

INSTITUTO DE AGRONOMIA

Curso de Pós-Graduação em Agronomia

Área de Concentração em Ciência do Solo

MOVIMENTAÇÃO DE CÁTIONS EM LATOSSOLO VERMELHO-AMARELO,
ÁLICO, INCUBADO COM CARBONATO E SULFATO DE CÁLCIO,
ISOLADOS OU MISTURADOS.

PAULO GUILHERME SALVADOR WADT

Engenheiro Agrônomo

Sob orientação do professor

Dr. JAIR ROCHA LEAL

Tese submetida como requisito
parcial para obtenção do grau
de Mestre em Agronomia,
Área de Concentração em Ciência
do Solo.

Itaguaí-RJ

Agosto / 1991

MOVIMENTAÇÃO DE CÁTIONS EM LATOSSOLO VERMELHO AMARELO,
ÁLICO, INCUBADO COM CARBONATO E SULFATO DE CÁLCIO,
ISOLADOS OU MISTURADOS.

PAULO GUILHERME SALVADOR WADT

Tese submetida à banca examinadora
e aprovada em
26/08/1991.

Banca examinadora:

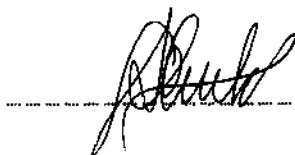
Dr. JAIR ROCHA LEAL.

(Prof. Dep. Solos/UFRRJ)



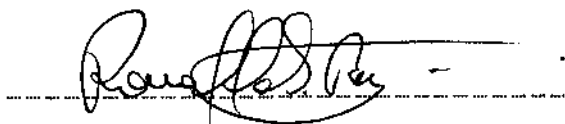
Dr. GABRIEL DE ARAÚJO SANTOS

(Prof. Dep. de Solos/UFRRJ)



Dr. RONALDO SEVERIANO BERTON

(Pesq. Inst. Agrômico de Campinas).



Ofereço

ao professor Gabriel

pelo estímulo e compreensão

nos momentos mais difíceis.

dedico a

Natália e

Lúcia Helena.

AGRADECIMENTOS.

A UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO que possibilitou a realização de meu mestrado em Ciência do Solo.

Ao prof. JAIR ROCHA LEAL, pelo estímulo, paciência, dedicação e apoio constante na Orientação e em outras atividades relacionadas ao Curso de Mestrado.

Ao prof. GABRIEL DE ARAÚJO SANTOS, pela inestimável amizade, apoio, estímulo e orientação durante o Curso.

As bolsistas de Iniciação Científica, ALCINÉIA G. CASTRO e CLÁUDIA M. MARTINS, pelo esforço e colaboração nos trabalhos experimentais.

Ao funcionário do Dep. de Solos, NILSON BRITO DE CARVALHO, pelo constante apoio durante o curso.

Ao pesquisador DEJAIR LOPES DE ALMEIDA, da EMBRAPA-CNPBS, pelas críticas, orientações e sugestões apresentadas durante a realização do trabalho experimental.

Aos colegas da UFRRJ, que deram apoio e muita alegria durante o Curso de Mestrado, em especial à MARIA DE LOURDES MENDONÇA & JOSÉ CARLOS PEREIRA (casal perfeito), ELIANE DE OLIVEIRA (Lili Carabina), SILVANA T. DUARTE (minha inimiga mortal), LEONARDO S. COLLIER (come-quieto), MARCOS GERVÁSIO PEREIRA (Happy) e aos pesquisadores da EMBRAPA-CNPBS, os quais se

mostraram sempre dispostos a colaborar nas mais diversas atividades envolvendo o Curso de Mestrado, em especial ao SEGUNDO URQUIAGA CABALLERO, JOSÉ GUILHERME MARINHO GUERRA, ELIANE MARIA DA SILVA MONTEIRO E ROBERT BODDEY.

Ao CNPq, que financiou a bolsa de Mestrado, bolsas de Iniciação Científica, bolsa de Pesquisa e a aquisição de materiais e reagentes, através da modalidade Projeto Integrado de Pesquisa.

Aos funcionários e pesquisadores da EMBRAPA-CNPBS, EMBRAPA-SNLCS e IAC, no auxílio às análises químicas, estatísticas e computacionais.

À EMATER-RIO, por possibilitar a conclusão do meu Curso de Mestrado.

Aos espinhos do caminho, que propiciaram um aprendizado mais completo.

Ouçá um bom conselho, eu lhe dou de graça
inútil dormir que a dor não passa.
Espere sentado ou voce se cansa,
está provado, quem espera nunca alcança.

Venha meu amigo, deixa este regaço
brinque com meu fogo, venha se queimar.
Faça como eu digo, faça como eu faço
aja duas vezes antes de pensar.

Corro atrás do tempo, vim de não sei onde
devagar é que não se vai longe.
Eu semeio vento, na minha cidade
vou prá rua e bebo a tempestade

Bom Conselho

de Chico Buarque de Hollanda.

BIOGRAFIA.

PAULO GUILHERME S. WADT, nascido em São Paulo-SP, aos 30 de junho de 1963, graduou-se em Engenharia Agrônômica pela UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO (UFRRJ), em 1988.

Foi monitor da disciplina Fertilidade do Solo, do Departamento de Solos/UFRRJ e bolsista da CAPES em 1988 pelo Curso de Especialização em FITOSSANITARISMO, "lato sensu", o qual concluiu no início de 1989, iniciando o curso de Mestrado no mesmo ano.

Atualmente, presta serviços para a EMPRESA DE ASSISTÊNCIA TÉCNICA E EXTENSÃO RURAL DO ESTADO DO RIO DE JANEIRO (EMATER-RIO), no município de Cambuci-RJ.

ÍNDICE GERAL.

	FOLHA
ÍNDICE DE QUADROS	X
ÍNDICE DE FIGURAS	XIII
RESUMO	XVIII
SUMMARY	XX
INTRODUÇÃO	01
REVISÃO DE LITERATURA	02
MATERIAIS E MÉTODOS	31
Solos Utilizados	31
Esquema Experimental	35
Determinação das Doses de Carbonato de Cálcio, Sul- fato de Cálcio e Mistura	36
Montagem dos Potes Experimentais	41
Incubação	43
Montagem do Sistema de Irrigação e Coleta do Lixivi- ado	46
Lixiviação dos Potes Experimentais	48

Teste Biológico	49
Análises Químicas	51
1. Análise na solução lixiviada	51
2. Análise química dos solos	53
2.1 Análise de rotina	53
2.2 Determinação do ponto de efeito salino nulo (PESN)	54
2.3 Extração e fracionamento da matéria orgâ- nica do solo	58
RESULTADOS E DISCUSSÃO	68
I. Fertilidade Natural dos Solos	68
II. Efeitos da Adição Isolada de Carbonato de Cálcio na Movimentação de Cátions.	74
III. Efeitos da Adição Isolada de Sulfato de Cálcio na Movimentação de Cátions	92
IV. Efeitos da Adição da Mistura de Carbonato e Sulfato de Cálcio na Movimentação de Cátions	102
V. Concentração de Alumínio, Cálcio, Magnésio, Potássio e Sulfato no Lixiviado de Solos Incubados com Duas Fontes de Cálcio	107
VI. Processos de Movimentação de Cátions Relaciona- dos ao Ânion Sulfato	137
VII. Efeitos da Cobertura Vegetal e Considerações Finais Sobre a Movimentação de Cátions.....	147
CONCLUSÕES.....	158
LITERATURA CONSULTADA	162

ÍNDICE DE QUADROS.

FOLHA

Quadro 1: Algumas características químicas e físicas dos solos estudados	33
Quadro 2: Dosagens das fontes de cálcio utilizadas no experimento, considerando-se uma $dap = 1,25 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$	40
Quadro 3: Valores de pH em água determinados em duplicatas (repetições analíticas), durante o período de incubação, nas amostras A	45
Quadro 4: Efeitos da incubação de carbonato de cálcio e sulfato de cálcio, isolados ou misturados, nos cátions trocáveis da camada A, após a lixiviação de sete-volumes poros de água destilada ..	70
Quadro 5: Efeitos da incubação de carbonato de cálcio e sulfato de cálcio, isolados ou misturados, nos cátions trocáveis da camada B, após a lixiviação de sete volumes-poros de água destilada ..	71
Quadro 6: Quantidade total de cálcio, magnésio, alumínio, potássio e sulfato recolhido no percolado,	

do 22 ao 72 volume-poro, por pote experimental (média de três repetições)	83
Quadro 7: Efeitos da aplicação de carbonato de cálcio e sulfato de cálcio, isolados ou misturados, nas concentrações de sulfato no percolado	122
Quadro 8: Efeitos da aplicação de carbonato de cálcio e sulfato de cálcio, isolados ou misturados, nas concentrações de magnésio no percolado	123
Quadro 9: Efeitos da aplicação de carbonato de cálcio e sulfato de cálcio, isolados ou misturados, nas concentrações de potássio no percolado	124
Quadro 10: Efeitos da aplicação de carbonato de cálcio e sulfato de cálcio, isolados ou misturados, nas concentrações de cálcio no percolado	125
Quadro 11: Efeitos da aplicação de carbonato de cálcio e sulfato de cálcio, isolados ou misturados, nas concentrações de alumínio no percolado	126
Quadro 12: Efeitos da aplicação de carbonato de cálcio e sulfato de cálcio, isolados ou misturados, no pH do percolado	127
Quadro 13: Efeitos da aplicação de carbonato de cálcio e sulfato de cálcio, isolados ou misturados, na condutividade elétrica do percolado	128
Quadro 14: Efeitos da aplicação de carbonato de cálcio e sulfato de cálcio, isolados ou misturados, no crescimento radicular de plântulas de sorgo na camada B	129

Quadro 15: Efeitos da aplicação de carbonato de cálcio e sulfato de cálcio, isolados ou misturados, no teor de carbono orgânico do solo e nas frações húmicas da camada A	133
Quadro 16: Efeitos da aplicação de carbonato de cálcio e sulfato de cálcio, isolados ou misturados, nos níveis de carbono orgânico dissolvido - DOC -, no percolado	134
Quadro 17: Efeitos da aplicação de carbonato de cálcio e sulfato de cálcio, isolados ou misturados, no pH em água (pH-H ₂ O), pH em KCl 1M (pH-KCl), CTC (capacidade de troca catiônica a pH 7,0), CTC-ef (soma de CAAT trocáveis + alumínio trocável) e PESN (ponto de efeito salino nulo), da camada A	141
Quadro 18: Efeitos da aplicação de carbonato de cálcio e sulfato de cálcio, isolados ou misturados, no pH em água (pH-H ₂ O), pH em KCl 1M (pH-KCl), CTC (capacidade de troca catiônica a pH 7,0), CTC-ef (soma de CAAT trocáveis + alumínio trocável) e PESN (ponto de efeito salino nulo), da camada B	142

ÍNDICE DE FIGURAS.

FOLHA

Figura 1: Estrutura de um hipotético composto orgânico primário (unidade básica de um ácido fúlvico), tendo anéis aromáticos, cadeia alifática, e radicais carboxílicos, fenólicos, alcóolicos, quinônicos (e hidroquinônicos) e ligação peptídica. (Extraído de De Coninck, 1980)	7
Figura 2: O mesmo composto da figura 1 com cargas negativas derivadas da dissociação de hidrogênio de grupamentos carboxílicos e com água de hidratação (indicada por .H ₂ O em todo grupo hidrofílico)	8
Figura 3: Representação esquemática da adsorção específica de fosfato pela superfície de um óxido, indicando a coordenação entre o núcleo metálico (M) e o ânion adsorvido (fosfato). A adsorção pode também ocorrer em superfícies carregadas negativamente, através de troca de ligantes à semelhança do indicado nesta figura. (Extraído de Van Raij, 1988)	21
Figura 4: Representação esquemática de adsorção não espe-	

cífica de cloreto pela superfície de um óxido carregada positivamente. O tracejado horizontal (---) representa ligação eletrostática entre cloreto e a superfície adsorvente 22

Figura 5: Representação esquemática da adsorção específica de sulfato pela superfície de um óxido, indicando aumento da carga negativa da superfície adsorvente e a liberação de água ou hidroxilas (Modificado de Rajan, 1978) 25

Figura 6: Representação esquemática da adsorção específica de sulfato pela superfície de um óxido, indicando aumento da carga negativa da superfície adsorvente e liberação de água (Modificado de Zhang et alii, 1987) 28

Figura 7: Representação esquemática da adsorção específica de sulfato pela superfície de uma substância húmica, indicando o metal (M) atuando como núcleo de coordenação entre os ligantes envolvidos (grupamento carboxílico, água de hidratação e sulfato) 29

Figura 8: Difractograma de raio-X da fração argila (<2 micras) da camada B. k = caulinita; GO = goetita; G = gibbsita. (Extraído de Camargo & Olmos, 1982) 34

Figura 9: Curva de neutralização da amostra A-pastagem .. 37

Figura 10: Curva de neutralização da amostra A-floresta. 38

Figura 11: Esquema do preenchimento dos potes (unidades

experimentais) com os solos das camadas A e B.	42
Figura 12: Esquema da distribuição dos potes experimentais (retângulos), vidros para coleta do percolado (círculos menores) e dos reservatórios principal (RP) e secundário (RS)	47
Figura 13: Fluxograma das operações realizadas para o fracionamento e dosagem das frações húmicas do solo	61
Figura 14: Quantidade total de cálcio (10^{-3} mol(+)) . pote $^{-1}$) perdida no percolado, do 2º ao 7º volume-poro.....	76
Figura 15: Quantidade total de magnésio (10^{-3} mol(+)) . pote $^{-1}$) perdido no percolado, do 2º ao 7º volume-poro	77
Figura 16: Quantidade total de potássio (10^{-3} mol(+)) . pote $^{-1}$) perdido no percolado, do 2º ao 7º volume-poro	78
Figura 17: Quantidade total de alumínio (10^{-3} mol(+)) . pote $^{-1}$) perdido no percolado, do 2º ao 7º volume-poro	79
Figura 18: Quantidade total de sulfato (10^{-3} mol(-)) . pote $^{-1}$) perdido no percolado, do 2º ao 7º volume-poro	80
Figura 19: Concentração de sulfato (10^{-3} mol(-)) . l^{-1} nas diversas amostragens do percolado dos solos sob vegetação de floresta, após cada aplicação de 1 volume-poro de água destilada.	111
Figura 20a: Concentração de magnésio (10^{-3} mol(+)) .	

l⁻¹) nas diversas amostragens do
percolado da testemunha e do tratamento com
aplicação isolada de carbonato de cálcio, dos
solos sob vegetação de floresta, após cada
aplicação de 1 volume-poro de água destilada. 112

Figura 20b: Concentração de magnésio (10^{-3} mol(+)) .

l⁻¹) nas diversas amostragens do
percolado dos tratamentos com aplicação de sul-
fato de cálcio, dos solos sob vegetação de
floresta, após cada aplicação de 1 volume-poro
de água destilada 113

Figura 21: Concentração de potássio (10^{-3} mol(+)) .

l⁻¹) nas diversas amostragens do
percolado dos solos sob vegetação de floresta,
após cada aplicação de 1 volume-poro de água
destilada. 114

Figura 22: Concentração de cálcio (10^{-3} mol(+)) .

l⁻¹) nas diversas amostragens do
percolado dos solos sob vegetação de floresta,
após cada aplicação de 1 volume-poro de água
destilada. 115

Figura 23a: Concentração de alumínio (10^{-3} mol(+)) .

l⁻¹) nas diversas amostragens do
percolado da testemunha e do tratamento com
aplicação isolada de carbonato de cálcio, dos
solos sob vegetação de floresta, após cada
aplicação de 1 volume-poro de água destilada. 116

Figura 23b: Concentração de alumínio (10^{-3} mol(+) . l ⁻¹) nas diversas amostragens do percolado dos tratamentos com aplicação de sul- fato de cálcio, dos solos sob vegetação de floresta, após cada aplicação de 1 volume-poro de água destilada.	117
Figura 24: pH nas diversas amostragens do percolado dos solos sob vegetação de floresta, após cada aplicação de 1 volume-poro de água destilada..	118
Figura 25: Condutividade elétrica (S.m ⁻¹ a 25°C) nas di- versas amostragens do percolado dos solos sob vegetação de floresta, após cada aplicação de 1 volume-poro de água destilada.	119

RESUMO.

Amostras de um Latossolo Vermelho-Amarelo, álico, coletadas as profundidades de 0 a 5 cm sob vegetação de floresta secundária (camada A-floresta) e sob vegetação de pastagem (camada A'-pastagem) e, a profundidade de 200 a 250 cm (camada B) foram utilizadas para estudo da movimentação de cátions em Latossolos. As amostras A-floresta e A-pastagem foram tratadas com carbonato de cálcio, sulfato de cálcio ou com a mistura destas duas fontes de cálcio. A seguir, foram acondicionadas em potes plásticos por sobre as amostras B, e colocadas a incubar. Após o período de incubação, foram lixiviadas com sete volume-poros de água destilada, aplicando-se um volume-poro por semana.

O lixiviado foi recolhido semanalmente e analisado para pH, cálcio, potássio, magnésio, alumínio e sulfato solúveis, condutividade elétrica e carbono orgânico dissolvido.

Nos solos, terminado o período de lixiviação dos potes, procedeu-se um teste biológico para avaliar toxidez de alumínio na camada B e a análise de cálcio, magnésio, potássio e alumínio

trocáveis, pH em água, pH em KCl 1 M, acidez potencial, carbono orgânico e determinação do ponto de efeito salino nulo (PESN), em ambas camadas A e B. Nas amostras da camada A, procedeu-se também o fracionamento e dosagem das frações húmicas do solo.

Os resultados indicaram que a aplicação isolada de carbonato de cálcio favorece o processo de lixiviação do alumínio, provavelmente por promover a mobilização de substâncias orgânicas. A aplicação de sulfato de cálcio, por sua vez, inibe este processo, favorecendo a lixiviação de cátions de maior raio iônico hidratado e menor número de cargas, ou seja, aqueles com menor afinidade pelos colóides do solo.

Observou-se ainda que o sulfato promoveu diminuição no teor de alumínio trocável na camada A, provavelmente através da formação da fase sólida alunita ou basuluminita. Na camada B, não se observou efeitos do sulfato sobre o alumínio trocável. Nesta camada a principal reação do sulfato com o solo foi de adsorção química, resultando em aumento da CTC-efetiva e diminuição do PESN.

SUMMARY

Soil samples of a Yellow-Red Latosol (Oxisol) collected at 0-5 cm depth under secondary forest (A-forest layer) and grassland (A-grassland layer) vegetation and at 200-250 cm depth (B layer) were employed to study cation movement in Latosols.

A-forest and A-grassland samples were treated with calcium carbonate, calcium sulphate or the combination of both calcium sources and then superposed to B sample in plastic pots for incubation.

After the incubation period, samples were leached with seven distilled water pore-volumes, using an application rate of one pore-volume per week. The percolates were collected weekly for pH, soluble calcium, potassium, magnesium, aluminium and sulphate, electric conductivity and dissolved organic carbon analysis.

At the end of the leaching period, a biological soil test was conducted to evaluate aluminium toxicity in the B layer. Exchangeable calcium, magnesium, potassium and aluminium, pH (H_2O)

and KCl 1M basis), potential acidity, organic carbon and the zero point of saline effect (ZPES) were determined in both A and B layers. In A-samples humus was fractioned and humic substances were determined.

Results showed that when calcium carbonate was applied separately Al leaching was favored, probably because it promoted organic substances mobilization. Calcium sulphate application inhibited this process, stimulating the leaching of cations with higher ionic hydrated radii and smaller net charge, which have less affinity to soil colloids.

It was also verified that sulphate decreased exchangeable aluminium in A-layer, probably due to solid phase (alunite or basalunite) formation while in the B layer no effect was observed. In the latter, the main sulphate reaction was apparently chemical adsorption of sulphate, which increased soil effective CEC and decreased the zero point of saline effect (ZPSE)

INTRODUÇÃO.

O alumínio - principal elemento tóxico associado à acidez dos solos - tem ocorrência generalizada na maioria dos solos do Brasil (Olmos & Camargo, 1976).

Os estudos dos efeitos da aplicação de calcário e gesso sobre o alumínio no solo, na superfície e em profundidade, não tem levado em consideração estudos paralelos sobre os efeitos de pH e de sulfato na solubilização e comportamento coloidal da matéria orgânica do solo, e estudos de complexação de metais por compostos orgânicos.

No presente trabalho estudou-se os efeitos da aplicação de carbonato e sulfato de cálcio, isolados ou em mistura, na movimentação de alumínio e de cátions alcalinos e alcalinos terrosos.

Paralelamente, estudou-se as principais reações envolvendo o sulfato aplicado ao solo (precipitação e adsorção), e os efeitos destas sobre a movimentação do alumínio.

REVISÃO DE LITERATURA.

A toxidez de alumínio em solos ácidos é reconhecida como um sério problema na produção das culturas, notadamente em regiões tropicais (Tan & Binger, 1986). O alumínio, em níveis elevados, torna-se um fator limitante ao crescimento das culturas, pois, ao acumular-se nas raízes, causa-lhes danos, afetando seu crescimento, podendo levá-las à morte. Ademais, o alumínio afeta negativamente a absorção de outros nutrientes, principalmente o fósforo (Menguel & Kirkby, 1979).

A crescente solubilidade do alumínio quando o pH do solo alcança valores abaixo de 5,7, além de prejudicar o crescimento das espécies vegetais traz ainda como consequências (Young & Bache, 1985) a: a) translocação deste elemento dentro do perfil do solo, durante processo de podzolização e b) contaminação das águas de drenagem dos solos, tornando-as tóxicas para peixes.

No Brasil, a ocorrência de solos álicos é generalizada (Olmos & Camargo, 1976). A calagem, ao aumentar o pH do solo e o teor de cálcio, diminui a concentração de alumínio trocável,

aumenta o suprimento de cálcio às plantas e, favorece a disponibilidade de outros nutrientes (Brady, 1983; Fassbender, 1984); no entanto, os efeitos deste corretivo estão normalmente restritos à camada de aplicação (van Raij, 1988)

Em solos com elevado teor de alumínio trocável nos subsolos, a aplicação de gesso tem sido recomendada pelas evidências de que favorece um maior desenvolvimento do sistema radicular (van Raij, 1988; 1989).

Este efeito benéfico do gesso tem despertado o interesse da pesquisa e das indústrias de fertilizantes fosfatados solúveis, que tem o gesso como um subproduto. Este sal, devido a sua maior mobilidade no perfil do solo em relação ao calcário, atinge maiores profundidades (Sumner *et alii*, 1986a; Farina & Channon, 1988), diminuindo os teores de alumínio trocável e sua toxidez (Reeve & Sumner, 1972; Pavan *et alii*, 1984; Chaves *et alii*, 1988) e aumentando as concentrações de cálcio trocável e solúvel em subsolos deficientes neste elemento (Ritchey *et alii*, 1980).

Nestas condições, observa-se melhor desenvolvimento do sistema radicular das plantas cultivadas, o que tem sido atribuído ao fornecimento de cálcio em profundidade (Adams, 1966; Ritchey 1982; Adams & Hathcock, 1984) e à diminuição da fitotoxicidade das formas monoméricas de alumínio em solução (Adams & Lund, 1966; Pavan & Bingham, 1982; Pavan *et alii*, 1982; Alva *et alii*, 1986a, 1986b; Noble *et alii*, 1988a, 1988b) e, mesmo das formas poliméricas que poderiam também apresentar efeito tóxico (Parker *et alii*, 1988).

Uma vez que a fitotoxicidade do alumínio dependerá, em

última análise, de sua atividade iônica em solução (Sposito, 1989), a compreensão dos mecanismos responsáveis pela diminuição dos efeitos tóxicos deste elemento pode elucidar os processos envolvidos na disponibilidade deste íon na solução do solo e, indiretamente, na movimentação deste íon dentro do perfil do solo, já que esta movimentação é dependente da atividade do íon na fase solução do solo.

A adição de gesso em solos com elevada saturação de alumínio trocável promove, de uma maneira geral, uma diminuição nos teores de alumínio (Pavan *et alii*, 1984; Chaves *et alii*, 1988; Sumner *et alii*, 1896a). Esta diminuição é atribuída à maior atividade de cálcio na solução, o que provoca o deslocamento do alumínio adsorvido nos colóides minerais e orgânicos para a solução do solo.

Na solução do solo, o destino do alumínio não está bem esclarecido. É possível ocorrer a precipitação deste elemento com o sulfato, formando minerais como a alunita (Sumner *et alii*, 1986b, citado por van Raij, 1988). Assim, Evans & Zelazny (1987) observaram supersaturação da solução do solo com a adição de sulfato de cálcio, em solos contendo alumínio, indicando a possibilidade da formação de alunita e basuluminita. Outra possibilidade seria o alumínio ser perdido por lixiviação, devido à formação de pares iônicos com os ânions sulfato ou fluoreto (van Raij, 1988; Dates & Caldwell, 1985; Polonski *et alii*, 1982).

Quanto aos efeitos do sulfato de cálcio sobre o crescimento radicular, e portanto sobre a atividade iônica do alumínio em solução, Noble *et alii* (1988b) sugerem que a formação de pares iônicos $AlSO_4^+$, menos fitotóxicos, favoreceria um maior

crescimento radicular. No mesmo sentido, Pavan *et alli* (1984) atribuem à formação do par iônico aumentos na concentração de alumínio no percolado de colunas de solos tratadas com sulfato de cálcio. Por outro lado, Noble *et alli* (1988a) destacam o efeito benéfico do aumento da atividade do íon cálcio em relação à atividade das espécies fitotóxicas de alumínio em promover maior crescimento radicular.

O ânion fluoreto, presente como resíduo no produto comercial gesso agrícola, ao formar complexos com o alumínio pode também diminuir sua fitotoxicidade, inclusive mantendo este cátion na forma solúvel e portanto sujeito à lixiviação (Oates & Caldwell, 1985).

Há de ressaltar, entretanto, que a maior parte desses estudos sobre os efeitos de sulfato de cálcio na atividade e toxidez de alumínio tem sido realizados em solução nutritiva. Estes estudos e outros feitos em amostras de solo não têm levado em consideração os efeitos do componente orgânico presente na solução do solo e o efeito da matriz coloidal organo-mineral. Van Raij (1989), por exemplo, considera que a ação da matéria orgânica esteja confinada às camadas mais superficiais do solo, uma vez que nos subsolos estas substâncias estão presentes em muito baixas concentrações. Por outro lado, Stevenson & Fitch (1986) consideram que as substâncias orgânicas presentes na solução do solo, mesmo em pequenas concentrações, afetam significativamente o equilíbrio geral dos íons presentes no sistema, devido à elevada reatividade normalmente apresentada por estes compostos.

Substâncias orgânicas podem reagir fortemente com metais presentes em solução, formando complexos estáveis, que diminuem a atividade destes íons em solução; nestes complexos as substâncias orgânicas atuam como doadoras de elétrons (ligante) e o metal como receptor de elétrons (núcleo metálico); a transferência de elétrons possibilita maior estabilidade ao complexo formado (Stevenson, 1982). Os compostos orgânicos presentes na solução do solo capazes de formar complexos estáveis são de dois tipos principais: metabólitos que ocorrem em organismos vivos - tais como ácidos alifáticos simples, amino-ácidos, açúcares, sideróforos e polifenóis - e ácidos fúlvicos (Stevenson & Fitch, 1986).

Em lixiviado de solo, Pohlman & McColl (1988) encontraram como principais agentes quelantes presentes na fração carbono orgânico dissolvido, os ácidos oxálico, málico, gálico, e protocatechuia. Sabe-se, entretanto, que ocorrem outros ácidos alifáticos com propriedades quelantes nestas substâncias (Stevenson, 1982).

Embora as substâncias húmicas sejam extremamente complexas, elas são formadas pela polimerização e condensação de estruturas semelhantes, como representado na figura 1. Os anéis aromáticos e as cadeias alifáticas representam o "esqueleto" destas substâncias, os quais são substituídos em diferentes graus pelos radicais indicados na figura 1. A estrutura assim formada é comumente denominada de "composto primário" (De Coninck, 1980).

O comportamento do composto primário em solução é determinado por certas propriedades (De Coninck, 1980): (1) a possibilidade dos grupamentos -COOH e, possivelmente, fenol-OH ,

dissociarem-se e liberarem íons hidrogênio, tornando o composto carregado negativamente e (2) a possibilidade de solvatação pela presença de grupamentos hidrofílicos ($-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{NH}_3$), conforme ilustrado na figura 2. Estas propriedades possibilitam a mobilização do composto primário, pela formação de partículas discretas rodeadas de água, e a retenção de metais pelos grupamentos acídicos.

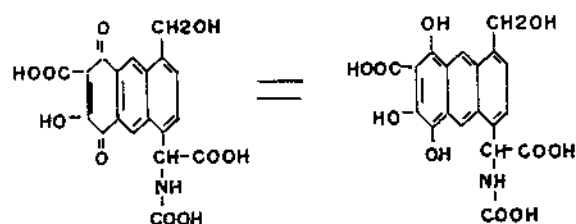


Figura 1: Estrutura de um hipotético composto orgânico primário (unidade básica de um ácido fúlvico), tendo anéis aromáticos, cadeia alifática, e radicais carboxílicos, fenólicos, alcóolicos, quinônicos (e hidroquinônicos) e ligação peptídica. (Extraído de De Coninck, 1980).

A presença dessas substâncias orgânicas é de grande relevância para a química do alumínio no solo, seja pelo seu efeito desintoxicante ou pela propriedade de promover a intemperização do solo através da quelação deste elemento (Pohlman & McColl, 1988). Por outro lado, a estabilidade do complexo formado entre o ligante orgânico e o núcleo metálico é de grande importância nestes processos e, provavelmente, naqueles relacionados à lixiviação do alumínio. Através da técnica de espectroscopia de infra-vermelho, acumularam-se evidências de que a baixo níveis de metais em solução, predominam ligações covalentes entre o composto orgânico e o metal, enquanto que a

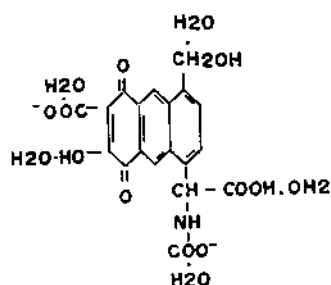


Figura 2: O mesmo composto da figura 1 com cargas negativas derivadas da dissociação de hidrogênio de grupamentos carboxílicos e com água de hidratação (indicada por .H₂O em todo grupo hidrofílico)

altos níveis de metal em solução, passam a predominar ligações iônicas (Stevenson, 1982). Este efeito pode ser interpretado como uma ocupação inicial dos sítios de ligação de alta afinidade, seguido, após saturação destes sítios, da ocupação dos sítios de menor afinidade. Assim, o papel de compostos orgânicos na retenção do alumínio dependeria da proporção relativa entre o ligante e o núcleo metálico.

A estabilidade do complexo formado, entretando, não depende apenas do tipo de ligação formada. Hue *et alii* (1986) observaram forte redução da atividade de alumínio monomérico livre quando na presença de certos ácidos orgânicos, sendo este efeito altamente dependente da configuração espacial dos grupamentos carboxílicos e alcoólicos presentes nestes ácidos. Complexos de maior estabilidade seriam aqueles que permitem uma configuração espacial em anel, com cinco ou seis ligações (considerando o alumínio como núcleo metálico). Pohlman & McColl (1988) observaram que os compostos orgânicos com propriedades quelantes mais efetivas foram os ácidos orgânicos di- e tri- carboxílicos que contém grupamentos funcionais beta-hidroxilas, e ácidos fenólicos contendo grupamentos funcionais orto-hidroxila.

O número de ligantes em torno do núcleo metálico também confere maior ou menor estabilidade ao complexo formado. Segundo Stevenson (1982), ligantes que possibilitam ligações polidentadas são mais estáveis que aqueles que possibilitam apenas ligações monodentadas.

Por outro lado, Young & Bache (1985), estudando a translocação de alumínio dentro do perfil do solo na forma de um complexo organo-alumínio, concluíram que não é necessária nenhuma

configuração especial entre grupos carboxílicos dos ácidos húmicos e metais polivalentes para explicar a força de ligação entre o alumínio e os ácidos naturais policarboxilados, uma vez que estas ligações decorrem principalmente de forças eletrostáticas e não de ligações covalentes.

Normalmente, a adição de produtos orgânicos ao solo é feita com o objetivo de melhorar as características físico-químicas do solo, como capacidade de retenção de água, capacidade de troca catiônica e fornecimento de nutrientes (nitrogênio, principalmente) a baixas taxas de liberação (Kiehl, 1985).

Vários autores têm observado, no entanto, efeitos benéficos da adição de compostos orgânicos sobre as características da acidez do solo, notadamente sobre o alumínio do solo.

Ahmad & Tan (1986) observaram que palha de trigo foi tão efetiva quanto a calagem na redução da toxidez de alumínio para plantas de soja cultivadas em casa de vegetação, como ainda foi efetiva em diminuir a concentração de alumínio nas folhas destas plantas. Resultados semelhantes foram encontrados por Hoyt & Turner (1975), que observaram aumentos na produtividade de cevada e alfafa com a adição de farinha de alfafa ao solo. Os melhores resultados estiveram relacionados com a diminuição do alumínio trocável e a complexação deste por substâncias orgânicas, com decorrente redução de sua toxidez. Tan & Binger (1986) trabalhando com ácidos húmicos (ácidos húmicos + ácidos fúlvicos, a julgar pela metodologia usada), extraídos de amostras de solos superficiais, também encontraram evidências de ser a matéria orgânica um importante agente na complexação do alumínio.

Menser & Winant (1980) testaram a água de percolação de aterros sanitários como fontes de nutrientes para culturas vegetais e observaram que o uso deste resíduo sanitário proporcionou diminuições na acidez do solo, diminuindo o teor de alumínio trocável e aumentando o pH do solo.

O efeito da utilização desses produtos não se restringe necessariamente à camada de aplicação. Lund & Doss (1980a) observaram que a utilização de esterco resultou em diminuições da acidez do subsolo, em solos de textura mais grosseira; as respostas a doses de até 135 Mg/ha, base seca, foram significativas até 3 a 4 anos após cessada a aplicação (Lund & Doss, 1980b).

Há de ressaltar, todavia, que o efeito destas substâncias pode ser efêmero, durando poucos meses em condições de casa de vegetação (Hoyt & Turner, 1975). Estes autores verificaram que após seis meses da aplicação do material orgânico o efeito tornava-se quase nulo, sendo mais pronunciado entre o primeiro e o quarto mês da aplicação. Certamente, a natureza química do material orgânico influi na duração do efeito residual; materiais com maior teor de lignina resistem mais a ação da microflora do solo, persistindo seu efeito por mais tempo (Haider, 1983).

A contribuição das substâncias orgânicas não deve ser considerada, entretanto, apenas em relação ao seu potencial desintoxicante.

Resultados de Hern et alii (1988) indicam claramente que a lixiviação de cálcio ligado a quelante orgânico através do perfil do solo pode influenciar marcadamente o processo de lixiviação do alumínio. O quelante orgânico (EDTA) favoreceria a desorção do

alumínio e a manutenção deste em solução, permitindo assim maiores perdas por lixiviação na forma de um complexo organo-alumínio. Pohlman & McColl (1988) observaram alta correlação entre alumínio lixiviado e quantidade de compostos orgânicos lixiviados, quando a lixiviação foi forçada através de um sistema contendo camada de serrapilheira sobre amostra de solo. Estes mesmos autores identificaram ácidos orgânicos e polifenóis (exudados da serrapilheira ou produzidos durante o processo de decomposição) como os principais agentes quelantes, causando inclusive a dissolução de ferro e alumínio em solos florestais.

Trabalhando com soluções obtidas em lisímetros, Ares & Ziechman (1988) notaram a tendência de maiores quantidades de alumínio ser complexado orgânicamente, quanto menor o pH da solução. Segundo estes autores, o aumento de alumínio na solução promove a formação de complexos orgânicos n-dentados, de maior estabilidade, enquanto aumentos na concentração de prótons promove a formação de compostos monodentados. O alumínio parece competir fortemente com os íons hidrogênio pelos sítios de adsorção nas substâncias húmicas.

Por outro lado, mesmo considerando que a manutenção do alumínio na forma de um complexo organo-alumínio aumenta o seu tempo de residência na solução do solo, Evans & Zelazny (1987) acreditam que o alumínio não seja facilmente lixiviado nesta forma através do perfil do solo, e que seja mais eficiente sua lixiviação através do par iônico sulfato de alumínio, que possui pequeno tamanho molecular e baixa reatividade. Nesta condição, o alumínio lixiviado das camadas superiores se acumularia nos

horizontes inferiores.

Miles (1985) destaca que muitas das propriedades dos solos livremente drenados e ácidos das Ilhas Britânicas variam marcadamente, dependendo da espécie de vegetação que sobre eles se desenvolvem. O pH do solo de superfície pode aumentar ou diminuir significativamente em poucos anos, enquanto que horizontes eluviais (E) podem aparecer e, aparentemente, desaparecer em questão de décadas. As diferentes vegetações afetariam a química do alumínio nestes solos, promovendo ou não os processos de podzolização. Segundo este autor, as espécies vegetais teriam os seguintes efeitos:

a) coníferas: aceleram a podzolização e o abaixamento do pH do solo; transforma húmus mull em húmus mor.

b) espécies de folhas largas: promovem tendências variadas (podzolização ou depodzolização). Assim, espécies "Birch" (Betula pendula e Betula pubescens, por exemplo) transformam húmus mor em húmus mull ou em húmus iso-mull ("mull-like moder humus"), promovem aumentos do pH, principalmente em decorrência do aumento do conteúdo de cálcio trocável, aumentam a taxa de decomposição da matéria orgânica e, aparentemente, promovem a depodzolização.

c) arbustos: promovem a podzolização, sendo fortes acidificadores do solo, podendo produzir acidificação no período de apenas uma década.

d) espécies herbáceas: aparentemente não promovem acidificação ou podzolização, embora algumas gramíneas produzam efeitos distintos. De uma maneira geral, estas espécies diminuem a profundidade da matéria orgânica no solo, aumentam a saturação de cátions básicos e o pH do solo, promovem a redistribuição dos

sesquióxidos entre os horizontes B e A e, favorecem a formação de húmus mull em lugar do húmus mor.

Em vista dos marcantes efeitos da vegetação sobre os processos de translocação do alumínio dentro do perfil do solo (podzolização), ganha relevância a maneira pela qual a solubilização da matéria orgânica nas camadas superficiais do solo poderia intervir nos processos de precipitação e lixiviação do alumínio nos subsolos.

Dethier et alli (1988) estudando a movimentação de alumínio em Inceptisols ácidos, notaram que o alumínio extraído com solução de ditionito das camadas minerais (horizonte B) esteve presente como complexo orgânico, e que a solubilidade e propriedades de adsorção determinariam, respectivamente, a mobilidade do alumínio monomérico e do sulfato nas águas de drenagem destes solos. Observaram ainda nos horizontes A e O relativamente altas concentrações de carbono orgânico dissolvido, sulfato, alumínio monomérico e íon hidrogênio, com fracas correlações entre estas variáveis; em contraste, estas variáveis foram altamente correlacionadas em horizontes minerais. Concluíram que a complexação orgânica do alumínio é provavelmente um mecanismo envolvido na movimentação de alumínio, notadamente durante processos de gênese do solo.

As substâncias orgânicas capazes de promover a movimentação do alumínio na forma de complexos orgânicos são compostos de peso molecular relativamente elevado, formados pela polimerização de compostos primários com cátions polivalentes. A solubilidade destes compostos é determinada pelo caráter hidrofílico e pelas

cargas de superfície que estas substâncias apresentam (De Coninck, 1980).

Assim, o aumento da força iônica da solução do solo causa uma diminuição da solubilidade das substâncias orgânicas (Evans & Sorensen, 1986), enquanto o aumento do pH (Evans & Sorensen, 1986) e a presença de elevadas concentrações do ânion sulfato (Evans *et alii*, 1988) contribuem para uma maior solubilidade destas substâncias. Polomski *et alii* (1982) observaram que fluoreto também induziu significativas perdas de matéria orgânica no percolado de solos tratados com diversos sais de fluoretos.

O efeito do ânion sulfato na solubilidade da matéria orgânica e, portanto, no nível de carbono orgânico dissolvido (DOC, "dissolved organic carbon") estaria ainda na dependência do peso molecular da substância orgânica. Segundo Evans (1986), o sulfato compete com o DOC de baixo peso molecular pelos sítios de adsorção do solo; DOC de maior peso molecular seria menos afetado pela presença de sulfato por ser mais dificilmente desorvido.

No entanto, Nodvin *et alii* (1986a) encontraram a seguinte ordem de afinidade de adsorção em um horizonte B (Fragiorthod): fosfato > fluoreto > DOC > sulfato > cloreto > nitrato, indicando que a desorção do DOC pelo sulfato é de mais difícil ocorrência.

O efeito do pH e da força iônica na solubilidade destas substâncias pode ser explicado pelas alterações provocadas na configuração espacial destas macromoléculas (Evans & Sorensen, 1986; Evans *et alii*, 1988): a baixo pH e alta força iônica predominaria uma configuração esfero-coloidal nas substâncias húmicas e a alto pH e a baixa força iônica, predominaria uma configuração linear-flexível, sendo esta última mais solúvel.

Estas configurações estão relacionadas ao estado floculado ou disperso (solúvel) destas substâncias (De Coninck, 1980). Assim, a imobilização das substâncias húmicas pode ocorrer por dois caminhos:

a) pela compressão da dupla camada devido a maior concentração de íons monovalentes em torno do composto orgânico ou;

b) pela adsorção química e formação de compostos organo-metálicos quando da presença de cátions polivalentes.

Existe, todavia, uma diferença fundamental entre os aglomerados formados nos dois casos. No primeiro caso, a atração mútua entre as partículas primárias é puramente um processo físico e o decréscimo da concentração iônica é suficiente para causar redispersão (solubilização através da diminuição da força iônica); no caso da adsorção química dos cátions polivalentes, a descomplexação dos íons metálicos faz-se necessária para redispersar as partículas primárias (a elevação do pH contribui para este processo).

A adição de fontes amoniacais de nitrogênio e de fosfato mono- ou tri-amônio pode também afetar a solubilidade da matéria orgânica, aumentando-a, neste caso, na zona de aplicação destes produtos (Myers & Thien, 1988).

Assim, é razoável supor que a aplicação conjunta de gesso + calcário, prática às vezes recomendada (Guimarães, 1986; Souza & Ritchey, 1986; Malavolta *et alii*, 1986; Guilherme, 1986), resulte em aumentos nos níveis de carbono orgânico solúvel, o qual pode ser lixiviado juntamente com o cálcio às camadas mais profundas

do perfil do solo, na forma de um complexo organo-cálcio.

Por outro lado, sendo a matéria orgânica do solo constituída de uma variedade de compostos, que através de reações de policondensação e de polimerização vão tornando-se moléculas cada vez maiores (Stevenson, 1982), é possível que a adição daqueles insumos não tenha o mesmo efeito sobre as diferentes frações da matéria orgânica presente no solo. Frações mais leves, como os ácidos fúlvicos, seriam mais facilmente influenciadas. Nesse sentido, vale ressaltar que Stevenson (1982) considera ser a fração ácido fúlvico a mais importante na complexação de metais no solo, pelo seu elevado teor de grupamentos carboxílicos e alcólicos.

Assim, a solubilização da fração fúlvica da matéria orgânica do solo e sua lixiviação, na forma de DOC, para as camadas mais inferiores do perfil, poderia interferir no destino do alumínio no subsolo. Esta possibilidade levou à formulação de duas hipóteses relacionando o DOC como um importante fator afetando a química do alumínio no subsolo e, portanto, a atividade desta espécie iônica no meio:

Hipótese 1: a aplicação de sulfato de cálcio favoreceria a movimentação do alumínio no solo pela liberação de substâncias orgânicas potencialmente móveis, as quais ligando-se ao alumínio manteria este íon na forma solúvel.

Hipótese 2: a aplicação de carbonato de cálcio favoreceria a solubilização de substâncias orgânicas potencialmente móveis, as quais ligando-se aos cátions presentes no meio poderia lixiviar a maiores profundidades, e no novo ambiente, possibilitar a lixiviação do alumínio porventura presente através da quelação

deste e sua manutenção em solução.

A aplicação conjunta das duas fontes de cálcio deveria então intensificar o processo de lixiviação do alumínio organicamente complexado.

No entanto, a aplicação de sulfato de cálcio pode também afetar a mobilidade dos outros cátions presentes no solo. Nye & Greenland (1960), citados por Johnson *et alii* (1986), foram os primeiros a sugerir que a lixiviação de cátions, em solos florestais, está limitada pela falta de ânions móveis no solo.

Desta forma, a adição do ânion sulfato no sistema pode acelerar as perdas de diversos cátions presentes no solo. Resultados de inúmeros autores (Ritchey *et alii*, 1980; Dal Bó *et alii*, 1986; Pavan *et alii*, 1984; Reeve & Sumner, 1972; Sumner *et alii*, 1986a; Farina & Channon, 1988; Pearson *et alii*, 1962), entre outros, indicam aumentos nas perdas de magnésio, cálcio e potássio com a aplicação de sulfato de cálcio ao solo.

As perdas dos cátions cálcio e magnésio, principalmente da camada arável, pode também decorrer da aplicação de carbonato de cálcio (calcário). Quaggio *et alii* (1982b), estudando efeito da calagem em Latossolo-Roxo distrófico, observaram perdas de 20% ao ano do calcário aplicado, independentemente da dose. No entanto, a aplicação de doses mais elevadas foi mais efetiva em promover aumentos dos teores destes elementos e do pH nas camadas mais profundas (20-40 e 40-60 cm). Van Raij *et alii* (1982) encontraram resultados semelhantes, notando inclusive que, proporcionalmente, as perdas de magnésio foram maiores do que as perdas de cálcio.

Segundo Ritchey *et alii* (1980) a movimentação de cálcio,

magnésio e potássio no solo está intimamente relacionada à natureza do ânion acompanhante (ânion inorgânico) e à mobilidade relativa dos cátions. Assim, a movimentação de cálcio é mais intensa na presença de cloreto - mais solúvel e que praticamente não reage com o solo - do que de carbonato, o qual rapidamente reage com a acidez presente. Sulfato teria mobilidade intermediária. Por outro lado, a ordem de mobilidade dos cátions seria a seguinte: magnésio maior que potássio e este maior que cálcio.

Por outro lado, as reações do sulfato com o solo podem interferir no processo de perdas destes cátions, diminuindo a disponibilidade do ânion acompanhante para o processo de lixiviação.

Afora as reações biológicas, envolvendo o sulfato, que o incorporam ao pool do enxofre-orgânico do solo (Bissani & Tedesco, 1988), a adsorção deste ânion tem sido considerada um dos principais processos responsáveis pela disponibilidade de sulfato na solução do solo. Neste sentido, Bolan *et alii* (1988) consideram que a capacidade de adsorção de sulfato pelos solos é o principal fator determinante das perdas deste ânion por lixiviação.

Korentager *et alii* (1983) observaram que a calagem favoreceu as perdas de sulfato. A quantidade de sulfato liberada do sistema solo-lixiviado (extraível com fosfato + detectado na solução lixiviada) aumentou com a elevação das taxas de calagem; o efeito da calagem esteve relacionado ao aumento da solubilidade de compostos de sulfato com hidróxi-alumínio ou -ferro, compostos estes parcialmente solúveis e presentes em solos muito ácidos.

Além disto, a adição de carbonato de cálcio pode modificar as características da superfície adsorvente. Bolan *et alii* (1988) notaram que carbonato de cálcio diminui o número de sítios disponíveis para a adsorção de sulfato, enquanto que a adição de fosfato diminui tanto o número de sítios disponíveis quanto a força de adsorção. Portanto, a adição dos ânions carbonato ou fosfato favoreceria a movimentação do sulfato no solo, por diminuir-lhe a retenção.

Assim, a capacidade do solo em remover sulfato da solução, e portanto, diminuir as perdas deste elemento por lixiviação, depende de sua inerente propriedade de adsorção (a qual pode ser afetada pela adsorção de outros íons), do grau de adsorção prévia de sulfato e da concentração deste na solução que percola em relação à concentração da solução com a qual o solo foi anteriormente equilibrado (Nodvin *et alii*, 1986b).

Sulfato é adsorvido pelo solo mais fracamente do que fosfato - o qual, sabidamente, é adsorvido especificamente -, porém, é adsorvido mais fortemente do que nitrato ou cloreto, ânions estes que são adsorvidos não-especificamente (Marsh *et alii*, 1987).

A adsorção de fosfato em solos intemperizados, com presença de óxidos de alumínio e/ou ferro, ocorre através da troca de ligantes, resultando em fortes ligações covalentes do ânion com a superfície adsorvente (figura 3), enquanto que cloreto ou nitrato são adsorvidos por fracas ligações eletrostáticas (figura 4) (Marsh *et alii*, 1987). Quanto aos processos envolvidos na adsorção de sulfato, ainda não existe uma descrição precisa dos mecanismos envolvidos (Yamada, 1988).

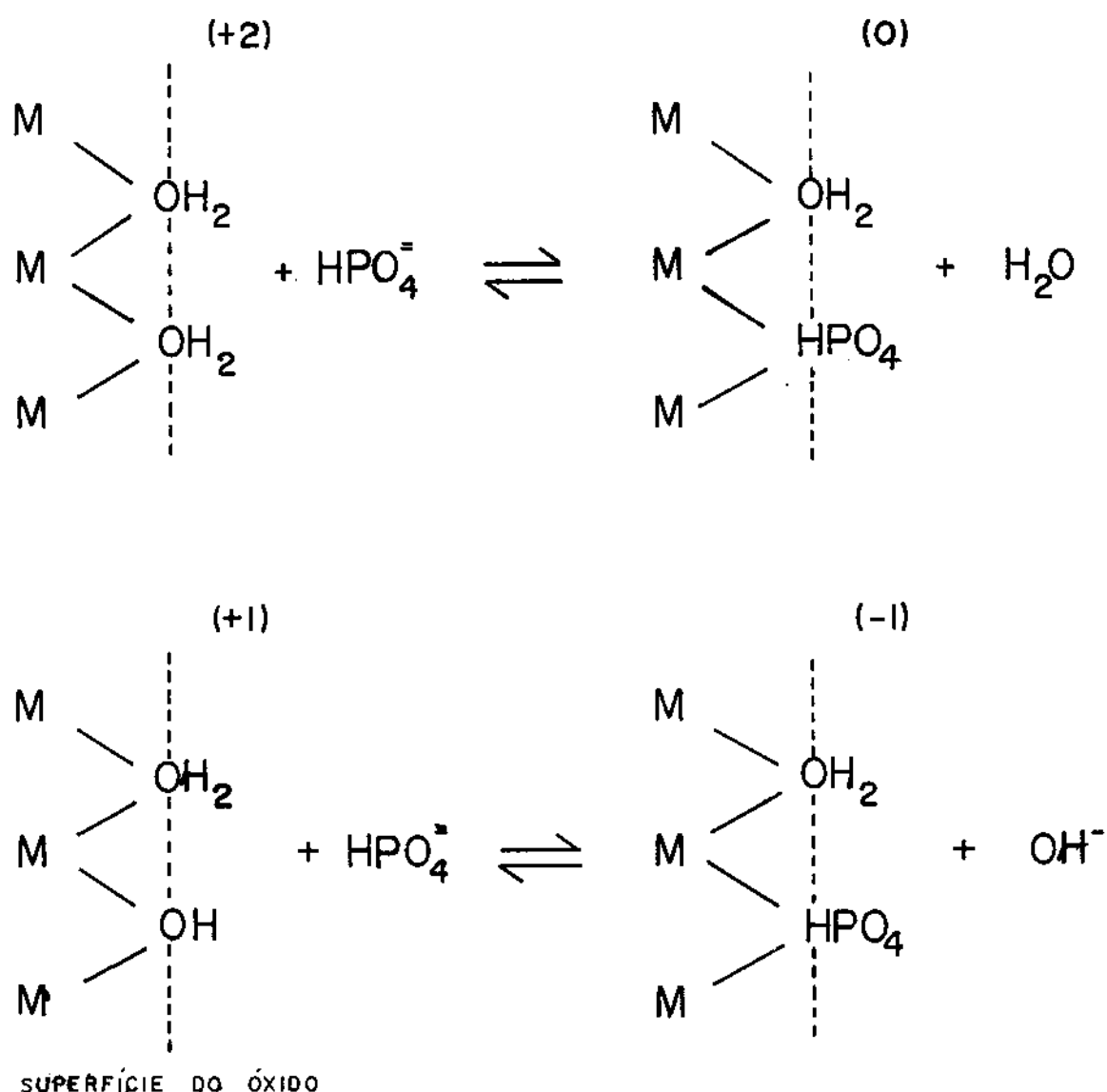


Figura 3: Representação esquemática da adsorção específica de fosfato pela superfície de um óxido, indicando a coordenação entre o núcleo metálico (M) e o ânion adsorvido (fosfato). A adsorção pode também ocorrer em superfícies carregadas negativamente, através de troca de ligantes a semelhança do indicado nesta figura. (Extraído de van Raij, 1988).

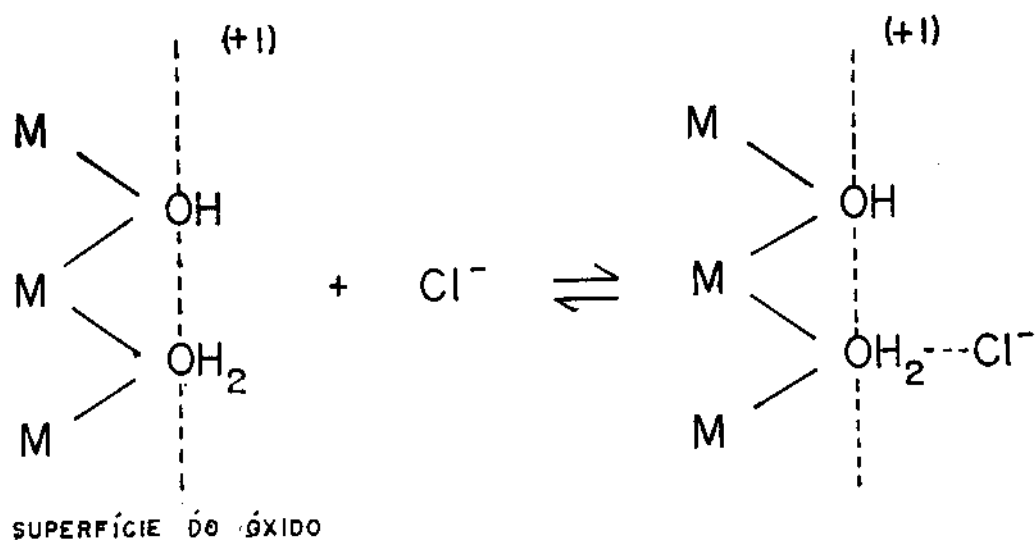


Figura 4: Representação esquemática de adsorção não-específica de cloreto pela superfície de um óxido carregada positivamente. O tracejado horizontal (---) representa ligação eletrostática entre cloreto e a superfície adsorvente.

Lobo (1986) observou que quando sulfato esteve presente em baixas concentrações, este foi adsorvido mais próximo da superfície, causando abaixamento do PCZ (ponto de carga zero), enquanto que à altas concentrações foi adsorvido na camada de Stern, resultando numa elevação do PCZ. Por outro lado, Bolan *et alii* (1986a) não observaram nenhum efeito da adição de sulfato sobre o PESN (ponto de efeito salino nulo), indicando que sulfato não seria adsorvido especificamente.

Comparando a adsorção do ânion sulfato ao do fosfato, Bolan *et alii* (1986b) observaram que fosfato foi adsorvido quando o potencial do plano de adsorção foi tanto positivo quanto negativo, enquanto que sulfato somente foi adsorvido quando o potencial foi positivo. Marsh *et alii* (1987) consideram que a ligação entre o sulfato e a superfície tem um grande componente eletrostático na ligação, com pouca adsorção ocorrendo na ausência de cargas positivas; no entanto, a ligação não é inteiramente não-específica, pois os autores observaram forte seletividade para adsorção de sulfato sobre ânions adsorvidos não-especificamente (cloreto, por exemplo). Segundo estes autores, este comportamento é consistente com a hipótese de que a adsorção de sulfato ocorre num plano o qual é mais próximo da superfície que o plano de adsorção não-específica, porém é claramente distinto da superfície.

Assim, sulfato seria predominantemente retido na camada de Stern, através de adsorção específica de baixa afinidade, tendo como consequências (Curtin & Syers, 1990):

- a) diminuição da capacidade da dupla camada em reter ânions;

b) aumento da capacidade da dupla camada em reter cátions;

c) abaixamento do PESH (PCZ determinado pela interseção das curvas de titulação potenciométrica em distintas concentração de eletrólito suporte) e;

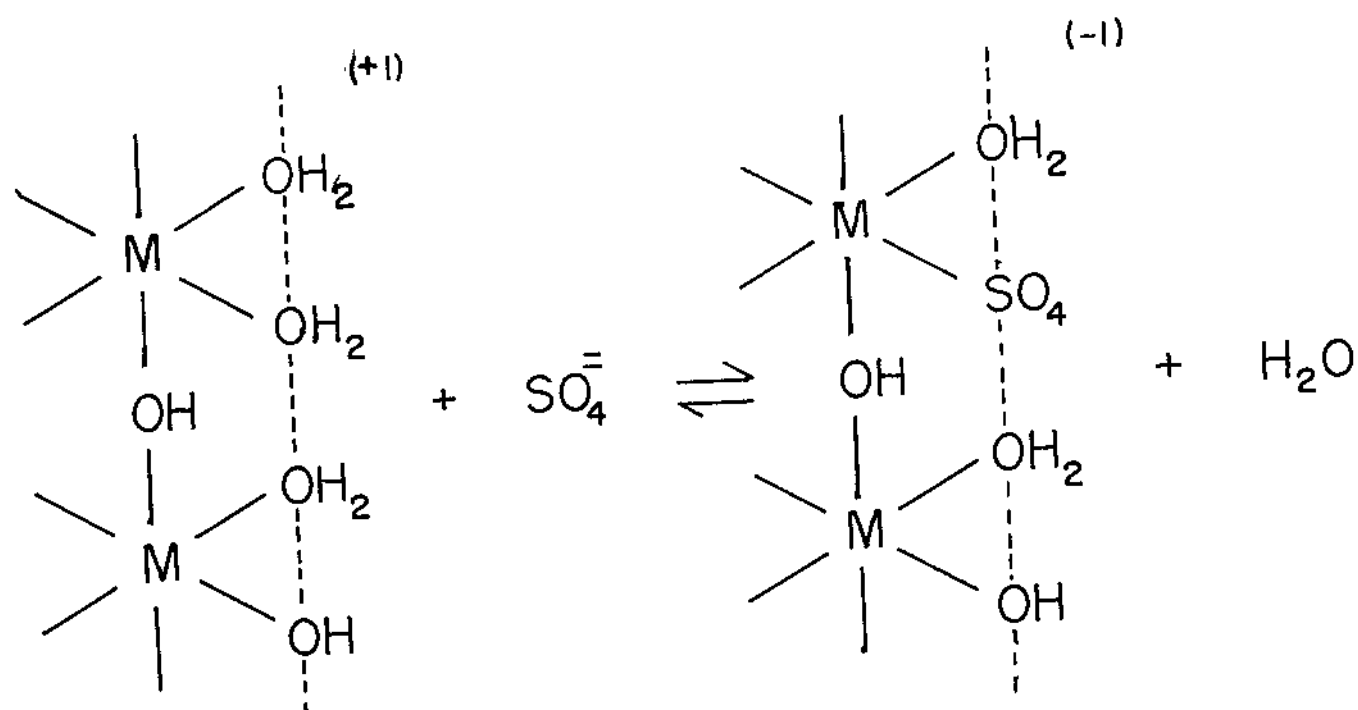
d) elevação do PCZ da superfície adsorvente.

Além disto, em meios com elevada concentração dos íons sulfato ou com baixa força iônica, sulfato ao ser adsorvido mais próximo da superfície, em excesso as cargas positivas inicialmente existentes, causaria adsorção do íon hidroxônio ou liberação de hidroxilas (Curts & Syers, 1990; Bolan *et alii*, 1988).

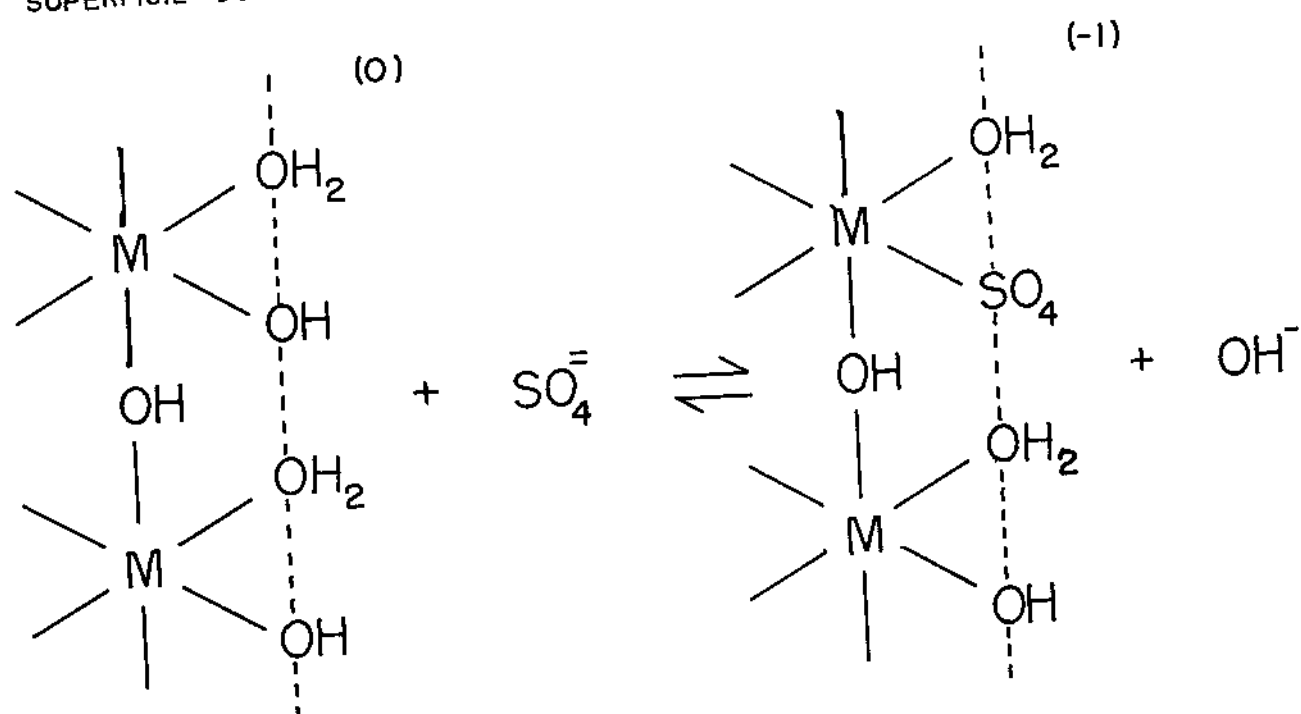
Rajan (1978) propôs um mecanismo no qual a adsorção de sulfato na superfície adsorvente causaria a desorção de água ou de hidroxilas, através da troca de ligantes (figura 5)

No entanto, a liberação de hidroxilas não é um mecanismo aceito por todos os autores que estudaram a adsorção de sulfato. Zhang *et alii* (1987) observaram baixa relação entre hidroxila liberada e sulfato adsorvido, sendo que a adsorção de sulfato foi capaz de promover mudanças nas cargas do solo sem resultar em liberação de hidroxila. O mecanismo de adsorção do sulfato, em solos de carga variável, seria causado pela troca da água de coordenação da superfície do colóide pelo ânion adsorvido (figura 6).

Este mecanismo proposto por Zhang *et alii* (1987) comportaria a possibilidade do sulfato ser adsorvido também por substâncias húmicas contendo metais quimicamente adsorvidos, servindo de ponte entre o composto orgânico e o ânion sulfato, conforme esquematizado na figura 7.



SUPERFÍCIE DO HIDRÓXIDO



SUPERFÍCIE DO HIDRÓXIDO

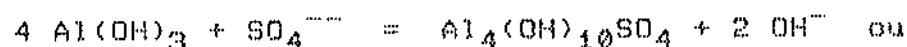
Figura 5: Representação esquemática da adsorção específica de sulfato pela superfície de um óxido, indicando aumento da carga negativa da superfície adsorvente e a liberação de água ou hidroxilas (Modificado de Rajan, 1978).

Além dos mecanismos de adsorção, o desaparecimento do sulfato da solução do solo pode-se dar através de reações de precipitação, principalmente com sulfatos básicos de alumínio (Yamada, 1988).

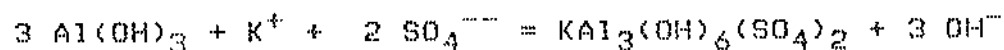
A precipitação dos íons sulfato formando basuluminita ($\text{Al}_4(\text{OH})_{10}\text{SO}_4$) e alunita ($\text{KAl}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$) foi proposta inicialmente por Adams & Rawaijih (1977) como um processo envolvido no desaparecimento do sulfato da fase solúvel; por este mecanismo, haveria também a liberação de hidroxilas no sistema (reação 1).

reação 1:

formação da basuluminita:



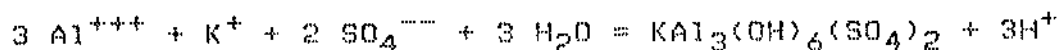
formação da alunita:



Por outro lado, Sumner *et alii* (1986b), citados por van Raij (1988) descrevem a formação da alunita com a liberação de prótons no meio (reação 2).

reação 2:

formação da alunita:



A diferença entre as duas reações apresentadas para a formação da alunita está na forma em que o alumínio se encontra para reagir. Na reação 2 o alumínio está na forma do monômero $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{+++}$ e na reação 1 está na forma de $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})_3$. Assim, a deduzir destas reações, em ambiente com pH elevado a formação de alunita leva à liberação de hidroxilas (reação 1) e em ambientes com pH baixo a formação da alunita leva a liberação de prótons (reação 2).

Evans & Zelazny (1987) observaram em lixiviado de solos que a solução percolada era supersaturada com respeito a basuluminita e alunita, em tratamentos que continham DOC; aumentos da concentração de sulfato resultaram em diminuições da concentração de alumínio livre no lixiviado, de alumínio trocável e de sulfato, sugerindo remoção de ambas as espécies por precipitação. Por sua vez, Curtin & Syers (1990) não observaram condições, a partir do valor do produto de atividade iônica, que indicassem precipitação de sulfato formando basuluminita ou alunita. Deve ser notado, entretanto, que os níveis de alumínio em um dos solos - North Borneo soil - esteve abaixo do limite de detecção, enquanto que no outro houve pequena redução no teor de alumínio

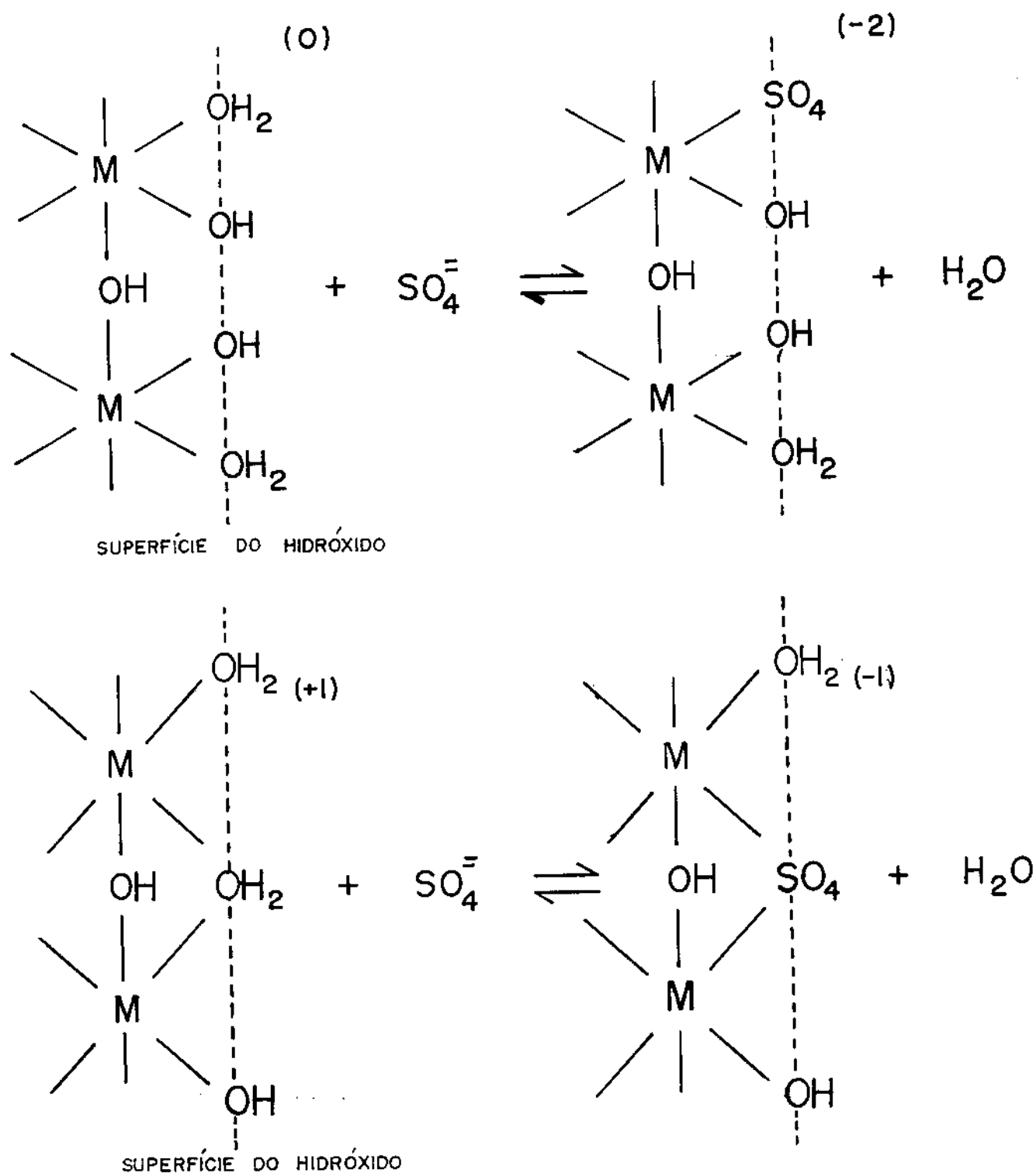


Figura 6: Representação esquemática da adsorção específica de sulfato pela superfície de um óxido, indicando aumentos da carga negativa da superfície adsorvente e liberação de água. (Modificado de Zhang et alii, 1987)

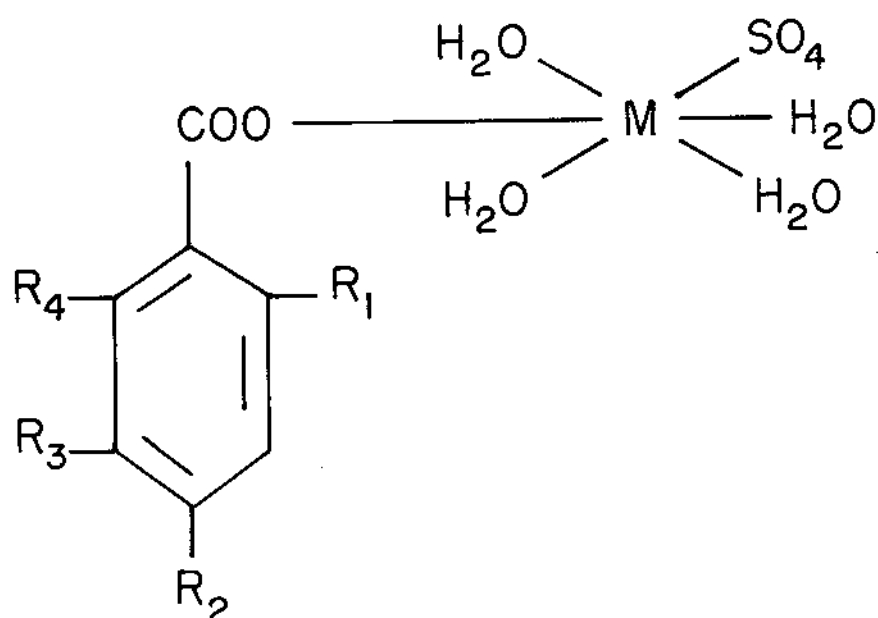


Figura 7: Representação esquemática da adsorção específica de sulfato pela superfície de uma substância húmica, indicando o metal (M) atuando como núcleo de coordenação entre os ligantes envolvidos (grupamento carboxílico, água de hidratação e sulfato).

trocável (14% do teor original, com a aplicação da dose mais elevada de sulfato).

As reduções no teor de alumínio trocável com a adição de gesso, observadas por inúmeros autores (Chaves *et alii*, 1988; Pavan *et alii*, 1984; Sumner *et alii*, 1986a), poderiam então estar

relacionadas à precipitação do alumínio com o sulfato. Neste caso, a presença do ânion sulfato dificultaria o processo de lixiviação deste elemento.

Por outro lado, a aplicação de sulfato de cálcio ao solo poderia também impedir a movimentação do alumínio através da imobilização deste em reações de neutralização. Ritchey *et alii* (1980) consideram que a liberação de hidroxilas causada pela adsorção de sulfato promoveria a neutralização de parte do alumínio trocável. Consequentemente, este passaria para uma fase imóvel, indisponível para lixiviar.

Portanto, as reações envolvendo tanto a adsorção quanto a precipitação do alumínio no solo poderiam levar a processos que diminuem a disponibilidade do alumínio na solução do solo e, portanto, sua disponibilidade para se movimentar no solo. Esta possibilidade sugere uma terceira hipótese:

Hipótese 3: a aplicação de sulfato de cálcio favoreceria a retenção de alumínio no solo pela ocorrência de reações secundárias (formação de alunita ou basuluminita, ou liberação de hidroxilas pela adsorção específica do sulfato), impedindo assim sua lixiviação.

MATERIAIS E MÉTODOS:

SOLOS UTILIZADOS.

Os solos utilizados neste experimento foram coletados no município de Pirai-RJ, pertencendo à classe Latossolo Vermelho-Amarelo, álico, podzólico -LVA - (Camargo & Olmos, 1982). As características químicas e físicas dos solos utilizados estão descritas no quadro 1 e a caracterização mineralógica da fração argila do horizonte Bw está na figura 8. As análises químicas foram determinadas segundo metodologia descrita no item "Análises químicas do solo"; as análises físicas (teor de argila, equivalente de unidade e densidade real foram determinadas segundo metodologia descrita em EMBRAPA (1979)).

As amostras denominadas de "camada B" foram coletadas em barranco de estrada (estrada secundária ligando a rodovia Presidente Dutra - na altura do marco do quilometro 242 - a Pinheiral, nos primeiros 900 metros em direção a Pinheiral-RJ), à profundidade média de 200 a 250 cm. A coleta das amostras foi feita após a limpeza do barranco, descartando-se a camada mais externa.

As amostras denominadas de "camada A" foram coletadas seguindo pela mesma estrada em direção a Pinheiral-RJ, a aproximadamente 2500 metros da rodovia Presidente Dutra, na propriedade denominada sítio São Jorge. Escolheu-se um local que possibilitasse a coleta de amostras sob dois tipos distintos de cobertura vegetal numa mesma unidade de solo (LVA). As amostras foram coletadas sob vegetação de floresta (camada A-floresta) e de pastagem nativa (camada A-pastagem). A coleta foi feita no terço superior de encosta com declive acentuado, à profundidade de 0 a 5 cm, após retirada da serrapilheira ou grama que cobria a superfície do solo.

As amostras da camada A-floresta foram coletadas dentro de um módulo de raio de 50 metros dentro da floresta secundária e foram reunidas numa amostra composta. As amostras da camada A-pastagem foram coletadas em área equivalente sob cobertura de Poácea (Paspalum notatum L.), a aproximadamente 150 metros do primeiro local de amostragem e foram também reunidas numa amostra composta.

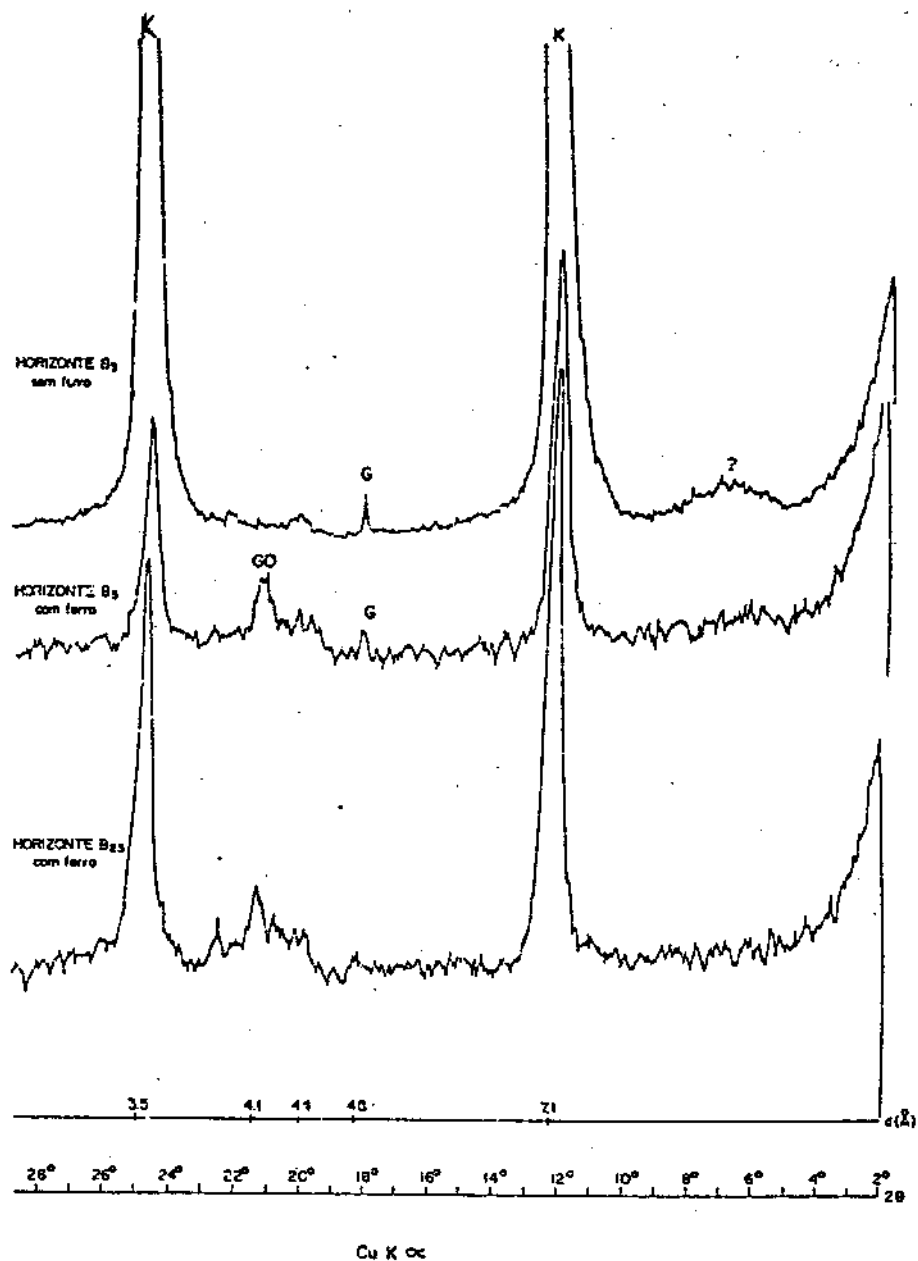


Figura 8: Difractograma de raio-X da fração argila (<2 micras) da camada B. k = caulinita; GO = goetita; G = gibbsita. (Extraído de Camargo & Olmos, 1982).

ESQUEMA EXPERIMENTAL.

O experimento consistiu na sobreposição de uma camada de amostra A-pastagem ou A-floresta, sobre uma camada da amostra B. As amostras A-pastagem e A-floresta foram tratadas com duas fontes de cálcio, carbonato de cálcio e sulfato de cálcio, isoladas ou combinadas. Os tratamentos foram assim identificados:

- „ past-tes ou PT: amostra A-pastagem, testemunha, sem a aplicação de fontes de cálcio;

- „ past-car ou PC: amostra A-pastagem com a aplicação isolada de carbonato de cálcio;

- „ past-sul ou PS: amostra A-pastagem com a aplicação isolada de sulfato de cálcio;

- „ past-mis ou PM: amostra A-pastagem com a aplicação da mistura de carbonato de cálcio com sulfato de cálcio;

- „ flor-tes ou FT: amostra A-floresta, testemunha, sem a aplicação de fontes de cálcio;

- „ flor-car ou FC: amostra A-floresta com a aplicação isolada de carbonato de cálcio;

- „ flor-sul ou FS: amostra A-floresta com a aplicação isolada de sulfato de cálcio;

- „ flor-mis ou FM: amostra A-floresta com a aplicação da

mistura de carbonato de cálcio com sulfato de cálcio.

As amostras A-floresta e A-pastagem, acondicionadas em potes adequados sobre a camada B, foram colocados a incubar, e depois, lixiviados com água destilada, como será descrito mais à frente.

O delineamento experimental adotado foi o inteiramente casualizado, consistindo de oito tratamentos com três repetições.

As médias obtidas foram comparadas através do teste de Duncan a 5%.

DETERMINAÇÃO DAS DOSES DE CARBONATO DE CÁLCIO, SULFATO DE CÁLCIO E MISTURA.

A dose de carbonato de cálcio a ser aplicada aos solos foi determinada através de um experimento preliminar de incubação.

As amostras A-pastagem e A-floresta foram misturadas com doses de 0,00; 0,33; 0,67; 1,33; 2,67 gramas de $\text{CaCO}_3 \cdot \text{kg}^{-1}$ de solo, com duas repetições para cada tratamento. Estas doses correspondem a 0; 412,5; 837,5; 1.662,5 e 3.337,5 g de $\text{CaCO}_3 \cdot \text{m}^{-3}$ de solo, considerando uma densidade aparente para estes solos de $1,25 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$. Os solos, colocados em frascos de vidro de capacidade de 1 litro, abertos na extremidade superior, foram mantidos úmidos através de adições periódicas de água, com a

finalidade de favorecer a solubilização do material adicionado e sua interação com o solo.

As figuras 9 e 10 mostram as curvas de neutralização da acidez destes solos. O pH foi determinado aos 0, 12 e 35 dias após o início da incubação. Como se pode observar, o pH de todos os tratamentos, inclusive da testemunha, aumentou logo nos primeiros 12 dias de incubação. A elevação do pH da testemunha parece indicar ter ocorrido nos frascos um ambiente redutor, já que não havia condições de drenagem para alguma unidade em excesso.

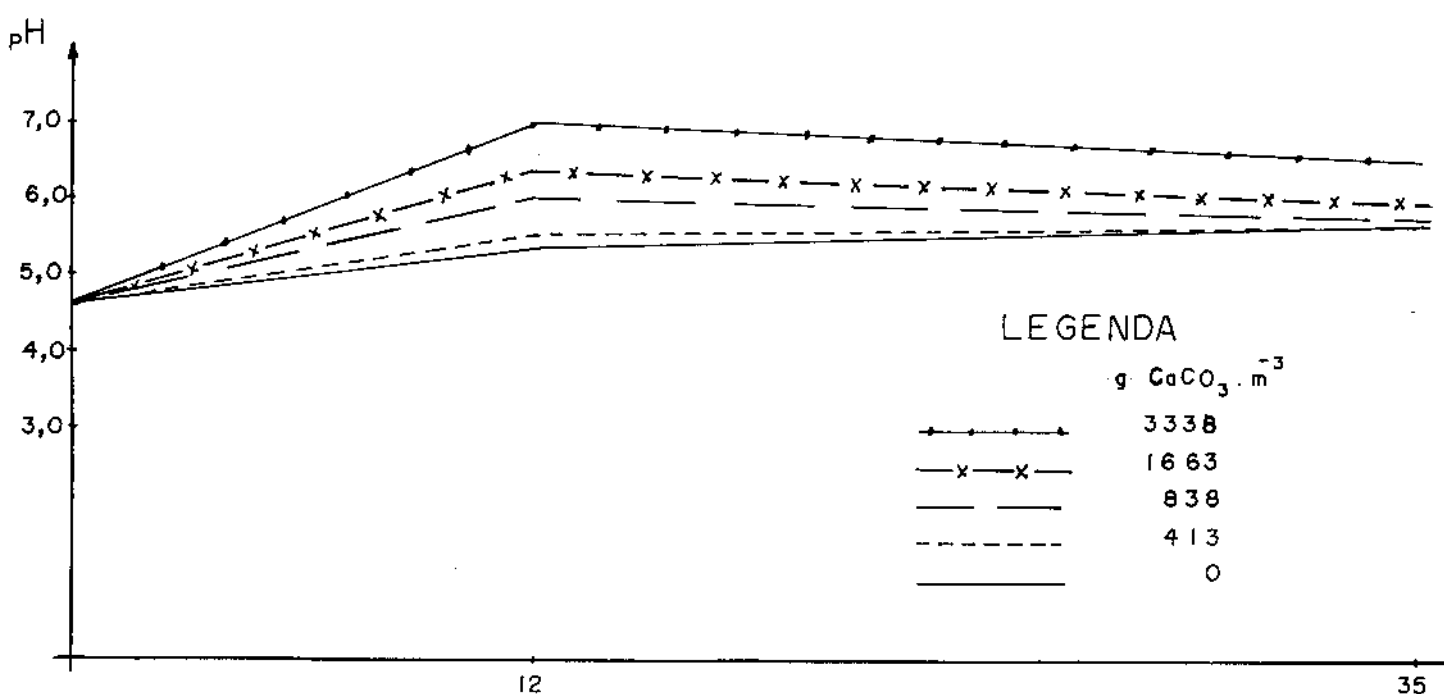


Figura 9: Curva de neutralização da amostra A-pastagem.

Ao final dos 35 dias de incubação, os valores de pH dos solos incubados com a dose máxima de carbonato de cálcio caíram para valores em torno de 6,0 a 6,5, com tendência a descenderem.

Assim, com base nestes dados, optou-se por adotar, nos tratamentos com aplicação isolada de carbonato de cálcio, a dose máxima usada nas curvas de neutralização, acrescida de 20%, com o objetivo de assegurar um pH igual ou acima de 6,0 no início do período de lixiviação dos potes experimentais (após incubação de 48 dias).

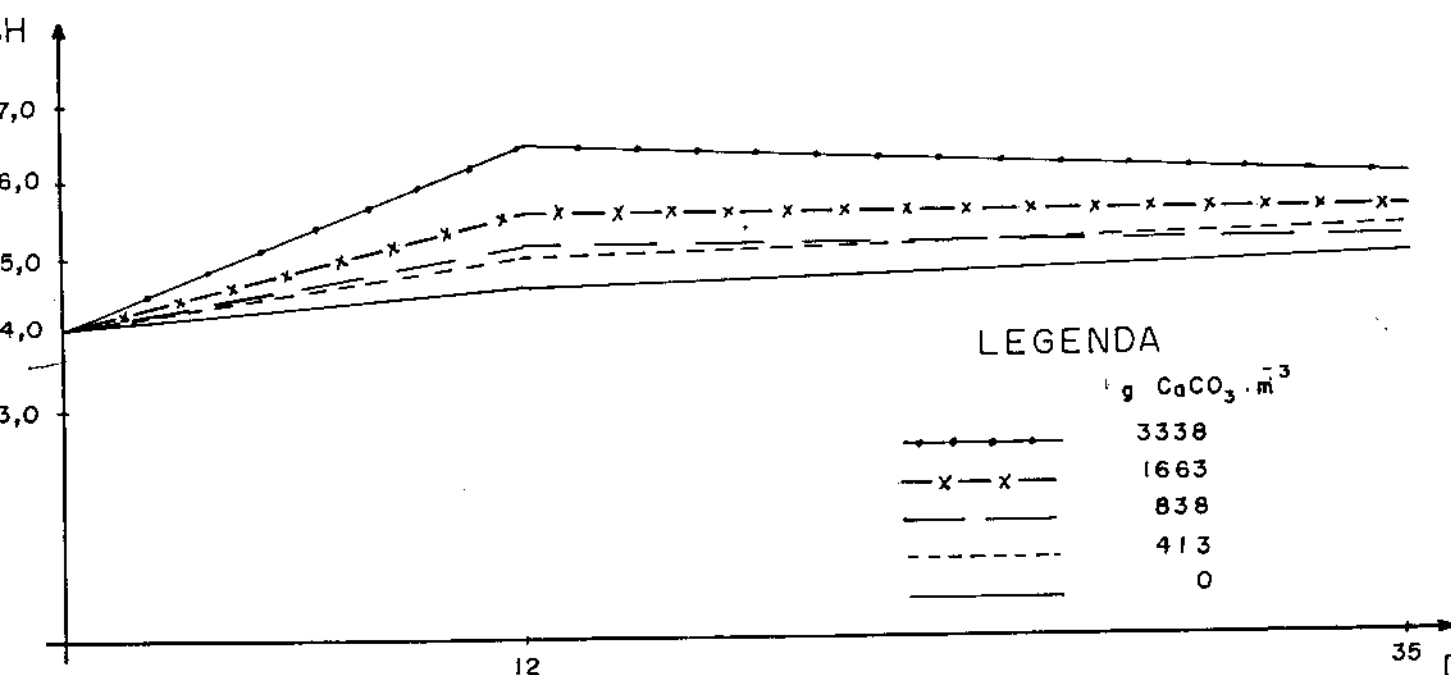


Figura 10: Curva de neutralização da amostra A-floresta.

Para os tratamentos com a aplicação isolada de carbonato de cálcio, a mesma dosagem foi aplicada nos solos A-floresta e A-pastagem.

Para os tratamentos com sulfato de cálcio, adotou-se dosagem estequiometricamente equivalente ao cálcio do carbonato de cálcio.

Para o tratamento com a mistura das duas fontes de cálcio, dois terços do cálcio foi fornecido na forma de carbonato de cálcio e um terço na forma de sulfato de cálcio. No quadro 2 são apresentadas as dosagem utilizadas.

Como fonte de cálcio utilizou-se CaCO_3 p.a. com 99% de pureza e $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ p.a. com 99,8% de pureza.

Quadro 2: Dosagens das fontes de cálcio utilizadas no experimento, considerando-se uma dap = 1,25 Mg . m⁻³.

	FONTES DE CÁLCIO:			
	Carbonato de cálcio		Sulfato de cálcio	
	g . kg ⁻¹	kg . m ⁻³	g . kg ⁻¹	kg . m ⁻³
	de solo	de solo	de solo	de solo
Tratamentos				
past-tes ou				
flor-tes	-----	-----	-----	-----
past-car ou				
flor-car	3,20	4.038	-----	-----
past-sul ou				
flor-sul	-----	-----	5,50	6.875
past-mis ou				
flor-mis	2,14	2.688	1,84	2.300

MONTAGEM DOS POTES EXPERIMENTAIS.

Potes plásticos, retangulares, com volume de aproximadamente 1800 cm^3 , foram preenchidos conforme esquema da figura 11.

No fundo de cada pote foi colocada uma camada de 100 a 170 cm^3 de areia lavada; sobre esta, compondo um volume de 800 cm^3 foi adicionado uma camada de 1000 gramas de amostra da camada B, usando-se seis porções de 150 gramas e uma porção de 100 gramas para preenchê-la. Após a adição de cada porção o solo era compactado para obtenção de uma densidade aparente de $1,25 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$.

A seguir, adicionou-se um volume aproximado de 70 cm^3 de areia lavada, para facilitar a posterior separação dos solos superpostos.

Completando a montagem, sobre esta camada de areia, compondo um volume de 600 cm^3 , adicionou-se 750 gramas das amostras A-floresta ou A-pastagem, com os tratamentos descritos. Estas foram adicionadas em porções de 150 gramas e compactadas após cada aplicação, para atingir uma densidade aparente de $1,25 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$.

Embora os solos da camada B sejam o mesmo, quando localizados sob amostras A-floresta serão aqui denominados de B-

floresta e quando localizados sob amostras A-pastagem serão denominados de B-pastagem. Quando se fizer referência aos solos independentemente do tipo de vegetação, estes serão denominados genericamente de camada A ou camada B.

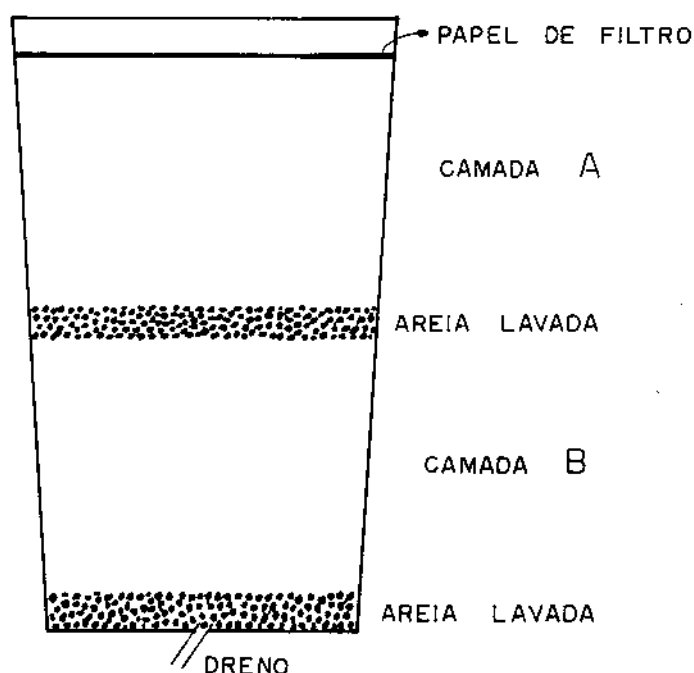


Figura 11: Esquema do preenchimento dos potes (unidades experimentais) com os solos das camadas A e B.

INCUBAÇÃO.

Acondicionados os solos nos potes, estes foram colocados a incubar por 48 dias (20 de março a 06 de maio de 1990), em temperatura ambiente de laboratório (em torno de 25 a 28 °C).

No primeiro dia de incubação, foi aplicado 300 cm³ de água destilada por pote. Esta quantidade foi suficiente para levar a frente de molhamento até a camada inferior, sem que houvesse perda de água por drenagem.

Cinco dias após, tempo considerado suficiente para que a primeira água aplicada entrasse em equilíbrio com o solo, foi adicionado mais 100 cm³ de água destilada por pote. Nos quarenta e três dias restantes, foram feitas mais quatro aplicações de 50 ml de água destilada por pote, em períodos de 10 a 12 dias de intervalo.

Estas quantidades de água adicionadas foram suficiente para manter o solo contido no pote sempre úmido, sem representar excesso, que seria perdido por drenagem.

Paralelamente, foi feita a incubação de 50 gramas de solo de cada experimento, sem adotar repetição experimental. Com isso procurou-se acompanhar a evolução do pH, com a finalidade de

determinar o momento da estabilização e, portanto, o término do período de incubação.

Estas 50 gramas de solo foram mantidas úmidas, dentro de tubos de PVC de 8 cm de altura e 7,5 cm de diâmetro. A quantidade de água adicionada, inicialmente, foi proporcional à adicionada nos potes; no entanto, como as perdas por evaporação nestes tubos foram maiores, necessitou-se de aplicações de água com maior frequência e em quantidades relativamente maiores, para que o solo fosse mantido sempre úmido.

Os valores de pH em água, determinados durante o período de incubação, estão apresentados no quadro 3.

Com base nestes valores, considerou-se que após 48 dias havia sido estabelecido um certo equilíbrio do solo com os tratamentos.

Quadro 3: Valores de pH em água determinados em duplicatas (repetições analíticas), durante o período de incubação, nas amostras A.

Tratamentos	D A T A S		
	16/4	30/4	05/5
past-tes	4,80	4,55	4,55
past-car	7,00	6,45	6,40
past-sul	4,30	4,15	4,60
past-mis	6,15	5,45	5,35
flor-tes	3,80	3,80	3,80
flor-car	6,75	6,30	6,30
flor-sul	3,80	4,00	3,95
flor-mis	5,50	5,00	5,00

MONTAGEM DO SISTEMA DE IRRIGAÇÃO E COLETA DO LIXIVIADO.

Terminado o período de incubação, os potes foram distribuídos ao acaso, em duas linhas de doze unidades, sobre uma bancada. O esquema da figura 12 mostra a distribuição dos potes e dos sistemas de irrigação e coleta do lixiviado.

O fornecimento de água destilada era feito pelo reservatório principal, o qual estava acoplado ao reservatório secundário. A função do reservatório principal era a de fornecer água ininterruptamente e a do reservatório secundário era a de distribuir a água aos potes experimentais.

A distribuição da água era feita através de tubos plásticos dotados de torneira, que permitia o controle da vazão. A pressão de água era controlada através de um ladrão acoplado ao reservatório secundário, o qual possibilitava a manutenção do nível de água neste reservatório, sempre conectado ao reservatório principal.

Os tubos para a distribuição da água foram fixados aos potes através de tampas plásticas, as quais eram retiradas após cada aplicação de água. Sob os tubos e, sobre a superfície do solo

dentro de cada pote, colocou-se um filtro de papel para facilitar a distribuição da água aplicada sobre o solo.

A coleta da solução lixiviada (percolado) foi feita através de tubos plásticos conectados na base dos potes. A solução, através destes tubos, era conduzida a frascos escuros localizados sob cada pote, em suporte próprio.

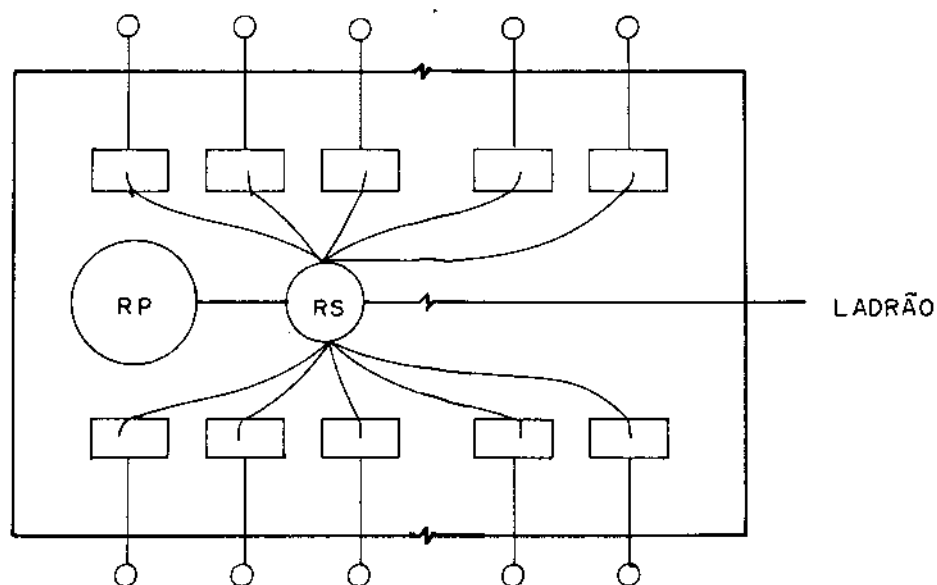


Figura 12: Esquema da distribuição dos potes experimentais (retângulos), vidros para coleta do percolado (círculos menores) e dos reservatórios principal (RP) e secundário (RS).

LIXIVIAÇÃO DOS POTES EXPERIMENTAIS.

Baseando-se nos valores de densidade real das partículas dos solos e da densidade aparente destes dentro dos potes, estimou-se a porosidade total como sendo de 49,0 %, 47,0 % e 45,0 %, para os solos da camada B, A-floresta e A-pastagem, respectivamente. Os volumes de poros calculados para os solos nos potes foram então de, respectivamente, 392 cm³, 282 cm³ e 270 cm³.

Com base nestes valores, chegou-se aos volumes totais de poros nos potes experimentais, obtendo-se os valores de 674 cm³ para os potes com camada A/B-floresta e 662 cm³ para os potes com camada A/B-pastagem. Desta forma, adotou-se o valor de 670 cm³ como representativo do volume total de poros presente nos solos de cada pote experimental.

Durante sete semanas consecutivas, foi feita uma aplicação semanal de água destilada no topo dos potes. A quantidade de solução percolada e recolhida, calculada como média semanal do volume recolhido em cada pote durante todo o período experimental, correspondeu a 674 +/- 105 cm³.pote⁻¹. A taxa de aplicação de água, estimada por amostragem da vazão de seis potes a cada duas semanas de aplicação, correspondeu a vazão

média de $1,9 \pm 0,7 \text{ cm}^3 \cdot \text{minuto}^{-1}$.

Potes experimentais que eventualmente recebiam excesso de água numa aplicação, eram percolados com menores quantidades na aplicação subsequente, como forma de se uniformizar ao máximo a quantidade de água recolhida de cada pote.

As soluções recolhidas foram guardadas para análises químicas.

TESTE BIOLÓGICO.

Após a lixiviação, os potes com os solos foram mantidos no laboratório por um período de oito dias, sem mais nenhuma adição de água. A seguir, a camada A foi retirada com auxílio de uma espátula e colocada a secar em casa de vegetação.

A camada de areia localizada entre as duas camadas de solo foi retirada e descartada. Sobre a camada B, nos potes experimentais, adicionou-se então 100 cm^3 de areia lavada e acomodou-se os potes em suportes especiais de madeira.

Estes suportes foram feitos de modo a manter as paredes dos potes inclinadas em ângulo de $1,3 \text{ rad}$ em relação a horizontal. Este arranjo foi adotado para permitir visualização do

crescimento das raízes primárias de plântulas que foram colocadas a se estabelecer nos potes.

Adicionou-se 50 ml de água destilada a cada pote e semeou-se então cinco sementes de sorgo (BR-10) por pote, tendo-se o cuidado de cobri-las com areia. Os potes foram envolvidos com papel alumínio afim de mantê-los protegidos da luz. As plântulas com germinação e crescimento desuniformes foram eliminadas, mantendo-se apenas duas plântulas por pote.

Após um período de cinco dias, mediu-se o comprimento das raízes que cresceram junto à parede do pote, visualizadas externamente (denominadas aqui de "raízes externas"). A seguir, o solo do pote foi retirado com auxílio de espátula e, as raízes desenvolvidas no interior deste foram novamente medidas em seu comprimento (denominadas aqui de "raízes internas"). Todas as medições das raízes primárias foram feitas com auxílio de escala graduada em milímetros.

ANÁLISES QUÍMICAS.

1. Análise da solução lixiviada.

Imediatamente após cessar a drenagem de cada aplicação de água destilada nos potes experimentais, mediu-se o volume de solução recolhida com auxílio de proveta graduada de 1000 cm³, e a seguir determinou-se o pH da solução.

A seguir, as soluções foram guardadas em geladeira para posterior análises químicas. Durante o período de uma semana determinaram-se a condutividade elétrica do lixiviado, de acordo com método usado para extrato de saturação (EMBRAPA, 1979) e as concentrações dos principais íons presentes.

Cálcio e cálcio + magnésio foram determinados por complexometria com EDTA (van Raij *et alii*, 1987), utilizando-se murexida 0,5% como indicador na análise de cálcio (EMBRAPA, 1979) e obtendo-se o teor de magnésio por diferença; o volume de solução tampão utilizado nas determinações foi testado para permitir que a mistura da solução lixiviada mais os reagentes atingisse pH de 12,5 e 10,0, para as determinações de cálcio e cálcio + magnésio, respectivamente. Alumínio foi determinado por

colorimetria, pelo método do aluminon (Hsu, 1963; Camargo *et al.*, 1986), utilizando-se ácido tioglicólico para eliminar a interferência de ferro e ajustando-se a solução tampão para que o pH da mistura da solução tampão com a alíquota da solução lixiviada se situasse entre 3,9 e 4,0. Potássio foi determinado por fotometria de chama (EMBRAPA, 1979), e sulfato foi determinado por turbidimetria, segundo metodologia descrita por Hammerton & Sherratt (1972).

Além destas determinações, procedeu-se à leitura da absorvância das amostras a 330 nm, em espectrofotômetro, à temperatura ambiente (entre 25 e 28°C) e utilizando-se água destilada para ajustar o zero do aparelho, na tentativa de estimar a presença de substâncias orgânicas dissolvidas, como proposto por Moore (1985) para análises de águas de drenagem de solos orgânicos.

Carbonato e bicarbonato não foram determinados porque o pH das amostras situaram-se a valores relativamente baixos indicando que estes ânions não poderiam estar presentes.

2. Análise química dos solos.

2.1. Análise de rotina.

Os solos da camada B, após o teste biológico foram colocados em funil de Buckman e submetidos à sucção por bomba de vácuo, com a finalidade de se proceder a extração da solução do solo. Os resultados analíticos decorrentes da determinação dos íons presentes na solução assim extraída foram posteriormente abandonados. A seguir à extração da solução do solo, os solos foram colocados a secar em casa de vegetação, a semelhança dos solos da camada A.

Após secagem, os solos foram novamente destorroados e conduzidos às análises químicas.

As análises de pH em água e em KCl molar foram feitas utilizando-se relação solo:solução de 1:2,5 (EMBRAPA, 1979; van Raij *et alii*, 1987), agitando-se ligeiramente a suspensão duas vezes: com antecedência de uma hora e alguns minutos antes da determinação.

As extrações de cálcio, magnésio e alumínio; potássio e sódio disponíveis; acidez potencial (alumínio mais hidrogênio) foram feitas segundo EMBRAPA (1979), com algumas modificações: o pH da solução extratora (KCl molar) para cálcio, magnésio e alumínio foi ajustado para pH 5,5, conforme sugerido por

Cantarella *et alii* (1981) e a solução extratora para acidez potencial somente era utilizada quando preparada no mesmo dia da utilização, para evitar contaminações com fungos (van Raij *et alii*, 1987).

As determinações de cálcio e cálcio + magnésio foram feitas por complexometria com EDTA (van Raij *et alii*, 1987); acidez potencial e alumínio trocáveis foram determinados por volumetria e potássio e sódio por fotometria de chama, conforme EMBRAPA (1979).

De posse dos valores destas determinações, calculou-se a CTC (acidez potencial + soma de cátions alcalinos e alcalinos terrosos trocáveis -CAAT trocáveis-) e CTC-ef (alumínio trocável + soma de CAAT trocáveis)

Foram feitas duas determinações analíticas para cada amostra experimental, e a média utilizada nas análises estatísticas.

2.2. Determinação do ponto de efeito salino nulo (PESN).

O método de Uehara & Gillman (1981), descrito como determinação do pH0 (pH-zero), foi modificado com o intuito de tornar o procedimento mais simplificado e rápido; a força iônica do eletrólito de suporte também foi modificada, para garantir maior margem na diferença entre a menor força iônica do eletrólito de suporte e aquela decorrente da adição de ácidos ou bases. Os princípios metodológicos, no entanto, permanecem os

mesmos discutidos por Uehara & Gillman (1981).

Preparo das soluções:

a) Solução de KCl 2,2 M: pesar 164,03 gramas de KCl p.a. e transferir para balão volumétrico de 1 litro; adicionar água destilada e agitar, completando o volume.

b) Solução de KCl 0,2 M: pesar 14,91 gramas de KCl p.a. e transferir para balão volumétrico de 1 litro; adicionar água destilada e agitar, completando o volume.

c) Solução de KOH 1 M: preparar a partir da base pura, solução de aproximadamente 1 molar; a seguir, padronizar esta contra solução de biftalato de potássio p.a., determinando-se sua normalidade exata. Preparar pequenos volumes desta solução, protegendo-a contra gás carbônico e guardando-a por no máximo uma semana antes de utilizá-la. Usar água destilada, fervida e previamente resfriada, no preparo desta solução.

d) Solução de KOH 0,100 M: preparar, a partir da diluição da solução de KOH 1 M recém-padronizada, solução de KOH 0,100 M em balão de um litro, utilizando-se água destilada, fervida e resfriada para a diluição.

e) Solução de HCl 1 M: diluir aproximadamente 85,6 ml de HCl concentrado (12,1 M) em balão de um litro, com água destilada. Padronizar a solução, determinando-se sua normalidade exata.

f) Solução de HCl 0,100 M: preparar a partir da solução de HCl 1M padronizada.

g) Soluções de trabalho: transferir, para sete balões de um litro, volumes de 50 ml da solução de KCl 0,2 M e, para balões

distintos, volumes de 20, 10, 5, 2,5 e 0 ml da solução de HCl 0,100 M e volumes de 2,5 e 5 ml da solução de KOH 0,100 M, completando o volume a 1 litro com água destilada. Estas soluções terão força iônica (I) de aproximadamente 0,01 M e serão denominadas aqui de A-4, A-2, A-1, A-0,5, AB, B-0,5 e B-1, respectivamente.

Procedimento:

Pesar 1,00 grama de solo da cada amostra a ser determinado o PESN em sete frascos de 50 ml e adicionar em cada um destes 20 ml de uma das soluções seguintes: A-4, A-2, A-1, A-0,5, AB, B-0,5 e B-1. Desta forma, estar-se-á adicionando 4, 2, 1, 0,5 e 0 $\text{cmol}(+)\cdot\text{H}^+ \cdot \text{kg}^{-1}$ de solo e 0,5 e 1 $\text{cmol}(-)\cdot\text{OH}^- \cdot \text{kg}^{-1}$ de solo, respectivamente. Considerando que a adição de OH^- neutralizará quantidade equivalente de H^+ , a adição da base no sistema será representada pela retirada (neutralização) de equivalente quantidade de H^+ .

Após a adição destas soluções, tampar os frascos com tampa plástica e agitar manualmente, deixando em repouso por quatro dias. Neste período, agitar periodicamente os frascos. O tempo de repouso pode ser encurtado para um dia, com o objetivo de se evitar reações de oxi-redução (Siqueira *et alii*, 1990), indesejáveis para a determinação que se segue. No presente estudo, adotou-se o tempo de quatro dias.

Após este período, ler o pH dos frascos (pH 0,01M). Terminada a leitura do pH, adicionar imediatamente 2 ml da solução de KCl 2,2 M e agitar novamente os frascos. Proceder à leitura do pH dos outros frascos. Após quatro horas da adição da

solução de KCl 2,2 M, ler novamente o pH dos frascos (pH $0,209M$).

Com os valores de pH das duas forças iônicas (pH $0,01M$ e pH $0,209M$), determinar as equações de regressão linear das retas de pH $0,01M \times cmol(+) \cdot H^+ \cdot kg^{-1}$ de solo e pH $0,209M \times cmol(+) \cdot H^+ \cdot kg^{-1}$ de solo. Considerar, para o cálculo da equação, um mínimo de cinco pontos discretos em torno do PESN estimado para cada reta e, utilizar para o cálculo da equação apenas aqueles pontos que resultarem num coeficiente de correlação maior ou igual a $0,9$. Para isto, eliminar os pontos onde o pH de equilíbrio difere de mais de uma unidade de pH do PESN; caso necessário, deve-se preparar novas soluções com adições de ácido ou base de forma a se obter novos pontos próximos do provável PESN. Na eliminação dos pontos indesejados, deve-se eliminar apenas os extremos, ou seja, nunca eliminando pontos entre os extremos.

Das retas obtidas ($y = a_i + b_i x$; onde $y = cmol(+) \cdot kg^{-1}$ de solo, $x = pH$ de equilíbrio para determinada força iônica, $i =$ força iônica de $0,01$ ou $0,209 M$, $a =$ intersecção da reta no eixo do "y" e, $b =$ coeficiente angular da reta), calcular o PESN de cada amostra pela seguinte equação:

$$PESN = (a_{0,01M} - a_{0,209M}) / (b_{0,209M} - b_{0,01M}) \quad (eq. 01)$$

2.3 Extração e fracionamento da matéria orgânica do solo.

Extração com solução de pirofosfato de sódio + hidróxido de sódio (método de KONONOVA-BELCHIKOVA).

O método descrito abaixo vem sendo adotado em trabalhos de pesquisa conduzidos no Laboratório de Matéria Orgânica, do Departamento de Solos/UFRRJ, tendo sido introduzido inicialmente pelo prof. Dr Gabriel A. Santos, baseando-se na metodologia de Kononova-Belchikova, descrita em Sastriques (1982), citado por Manzatto (1990).

Este método de fracionamento da matéria orgânica baseia-se na extração da matéria orgânica com pirofosfato de sódio e hidróxido de sódio e na dosagem das frações extraídas com dicromato de potássio.

A base forte é utilizada para promover a solubilização do húmus do solo e o pirofosfato atua como quelante dos metais presentes, aumentando a eficiência das extrações. A extração inicial das amostras com solução de ácido ortofosfórico tem o intuito de separar o material não humificado do material humificado através de diferenças na densidade específica e, promover um ataque inicial do material, livrando-o principalmente dos metais retidos eletrostaticamente.

O procedimento que vinha sendo adotado no laboratório

utiliza grandes volumes de soluções extratoras e volumes de solo, sendo dispendioso quanto ao uso de reagentes.

No presente estudo, adotou-se um procedimento que permite a economia de reagentes, produzindo volumes de soluções contendo os ácidos húmicos em quantidades suficientes para as determinações do teor de carbono orgânico das frações húmicas pelo método do dicromato de potássio utilizando fonte externa de calor (Jackson, 1958). Na figura 15 é apresentado o fluxograma das operações de extração e determinação das frações húmicas.

Preparo das soluções:

a) solução de pirofosfato de sódio 0,1 M + hidróxido de sódio 0,1 M: dissolver com água destilada, em balão de um litro, 44,6 gramas de $\text{Na}_2\text{P}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ e 4,0 gramas de NaOH. Agite e complete o volume.

b) solução de ácido ortofosfórico 2 M: diluir com água destilada, em balão de um litro, 136 ml de H_3PO_4 concentrado, agitar e completar volume.

c) solução de sulfato ferroso amoniacal 0,2 M (sal de Mohr): dissolver 78,43 gramas de $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em 800 ml de água destilada; adicionar 20 ml de H_2SO_4 concentrado e completar o volume a um litro. Filtrar a solução em algodão e transferir para frasco escuro. O reagente é instável, devendo ser padronizado com $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ toda vez que for utilizado. Para padronização, transferir rigorosamente 0,5 cmol(+) de dicromato (10 ml da solução de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,0833 M) para erlenmeyer de 500 ml; adicionar 150 ml de água destilada, 10 ml de ácido fosfórico concentrado e 8 gotas de

difenilamina 1%. Titular com solução de sulfato ferroso amoniacal aproximadamente 0,2 M até viragem do indicador de azul para verde. Calcular a exata normalidade do titulante. Para o preparo da solução de sulfato ferroso amoniacal 0,4 M, pesar 156,86 gramas do reagente e proceder como descrito acima.

d) solução de dicromato de potássio 0,0833 M: dissolver com água destilada, 24,52 gramas de $K_2Cr_2O_7$ p.a., seco a $105^{\circ}C$ por duas horas e devidamente resfriado em dessecador. Agitar e completar o volume a um litro, em balão volumétrico. Esta solução é padrão primário. Para o preparo de solução de dicromato de potássio 0,1667 M, pesar 49,04 gramas do reagente e proceder como descrito acima.

e) solução indicadora de difenilamina 1%: dissolver um grama do indicador em 100 ml de H_2SO_4 concentrado.

f) solução de ácido sulfúrico concentrado: usar reagente p.a., densidade de 1,84 e pureza de 96%.

g) solução de ácido ortofosfórico concentrado: usar reagente com 85% de pureza.

h) solução de H_2SO_4 0,05 M: preparar a partir de diluição do ácido concentrado em água destilada.

i) solução de NaOH 0,1 M: dissolver com água destilada, 4,0 gramas de NaOH em balão volumétrico de um litro, agitando e completando volume.

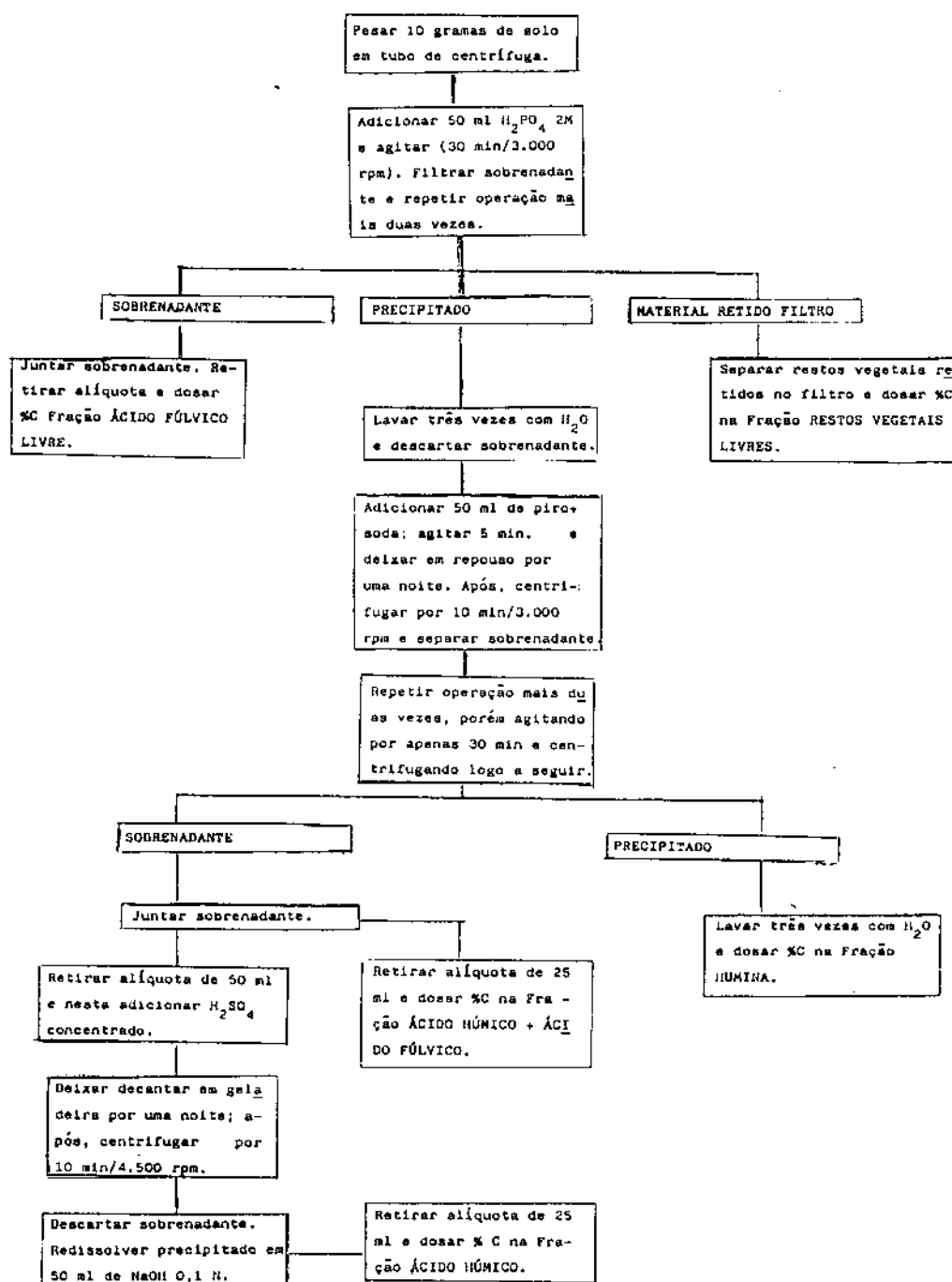


Figura 13: Fluxograma das operações realizadas para o fracionamento e dosagem das frações húmicas do solo.

Procedimento nas extrações:

a) extração da fração ácidos fúlvicos livres (extração ácida): adicionar em tubo de centrífuga de 100 ml, 10 gramas de solo e 50 ml de H_3PO_4 2 M; agitar por 30 minutos em agitador horizontal ("vai e vem") e centrifugar a 3.000 rpm por 10 minutos. A seguir, filtrar o sobrenadante, guardando-o (fração ácido fúlvico livre - AFL). Repetir esta operação mais duas vezes, juntando o sobrenadante desta extração com os da anterior. Após, lavar o precipitado três vezes com 50 ml de água destilada, e centrifugar novamente a 3.000 rpm por 10 minutos. Filtrar o sobrenadante, descartando-o. Guardar os restos vegetais retidos no filtro para determinação do teor de material orgânico livre (fração restos vegetais - RV).

b) extração da fração ácidos fúlvicos + ácidos húmicos (extração alcalina): após as três lavagens anterior com água destilada, adicionar junto ao precipitado retido no fundo do tubo da centrífuga, 50 ml de solução de pirofosfato de sódio + hidróxido de sódio. Agitar por 5 minutos em agitador horizontal e depois, deixar a mistura em contato por uma noite (padronizar o tempo de contato). Após este repouso, centrifugar a 3.000 rpm por 10 minutos. Filtrar o sobrenadante, recolhendo-o em frasco (fração ácido fúlvico + ácido húmico - AF+AH). Repetir a operação mais duas vezes, porém agitando a mistura por 30 minutos em agitador horizontal e centrifugando logo a seguir. Recolher o sobrenadante, juntando-o com o obtido nas operações anteriores. A seguir, lavar o precipitado três vezes com água destilada, centrifugando a 3.000 rpm por 10 minutos. Descartar o filtrado e

recolher o precipitado para determinação de carbono (fração humina - H).

c) separação dos ácidos húmicos.

Pipetar em tubo de centrífuga de 100 ml, 50 ml da solução de ácidos fúlvicos + ácidos húmicos. Adicionar H_2SO_4 até atingir pH de 1,0 (aproximadamente 0,8 a 0,9 ml do ácido concentrado). A seguir, deixar decantar em geladeira por uma noite e depois centrifugar a 4.500 rpm por 10 minutos. Descartar o sobrenadante. Lavar o precipitado com 10 ml de H_2SO_4 0,05 M e centrifugar novamente, descartando o sobrenadante. Redissolver o precipitado em 50 ml de NaOH 0,1 M (fração ácido húmico - AH).

Procedimento para dosagem do teor de carbono no solo e nas frações húmicas:

a) carbono orgânico prontamente oxidável do solo: pesar em erlenmeyer de 250 ml, 1,0 grama da amostra a ser determinado o teor de carbono orgânico e pipetar, no mesmo frasco, 10 ml da solução de dicromato de potássio 0,1667 M e 20 ml da solução de H_2SO_4 concentrado. Deixar em repouso por 30 minutos e após, adicionar água até volume de cerca de 150 ml, 10 ml de H_3PO_4 concentrado e 6 gotas de difenilamina 1%. Titular contra solução de sulfato ferroso amoniacal recém-padronizada.

Como:

$$\%C = (n - n*) \times 0,003 \times 100 \times 1,33 \quad (\text{eq. 2})$$

portanto, para o procedimento descrito acima, teremos:

$$\%C = 3,99 - (0,399 \times V_f \times N) \quad (\text{eq. 3})$$

b) carbono orgânico na fração restos vegetais: colocar o papel de filtro da filtração da extração ácida para secar em estufa, a 40°C. Depois de seco, retirar os restos vegetais retidos no filtro e pesar com precisão de 0,0001 grama.

$$\%C = PRV \times 10 \times 1,923^{-1} \quad (\text{eq. 4})$$

c) carbono orgânico na fração ácidos fúlvicos livres: pipetar 50 ml do extrato de ácido fúlvico livre em erlenmeyer de 250 ml. Adicionar, no mesmo frasco, 10 ml da solução de dicromato de potássio 0,0833 M e 2,5 ml de H₂SO₄ concentrado. Aquecer por 10 minutos a temperatura de 150°C, utilizando dedo-frio (tubo de ensaio contendo água, suspenso sobre o erlenmeyer - ver EMBRAPA (1979)). Deixar esfriar e a seguir, adicionar água destilada até volume de cerca de 150 ml, 2,5 ml de H₃PO₄ concentrado e 8 gotas de difenilamina 1%. Titular contra sulfato ferroso amoniacal 0,2 M, recém-padronizado, até viragem do azul para o verde. Realizar prova em branco.

$$\%C = 0,60 \times (1 - V_f/V_b) \quad (\text{eq. 5})$$

d) carbono orgânico na fração ácido húmico: pipetar 25 ml do extrato de ácido húmico e seguir o procedimento descrito no item "c".

$$\%C = 1,20 \times (1 - V_f/V_b) \quad (\text{eq. 6})$$

e) carbono orgânico na fração ácido fúlvico + ácido húmico: pipetar 25 ml do extrato de ácido fúlvico + ácido húmico e seguir o procedimento descrito no item "c".

$$\%C = 1,20 \times (1 - V_f/V_b) \quad (\text{eq. 7})$$

f) carbono orgânico na fração humina: homogeneizar e depois pesar de 2,00 a 3,00 gramas do precipitado retido no tubo da centrífuga, após extração alcalina, em erlenmeyer de 250 ml. A seguir, adicionar 20 ml da solução de $K_2Cr_2O_7$ 0,0833 M e 5 ml de H_2SO_4 concentrado. Aquecer por 10 minutos à temperatura de $150^{\circ}C$. Após esfriar, adicionar água destilada até volume de cerca de 150 ml, 5 ml de H_3PO_4 concentrado e 8 gotas de difenilamina 1%. Titular contra sulfato ferroso amoniacal 0,2 M, recém-padronizado, até viragem do azul para o verde. Proceda igualmente com prova em branco. Paralelamente, determine o conteúdo de umidade da amostra. Para isto, retire sub-amostra do tubo da centrífuga e determine seu peso úmido; coloque depois para secar em estufa, a $110^{\circ}C$ por 24 horas e determine então o peso seco da amostra.

$$\%C = 3,99 \times (1 - V_f/V_b)) / (A \times F) \quad (\text{eq. 8})$$

$$F = 1 - ((P_u - P_s)/(P_u - P_f)) \quad (\text{eq. 9})$$

g) carbono orgânico na fração ácido fúlvico: determinado pela diferença entre o teor de carbono orgânico da fração ácido fúlvico + ácido húmico, $\%C(AF+AH)$, e o da fração ácido húmico, $\%C(AH)$.

$$\%C = \%C(AF+AH) - \%C(AH) \quad (\text{eq. 10})$$

Das equações de nº 2 ao 9, têm-se:

A = peso da amostra, em gramas;

N = normalidade exata da solução de sulfato ferroso amoniacal;

Pf = peso do frasco, em gramas;

Ps = peso da amostra seca + peso do frasco;

Pu = peso da amostra úmida + peso do frasco;

Vb = volume de sulfato ferroso amoniacal gasto na titulação do branco e;

Vf = volume de sulfato ferroso amoniacal gasto na titulação da amostra.

n = número de moles(+) de dicromato adicionado.

n* = número de moles(-) de sulfato ferroso gasto na titulação.

As equações de número 5 a 8, apresentadas para o cálculo do teor de carbono orgânico, são equações simplificadas de um caso mais geral (equações 11 e 12) e, somente devem ser utilizadas caso siga-se rigorosamente os procedimentos descritos para cada determinação. As equações gerais, as quais podem ser utilizadas em outros casos são:

h) para determinação do teor de carbono orgânico nas frações AFL, AF + AH e AH:

$$\%C = (((N1 \times V1) - (N2 \times V2)) \times 0,003 \times 133 \times E1) / (E2 \times P) \quad (\text{eq. 11})$$

i) para determinação do teor de carbono orgânico na fração

humina:

$$\%C = (((N1 \times V1) - (N2 \times V2)) \times 0,003 \times 133) / (A \times F) \quad (\text{eq. 12})$$

onde:

A e F = mesmo significado anterior;

E1 = volume total do extrato obtido das extrações consecutivas;

E2 = volume da alíquota tomada para a análise;

N1 = número de moles(+).l⁻¹ da solução de dicromato de potássio;

N2 = número de moles(-).l⁻¹ da solução de sulfato ferroso amoniacal;

P = peso da amostra, em gramas.

V1 = volume de dicromato de potássio adicionado, em ml;

V2 = volume de sulfato ferroso amoniacal gasto na titulação, em ml;

0,003 = fator que converte 10⁻³ moles(+) de carbono em gramas de carbono e;

100 = fator que transforma o resultado em percentagem (gramas de carbono por 100 gramas de solo).

Para expressar os resultados do teor de carbono orgânico de acordo com as unidades adotadas pelo Sistema Internacional de Unidades (S.I.), multiplicar o valor encontrado para %C por 10, para se obter grama de carbono por quilograma de solo (g C x kg⁻¹ de solo).

RESULTADOS E DISCUSSÃO.

I. FERTILIDADE NATURAL DOS SOLOS.

Os resultados da aplicação de CaCO_3 e de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, isolados ou combinados, sobre os teores de cátions trocáveis, após incubação e lixiviação, na camada A e B estão apresentados nos quadros 4 e 5, respectivamente.

Os efeitos destes tratamentos sobre a quantidade total de cátions lixiviados estão apresentados nas figuras de números 14 a 18. No quadro 6 estão apresentados os mesmos resultados, porém com as análises estatísticas. Para o cálculo da quantidade total de íons recolhidos no lixiviado dos solos, suprimiu-se os valores encontrados no primeiro volume-poro devido a enorme variação entre as repetições experimentais encontradas nestes.

Os teores de cátions trocáveis nos tratamentos

testemunhas (quadros 4 e 5) informam os níveis de fertilidade natural dos solos em estudo. Observa-se, assim, serem os solos de baixa fertilidade natural, o que é condizente com o estágio avançado de intemperização em que estes se encontram.

A cobertura vegetal não afetou, à profundidade de 0 a 5 cm, os teores de cálcio, magnésio, potássio e sódio trocáveis, que se situaram em valores considerados baixos (Almeida *et alii*, 1988). No solo da camada Bw estes elementos também se encontram a níveis tidos como baixos.

Quanto ao alumínio trocável, os teores deste elemento nos primeiros centímetros do perfil do solo são altos, sendo baixo na camada Bw (quadros 1 e 2, respectivamente). No entanto, devido à baixa CTC efetiva do solo nesta segunda profundidade, este cátion contribui com mais de 40% dos íons presentes na forma trocável, indicando ocorrer em proporções tóxicas (Kampradt, 1970).

Assim, quanto aos cátions alcalinos e alcalinos terrosos (CAAT) presentes na forma trocável ("bases trocáveis"), a cobertura vegetal aparentemente não está afetando a fertilidade natural do solo. É provável que os níveis destes elementos no solo dependam principalmente das características mineralógicas do solo e, portanto, de sua capacidade em fornecer estes elementos. Em outras palavras, a entrada de CAAT no sistema é função das reservas mineralógicas do solo. A matéria orgânica seria então responsável apenas pela ciclagem destes nutrientes no sistema.

Por outro lado, nota-se uma estreita relação entre os níveis de alumínio trocável e os níveis de carbono orgânico dos

Quadro 4: Efeitos da incubação de carbonato de cálcio e sulfato de cálcio, isolados ou misturados, nos cátions trocáveis da camada A, após a lixiviação de sete volume-poros de água destilada.

Tratamento	Cátions trocáveis				
	 cmol(+) . Kg ⁻¹ de solo				
	Al	Ca	Mg	K	Na
past-tes	1.23b	0.26e	0.29	0.08bc	0.02abc
past-car	0.01e	4.20a	0.28	0.10a	0.03a
past-sul	0.65c	1.31d	0.12	0.08c	0.02c
past-mis	0.03e	3.55b	0.18	0.09abc	0.02ab
flor-tes	1.92a	0.27e	0.26	0.09ab	0.02abc
flor-car	0.07e	4.16a	0.23	0.08bc	0.02abc
flor-sul	1.28b	1.16d	0.09	0.08bc	0.02bc
flor-mis	0.20d	3.09c	0.13	0.08bc	0.02abc

médias seguidas da mesma letra minúscula, dentro da mesma coluna, não diferem entre si pelo teste de Duncan a 5%; a ausência de letras indica que os resultados não foram significativos. resultados com mesmo valor e uma ou mais letras diferentes, indica que houve tendência a diferenças significativas com a precisão da terceira casa decimal.

Quadro 5: Efeitos da incubação de carbonato de cálcio e sulfato de cálcio, isolados ou misturados, nos cátions trocáveis da camada B, após a lixiviação de sete volume-poros de água destilada.

Tratamentos	Cátions trocáveis				
	 cmol(+) . Kg ⁻¹ de solo				
	Al	Ca	Mg	K	Na
past-tes	0.28ab	0.13c	0.13ab	0.03	0.01
past-car	0.14d	0.54b	0.14ab	0.03	0.01
past-sul	0.26b	1.13a	0.07bc	0.03	0.01
past-mis	0.12d	1.10a	0.11abc	0.04	0.02
flor-tes	0.30a	0.15c	0.18a	0.03	0.01
flor-car	0.20c	0.55b	0.10abc	0.03	0.02
flor-sul	0.30a	1.08a	0.06bc	0.03	0.02
flor-mis	0.15d	1.05a	0.04c	0.03	0.01

médias seguidas de mesma letra minúscula, dentro da mesma coluna, não diferem entre si pelo teste de Duncan 5%; a ausência de letras indica que os resultados não foram significativos.

solos. Os níveis deste cátion diminui do solo A-floresta para o A-pastagem e deste para os solos da camada B, os quais apresentam, nesta ordem, níveis decrescentes de carbono orgânico. Considerando que as características mineralógicas são semelhantes entre os materiais em estudo, evidência-se mais fortemente a influência da matéria orgânica do solo nos níveis de alumínio trocável.

É provável que esta influência esteja relacionada à solubilização do alumínio presente na fase mineral através da ação de substâncias orgânicas com propriedades quelantes, ou seja, compostos orgânicos que possuem em sua estrutura grupamentos doadores de elétrons - muitos dos quais contendo oxigênio - e que formam compostos bi- ou tri-dentados com as principais espécies de alumínio presentes na solução do solo. A ação destes compostos orgânicos seria a de aumentar a solubilização dos minerais contendo alumínio, desviando a reação no sentido da liberação de alumínio em solução, através da diminuição da atividade deste íon.

Por outro lado, a ação destes compostos poderia se dar diretamente sobre a superfície dos minerais contendo alumínio, através da competição do metal entre os sítios de ligação dos minerais de argila e dos colóides orgânicos.

É possível que os dois processos atuem concomitantemente em condições naturais. A posterior decomposição microbiana destes complexos organo-alumínio, quando presentes em solução, promoveriam a liberação do alumínio para uma forma que este pudesse ser adsorvido eletrostaticamente no complexo de troca.

A influência da matéria orgânica no nível de alumínio

trocável também pode se dar pela liberação de prótons no sistema, quando os grupamentos -COOH das substâncias orgânicas forem mais ácidos que o ambiente (De Coninck, 1980). Os prótons liberados, ao serem adsorvidos pelos colóides minerais poderiam então provocar liberação de alumínio da forma sólida para a trocável, pela instabilidade dos colóides minerais H^+ saturados (Camargo & Furlani, 1989).

II. EFEITOS DA ADIÇÃO ISOLADA DE CARBONATO DE CÁLCIO NA MOVIMENTAÇÃO DE CÁTIONS.

A aplicação isolada de carbonato de cálcio não afetou os teores de magnésio e sódio trocáveis em ambas as camadas A e o teor de potássio trocável na camada A-floresta, em relação à testemunha (quadro 4)

Por outro lado, esta fonte de cálcio proporcionou maior retenção do potássio na camada A-pastagem, diminuindo as perdas em relação à testemunha (quadro 4 e figura 16).

Observou-se ainda na camada A, aumento no teor de cálcio trocável e redução no teor de alumínio trocável com a aplicação desta fonte de cálcio.

Quanto aos efeitos deste tratamento nos solos da camada B (quadro 5), nota-se que a aplicação isolada de carbonato de cálcio, em relação à testemunha, não afetou os níveis de magnésio, potássio e sódio trocáveis, tendo por outro lado, diminuído o teor de alumínio trocável e provocado aumentos no teor de cálcio trocável.

Os histogramas das figuras 14 a 17 e o quadro 6, apresentam as quantidades de cátions perdidas na solução lixiviada, durante o período experimental. Nota-se que o tratamento com carbonato de cálcio, em relação à testemunha, reduziu as perdas de potássio (figuras 16), e aumentou as perdas de alumínio (figura 17), não afetando as perdas de cálcio (figura 14) e de magnésio (figura 15).

Portanto, a aplicação isolada de carbonato de cálcio não provocou movimentação expressiva de magnésio e potássio nas duas camadas superpostas, ou seja, dos cátions com maior raio iônico hidratado e menor número de carga, em relação ao cálcio e alumínio, que se movimentaram mais nas duas camadas do solo. Houve mesmo o favorecimento para uma maior retenção de potássio na camada A-pastagem.

A forte tendência observada para aumentos nas perdas de cálcio através das camadas do solo está provavelmente relacionada à elevada taxa de aplicação de carbonato de cálcio (van Raij et alii, 1982).

A aplicação de carbonato de cálcio ao sistema solo promove duas alterações fundamentais no ambiente, de intensidades diferentes: (a) aumento da atividade de íons cálcio e (b) diminuição da atividade de íons hidrogênio, ou seja, aumento do pH do sistema.

À primeira vista, o aumento da atividade de íons cálcio no sistema deveria promover a substituição de magnésio e potássio presentes como contra-íons no complexo de troca pelo cálcio adicionado, resultando na diminuição dos níveis de magnésio e

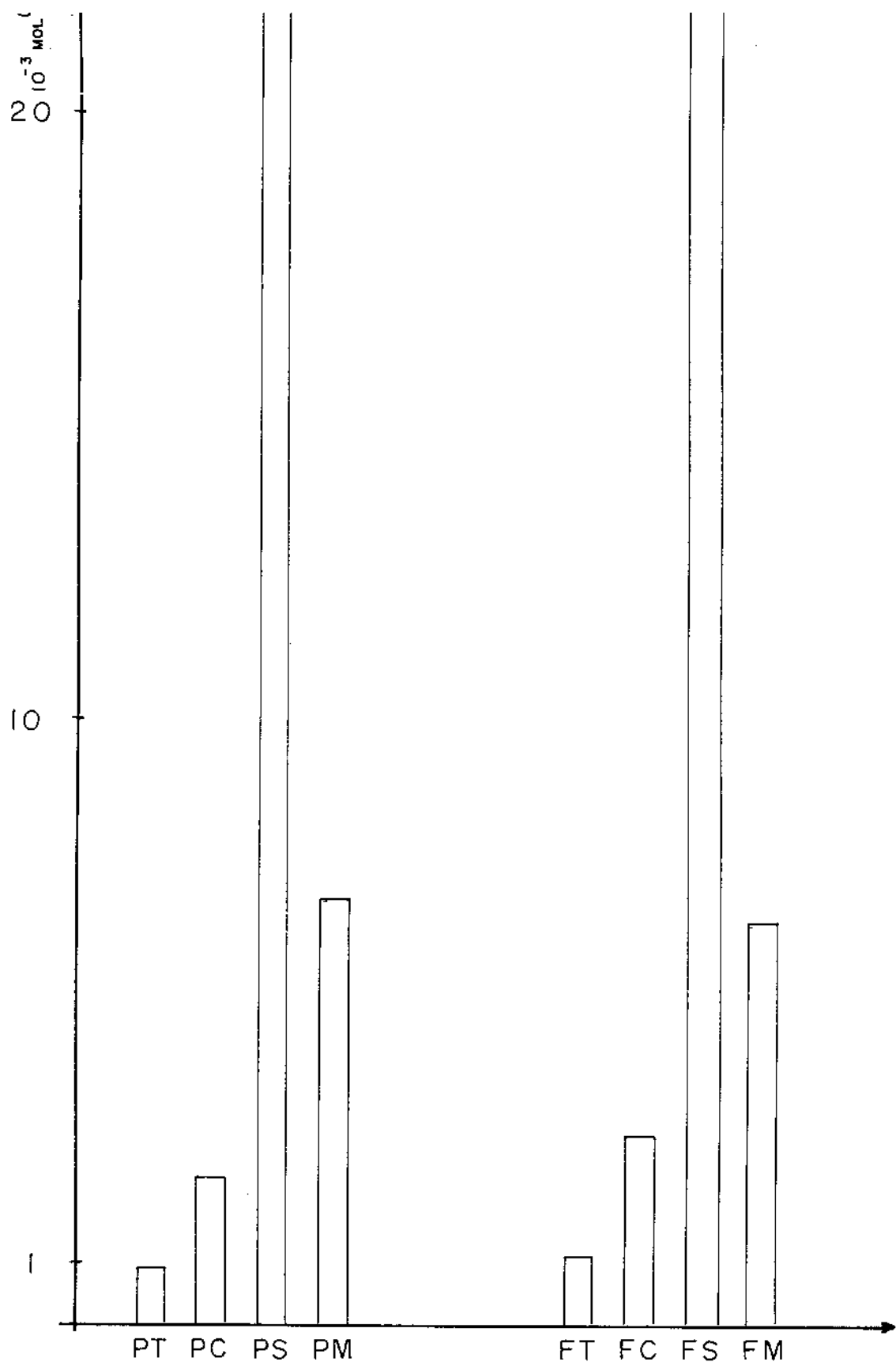


Figura 14: Quantidade total de cálcio ($10^{-3} \text{ mol(+) l}^{-1}$) perdido no percolado, do 29 ao 79 volume-poro.

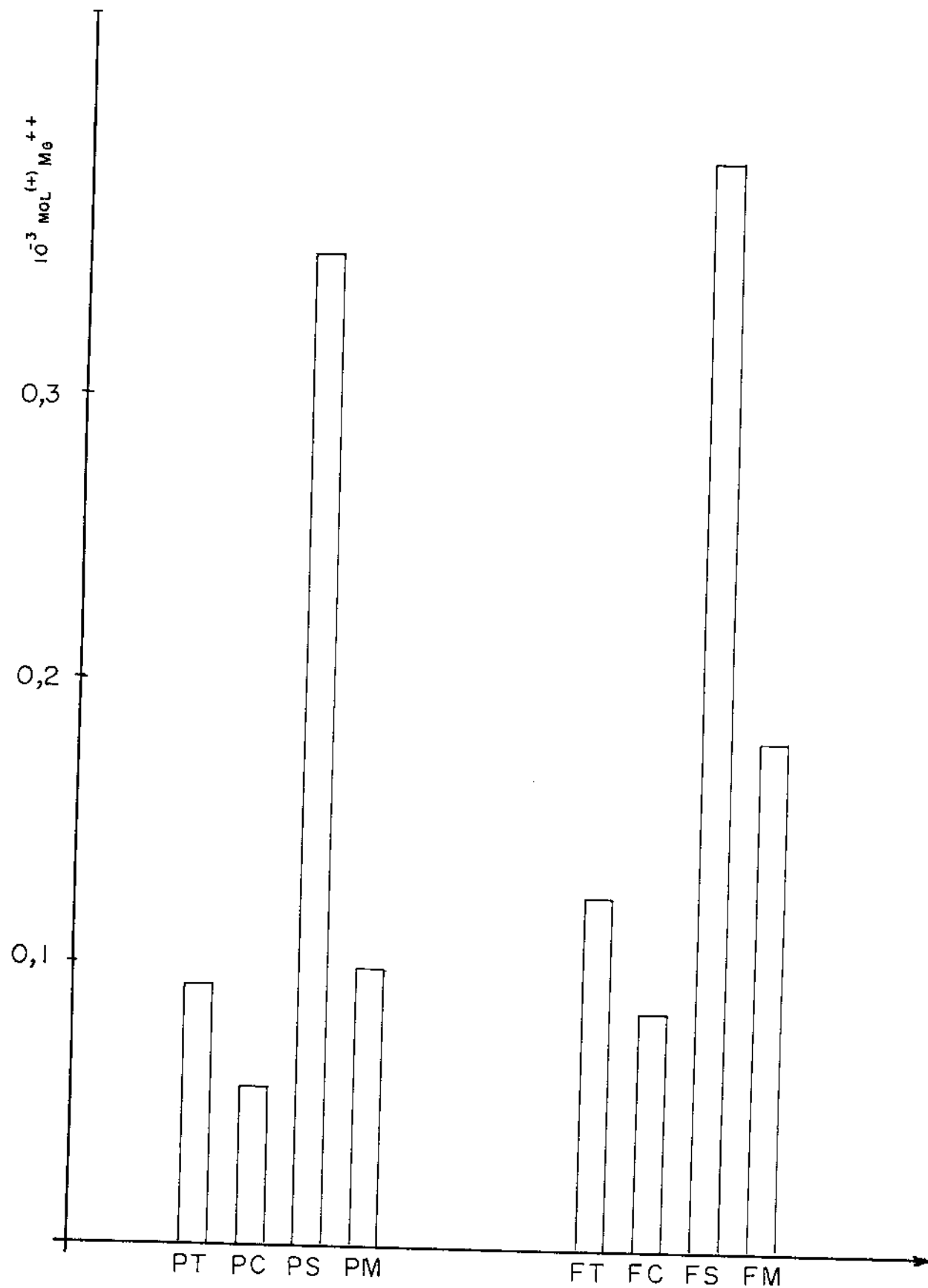


Figura 15: Quantidade total de magnésio ($10^{-3} \text{ mol}(+) \text{ . pote}^{-1}$) perdido no percolado, do 2º ao 7º volume-poro.

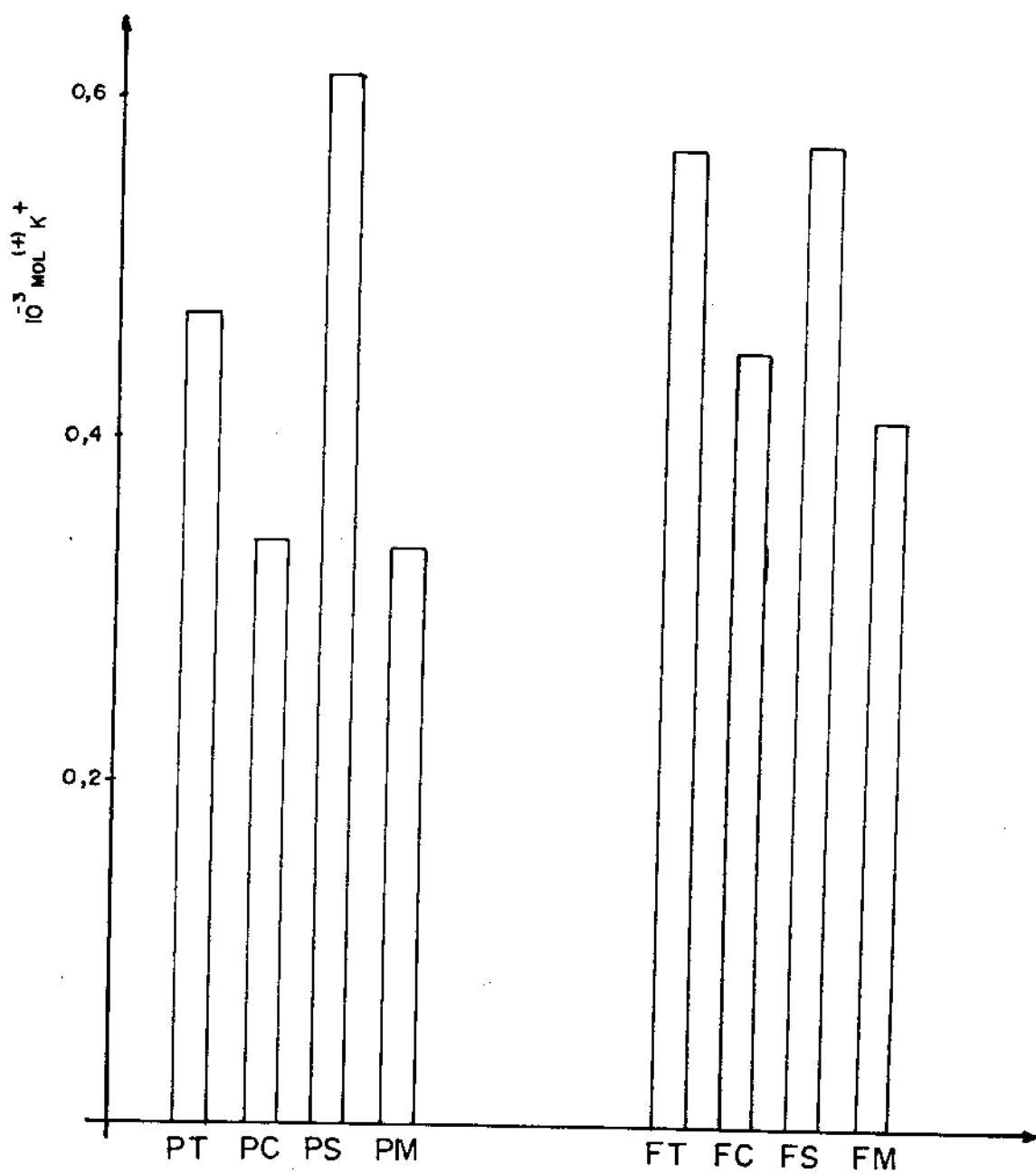


Figura 16: Quantidade total de potássio ($10^{-3} \text{ mol}(+) \cdot \text{pote}^{-1}$) perdido no percolado, do 2º ao 7º volume-poro.

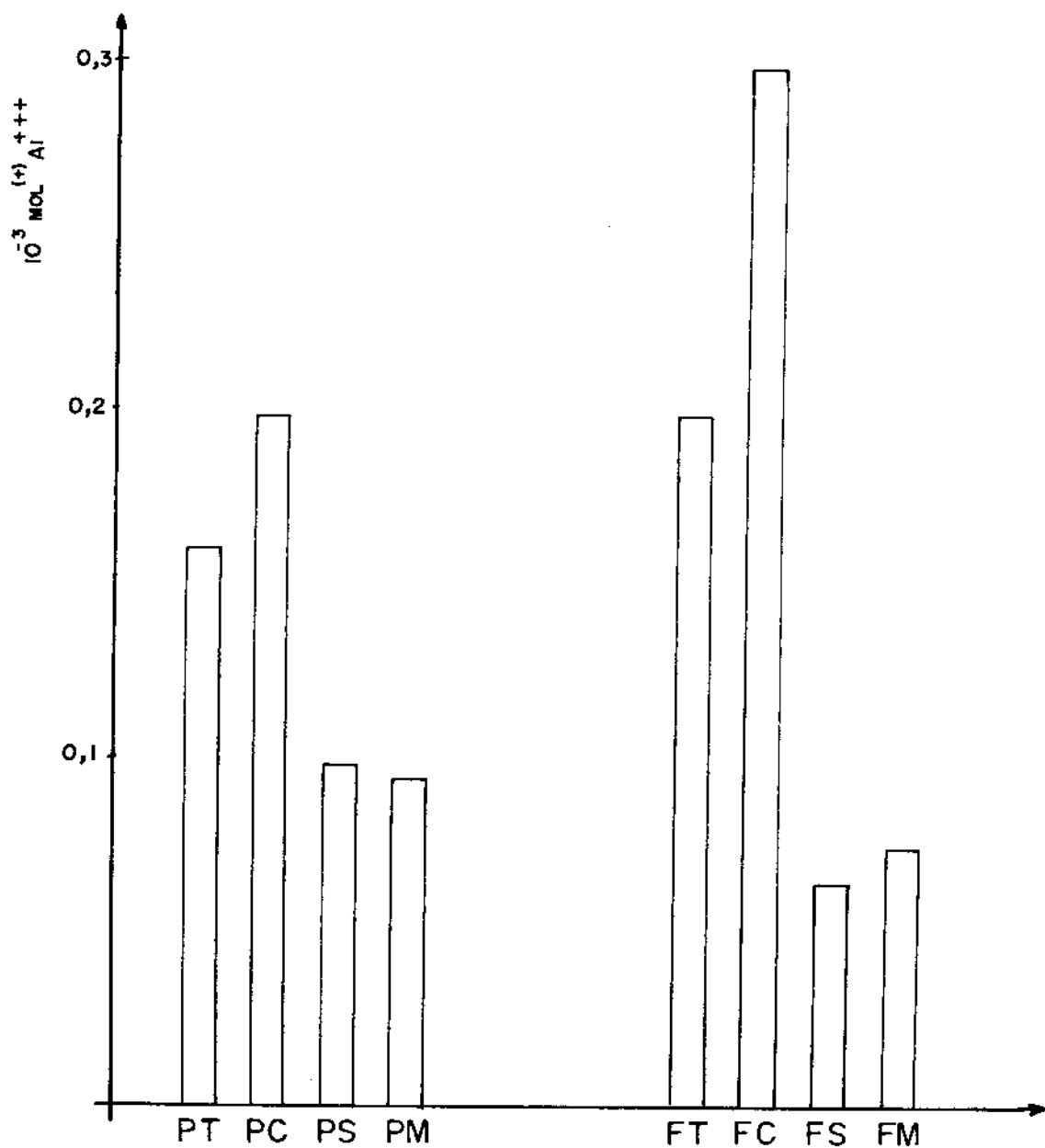


Figura 17: Quantidade total de alumínio ($10^{-3} \text{ mol}(+) \text{ Al}$. pote^{-1}) perdido no percolado, do 29 ao 79 volume-poro.

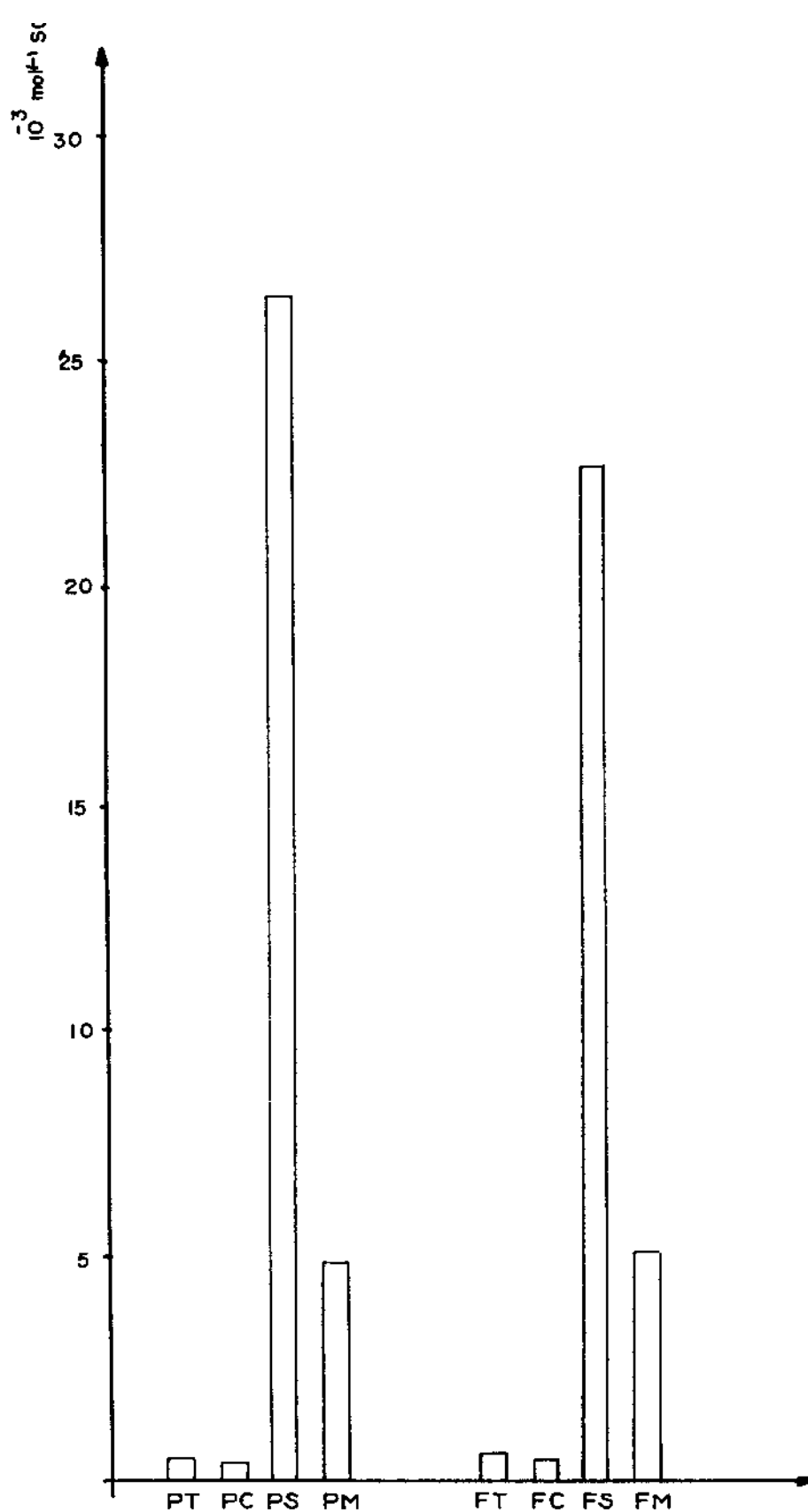


Figura 18: Quantidade total de sulfato ($10^{-3} \text{ mol(-) s(-)}$) perdido no percolado, do 29 ao 79 volume-poro.

potássio trocáveis e no aumento das concentrações destes íons na solução do solo, o que possibilitaria a movimentação destes para camadas inferiores, provocando assim perdas destes elementos na forma solúvel.

No entanto, este efeito não foi observado com a aplicação de carbonato de cálcio, possivelmente por duas razões: primeiro pela baixa solubilidade do carbonato de cálcio, o que limita o aumento da concentração - e da atividade - deste cátion na solução do solo, tornando pouco efetivo seu poder de troca por ação de massa; segundo, pelo efeito da diminuição da atividade de prótons no sistema, o que favorece tanto o deslocamento do alumínio adsorvido para a solução, provocando assim a liberação de sítios de troca, quanto pela desprotonação dos grupamentos acídicos - pH dependentes - dos colóides do solo, resultando em aumentos da CTC efetiva do solo (Quaggio *et al.*, 1982a; Ririe *et al.*, 1952), e com isso gerando novos sítios para a retenção dos CAAT.

Isto significa dizer, ao menos para o sistema em estudo, que o aumento da saturação de cálcio no complexo de troca, com a aplicação isolada de carbonato de cálcio, parece decorrer mais da diminuição da atividade dos íons hidrogênio no sistema do que por força da ação de massa dos íons cálcio adicionados. Esta afirmativa baseia-se no fato de não se ter observado diminuição dos níveis de magnésio e potássio trocáveis com a aplicação de carbonato de cálcio, ou seja, os íons cálcio adicionados na forma de carbonato não foram capazes de deslocar os outros CAAT presentes na forma trocável.

Outros autores, entretanto, têm relatados resultados

distintos, onde a calagem favorece a diminuição do teor de magnésio trocável.

Myers *et alii* (1988), trabalhando com alfisois, observaram reduções nos teores de magnésio trocável com a aplicação de calcário, os quais atribuíram à fixação de magnésio em formas não trocáveis; a fixação estaria relacionada à formação de polímeros amorfos de alumínio, quando o alumínio trocável é precipitado pela calagem, sugerindo que o magnésio presente em forma ativa seria aparentemente ocluso nestes polímeros de hidroxialumínio, ou mesmo co-precipitado com o alumínio para formar uma fase mineral do tipo hidrocalcita. As menores perdas de magnésio estariam, portanto, relacionadas à retenção deste cátion em formas oclusas e, portanto, não trocável. Aparentemente, este mecanismo não ocorreu no presente estudo, uma vez que não se notou redução no teor de magnésio trocável.

Por outro lado, vários autores mencionam que a mobilidade dos CAAT obedece uma sequência em que magnésio é mais móvel que o potássio e este, mais móvel que o cálcio (Richtey *et alii*, 1980; Pavan & Volkweiss, 1986). Resultados obtidos por outros autores suscitam conclusões semelhantes, ao verificarem que a aplicação da calagem favorece as perdas de magnésio (van Raij *et alii*, 1982; Messick *et alii*, 1984).

Segundo estes autores, as maiores perdas de magnésio com a calagem seriam decorrentes da competição deste íon com o cálcio adicionado, pelos sítios de adsorção dos colóides do solo. Messick *et alii* (1984) observaram que os íons cálcio possuíam maior afinidade pelo sistema solo que os íons magnésio, resultando segundo os autores em maior retenção de cálcio em

Quadro 6: Quantidade total de cálcio, magnésio, alumínio, potássio e sulfato recolhido no percolado, do 2º ao 7º volume-poro, por pote experimental (média de três repetições).

Tratamentos	Ca ⁺⁺	Mg ⁺⁺	K ⁺	Al ⁺⁺⁺	SO ₄ ⁻⁻⁻
		10 ⁻⁶ mol(+)		10 ⁻⁶ mol(-)	
past-tes	929 c	92 b	474 b	159 c	514 c
past-car	2397 c	57 b	340 c	199 b	434 c
past-sul	21918 a	351 a	614 a	97 d	26347 a
past-mis	7008 b	98 b	336 c	95 d	4857 b
flor-tes	1166 c	125 b	569 a	199 b	594 c
flor-car	3148 c	84 b	451 b	299 a	450 c
flor-sul	22521 a	384 a	572 a	64 d	22721 a
flor-mis	6573 b	180 b	413 b	74 d	5130 b

médias seguidas de mesma letra, dentro da mesma coluna, não diferem entre si pelo teste de Duncan 5%.

detrimento do magnésio trocável, o qual ficou sujeito às perdas por lixiviação.

No entanto, este efeito não foi observado no presente estudo. Provavelmente, os solos utilizados por Messick *et alii* (1984) diferiam dos utilizados neste estudo quanto à força de adsorção relativa aos íons magnésio e cálcio.

Em solos intemperizados, normalmente espera-se que o cálcio seja retido com maior afinidade pelos colóides do que o potássio (Bohn *et alii*, 1985). No entanto, a semelhança do observado quanto à movimentação de magnésio no solo, a aplicação isolada de carbonato de cálcio não provocou a desorção do potássio retido no complexo de troca, tendo inclusive favorecido sua retenção, uma vez que diminuiu as perdas deste elemento no percolado em relação à testemunha.

Os solos da camada A diferiram, no entanto, quanto a capacidade de reter o potássio. Considerando que os dois solos da camada A possuíam mineralogia semelhante, é possível que a maior retenção do potássio na camada A-pastagem em relação a camada A-floresta, possa ser explicada por diferenças na energia de ligação deste íon com as superfícies coloidais do húmus dos dois solos. Assim, a presença de maior número de prótons em torno da superfície dos colóides orgânicos na camada A-floresta, inferido a partir do menor pH da suspensão solo:água para o solo da camada A-floresta em relação ao solo da camada A-pastagem, poderia dificultar a aproximação dos íons potássio a essas superfícies, diminuindo assim a energia de ligação do potássio com os grupamentos ionizados da matéria orgânica do solo.

Observou-se ainda que nos solos da camada A-floresta, a aplicação isolada de carbonato de cálcio foi mais efetiva em promover a lixiviação de alumínio, tanto em relação à testemunha quanto aos outros tratamentos (figura 17). Embora a perda de alumínio, entre os tratamentos com aplicação isolada de carbonato de cálcio, tenha sido maior na camada A-floresta em relação a camada A-pastagem, as perdas com este tratamento na camada A-pastagem foram significativamente maiores do que na testemunha e nos outros tratamentos com aplicação de sulfato de cálcio.

Estes resultados sugerem a possível presença de um ligante capaz de manter o alumínio solúvel, a despeito da elevação do pH do solo, e de bloquear sua retenção pelos colóides de carga negativa do solo.

Embora as perdas de alumínio nas testemunhas tenham sido relativamente elevadas, as formas pelas quais estas perdas se deram foram distintas entre a testemunha e os tratamentos com aplicação isolada de carbonato de cálcio. As perdas de alumínio no percolado da testemunha aumentaram gradativamente com o tempo de incubação dos solos, atingindo o máximo no sétimo volume-poro de água aplicada, enquanto que com a aplicação isolada de carbonato de cálcio as perdas foram praticamente constantes durante todo o período de incubação (do primeiro ao sétimo volume-poro) (figura 23a).

Desta forma, os mecanismos envolvidos na movimentação de cátions no perfil do solo devem considerar tanto os processos de retenção destes íons (adsorção química e iônica, precipitação, absorção radicular, entre outros), quanto a natureza do ânion acompanhante e as reações deste com o sistema. As diversas

reações envolvendo as espécies químicas presentes devem ser consideradas simultaneamente e de forma interativa.

Os principais estudos relativos aos efeitos da calagem sobre as perdas de cátions no perfil do solo referem-se principalmente às perdas de cálcio e magnésio e, normalmente, consideram um ou dois processos atuando sobre os fenômenos observados (Pearson *et alii*, 1962; Gargantini *et alii*, 1982 a,b; Quaggio *et alii*, 1982b; van Raij *et alii*, 1982; Messick *et alii*, 1984; Rechgiel *et alii*, 1985; Martins, 1991).

Van Raij *et alii* (1982) observaram que as perdas de cálcio e magnésio se deram em detrimento tanto da fração trocável quanto da fração não trocável, esta última representada principalmente pela dissolução do produto aplicado (calcário dolomítico) ao longo do tempo. Notaram os autores que as perdas deram-se "diretamente" através do perfil do solo, não havendo acúmulo destes dois elementos logo abaixo da camada arável.

Este resultado indica que o complexo meta-estável formado entre os cátions móveis e o(s) ânion(s) acompanhante(s), é provavelmente mais estável que a ligação destes cátions com os colóides do solo abaixo da camada arável.

Por outro lado, Gargantini *et alii* (1982a, 1982b) e Quaggio *et alii* (1982b) notaram considerável aumento nos teores de cálcio e cálcio + magnésio trocáveis nas camadas abaixo do local de aplicação do calcário, indicando que as perdas não se deram "diretamente" através do perfil do solo. Estes resultados indicam que o complexo meta-estável formado entre os cátions e o(s) ânion(s) acompanhante(s) foi neste caso menos estável que as

ligações destes cátions com os colóides do solo presentes abaixo do local de aplicação.

Se considerarmos que os ânions que possivelmente estariam acompanhando estes cátions possuem características semelhantes e, que as espécies iônicas dos cátions presentes na solução do solo são semelhantes, a taxa de movimentação destes elementos no solo pode então ser atribuído às especificidades da fase adsorvente, ou seja, aos colóides do solo. Gargantini *et alli* (1982a,b) e Rechigl *et alli* (1985) atribuíram à granulometria do solo ou seja, ao teor de argila, as diferenças observadas nas taxas de movimentação desses cátions. Quanto mais argiloso o solo, menor o movimento descendente de cálcio e magnésio.

Em outras palavras, solos mais argilosos possuem maior força da ligação cátion-coloíde do solo, em relação a solos mais arenosos.

Por outro lado, para solos com características semelhantes quanto à natureza e o teor dos colóides, as propriedades do ânion acompanhante afetarão o movimento destes cátions no perfil do solo (Martins, 1991; Pearson *et alli*, 1962; Pavan *et alli*, 1984; Ritchey *et alli*, 1980).

Vários autores têm observado elevação do pH nas camadas subjacentes ao local de aplicação de fontes de carbonato de cálcio, acompanhado de aumentos nos teores de cálcio e/ou magnésio trocáveis (Martins, 1991; Quaggio *et alli*, 1982a, Gargantini *et alli*, 1982a; Ririe *et alli*, 1952).

Desta forma, a descida de cálcio pelo perfil do solo e os aumentos de pH poderiam estar relacionados à permanência de ânions bicarbonato no sistema, os quais lixiviarão junto com o

cálcio. Segundo Martins (1991), a elevação do pH no local de aplicação da calagem possibilitaria a permanência de ânions bicarbonato, os quais, formando par com o cálcio solúvel, seriam passíveis de lixiação. Em decorrência deste processo, haveria reduções do teor de alumínio trocável no subsolo e aumentos do teor de cálcio trocável e do pH.

Estes efeitos foram observados com a aplicação de carbonato de cálcio (quadro 5). Entretanto, a permanência de ânions bicarbonato no sistema é limitada, não sendo esperada no percolado, tendo em vista os baixos valores de pH encontrados no lixiviado (quadro 12).

Não se deve, portanto, descartar a hipótese de que junto com o cálcio possa lixiviar outro ânion além do bicarbonato em decorrência da aplicação de elevadas doses de carbonato de cálcio. Ademais, num processo de movimento descendente do cátion acompanhado com bicarbonato, não é de se esperar que o cátion lixivie pelo perfil sem alterar as relações entre os cátions adsorvidos no complexo de troca, em face da relativamente pequena estabilidade do par formado. Assim, a exemplo dos resultados encontrados por van Raij *et alii* (1982), os quais observaram que as perdas dos cátions cálcio e magnésio se deram "diretamente" através do perfil, é razoável acreditar na participação de outro ânion acompanhante que não o bicarbonato.

A relação entre o movimento descendente de cálcio, por exemplo, e a neutralização da acidez sub-superficial com a aplicação de fontes de carbonato de cálcio, não tem sido observados por outros autores (Pearson *et alii*, 1962; Farina &

Channon, 1988; Messick et alli, 1984), sugerindo que estes íons se desloquem como sais neutros.

Pearson et alli (1962) acumularam evidências de que a aplicação de fontes nitrogenadas, principalmente aquelas de efeito residual acidificante, junto com a aplicação da calagem, favoreciam as perdas de cálcio por lixiviação. Farina & Channon (1988), a partir de divergências entre os modelos de acumulação de sulfato e de cálcio, sugeriram que parte considerável do cálcio poderia estar movendo-se com o nitrato antes que com o sulfato; análises de $N-NO_3$ em amostras coletadas após o quarto ano da aplicação de sulfato de cálcio, indicaram significativa acumulação do ânion nitrato no subsolo. Messick et alli (1984) também sugerem o nitrato como um possível ânion acompanhante de cálcio e magnésio, quando da aplicação de fontes de carbonato de cálcio.

A lixiviação destes CAAT acompanhados de ânions, na forma de pares iônicos, normalmente resulta em acumulação destes cátions abaixo da zona de perda, ou seja, a lixiviação não se dá "diretamente" através do perfil (Pearson et alli, 1962; Messick et alli, 1984). O complexo meta-estável formado entre o cátion e esses ânions provavelmente tem menor energia de ligação que a ligação entre o cátion e o colóide do solo e, com isso o par é desfeito durante o processo de movimento descendente.

Para que a lixiviação desses CAAT dê-se "diretamente" através do perfil do solo, faz-se necessário a presença de um ânion solúvel capaz de ligar-se mais fortemente aos cátions presentes na solução do que a ligação destes com os colóides do solo.

O fato de não se ter observado movimentação expressiva de magnésio ou potássio com a aplicação isolada de carbonato de cálcio sugere que o(s) ânion(s) que acompanharam o cálcio e o alumínio em seu movimento descendente tinham pouca afinidade por magnésio e potássio, de forma que não foram capazes de mantê-los em solução durante processos de lixiviação. Por outro lado, a presença de relativamente altas concentrações de alumínio no lixiviado do tratamento com aplicação isolada de carbonato de cálcio pode estar relacionada à existência de um ânion capaz de se ligar ao alumínio num complexo meta-estável de maior energia de ligação do que a ligação do alumínio com os colóides do solo, favorecendo assim a permanência deste cátion em solução.

Hern et alli (1988) estudando os efeitos da aplicação de carbonato de cálcio e de carbonato de cálcio + EDTA em colunas de solo, observaram que a aplicação isolada da fonte de cálcio não foi efetiva em diminuir os teores de alumínio trocável ou aumentar os de cálcio trocável em profundidade, embora tenham detectado pequenas perdas de cálcio no lixiviado. Por outro lado, notaram que a aplicação da fonte de cálcio com EDTA tanto reduziu o alumínio trocável quanto aumentou os teores de cálcio trocável em profundidade e o teor de alumínio no lixiviado.

Segundo estes autores, o EDTA se ligaria inicialmente ao cálcio nas camadas superiores do perfil do solo e, na forma de um complexo organo-metálico, seria lixiviado para as camadas mais profundas. Neste novo ambiente, ocorreria a troca do cálcio do EDTA pelo alumínio trocável, uma vez que a valores de pH abaixo de 5,8, esta reação seria favorecida pela maior energia de

ligação do complexo EDTA-alumínio em relação ao complexo coloíde do solo-alumínio, e do EDTA-alumínio em relação ao EDTA-cálcio.

A existência de um ânion orgânico com propriedades quelantes poderia justicar em parte a observação de que com a aplicação da fonte isolada de carbonato de cálcio houve um favorecimento para a lixiviação de cátions metálicos (como o alumínio) com menor raio iônico hidratado e maior número de carga. Estes cátions poderiam estar ocupando sítios de coordenação química em substâncias orgânicas solúveis, à semelhança do EDTA.

III. EFEITOS DA ADIÇÃO ISOLADA DE SULFATO DE CÁLCIO NA MOVIMENTAÇÃO DE CÁTIONS.

A adição do ânion sulfato ao sistema alterou significativamente o comportamento relativo à movimentação de cátions nos solos em estudo, principalmente em relação aos tratamentos com adição isolada de carbonato de cálcio.

Na camada A, a aplicação isolada de sulfato de cálcio tendeu a reduzir os teores de magnésio trocável, não afetando os de potássio e sódio trocáveis. Concomitantemente, houve aumentos nos teores de cálcio trocável e reduções nos de alumínio trocável, em ambas as camadas A (quadro 4).

Na camada B, nota-se forte tendência deste tratamento em reduzir os teores de magnésio trocável, sem afetar potássio e sódio trocáveis, que já se encontravam a níveis muito baixos. Alumínio trocável também não foi afetado, enquanto houve considerável aumento dos teores de cálcio trocável (quadro 5).

Os íons magnésio e potássio foram perdidos no percolado com a aplicação isolada de sulfato de cálcio (figuras 15 e 16, respectivamente, e quadro 6). A ausência de efeitos sobre os

teores de potássio trocável, enquanto se notam perdas significativas no lixiviado, pode ser atribuído ao fato do teor deste elemento na forma trocável estar no limite de detecção do método adotado para sua quantificação, o que dificulta a observação de possíveis diferenças. Quanto ao magnésio trocável, as perdas foram evidentes na camada A, embora não significativas, estando isso relacionado a erros oriundos da metodologia adotada e da variação experimental.

Por outro lado, embora sejam evidentes as perdas de cálcio no percolado do tratamento com aplicação isolada de sulfato de cálcio (figura 14 e quadro 6), este foi parcialmente retido na camada B (quadro 5). De uma maneira geral, as perdas destes elementos foram superiores neste tratamento em relação aos demais.

A diminuição do teor de alumínio trocável, observada na camada A (quadro 4), não pode ser atribuída à translocação deste íon para a camada B, já que não se constatou aumentos nos teores deste elemento abaixo da zona de aplicação (quadro 5).

Por outro lado, as perdas de alumínio no lixiviado foram insignificantes quando comparadas com as reduções observadas nos teores de alumínio trocável na camada A. Ademais, a concentração de alumínio no percolado deste tratamento foi significativamente menor do que o valor encontrado nos outros tratamentos, indicando não ter ocorrido movimentação significativa de alumínio em decorrência da aplicação isolada de sulfato de cálcio.

Os resultados obtidos mostram, contrariamente ao observado quando da aplicação isolada de carbonato de cálcio, que a adição

isolada de sulfato de cálcio propiciou maior movimentação daqueles íons com maior raio iônico hidratado e menor número de cargas.

As maiores perdas de magnésio, potássio e cálcio com a adição de sulfato de cálcio ao solo tem sido atribuídas à vários fatores (Pavan & Volkeiss, 1986; van Raij, 1988; Pavan *et alii*, 1984; Ritchey *et alii*, 1980): (1) maior solubilidade do sulfato de cálcio em relação ao carbonato de cálcio, propiciando aumentos consideráveis da atividade dos íons cálcio no sistema e, com isso, o deslocamento de outros CAAT do complexo de troca para a solução do solo, e a lixiviação dos íons na solução; (2) maior mobilidade dos íons de magnésio e potássio junto ao sulfato em relação ao íon cálcio; e (3) maior tempo de residência do ânion sulfato na fase solução do solo em relação ao carbonato, em consequência da menor taxa de reação do sulfato com o solo.

A importância da natureza do ânion acompanhante foi muito bem demonstrada nos trabalhos de Ritchey *et alii* (1980) e Dal Bó *et alii* (1986). Estes autores, estudando a mobilidade dos íons de cálcio no perfil do solo, verificaram que a mobilidade deste cátion foi maior quando aplicado na forma de cloreto, seguida pela aplicação na forma de sulfato. Quando este elemento foi aplicado na forma de carbonato praticamente não se observou movimentação no perfil do solo. Teoricamente, o mesmo se deve esperar quanto a mobilidade de magnésio e potássio em relação a estes ânions acompanhantes.

As diferentes mobilidades se explicam pelo fato de que cloreto praticamente não reage com o solo, ficando disponível para lixiviar. Carbonato, por sua vez, ao reagir com a acidez do

solo é levado a dióxido de carbono, que entrando em equilíbrio com a atmosfera do solo, rapidamente desprende-se da solução, deixando de estar disponível para lixiviar. Sulfato, apesar de continuar no sistema e assim poder lixiviar, apresenta inúmeras reações com o solo - principalmente aquelas relacionadas à adsorção e formação de compostos orgânicos -, diminuindo assim sua mobilidade em relação ao ânion cloreto. (Ritchey *et alii*, 1980; Pavan & Volkweiss, 1986; van Raij, 1989).

Esta teoria incorpora dois conceitos fundamentais para o entendimento dos processos que regulam a movimentação de cátions no solo. O primeiro diz respeito à permanência do ânion em solução, "ligado ou acompanhando" o cátion na forma de um complexo meta-estável. O segundo conceito refere-se ao efeito competitivo exercido por outras possíveis reações do sistema com o ânion acompanhante, retirando o ânion da forma solúvel e passível de lixiviação para a forma lábil, imóvel ou indisponível, ou seja, deslocando o ânion da forma lixiviável (com a formação do complexo meta-estável) para uma forma indisponível, que pode ser, por exemplo, tanto a adsorção, no caso do sulfato como a formação de dióxido de carbono, no caso do carbonato.

Os resultados do presente estudo mostram claramente que a aplicação isolada de sulfato de cálcio favoreceu as perdas dos cátions magnésio e potássio por lixiviação, à semelhança do observado por outros autores (Reeve & Sumner, 1972; Oates & Caldwell, 1985; Quaggio *et alii*, 1982a).

Nota-se assim que o magnésio perdeu-se no percolado sem

apresentar acúmulo abaixo da zona de aplicação (camada A), concordando com resultados de Ririe *et alii*, (1952); Reeve & Sumner, (1972); Ritchey *et alii*, (1980); Oates & Caldwell, (1985) e; Dal Bó *et alii*, (1986). Estes autores têm consistentemente observado tais perdas com a utilização de sulfato de cálcio, sendo mesmo sugerido por alguns que o magnésio seja perdido preferencialmente em relação ao íon cálcio (Ritchey *et alii*, 1980; Dal Bó *et alii*, 1986).

Quanto à movimentação do íon potássio, embora não se tenha notado alterações significativas nos teores deste elemento na forma trocável, a análise do lixiviado demonstra claramente as perdas ocorridas (figura 16). Assim, à semelhança do encontrado para os íons magnésio, potássio foi perdido diretamente através da camada B, não se observando acúmulo deste elemento abaixo da zona de aplicação. Estes resultados concordam com os de Ritchey *et alii* (1980), Quaggio *et alii* (1982a), Oates & Caldwell (1985) e Sumner *et alii* (1986a).

Por outro lado, alguns autores não têm observado perdas significativas deste elemento com a adição de fontes de sulfato de cálcio (Reeve & Sumner, 1972; Ernani, 1986; Farina & Channon, 1988). Ririe *et alii* (1952) verificaram que o efeito da adição de sulfato de cálcio sobre as perdas de potássio eram dependentes do tipo de solo; as perdas no solo "Norton silt loam" foram intensificadas em relação ao solo "Sassafras sandy loam". Por sua vez, Reeve & Sumner (1972) atribuíram as reduzidas perdas de potássio em oxissóis de Natal, África do Sul, a uma possível fixação deste elemento pelo solos estudados.

Na movimentação dos cátions, além da força da ligação

envolvendo o complexo meta-estável formado entre o cátion e o ânion acompanhante, é preciso considerar a força das ligações do cátion e do ânion com os colóides do solo. Portanto, no processo da movimentação descendente dos cátions haveria dois tipos de processos competindo com o complexo meta-estável formado entre o cátion com o seu respectivo ânion acompanhante: um deles consistindo de reações capazes de retirar o cátion de solução e o outro de reações capazes de retirar o ânion de solução, ambos deslocando os íons da forma solúvel para a forma lábil.

A permanência do par cátion-ânion acompanhante depende pois da intensidade desses dois processos em relação a estabilidade do complexo meta-estável.

Os resultados indicam o favorecimento do magnésio permanecer na forma solúvel, na presença de sulfato, possivelmente formando par iônico com o sulfato. Além disto, há que considerar que o solo tem pouca afinidade pelo magnésio, ou seja, a remoção deste cátion da solução é pequena, possibilitando sua permanência numa forma capaz de lixiviar e não acumular abaixo do local de aplicação. Assim, a interrupção do movimento descendente do magnésio se daria mais em decorrência da passagem do sulfato para a forma lábil, com o desacoplamento do par magnésio-sulfato. O esgotamento da capacidade do solo em remover o sulfato, saturando, por exemplo, os sítios de adsorção de sulfato, possibilitaria a movimentação do magnésio a maiores profundidades, pela simples permanência do ânion na fase solúvel.

Aparentemente, o íon potássio interage mais vigorosamente com os colóides do solo do que o íon magnésio, deduzido de que

alterações no pH do sistema afetam mais o comportamento do potássio no solo do que o comportamento do magnésio.

A importância da natureza do material coloidal (tipo de solo) neste processo já foi demonstrado por Ririe *et alii* (1952), conforme citado anteriormente. Quaggio *et alii* (1982a) constatarem que a aplicação de carbonato de cálcio (calcário) poderia aumentar a capacidade de retenção de potássio no solo, por aumentar a CTC efetiva.

Em oxissóis tem-se notado consistentemente o favorecimento das perdas de magnésio e potássio com a aplicação de sulfato de cálcio (Pavan *et alii*, 1984; Chaves *et alii*, 1988; Summer *et alii*, 1986a). O mesmo não se verificou, entretanto, com a aplicação de sulfato de cálcio (gesso agrícola) em um cambissolo de Santa Catarina (Ernani, 1986).

Assim, no cambissolo os cátions alumínio, magnésio e potássio parecem ter tido maior afinidade pelos colóides do solo do que pelo ânion acompanhante, enquanto o cálcio teria permanecido em solução na forma de um complexo meta-estável (par iônico) com o sulfato.

Assim, num mesmo tipo de material coloidal, dependendo do pH e dos íons presentes no sistema, potássio pode manter-se ou não por mais tempo em solução e, portanto, lixiviar com maior ou menor intensidade.

Resumindo, no que se refere aos cátions magnésio e potássio (íons de menor número de carga e maior raio iônico hidratado), que não são atraídos fortemente pela maioria dos colóides presentes em solos intemperizados, a movimentação descendente depende principalmente da presença de um ânion solúvel, que

permita a manutenção da eletronegatividade da solução que percola, mesmo que seja através da formação de um complexo meta-estável com ligações fracas (tipo par iônico ou "outer-sphere"). Por outro lado, os íons potássio são aparentemente mais susceptíveis às alterações nas características dos colóides do que os íons magnésio.

Quanto aos cátions cálcio e alumínio, a força da ligação desses com os colóides do solo os atrai mais intensamente, retirando-os da solução do solo, e portanto, competindo mais fortemente com os ânions presentes em solução.

A intensa lixiviação de cálcio no tratamento com aplicação isolada de sulfato de cálcio decorre provavelmente da maior solubilidade deste sal em relação ao carbonato de cálcio e da permanência do ânion sulfato no sistema, concordando com resultados de outros autores (Ririe *et alii*, 1952; Reeve & Sumner, 1972; Ritchey *et alii*, 1980; Pavan *et alii*, 1984; Sumner *et alii*, 1986a; Farina & Channon, 1988).

No entanto, deve-se destacar que o complexo meta-estável formado pelo cálcio e seu respectivo ânion acompanhante - possivelmente do tipo par iônico sulfato de cálcio - foi parcialmente desfeito ao atravessar a camada B, pelo que se infere do aumento do teor de cálcio trocável nesta camada (Quadro 5). Este deslocamento do cálcio da solução para o complexo adsorvente provavelmente deu-se pela maior afinidade do cálcio pelos colóides do solo, em relação ao magnésio e potássio, também presentes na solução em movimento descendente na camada B.

A aplicação isolada de sulfato de cálcio resultou em

significativas reduções nos teores de alumínio trocável na camada A, à semelhança do observado por vários autores (Pavan *et alii*, 1982; Reeve & Sumner, 1972; Chaves *et alii*, 1988; Sumner *et alii*, 1986a). Esta redução tem sido atribuída principalmente a polimerização do alumínio a formas pouco solúveis (Reeve & Sumner, 1972; Sumner *et alii*, 1986a), visto que as perdas de alumínio por lixiviação são mínimas (Pavan *et alii*, 1984).

Por outro lado, tem-se constatado que a aplicação de sulfato de cálcio favorece o processo de lixiviação do alumínio, principalmente em relação à aplicação de carbonato de cálcio. Pavan *et alii* (1984) atribui à aplicação de sulfato de cálcio um aumento da ordem de 50% do teor de alumínio no lixiviado. Oates & Caldwell (1985) atribuíram à presença do fluoreto, impureza do produto comercial gesso agrícola, o favorecimento do processo de lixiviação do alumínio.

No presente estudo, ao contrário do observado pelos autores citados acima, a presença de sulfato inibiu o processo de lixiviação de alumínio que, embora ocorrendo em quantidades mínimas, foi evidente na testemunha e no tratamento com aplicação isolada de carbonato de cálcio.

Por outro lado, os efeitos do sulfato de cálcio sobre o alumínio trocável se restringiram à zona de aplicação, não se notando diminuições no teor deste elemento abaixo desta zona, como constatado por inúmeros outros autores (Reeve & Sumner, 1972; Ritchey *et alii*, 1980; Pavan *et alii*, 1984; Sumner *et alii*, 1986a; Chaves *et alii*, 1988; Farina & Channon, 1988). Os resultados concordam, entretanto, com Ernani (1986), que constatou lixiviação de cálcio, diretamente através do perfil,

com a aplicação de sulfato de cálcio, sem que o equilíbrio geral dos íons presentes no subsolo (magnésio, potássio e alumínio trocáveis) se alterasse, a não ser na dosagem mais elevada de gesso quando ocorreu diminuições no teor de magnésio trocável.

Assim, quando sulfato é o principal ânion na solução do solo, é possível que efeitos distintos sobre os teores de alumínio trocável ocorram, em função das propriedades eletroquímicas das duas camadas de solo, conforme se discute mais adiante. Deve-se destacar, no momento, que em nenhum dos processos que possam ter ocorrido com o ânion sulfato, houve favorecimento para a movimentação descendente de alumínio.

Portanto, as interações do alumínio com os colóides do solo foram mais fortes do que a ligação do alumínio com o sulfato, na forma de um par iônico, impedindo que o alumínio pudesse lixiviar, pois o par móvel nem se formaria ou seria desfeito ao iniciar o movimento descendente no solo.

A movimentação dos cátions nesses sistemas é função da permanência de um ânion em solução capaz de lixiviar, mantendo a eletronegatividade da solução, e da mobilidade relativa dos cátions. A mobilidade de cada cátion, à semelhança do discutido para a mobilidade dos ânions (Ritchey *et alii*, 1980; Dal Bó *et alii*, 1986), decorre da afinidade desses pelos componentes do solo, ou seja, da força com que estes cátions participam de reações, como adsorção iônica ou química, absorção radicular ou imobilização microbiana, todas essas constituindo de reações capazes de remover os cátions da fase solução para a fase lábil do solo.

IV. EFEITOS DA ADIÇÃO DA MISTURA DE CARBONATO E SULFATO DE CÁLCIO NA MOVIMENTAÇÃO DE CÁTIONS.

A adição da mistura das duas fontes de cálcio apresentou comportamento semelhante à aplicação isolada de carbonato de cálcio quanto a movimentação de potássio e magnésio no solo e, semelhante à aplicação isolada de sulfato de cálcio quanto a movimentação de alumínio e cálcio.

Os teores de magnésio e potássio trocáveis, em ambas as camadas A e B, não foram afetados significativamente em relação à testemunha (Quadros 4 e 5). As quantidades de potássio perdidas no percolado não diferiram significativamente do tratamento com aplicação isolada de carbonato de cálcio, enquanto as perdas de magnésio foram maiores na mistura, porém não diferindo significativamente pelo teste de Duncan a 5%.

A maior retenção de potássio na presença de carbonato de cálcio, foi possivelmente consequência da neutralização da acidez do solo, o que provavelmente resultou numa maior estabilidade da ligação deste íon com os colóides do solo, em relação a ligação

com o ânion acompanhante. Resultados semelhantes tem sido encontrados por outros autores (Quaggio *et alii*, 1982a; van Raij *et alii*, 1982), os quais relatam que a mistura de carbonato e de sulfato de cálcio diminui a movimentação descendente (perdas) de cátions no solo, através do aumento da capacidade de retenção de cátions pela deprotonação das superfícies com cargas pH-dependentes.

A aplicação da mistura das duas fontes de cálcio resultou em aumentos do teor de cálcio trocável em ambos os solos da camada A e na camada B.

Na camada A, os maiores aumentos de cálcio trocável foi decorrente da aplicação isolada de carbonato de cálcio, seguida pela mistura e, da aplicação isolada de sulfato de cálcio. Na camada B, o maior aumento ocorreu com a aplicação isolada de sulfato de cálcio e com a mistura, seguida da aplicação isolada de carbonato de cálcio. Por outro lado, as perdas de cálcio no percolado obedeceram a seguinte ordem: a aplicação isolada de sulfato de cálcio > mistura > aplicação isolada de carbonato de cálcio = testemunha (figura 14).

Assim, ao mesmo tempo em que a presença de carbonato promoveu maior retenção do cálcio na camada A, neutralizando o alumínio trocável e a acidez potencial (íons hidrogênios + alumínio), favorecendo a remoção desse cátion da solução para o complexo de troca, a maior solubilidade do sulfato de cálcio, aliada à permanência do ânion sulfato no sistema, possibilitou maior movimentação descendente deste elemento. Estes efeitos da mistura em promover a neutralização da acidez superficial e o aumento do teor de cálcio trocável na camada de aplicação, além

de promover a movimentação descendente de cálcio, aumentando por consequência o teor deste elemento abaixo da zona de aplicação, têm servido como fundamento para a recomendação da aplicação conjunta desses dois produtos em solos ácidos e deficientes em cálcio em profundidade (Guilherme, 1986; van Raij, 1989; Malavolta *et alii*, 1986).

Provavelmente, as maiores quantidades de cálcio perdidas no lixiviado estiveram relacionadas à presença do ânion sulfato, como pode verificar-se nas figuras 14 e 18.

Pelo aumento do pH na camada B (quadro 18), evidência-se também que o íon cálcio possa estar se deslocando, em parte, acompanhado do ânion bicarbonato, conforme sugerido por Martins (1991). A participação de um ligante orgânico é improvável, pois neste caso haveria também favorecimento à lixiviação do alumínio, o que não foi observado.

A aplicação da mistura resultou na neutralização do alumínio trocável em ambas as camadas A e B; na camada A, o efeito foi menor do que o da adição isolada de carbonato de cálcio, enquanto que na camada B o efeito foi superior ao do citado tratamento (quadros 4 e 5). Provavelmente, os principais responsáveis por estes efeitos sejam os ânions carbonato e bicarbonato, que ao reagirem, respectivamente, com a acidez presente nas camadas A e B, promoveriam a neutralização desse elemento através da precipitação da fase sólida ($Al(OH)_3$).

Assim, as perdas de alumínio no percolado foram mínimas, não diferindo do tratamento com aplicação isolada de sulfato de cálcio (figura 17).

Desta forma, os mecanismos que teriam favorecido a movimentação dos íons de alumínio (perdas no percolado) no tratamento com aplicação isolada de carbonato de cálcio, também não se expressaram quando da adição da mistura das duas fontes de cálcio.

Conforme discutido anteriormente, a movimentação dos íons alumínio no solo depende da permanência de ânions capazes de se ligarem a este íon em solução, através de complexos meta-estáveis mais forte que a ligação do alumínio com os colóides do solo.

A ausência de um ânion capaz de se ligar fortemente com o alumínio, ou a predominância de um ambiente desfavorável à solubilidade do complexo meta-estável entre o alumínio e este ânion, provavelmente explicam os baixos níveis de alumínio na solução percolada. Por exemplo, condições que dificultem a solubilização das substâncias orgânicas poderiam afetar negativamente a movimentação do alumínio, por impedir a formação do complexo solúvel. Não se pode descartar a possibilidade do cálcio ser o principal íon presente como contra-íon da dupla camada das substâncias orgânicas, competindo com o alumínio pelos sítios de adsorção nestas substâncias. Esta possibilidade justificaria o baixo nível de alumínio no percolado dos tratamentos com aplicação de sulfato de cálcio pelo efeito do íon cálcio excluir o alumínio dos complexos organo-metálicos, a semelhança dos resultados de Watt *et alii* (1991), onde fulvato foi mais efetivo em promover o movimento descendente de cálcio do que de alumínio, enquanto que EDTA foi mais efetivo em promover o movimento descendente de alumínio.

As menores perdas de potássio, por outro lado, podem ser

atribuídas à liberação de sítios de retenção de cátions, o que possibilita a remoção de maior quantidade de potássio da solução, mantendo este elemento na forma lábil.

A lixiviação de cálcio teria ocorrido, provavelmente, após saturação do complexo de troca. Magnésio, por sua vez, por ter menor afinidade com o solo, seria parcialmente deslocado para a solução acompanhando o excesso de sulfato presente.

V. CONCENTRAÇÃO DE ALUMÍNIO, CÁLCIO, MAGNÉSIO, POTÁSSIO E SULFATO NO LIXIVIADO DE SOLOS INCUBADOS COM DUAS FONTES DE CÁLCIO.

Os resultados relativos às concentrações dos íons alumínio, cálcio, magnésio, potássio, sulfato, ao pH e à condutividade elétrica do percolado, obtido após cada aplicação de um volume-poro de água destilada, nos solos floresta estão apresentados nos histogramas das figuras de números 19 a 25. Os quadros de números 7 a 13 apresentam as concentrações destes íons nos solos floresta e pastagem, incluindo as análises estatísticas.

Observa-se que a concentração de sulfato no percolado esteve relacionada à dosagem de sulfato aplicada, sendo portanto maior no tratamento com aplicação isolada de sulfato de cálcio. O pico de perdas (máxima concentração do ânion sulfato no percolado), ocorreu entre o segundo e o terceiro volume-poro para o tratamento com aplicação isolada de sulfato de cálcio, não se observando um pico de perdas nítido nos outros tratamentos (figura 19 e quadro 7).

As concentrações dos cátions magnésio e potássio foram superiores no tratamento com aplicação isolada de sulfato de cálcio redundando em maiores perdas destes elementos. O íon cálcio também apresentou maior concentração no percolado deste tratamento, sendo que as máximas concentrações destes cátions ocorreram, quase que invariavelmente, entre o segundo e o quarto volume-poro (figuras 20a e 20b, 21 e 22, e quadros 8, 9 e 10, respectivamente).

Os resultados indicam que na presença de sulfato de cálcio, os picos de perdas dos íons cálcio, magnésio e potássio tenderam a acompanhar o pico de perdas de sulfato, ou seja, que estes cátions estão movendo-se a taxas semelhantes ao ânion sulfato.

Quanto à movimentação do íon alumínio, observa-se que as perdas deste elemento no percolado não estiveram relacionadas às concentrações do ânion sulfato; as menores perdas de alumínio ocorreram justamente nos tratamentos com presença de sulfato (figura 16 e 23b).

A concentração dos íons alumínio na testemunha (figura 23a) aumentou gradativamente do primeiro ao sétimo volume-poro de água aplicada, indicando uma liberação lenta e gradual deste elemento. Por outro lado, com a aplicação isolada de carbonato de cálcio, a concentração de alumínio no lixiviado foi mais elevada e constante. Por sua vez, os valores de pH do percolado (figura 24) estiveram relacionados à presença de alumínio no percolado: nos tratamentos com a aplicação de sulfato de cálcio e que apresentaram as menores concentrações de alumínio no lixiviado, o pH do percolado manteve-se a valores próximos de 5,0, enquanto que na testemunha e na aplicação isolada de carbonato de cálcio,

onde as concentrações de alumínio foram maiores, os valores de pH do percolado se situaram próximos ou abaixo de 4,5.

O método utilizado para a determinação do alumínio solúvel no percolado utiliza-se de um tampão para abaixar o pH da solução a valor entre 3,9 e 4,0. Nestas condições as partículas coloidais de alumínio, recém-precipitadas pela aplicação de carbonato e eventualmente arrastadas pela solução percolada, poderiam ser dissolvidas e determinadas erroneamente como alumínio solúvel. Assim, o arraste destas micro-partículas de alumínio estaria sendo interpretado como deslocamento de alumínio na forma solúvel.

O maior teor de alumínio no percolado do tratamento com maior dose de carbonato de cálcio (aplicação isolada de carbonato de cálcio) poderia decorrer do simples arraste mecânico destas partículas. Uma análise mais global dos resultados, entretanto, não parece confirmar essa possibilidade. A precipitação do alumínio trocável como polímeros do tipo gibbsita, passíveis de arraste mecânico, ocorreu em todos os tratamentos com aplicação de carbonato de cálcio. Caso o mecanismo envolvido na translocação descendente de alumínio fosse o arraste mecânico, dever-se-ia encontrar maiores níveis de alumínio no percolado dos tratamentos com a mistura das duas fontes de cálcio. Porém, apenas nos tratamentos com aplicação isolada de carbonato de cálcio foram observados níveis mais altos e constantes de alumínio no lixiviado.

Além disto, a presença crescente de alumínio no percolado da testemunha não poderia ser atribuído ao arraste destas micro-

partículas, uma vez que não há como justificar a formação destas micro-partículas na ausência de carbonato.

Finalmente, os menores valores do pH nos tratamentos testemunha e com aplicação isolada de carbonato de cálcio, propiciaram condições menos favoráveis à formação destas micro-partículas, que as existentes nos outros tratamentos com aplicação de sulfato de cálcio, que apresentaram valores de pH mais elevados.

A condutividade elétrica da solução percolada esteve relacionada às concentrações do ânion sulfato e dos CAAT presentes no percolado, sendo menor nos tratamentos que apresentaram maiores perdas de alumínio (figura 25 e quadro 13).

O padrão observado para as perdas de alumínio na testemunha parece sugerir que este cátion esteja sendo liberado lenta e continuamente com o decorrer do período de incubação das amostras durante as aplicações semanais de água. O período de uma semana entre cada aplicação de um volume-poro de água no topo dos potes experimentais certamente possibilitou que reações lentas ocorressem, diferentemente de estudos de lixiviação em que as aplicações de água são contínuas.

Dentre os processos possíveis de ocorrer, a solubilização da matéria orgânica presente na camada A, liberando substâncias húmicas com características quelantes, explicaria a manutenção de íons alumínio na forma solúvel.

A movimentação descendente de alumínio organicamente complexado é provavelmente um dos principais mecanismos envolvidos nos processos de formação dos solos (gênese dos solos), principalmente na podzolização (Young & Bache, 1985).

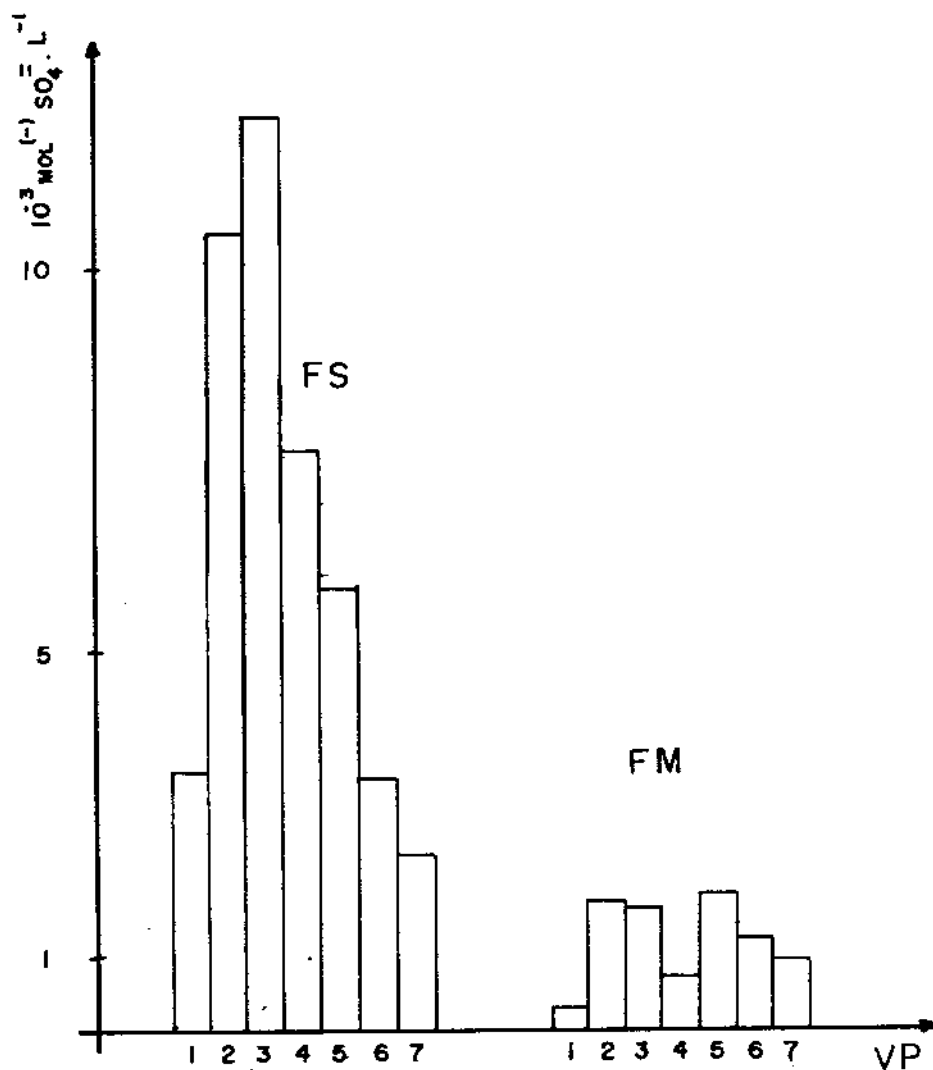
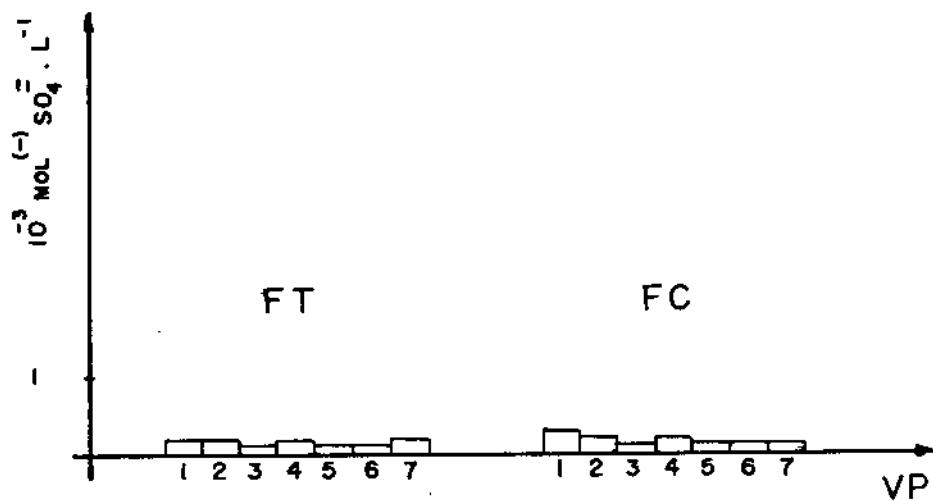


Figura 19: Concentração de sulfato ($10^{-3} \text{ mol}(-) \cdot \text{l}^{-1}$) nas diversas amostragens do percolado dos solos sob vegetação de floresta, após cada aplicação de 1 volume-poro de água destilada.

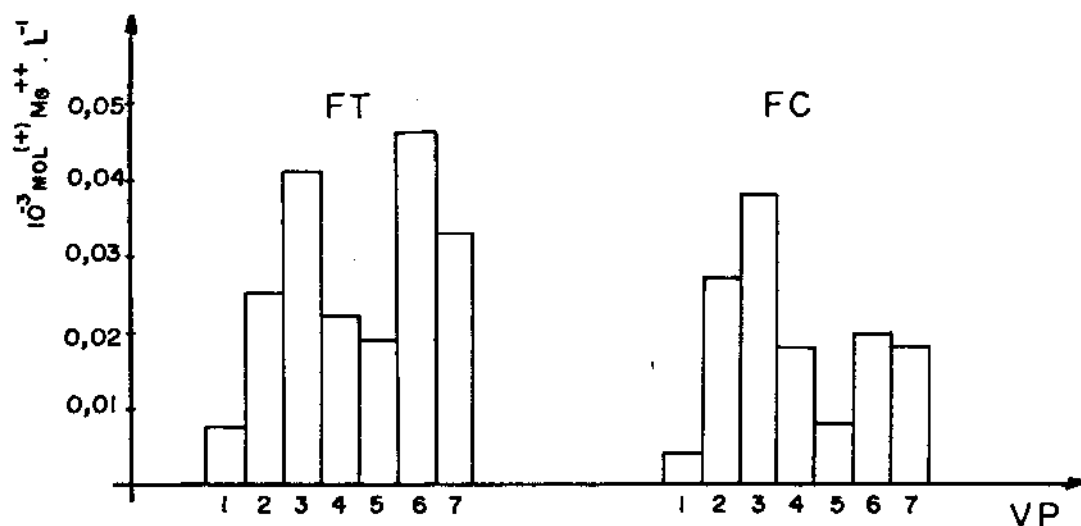


Figura 20a: Concentração de magnésio ($10^{-3} \text{ mol(+) } \cdot \text{ l}^{-1}$) nas diversas amostragens do percolado da testemunha e do tratamento com aplicação isolada de carbonato de cálcio, dos solos sob vegetação de floresta, após cada aplicação de 1 volume-poro de água destilada.

Assim, a solubilização da matéria orgânica na camada A poderia estar promovendo a movimentação descendente de alumínio na testemunha. Por outro lado, com a aplicação isolada de carbonato de cálcio, ao mesmo tempo em que neutralizou praticamente todo o alumínio trocável da camada A e aproximadamente 50% do alumínio trocável da camada B, promoveu concentrações relativamente elevadas dos íons alumínio no

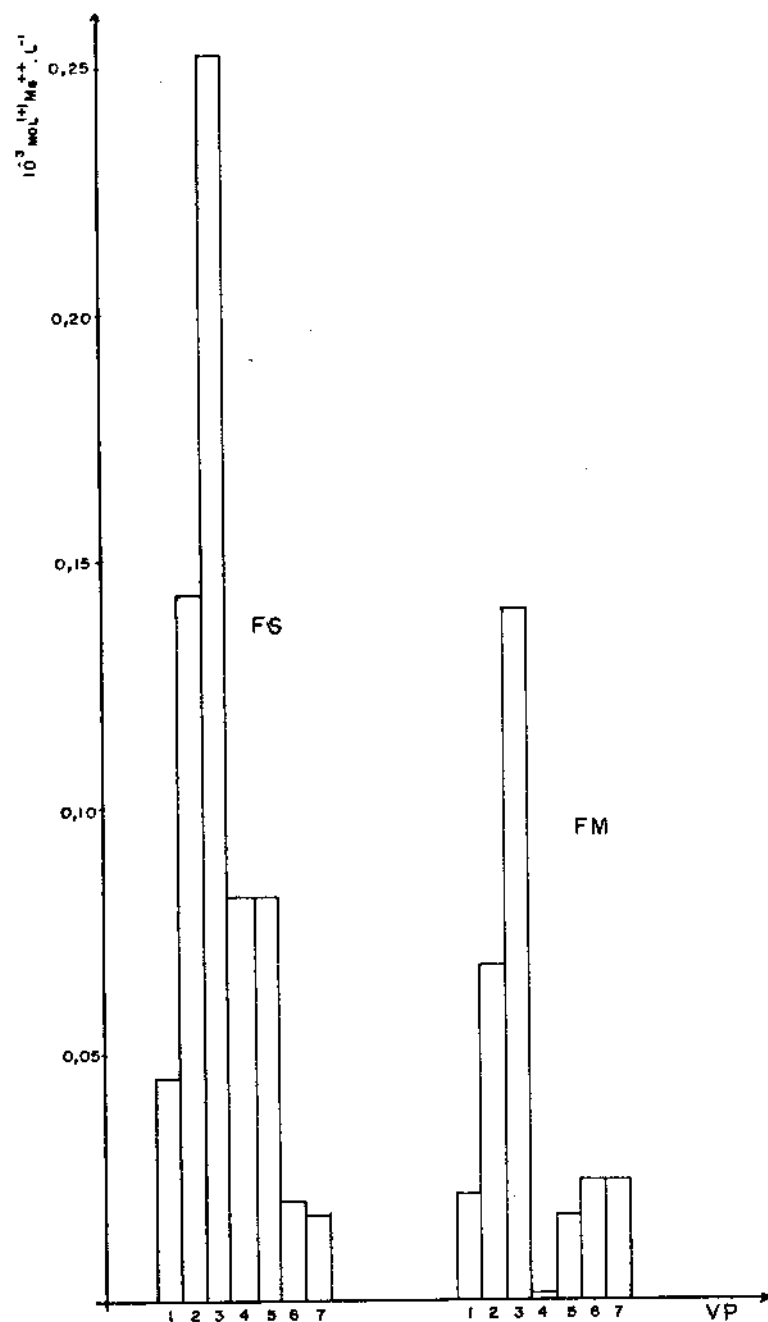


Figura 20b: Concentração de magnésio ($10^{-3} \text{ mol}(+) \cdot \text{l}^{-1}$) nas diversas amostragens do percolado dos tratamentos com aplicação de sulfato de cálcio, dos solos sob vegetação de floresta, após cada aplicação de 1 volume-porpo de água destilada.

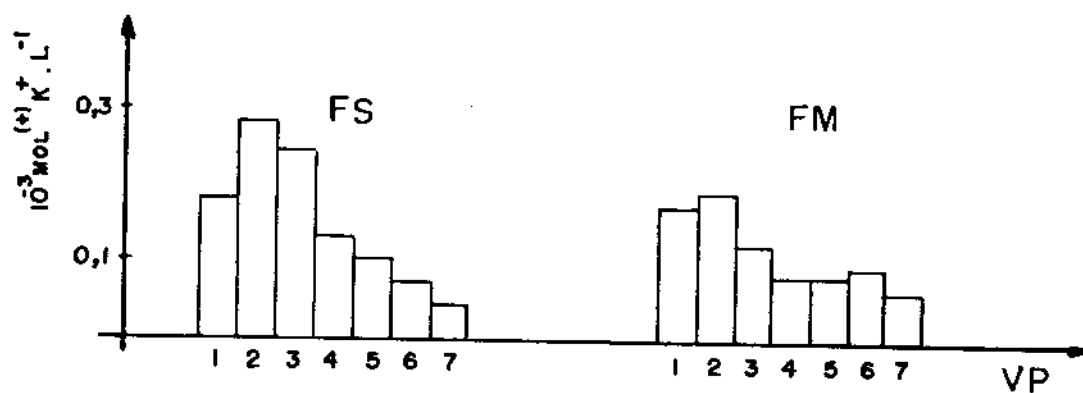
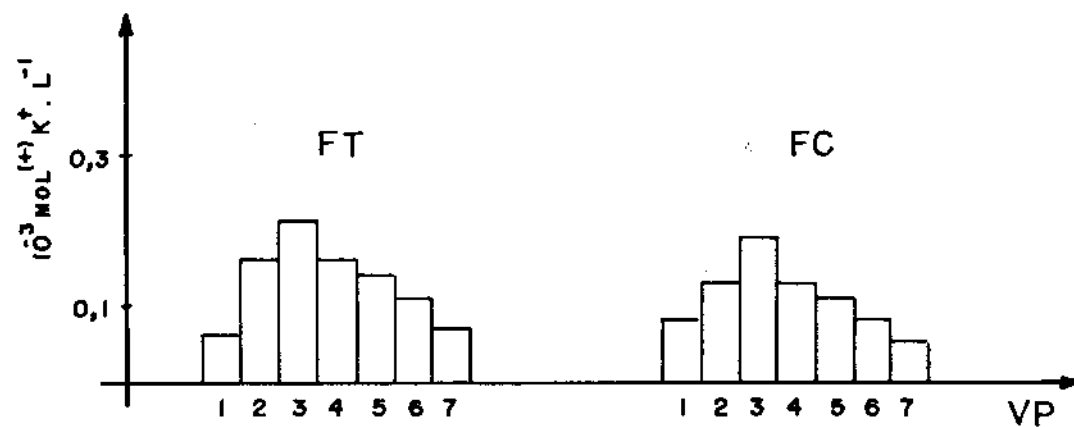


Figura 21: Concentração de potássio ($10^{-3} \text{ mol}(+) \cdot \text{L}^{-1}$) nas diversas amostragens do percolado dos solos sob vegetação de floresta, após cada aplicação de 1 volume-poro de água destilada.

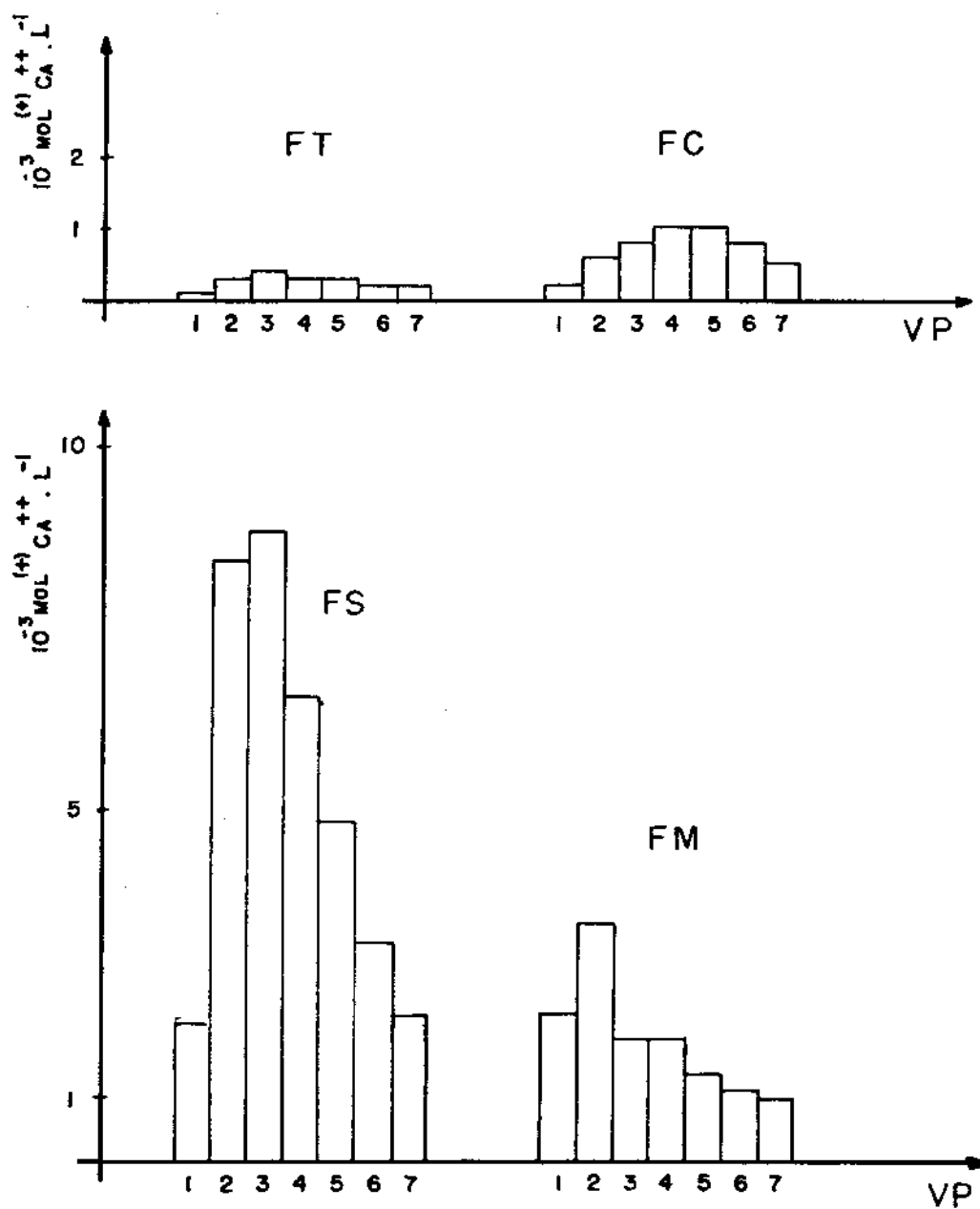


Figura 22: Concentração de cálcio ($10^{-3} \text{ mol}(+) \cdot \text{l}^{-1}$) nas diversas amostragens do percolado dos solos sob vegetação de floresta, após cada aplicação de 1 volume-poro de água destilada.

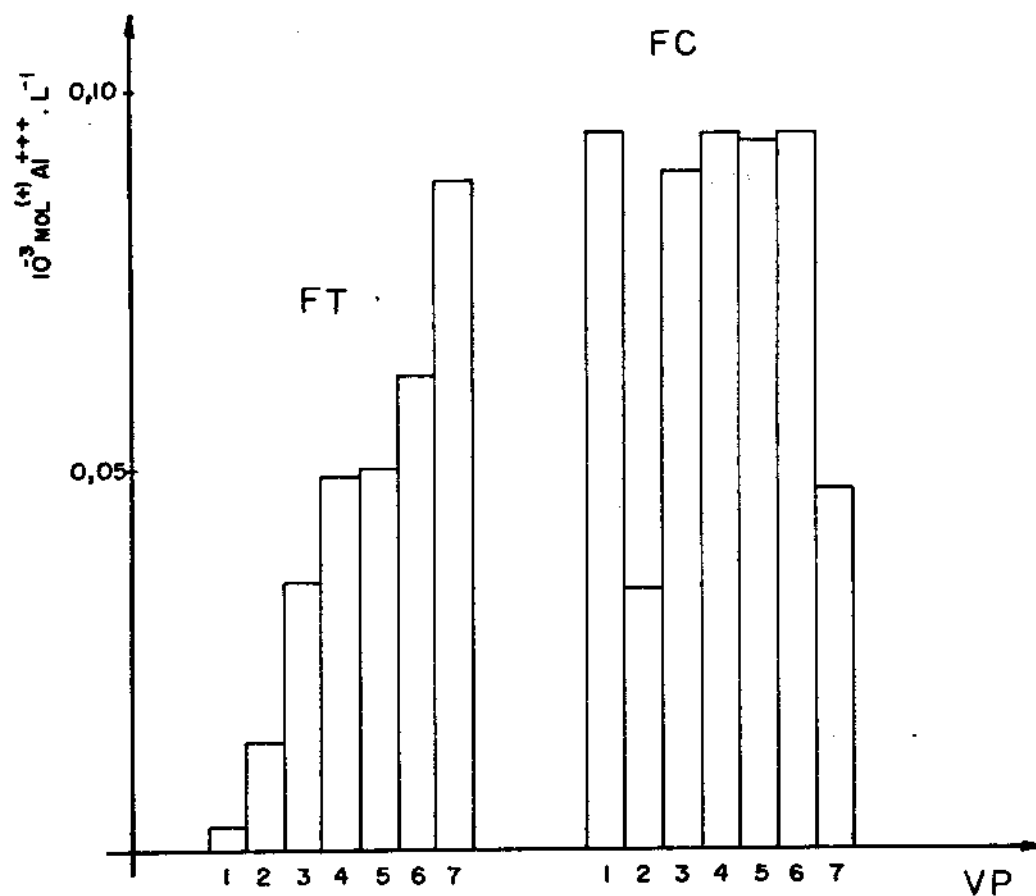


Figura 23a: Concentração de alumínio ($10^{-3} \text{ mol(+) } \cdot \text{ l}^{-1}$) nas diversas amostragens do percolado da testemunha e do tratamento com aplicação isolada de carbonato de cálcio dos solos sob vegetação de floresta, após cada aplicação de 1 volume-poro de água destilada.

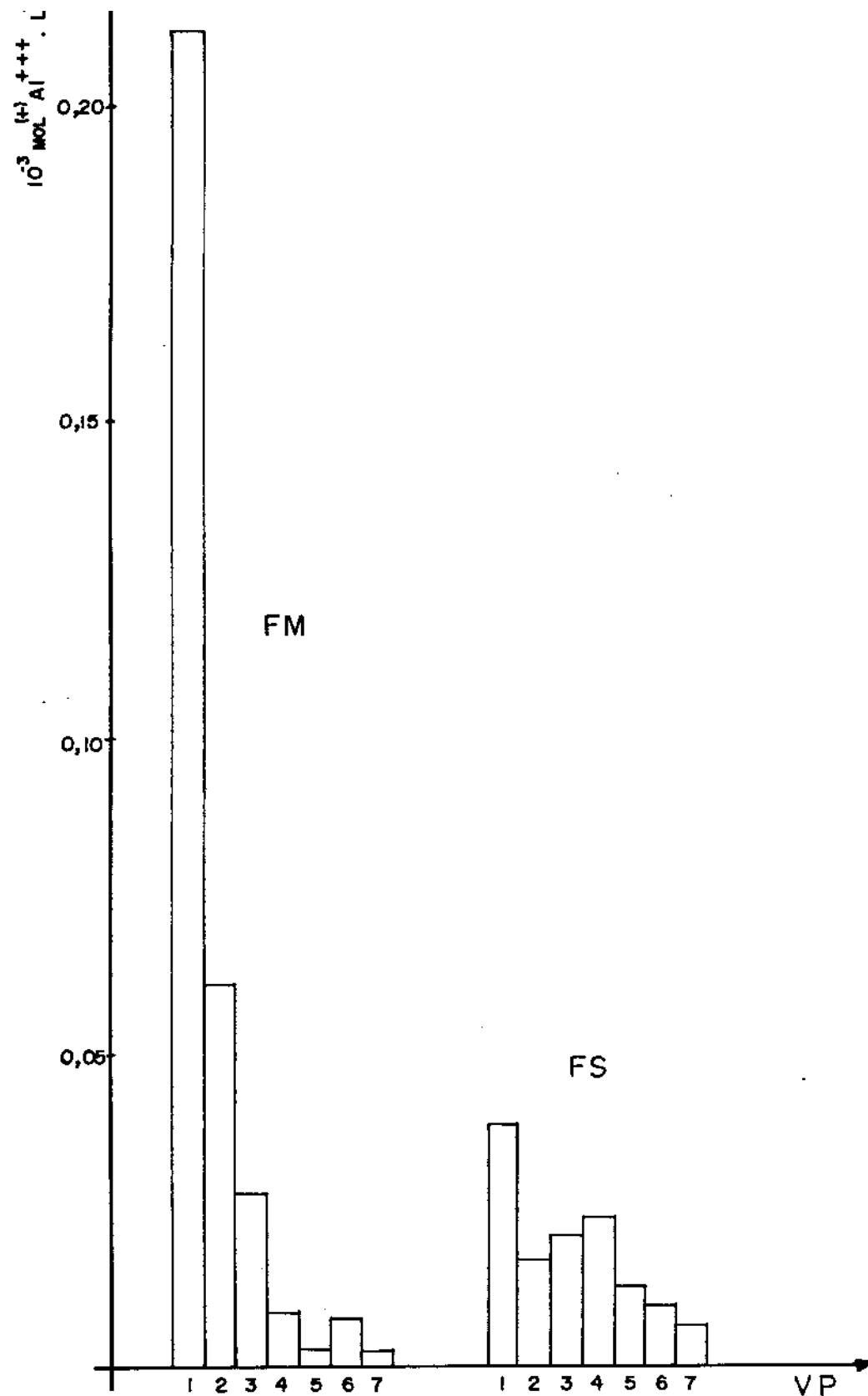


Figura 23b: Concentração de alumínio ($10^{-3} \text{ mol}(+) \cdot \text{l}^{-1}$) nas diversas amostragens do percolado dos tratamentos com aplicação de sulfato de cálcio dos solos sob vegetação de floresta, após cada aplicação de 1 volume-poro de água destilada.

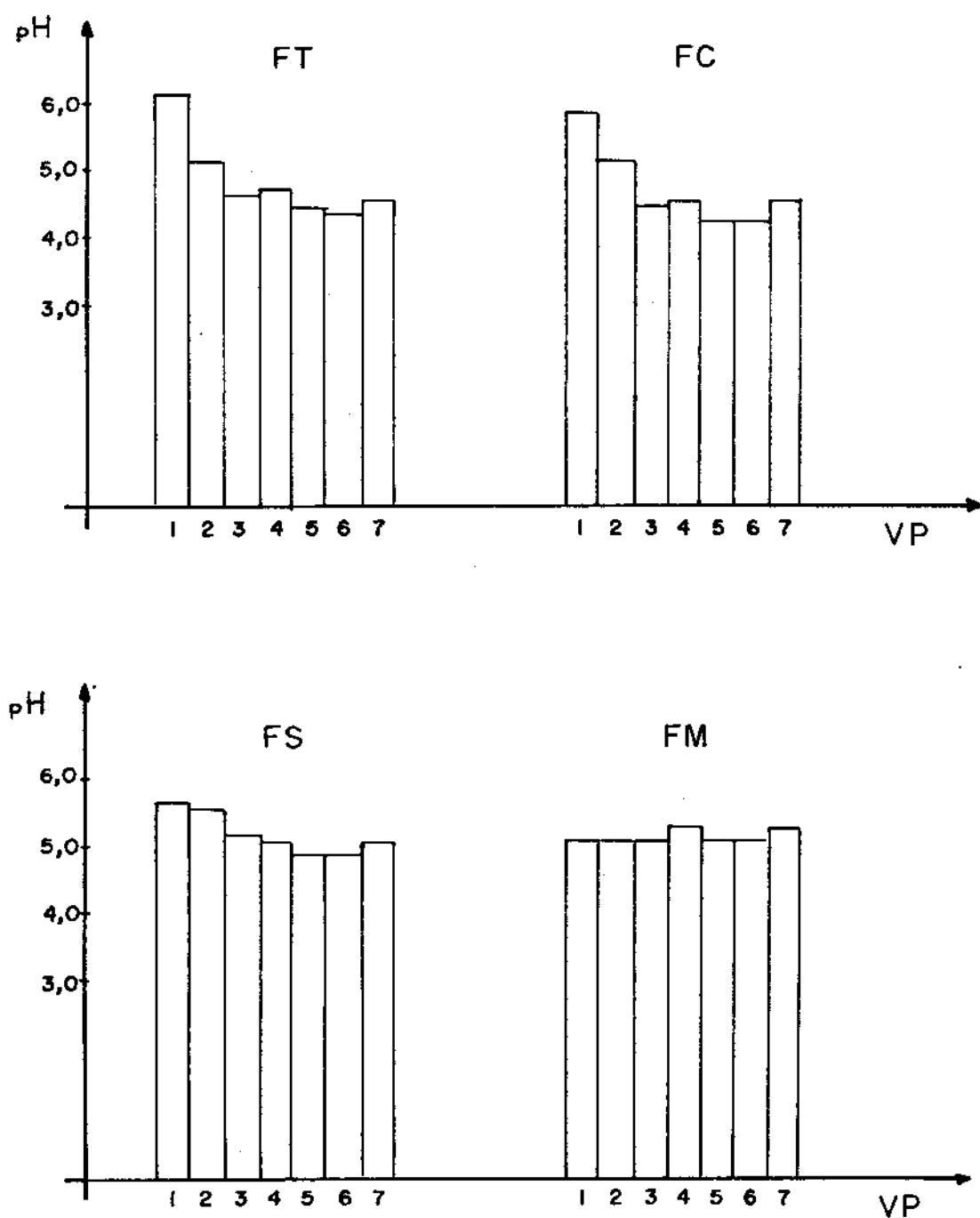


Figura 24: pH nas diversas amostragens do percolado dos solos sob vegetação de floresta, após cada aplicação de 1 volume-poro de água destilada.

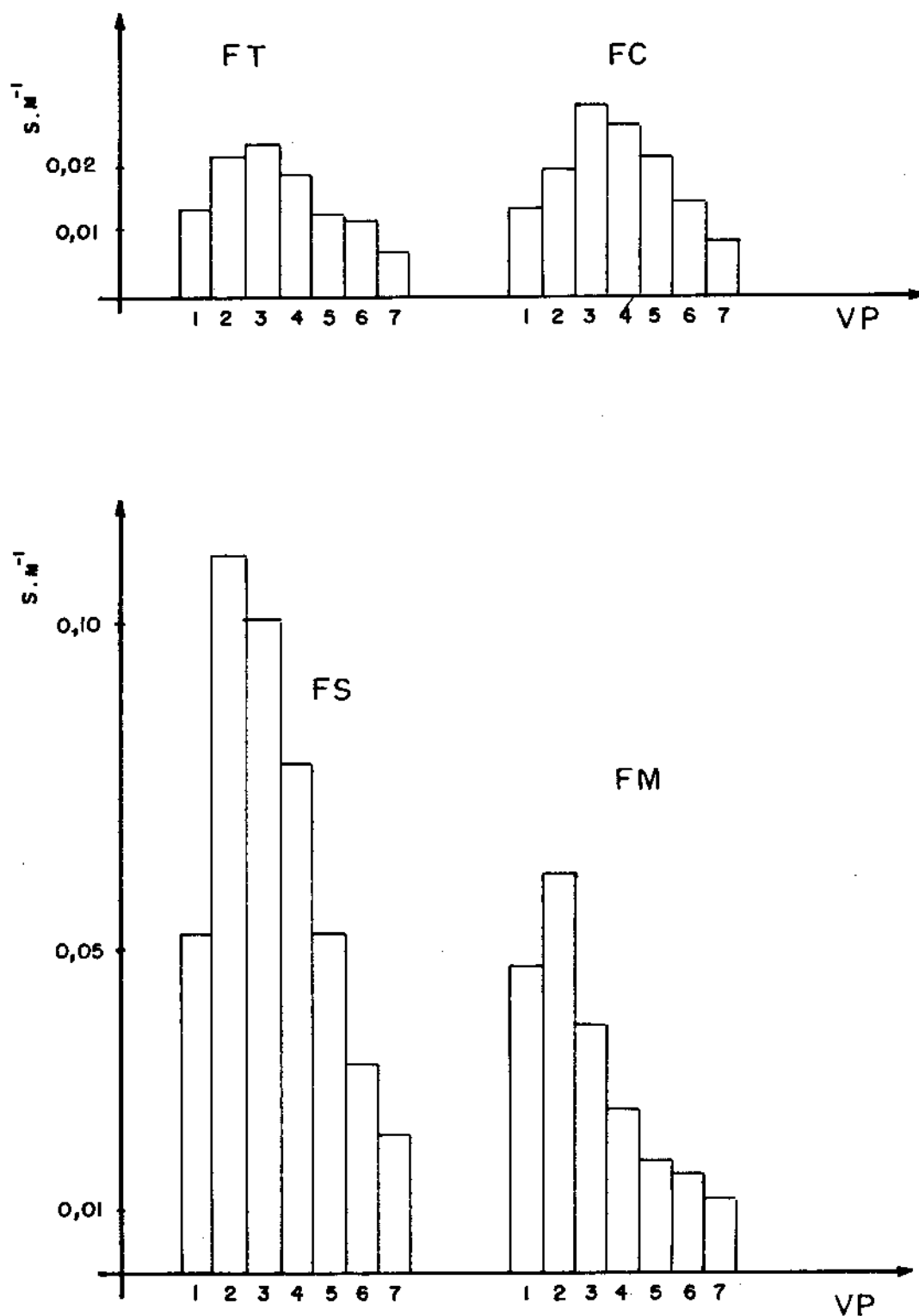


Figura 25: Condutividade elétrica ($S \cdot m^{-1}$ a $25^{\circ}C$) nas diversas amostragens do percolado dos solos sob vegetação de floresta, após cada aplicação de 1 volume-poro de água destilada.

percolado deste tratamento. Este resultado não seria normalmente esperado, uma vez que a adição de carbonato diminuiu drasticamente a quantidade de alumínio livre e, portanto, sua atividade em solução e disponibilidade para lixiviar.

O teste biológico adotado para estimar a toxidez do alumínio presente na camada B, baseado no crescimento radicular de plântulas de sorgo (quadro 14), sugere uma menor atividade de alumínio nos tratamentos com adição de carbonato de cálcio, conforme demonstrado por Hue *et alii* (1986) e Ritchey *et alii* (1983). O precário crescimento radicular nos tratamentos sem aplicação de carbonato de cálcio não podem ser atribuídos à deficiência de cálcio, uma vez que no tratamento com aplicação isolada de sulfato de cálcio o crescimento radicular também foi deprimido.

Assim, uma menor atividade de alumínio no horizonte B, revelado pela planta teste, aliado ao menor teor de alumínio trocável, não está de acordo com os maiores níveis de alumínio solúvel encontrado no lixiviado do tratamento com aplicação isolada de carbonato de cálcio, a menos que o alumínio estivesse presente na forma de um quelato orgânico.

Adams *et alii* (1990) estudando a concentração de alumínio em córregos que captam água de drenagem de áreas com bosque de coníferas e com pastagem de gramíneas observaram que os níveis de alumínio nestas águas não estavam sendo influenciados pela fase sólida gibbsita, e poderiam ser explicados por variações nas reações de troca de cátions. Segundo os autores, as concentrações de alumínio se correlacionaram com as quantidades

de ânions identificados em excesso nas águas de drenagem (obtidos pelo somatório de ânions menos o somatório de cátions), absorvância a 225 nm (estimativa de carbono orgânico dissolvido) e com a soma de CAAT. No entanto, os autores consideraram que os níveis de alumínio nestas águas não foram afetados pelo alumínio solúvel ligado a matéria orgânica, mas sim pela saturação de alumínio no complexo de troca.

Contrariamente, no presente estudo, não se pode atribuir à maior saturação de alumínio no complexo de troca o favorecimento as perdas deste elemento no lixiviado, uma vez que a maior concentração de alumínio ocorreu em solos com menor saturação deste cátion.

Por outro lado, é sabido que a elevação do pH do solo promove a solubilização do húmus e favorece a dispersão das substâncias húmicas (Myers & Thien, 1988). A dispersão destas substâncias orgânicas com o aumento do pH decorre da passagem dos colóides orgânicos de uma fase esfero-coloidal para uma fase linear-flexível (solúvel), devido à expansão da dupla camada iônica com a diminuição da concentração dos íons hidrogênio e/ou alumínio presentes como contra-íons (De Coninck, 1980), resultando em aumentos nos níveis de carbono orgânico dissolvido (Evans, 1986).

Desta forma, com a elevação do pH do solo da camada A, prevaleceram condições favoráveis à solubilização destas substâncias, as quais, por sua vez, poderiam se ligar aos íons presentes na solução do solo, preferencialmente com aqueles capazes de atuarem como núcleos metálicos.

Quadro 7: Efeitos da aplicação de carbonato de cálcio e sulfato de cálcio, isolados ou misturados, nas concentrações de sulfato no percolado.

	 10^{-6} mol (-) SO_4^{--} . l^{-1}						
Tratamentos	 Volume - poro						
	1	2	3	4	5	6	7
past-tes	141	218	140	151	53	138	95
past-car	310	74	81	187	48	158	158
past-sul	3911cd	9997b	13276a	9024b	4213c	2502c	1872e
past-mis	279	566	2029	919	1794	1019	828
flor-tes	218	238	75	172	60	149	169
flor-car	289	172	63	187	64	75	127
flor-sul	3437d	10536a	12003a	7608b	5944c	3295d	2289d
flor-mis	264	1651	1558	750	1812	1238	851

médias seguidas de mesma letra, na mesma linha, não diferem entre si pelo teste de Duncan a 5%. Ausência de letras nas linhas indica que não foi encontrado diferença significativa entre as médias.

Quadro 8: Efeitos da aplicação de carbonato de cálcio e sulfato de cálcio, isolados ou misturados, nas concentrações de magnésio no percolado.

Tratamentos	10^{-6} mol(+) de Mg^{++} . l^{-1}						
	Volume-poros						
	1	2	3	4	5	6	7
past-tes	7	16	13	21	3	48	41
past-car	10	25	33	2	1	21	19
past-sul	50b	169a	171a	103ab	53b	25b	20b
past-mis	21	47	39	12	2	20	23
flor-tes	7	25	41	22	19	46	33
flor-car	4	27	38	18	8	20	18
flor-sul	45c	144b	255a	83bc	83bc	20c	17c
flor-mis	21b	68ab	140a	1b	17b	24b	24b

médias seguidas de mesma letra, na mesma linha, não diferem entre si pelo teste de Duncan a 5%. Ausência de letras na linha indica que não foi encontrado diferença significativa entre as médias.

Quadro 9: Efeitos da aplicação de carbonato de cálcio e sulfato de cálcio, isolados ou misturados, nas concentrações de potássio no percolado.

	 10^{-6} mol(+) K^{+} . l^{-1}						
Tratamentos	 Volume-poros						
	1	2	3	4	5	6	7
past-tes	66d	100bcd	159a	135ab	131ab	106bc	72cd
past-car	71cd	134b	171a	89c	62cd	51d	35d
past-sul	161b	244a	267a	164b	144b	76c	48c
past-mis	103b	155a	92bc	60cd	61cd	66cd	50d
flor-tes	59d	157b	212a	164b	143bc	110c	70a
flor-car	78cd	134b	186a	130b	107bc	81cd	48d
flor-sul	177c	282a	235b	130d	101de	67ef	41f
flor-mis	172a	189a	118b	83bc	83bc	89bc	64c

médias seguidas de mesma letra, na mesma linha, não diferem entre si pelo teste de Duncan a 5%.

Quadro 10: Efeitos da aplicação de carbonato de cálcio e sulfato de cálcio, isolados ou misturados, nas concentrações de cálcio no percolado.

	 10^{-6} mol(+) Ca^{++} . l^{-1}						
Tratamentos	 Volume-poros						
	1	2	3	4	5	6	7
past-tes	115	169	321	224	261	189	196
past-car	206	550	986	949	552	386	285
past-sul	2721cd	8290b	10823a	7637b	3488c	2150cd	1586d
past-mis	738c	2334ab	3011a	2053abc	1152bc	933bc	784c
flor-tes	116	284	448	327	303	220	178
flor-car	218	556	834	1040	1045	766	475
flor-sul	2020d	8381a	8762a	6530b	4829c	3113d	2043d
flor-mis	1996b	3356a	1772b	1778b	1206b	998b	933b

médias seguidas da mesma letra, na mesma linha, não diferem entre si pelo teste de Duncan a 5%. Ausência de letras na linha indica que não foi encontrado diferença significativa entre as médias.

Quadro 11: Efeitos da aplicação de carbonato de cálcio e sulfato de cálcio, isolados ou misturados, nas concentrações de alumínio no percolado.

..... 10^{-6} mol(+) Al^{+++} . l^{-1}							
Tratamentos	 Volume-poros						
	1	2	3	4	5	6	7
past-tes	0b	6ab	23ab	34ab	53ab	64a	47ab
past-car	9b	22ab	75a	67ab	57ab	54ab	35ab
past-sul	29	10	15	45	31	19	22
past-mis	74a	69a	21ab	8b	4b	6b	9b
flor-tes	3b	14b	35ab	49ab	50ab	62ab	88a
flor-car	94	34	89	94	93	94	47
flor-sul	39	17	21	24	13	10	7
flor-mis	213a	61b	28bc	9bc	3c	8bc	2c

médias seguidas de mesma letra, na mesma linha, não diferem entre si pelo teste de Duncan a 5%. Ausência de letra na linha indica que não foi encontrado diferença significativa entre as médias.

Quadro 12: Efeitos da aplicação de carbonato de cálcio e sulfato de cálcio, isolados ou misturados, no pH do percolado.

Tratamentos	pH						
	Volume-poros						
	1	2	3	4	5	6	7
past-tes	6,1a	5,4b	4,8c	4,7cd	4,4e	4,3e	4,5de
past-car	5,9a	5,4b	4,6c	4,6c	4,4c	4,4c	4,6c
past-sul	6,0a	5,4b	5,3bc	4,9de	4,6e	4,6e	5,0cd
past-mis	5,6a	5,2b	5,1b	5,3ab	5,1b	5,0b	5,2b
flor-tes	6,1a	5,1b	4,6c	4,7c	4,4cd	4,3d	4,5cd
flor-car	5,8a	5,1b	4,4c	4,5c	4,2c	4,2c	4,5c
flor-sul	5,6a	5,5a	5,1b	5,0b	4,8b	4,8b	5,0b
flor-mis	5,0a	5,0a	5,0a	5,2a	5,0a	5,0a	5,2a

médias seguidas da mesma letra, na mesma linha, não diferem entre si pelo teste de Duncan a 5%.

Quadro 13: Efeitos da aplicação de carbonato de cálcio e sulfato de cálcio, isolados ou misturados, na condutividade elétrica do percolado.

	1000 S . m ⁻¹						
Tratamentos	 Volume-poros						
	1	2	3	4	5	6	7
past-tes	11	11	13	11	10	8	6
past-car	12	15	21	17	11	7	6
past-sul	53c	95b	125a	89b	45c	26d	18d
past-mis	23bc	39a	36ab	25bc	17c	13c	10c
flor-tes	13ab	21ab	23a	18ab	12ab	11ab	6b
flor-car	13bc	19abc	29a	26ab	21abc	14bc	8c
flor-sul	52c	110a	100a	78b	52c	32d	21d
flor-mis	47b	61a	38bc	25cd	17d	15d	11d

médias seguidas de mesma letra, na mesma linha, não diferem entre si pelo teste de Duncan a 5%. Ausência de letras na linha indica que não foi encontrado diferenças significativas entre as médias.

Quadro 14: Efeitos da aplicação de carbonato de cálcio e sulfato de cálcio, isolados ou misturados, no crescimento radicular de plântulas de sorgo na camada B.

Tratamentos	 comprimento da raiz primária em cm	
	Med-ext	Med-int
past-tes	3,1 b	4,0 b
past-car	6,1 a	7,4 a
past-sul	2,7 b	3,8 b
past-mis	6,1 a	7,1 a
flor-tes	1,9 bc	2,9 bc
flor-car	7,3 a	8,0 a
flor-sul	0,6 c	1,7 c
flor-mis	7,5 a	8,6 a

médias seguidas de mesma letra, dentro da mesma coluna, não diferem entre si pelo teste de Duncan a 5%.

Med-ext = comprimento radicular médio de 2 plântulas/pote, medido na parede vertical da parcela experimental.

Med-int = comprimento radicular médio de 2 plântulas/pote, medido após separação das raízes e do solo.

Na camada A, estas substâncias orgânicas ligaram-se provavelmente aos íons cálcio, uma vez que o ambiente era desfavorável termodinamicamente para a existência de íons alumínio na forma solúvel, devido aos valores de pH encontrados (quadro 16, ítem VI).

Embora seja possível o aumento da concentração de alumínio na solução, com o aumento do pH do solo, devido à solubilização de complexos organo-alumínio (Hargrove, 1986), não é possível aqui distinguir com segurança se houve na camada A, nos tratamentos com aplicação isolada de carbonato de cálcio, a formação de complexos orgânicos com predomínio de cálcio, de alumínio ou com os dois cátions como principais núcleos metálicos.

É possível, no entanto, que o complexo orgânico liberado na camada A da testemunha tivesse maior saturação de alumínio que o complexo orgânico liberado na camada A do tratamento com aplicação isolada de carbonato de cálcio, visto a maior quantidade de alumínio potencialmente livre na testemunha.

Com o propósito de simplificar a discussão, será considerado que houve predominantemente a formação de um complexo organo-cálcio na camada A. Ademais, visto a complexidade destas substâncias, entender esse complexo como estando ligado a proporções distintas de cálcio e alumínio não invalida a hipótese a ser discutida.

Assim, o complexo organo-cálcio formado na camada A teria sido translocado desta para a camada B, e neste novo ambiente teria ocorrido a troca do alumínio livre presente na solução do solo pelo cálcio organicamente complexado, formando-se o complexo

solúvel organo-alumínio.

A existência destes complexos organo-alumínio e organo-cálcio explica porque no tratamento com aplicação isolada de carbonato de cálcio houve o favorecimento para a lixiviação de metais com menor raio iônico hidratado e maior número de cargas, ou seja, justamente aqueles capazes de atuarem como núcleo metálico entre os grupamentos doadores de elétrons das substâncias húmicas. Além disto, a estabilidade destes complexos é forte o suficiente para competir com os sítios de adsorção de cátions existentes no solo e, assim, manter estes metais na forma móvel, conforme sugerido por Hern et alli (1988).

Por outro lado, o fracionamento do húmus do solo não mostrou diferenças entre as frações ácido húmico e ácido fúlvico nos diversos tratamentos com ou sem as fontes de cálcio (Quadro 15). Assim, dever-se-ia encontrar maior proporção de ácidos fúlvicos livres com a aplicação de carbonato de cálcio, por este favorecer a solubilização do húmus do solo e pela observada movimentação do alumínio, possivelmente na forma de um complexo solúvel organo-alumínio. Também a estimativa do teor de carbono orgânico dissolvido (DOC) através de espectrofotometria não mostrou diferenças entre os tratamentos (quadro 16)

No entanto, é possível que a solubilização destas substâncias ocorra a níveis não detectáveis pelos métodos analíticos adotados neste experimento. Schoendu & Bettany (1987) trabalhando com solos sob vegetação de floresta (Typic Cryoboralf), pastagem nativa (Andic Haploboroll) e gleizado (Argiaquoll), não observaram grandes acumulações de matéria orgânica nos horizontes sub-superficiais, como é típico em B-

espódico, mas foi evidente a lixiviação de matéria orgânica nos solos estudados, quando esta foi expressa em termos de alterações na composição química do húmus nos diversos sub-horizontes (o húmus das camadas inferiores apresentaram-se quimicamente mais semelhantes à ácidos fúlvicos).

Por outro lado, Evans & Zelazny (1987) e Evans *et alii* (1988) verificaram que aumentos na concentração do ânion sulfato no solo favorece a liberação de carbono orgânico dissolvido (DOC), resultando na formação de complexos meta-estável com o ânion sulfato através de pontes de cátions polivalentes, o que promove a liberação destes complexos orgânicos dentro da solução do solo (Evans & Zelazny, 1987).

No presente estudo, em nenhum dos tratamentos contendo sulfato de cálcio observaram-se quantidades expressivas de alumínio no percolado que justificassem a presença de um complexo do tipo organo-alumínio. A aplicação isolada de sulfato de cálcio deveria favorecer a liberação de substâncias orgânicas, uma vez que o ânion sulfato compete com o DOC de baixo peso molecular pelos sítios de adsorção do solo (Evans, 1986). Além disto, a aplicação da mistura de carbonato e sulfato de cálcio também deveria favorecer a liberação destas substâncias, uma vez que o aumento do pH do solo além de favorecer a passagem das substâncias orgânicas da forma esfero-coloidal para a forma linear-flexível, aumenta a solubilidade de compostos parcialmente solúveis de sulfato com hidróxidos de alumínio ou ferro, presentes em solos

Quadro 15: Efeitos da aplicação de carbonato de cálcio e sulfato de cálcio, isolados ou misturados, no teor de carbono orgânico do solo nas frações húmicas da camada A. Onde "C-org" = carbono orgânico prontamente oxidável; "H" = fração humina; "AH" = fração ácido húmico; "AF" = fração ácido fúlvico; e "AFL" = fração ácido fúlvico livre.

Tratamentos g C . Kg⁻¹ de solo

	C-org	H	AH	AF	AFL
past-tes	17,4d	7,3d	0,9b	0,9	0,8
past-car	17,6cd	8,2bc	0,9b	0,8	0,7
past-sul	17,1d	8,0cd	0,8b	1,2	0,5
past-mis	18,9c	8,2bc	1,1b	1,1	0,7
flor-tes	23,3a	9,2ab	1,9a	1,2	0,7
flor-car	20,9b	9,3a	1,9a	1,2	0,8
flor-sul	23,3a	9,2ab	2,0a	1,3	0,7
flor-mis	23,8a	8,8abc	1,7a	1,2	0,7

médias seguidas de mesma letra minúscula, dentro da mesma coluna, não diferem entre si pelo teste de Duncan a 5%. Ausência de letras indica que os resultados não diferem entre si pelo teste adotado.

Quadro 16: Efeitos da aplicação de carbonato de cálcio e sulfato de cálcio, isolados ou misturados, nos níveis de carbono orgânico dissolvido - DOC - no percolado. (estimativa: $DOC = Abs \times 50$; onde Abs = absorvância a 330 nm).

	 mg . L ⁻¹						
Tratamentos	 Volume-poros						
	1	2	3	4	5	6	7
past-tes	0,27	0,28	0,18	0,08	0,18	0,08	0,07
past-car	0,53	0,57	0,63	0,28	0,20	0,23	0,17
past-sul	1,07	0,72	0,70	0,40	0,38	0,35	0,28
past-mis	0,47	0,60	0,48	0,23	0,32	0,25	0,28
flor-tes	0,48	0,48	0,43	0,27	0,35	0,28	0,27
flor-car	0,33	0,32	0,38	0,25	0,42	0,28	0,25
flor-sul	0,63	1,08	0,78	0,80	0,48	0,32	0,25
flor-mis	0,63	0,78	0,70	0,43	0,47	0,35	0,28

Ausência de letras, na mesma linha ou na mesma coluna, indica que não foi encontrado diferenças significativas entre as médias, pelo teste de Duncan a 5%.

muito ácidos (Korentajer *et alii*, 1983), possibilitando assim maior atividade dos íons sulfato.

A possível inexistência destes complexos orgânicos solúveis, nos tratamentos com aplicação de sulfato de cálcio pode ser explicado com base nos efeitos da força iônica e da atividade dos íons cálcio sobre a configuração espacial do DOC.

Possivelmente, apesar da elevação do pH e da competição do ânion sulfato com as substâncias orgânicas pelos sítios de adsorção, a compressão da dupla camada pela solubilização do sulfato de cálcio impediu a passagem das substâncias orgânicas da forma insolúvel (esfero-coloidal) para a forma solúvel (linear-coloidal), devido a maior força iônica e/ou atividade de cálcio, conforme mecanismo sugerido por De Coninck (1980).

A maior atividade dos íons cálcio nos tratamentos com aplicação de sulfato de cálcio, pode resultar na compressão da dupla camada da superfície dos colóides orgânicos, independentemente da força iônica da solução, devido a força da ligação do cálcio com os grupamentos ionizáveis da matéria orgânica (De Coninck, 1980), havendo desta forma o impedimento à mobilização das substâncias orgânicas.

Em decorrência deste fenômeno, não havendo a solubilização de substâncias orgânicas capazes de quelatar os íons alumínio, estes ficaram retidos no solo. Alumínio estaria presente principalmente na forma do par iônico sulfato de alumínio, o qual pode ser facilmente readsorvido pelas superfícies dos óxidos de ferro e/ou alumínio (Evans & Zelazny, 1987), ou seja, removidos da solução e presos na forma lábil. Os outros íons

presentes na fase aquosa (magnésio, potássio e cálcio), devido à menor reatividade com os óxidos em relação ao alumínio (menor força de ligação com os componentes do solo), seriam então mais facilmente lixiviados acompanhando o ânion sulfato.

VI. PROCESSOS DE MOVIMENTAÇÃO DE CÁTIONS RELACIONADOS AO ÂNION SULFATO.

As reações envolvendo o ânion sulfato durante seu movimento descendente no solo devem ser consideradas para melhor entendimento da movimentação dos cátions no solo, uma vez que, quando o sulfato ocorre como principal ânion no sistema, a sua disponibilidade para lixiviar pode determinar a taxa de movimentação dos cátions acompanhantes (Bolan *et alii*, 1988).

Os resultados apresentados nos quadros de números 17 e 18, mostram que todos os tratamentos com aplicação de fontes de cálcio foram efetivos em aumentar o pH em água, tanto na camada A quanto na camada B. O mesmo comportamento foi observado para o pH em solução de cloreto de potássio molar (pH-KCl), à exceção da aplicação isolada de sulfato de cálcio que não logrou aumentar o pH em água na camada A-pastagem e o pH em KCl molar na camada A-e B-floresta.

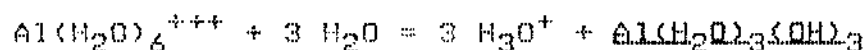
Concomitantemente, observa-se que os tratamentos foram efetivos em aumentar a CTC (Capacidade de troca catiônica a pH

7,0) em ambas as camadas de solo. Na camada A-pastagem estes efeitos estiveram relacionados à aplicação de carbonato de cálcio, enquanto que na camada A-floresta somente a aplicação isolada de sulfato de cálcio foi efetiva em aumentar a CTC. Já na camada B, invariavelmente, os aumentos da CTC estiveram relacionados à aplicação de sulfato de cálcio, seja isoladamente ou não.

Paralelamente, observa-se aumentos da CTC efetiva (soma de CAAT trocáveis mais alumínio trocável) em ambas as camadas de solo.

Na camada A, este aumento esteve intimamente relacionado aos aumentos do pH do solo e a liberação de sítios de troca originalmente ocupados por hidrogênio e/ou alumínio. A neutralização da acidez ativa (prótons presentes na fase solução) promove o deslocamento de cátions ácidos (prótons e alumínio) adsorvidos no complexo de troca catiônica. Na fase aquosa, os íons alumínio sofrem hidrólise, segundo a reação 3, aumentando a acidez ativa e precipitando o alumínio trocável.

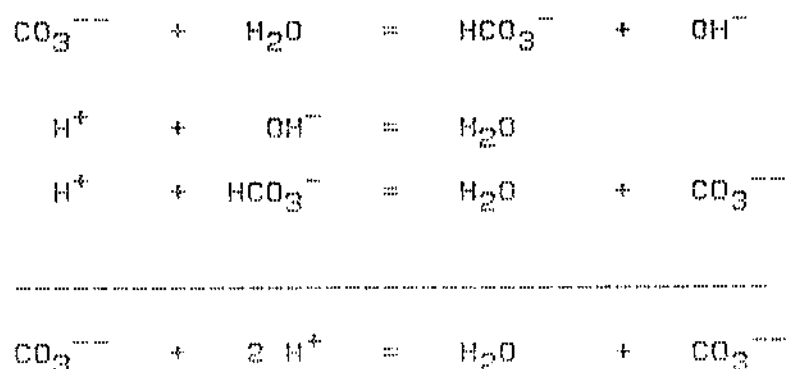
reação 3:



Devido a presença de carbonato (e conseqüentemente, bicarbonato) no sistema, os prótons gerados pela reação 3 e os desorvidos do complexo de troca são neutralizados segundo a

reação 4. O resultado líquido desse processo é a precipitação do alumínio e a diminuição da acidez ativa, da acidez trocável e da acidez potencial, conforme pode ser verificado no quadro 5, nos tratamentos em que houve a aplicação de carbonato de cálcio.

reação 4:



No entanto, na camada B os aumentos na CTC efetiva não estiveram relacionados à liberação de sítios de troca originalmente ocupados por hidrogênio e/ou alumínio, pois, nestes os aumentos na CTC efetiva ocorreram independentemente de aumentos no pH. Assim, nesta segunda camada, os aumentos na CTC efetiva podem ser atribuídos à geração de novos sítios de adsorção de cátions, uma vez que a maior CTC efetiva não se deu em detrimento da acidez potencial.

Os resultados relativos à determinação do PESN (ponto de efeito salino nulo), na camada B, confirmam, em função do abaixamento do PESN, a geração de novos sítios de adsorção de cátions com a aplicação de sulfato de cálcio, isoladamente ou em mistura com o carbonato de cálcio (quadro 18).

Observa-se, ainda, que na camada A a aplicação de sulfato de cálcio promoveu diminuições nos teores de alumínio trocável, não afetando, entretanto, o teor de alumínio trocável na camada B, embora em ambas as camadas este tratamento tenha sido efetivo em promover aumentos no teor de cálcio trocável.

Na presença de carbonato de cálcio, as diminuições nos teores de alumínio trocável estiveram relacionadas à neutralização da acidez do solo. No entanto, na ausência da aplicação de carbonato de cálcio as diminuições nos teores de alumínio trocável não podem ser atribuídas as reações de neutralização da acidez do solo.

Assim, temos dois efeitos distintos no que se refere aos tratamentos com aplicação de sulfato de cálcio:

a) na camada A, onde houve diminuição do teor de alumínio trocável, sem haver a geração de novos sítios de adsorção e;

b) na camada B, onde houve a geração de novos sítios de adsorção, sem haver diminuições no teor de alumínio trocável.

Na camada B, onde as propriedades eletroquímicas dos minerais de argila predominam sobre as propriedades dos colóides orgânicos, a reação predominante do sulfato deslocado da camada A para a camada B foi provavelmente a sua adsorção química na superfície dos óxidos presentes no solo, concordando com resultados de Lobo (1986). A adsorção específica de alta afinidade do ânion sulfato, ao transferir sua carga à superfície adsorvente, geraria novos sítios para adsorção de cátions, promovendo assim os aumentos observados na CTC (a pH 7,0) e CTC efetiva.

Quadro 17: Efeitos da aplicação de carbonato de cálcio e sulfato de cálcio, isolados ou misturados, no pH em água (pH-H₂O), pH em KCl 1M (pH-KCl), CTC (capacidade de troca catiônica a pH 7,0), CTC-ef (soma de CAAT trocáveis + alumínio trocável) e PESN (ponto de efeito salino nulo), da camada A.

Tratamentos	. cmol(+) . Kg ⁻¹ solo .				
	pH-H ₂ O	pH-KCl	CTC	CTC-ef	PESN
past-tes	4,59e	3,78f	5,95d	1,88d	3,1
past-car	6,29a	5,57a	6,65c	4,61a	3,4
past-sul	4,68e	3,93e	6,31cd	2,18d	3,2
past-mis	5,84b	4,93b	6,68c	3,88b	3,2
flor-tes	4,12g	3,40g	7,95b	2,57c	3,0
flor-car	5,51c	4,74c	8,35ab	4,57a	3,1
flor-sul	4,30f	3,52g	8,74a	2,75c	2,8
flor-mis	5,19d	4,23d	8,39ab	3,51b	3,2

médias seguidas de mesma letra minúscula, dentro da mesma coluna, não diferem entre si pelo teste de Duncan a 5%. Ausência de letras indica que os resultados não diferem entre si pelo teste utilizado.

Quadro 18: Efeitos da aplicação de carbonato de cálcio e sulfato de cálcio, isolados ou misturados, no pH em água (pH-H₂O), pH em KCl 1M (pH-KCl), CTC (capacidade de troca catiônica a pH 7,0), CTC-ef (soma de CAAT trocáveis + alumínio trocável) e PESN (ponto de efeito salino nulo), da camada B.

Tratamentos	. cmol(+) . Kg ⁻¹ solo.				
	pH-H ₂ O	pH-KCl	CTC	CTC-ef	PESN
past-tes	4,62d	4,51c	2,78c	0,59d	5,20a
past-car	4,94a	4,72a	2,86c	0,86c	5,08ab
past-sul	4,81bc	4,42d	3,52a	1,50a	4,53c
past-mis	4,95a	4,65b	3,58a	1,41ab	4,78bc
flor-tes	4,62d	4,38de	2,77c	0,61d	5,05ab
flor-car	4,92ab	4,62b	2,89c	0,90c	5,04ab
flor-sul	4,75c	4,34e	3,69a	1,48a	4,55c
flor-mis	4,91ab	4,23d	3,31b	1,29b	4,72c

médias seguidas de mesma letra minúscula, dentro da mesma coluna, não diferem entre si pelo teste de Duncan a 5%.

Esta adsorção não provocou aumentos do pH-KCl (pH determinado em solução de KCl molar). Se considerarmos, portanto, que a adsorção do ânion sulfato não resultou em deslocamento (troca) de hidroxilas adsorvidas, é possível que o mecanismo de adsorção de sulfato ocorrendo nestes solos seja semelhante ao proposto por Zhang *et alii* (1987), impossibilitando assim reduções, mesmo que pequenas, no teor de alumínio trocável nesta camada. Por outro lado, a ausência de efeito sobre o pH-KCl pode ser devido a aumentos da concentração salina da solução decorrente da solubilização do sulfato de cálcio adicionado, que ao comprimir a dupla camada promove a liberação de prótons para a fase aquosa diminuindo assim o pH do meio.

No entanto, deveria-se ter notado também abaixamento do pH-H₂O (pH em água), o que não foi observado. Pelo contrário, a aplicação isolada de sulfato de cálcio resultou em aumento no pH-H₂O. Este aumento pode ser atribuído a maior saturação de CAAT no complexo de troca, conforme sugerido por Johnson *et alii* (1986), que descreveram a seguinte relação entre saturação de cátions, força iônica e pH, formulada através de generalização do coeficiente de seletividade (Q) que descreve a troca de cátions e hidrogênio nos sítios de adsorção:

$$Q = ((H^+)_{r+} \cdot C^{r+}) / ((C^{r+})_{+} \cdot H^{+*}), \text{ donde se obtém:}$$

$$H^{+*} = (((H^+)_{r+} \cdot C^{r+}) / ((C^{r+})_{+} \cdot Q)) \cdot e^{(1/r)} \quad (\text{eq. 12})$$

onde: $\langle \rangle$ = atividade fase de troca;

" " = atividade fase solução;

C = cátion básico;

r = valência.

Ou seja, pode-se alterar o pH do solo, mudando $\langle H^+ \rangle$ ou $\langle C^{r+} \rangle$, mudanças estas de efeito mais duradouro, uma vez que devido ao reduzido pool de H^+ e C^{r+} , as mudanças nesta fase teriam efeito efêmero. Assim, aumentos da atividade de prótons na fase de troca resulta em menores valores de pH na fase solução e, aumentos da atividade de cátions (CAAT) na fase de troca resulta em maiores valores de pH na fase solução.

Com efeito, os aumentos nos teores de cálcio trocável na camada B deram-se independentemente da neutralização do alumínio trocável, dependendo pois, praticamente, apenas da geração de novos sítios de adsorção. Esta maior saturação de cálcio poderia aumentar o pH-H₂O, conforme sugerido pela equação 12.

Além disto, no tratamento com a mistura das duas fontes de cálcio, a presença de bicarbonato na solução percolada da camada A para a camada B provavelmente dificultou a adsorção do ânion sulfato, à vista do menor abaixamento do PESN e menores aumentos na CTC e CTC efetiva. Bolan *et alii* (1988) observaram que a incubação de solos com carbonato de cálcio promoveu aumentos nas cargas negativas e pequenas reduções nas cargas positivas, diminuindo, no entanto, o número de sítios para adsorção de sulfato. O bicarbonato, deslocado da camada A para a camada B,

poderia causar efeitos semelhantes ao aumentar a eletronegatividade das superfícies adsorventes através da desorção de prótons e assim, diminuir a adsorção do sulfato.

Por outro lado, embora o solo da camada A apresente basicamente a mesma mineralogia do solo da camada B, na camada A, devido ao seu maior teor de carbono orgânico, os colóides minerais provavelmente encontram-se revestidos por substâncias húmicas, conforme descrito em Stevenson (1982), onde cátions metálicos e hidrogênio fazem a ponte entre os grupamentos acídicos do húmus e os sítios de adsorção catiônica dos minerais de argila.

Por sua vez, superfícies de óxidos carregadas positivamente podem também estarem revestidas por estas substâncias orgânicas. Disto resulta que a superfície adsorvente dos colóides da camada A seja mais eletronegativa que a superfície adsorvente dos colóides da camada B.

Neste ambiente, a adsorção do ânion sulfato é dificultada. Marsh *et alii* (1987) notaram que há pouca ou nenhuma adsorção de sulfato na ausência de sítios de carga positiva, indicando ser o sulfato adsorvido pelos sítios de carga positiva. Além disto, DOC também compete com sulfato pelos sítios de adsorção do solo (Nodvin *et alii*, 1986a), sendo que em horizontes onde há maior teor de matéria orgânica, a competição torna-se mais efetiva. Disto resulta que a concentração iônica dos ânions sulfato na nuvem de contra-íons em torno destas superfícies adsorventes também será afetada.

Consequentemente, os ânions sulfato oriundos da solubilização do sulfato de cálcio adicionado, não podendo ser

adsorvidos, são desviados para outras reações, dentre estas aquelas relacionadas à precipitação do alumínio deslocado do complexo de troca pelo aumento da atividade dos íons cálcio no sistema, levando à formação de minerais do tipo da alunita e da basuluminita, conforme proposto por Reeve & Sumner (1972), Pavan *et alii* (1984), Sumner *et alii* (1986a), entre outros autores.

Assim, dependendo das características eletroquímicas dos colóides existentes no solo, haveria favorecimento para a adsorção do sulfato nas superfícies minerais ou para reações envolvendo a precipitação dos íons de alumínio por ventura presentes.

Estes dois processos representam, pois, os principais mecanismos capazes de remover o ânion sulfato da fase aquosa e, portanto, de afetar a mobilidade dos cátions acompanhantes. A mobilidade dos cátions acompanhantes do ânion sulfato pode ser aumentada, portanto, através de mecanismos que aumentem a eletronegatividade das superfícies adsorventes, como a adsorção específica de fosfato (Bolan *et alii*, 1988) ou a elevação do pH do solo (Korentajer *et alii*, 1983), e diminuição da disponibilidade de íons alumínio livre.

VII. EFEITOS DA COBERTURA VEGETAL E CONSIDERAÇÕES FINAIS SOBRE A MOVIMENTAÇÃO DE CÁTIOS.

A cobertura vegetal determinou diferenças nos níveis de matéria orgânica entre as duas amostras de solos coletadas sob vegetação de pastagem nativa e floresta secundária, à profundidade de 0 a 5 cm.

Os teores de carbono orgânico e das frações humina e ácidos húmicos foram superiores na camada A-floresta em relação à camada A-pastagem, não se constatando diferenças entre os teores de ácidos fúlvicos e ácidos fúlvicos livres entre estas duas camadas.

Provavelmente, o maior teor de carbono orgânico na camada A-floresta seja um dos fatores responsáveis pela maior acidez ativa e trocável desta camada, conforme já discutido anteriormente.

No entanto, apesar destas diferenças, os dois sistemas comportaram-se de forma semelhante diante dos tratamentos aplicados, quanto à movimentação de cátions; em ambos os solos a

aplicação isolada de carbonato de cálcio, em relação à testemunha, promoveu maior movimentação de alumínio e menores perdas de potássio e magnésio; a aplicação isolada de sulfato de cálcio reduziu as perdas de alumínio, favorecendo as de cálcio, magnésio e potássio. A mistura das duas fontes de cálcio também comportou-se de maneira semelhante nos dois solos, promovendo maiores perdas de cálcio, diminuição das perdas de alumínio e potássio, e não afetando as perdas de magnésio.

Ao lado destas tendências semelhantes, foram observadas diferenças quantitativas entre os dois sistemas (pastagem e floresta), para um mesmo tratamento, quanto à movimentação de alumínio e potássio.

Para os tratamentos com aplicação isolada de carbonato de cálcio e testemunha, as perdas de alumínio foram maiores nos solos sob vegetação de floresta. Para os tratamentos com aplicação de sulfato de cálcio, não foram observadas diferenças na movimentação de alumínio entre os dois sistemas.

O maior teor de matéria orgânica na camada A-floresta em relação a A-pastagem promove maior tamponamento do pH do solo. Desta forma, há uma tendência de se obter menor pH de equilíbrio na testemunha e nos tratamentos com aplicação de carbonato de cálcio na camada A-floresta, conforme observado.

Este menor pH de equilíbrio possibilita uma maior atividade de alumínio na solução do solo, favorecendo sua lixiviação na forma de compostos organo-alumínio.

Quanto à movimentação do íon potássio, foi também observado maior movimentação nos solos sob floresta em relação os solos sob

pastagem, no tratamento com aplicação de carbonato de cálcio. Esta diferença também pode ser explicada pela maior acidez dos solos da camada A-floresta, a qual possibilitaria uma competição mais intensa entre o íon potássio e o íon hidrogênio pelos sítios de troca catiônicos, desfavorecendo a retenção de potássio pela menor afinidade deste íon pelos colóides do solo. Os efeitos da cobertura vegetal neste processo poderia se dar através do menor pH de equilíbrio destes solos. Não se pode afirmar que os sítios de troca de cátions dos colóides orgânicos e organo-minerais, nos solos sob as duas coberturas vegetais, possuíam uma distinta afinidade pelo íon potássio.

Em resumo, a metodologia adotada não permite distinguir se a cobertura vegetal de floresta secundária produz ou não substâncias orgânicas mais móveis e/ou com maior capacidade de quelação e transporte de metais do que a cobertura de vegetação de pastagem nativa, ou se sob a cobertura de pastagem existem sítios para retenção de potássio mais fortes do sob cobertura de floresta. As diferenças observadas podem ser explicadas pelo efeito dos níveis de carbono orgânico no pH dos solos.

Por outro lado, na camada A-pastagem, a aplicação de carbonato de cálcio, isolada ou em mistura, causou aparente aumento no teor de humina em relação à testemunha, não se observando o mesmo fenômeno na camada A-floresta.

O maior valor de pH encontrado na camada A-pastagem após a aplicação de carbonato de cálcio não se coaduna com os aumentos observados no teor de humina, uma vez que ao se aumentar o pH do solo estaria favorecendo-se a repulsão entre os colóides orgânicos e minerais do solo, pela maior deprotonação dos

grupamentos acídicos destes dois grupos de substâncias.

Por sua vez, o aumento do pH do solo com a aplicação de carbonato, ao favorecer a precipitação do alumínio trocável em polímeros precursores da gibbsita, poderia ter originado novas superfícies com potencial eletropositivo para a atração das substâncias orgânicas, uma vez que o pH de equilíbrio do solo estava a valores bem abaixo do ponto de carga zero (PCZ) dos minerais deste tipo.

Ao mesmo tempo, o aumento do pH de equilíbrio do solo estaria favorecendo a deprotonação das superfícies orgânicas, aumentando o potencial eletronegativo da superfície destes colóides.

Assim, enquanto a precipitação do alumínio em polímeros do tipo gibbsita estaria contribuindo para a formação de novos núcleos minerais para a formação de complexos organo-minerais, o aumento do pH observado na camada A-pastagem geraria maior abundância de sítios carregados negativamente nas substâncias orgânicas. Os dois efeitos sendo mais intensos na camada A-pastagem em relação a camada A-floresta teriam contribuído para os aumentos no teor de humina na camada A-pastagem. Não se pode explicar, entretanto, porque estes complexos organo-minerais, recém-formados, não teriam sido redissolvidos com a extração alcalina dos ácidos húmicos + fúlvicos.

A movimentação dos cátions nos solos sob vegetação de floresta e de pastagem mostraram as mesmas tendências gerais, só diferindo de intensidade nos dois sistemas.

Assim, o movimento descendente de um íon no solo pode ser

descrito como um processo controlado pelas interações deste íon com os constituintes da fase sólida, gasosa e aquosa do solo.

No processo de lixiviação o íon necessita estar acompanhado de outro íon de carga oposta, para manter a eletroneutralidade da solução que percola (Pavan & Volkeweiss, 1986). Desta forma, durante o processo de lixiviação é formado um complexo entre o íon e seu par acompanhante.

Este complexo é constituído por um átomo ou molécula atuando como grupo central, o qual se associa em sua esfera de coordenação a outros átomos ou moléculas, denominados de ligantes. O complexo formado pode ter um ou mais ligantes em torno do núcleo central. Se o grupo central e o ligante estão em contato direto, o complexo é chamado de "inner-sphere"; se uma ou mais moléculas de água estão interpostas entre o grupo central e o ligante, o complexo é chamado de "outer-sphere" (Sposito, 1989; Bohn *et alii*, 1985). Quando em um complexo do tipo "inner-sphere" há dois ou mais grupamentos funcionais de um mesmo ligante em coordenação com o grupo central, o complexo é denominado de quelante (Stevenson 1982).

Na solução do solo, um mesmo tipo de complexo pode ser simultaneamente "inner-sphere" ou "outer-sphere" (Sposito, 1989) e, devido à complexa estrutura dos compostos organo-metálicos, uma mesma substância orgânica pode estar presente, ao mesmo tempo, como quelato e complexo simples (De Coninck, 1980). Por esta razão, estes diferentes tipos de complexos serão reunidos indistintivamente sob o nome de complexos meta-estáveis.

Quanto maior a energia de ligação entre os constituintes do complexo meta-estável, maior a possibilidade do par formado

manter-se em solução e lixiviar, mesmo por algum tempo após alterações nas condições de equilíbrio que prevaleciam durante a formação do par solúvel. Por outro lado, sendo baixa a energia de ligação entre os constituintes do complexo meta-estável, a menor perturbação nas condições de equilíbrio pode levar ao desacoplamento do par solúvel.

A ordem de estabilidade, e portanto da força de ligação destes complexos meta-estáveis é:

quelato > complexo simples

e

"inner-sphere" > "outer-sphere".

Cátions metálicos com maior número de carga e menor raio iônico hidratado tendem a formar complexos mais estáveis, do tipo "inner-sphere", o mesmo podendo-se dizer para os grupamentos com alta capacidade de doar elétrons (grupamentos carboxílicos de substâncias orgânicas).

Existem, no entanto, inúmeros processos que provocam a remoção do íon da fase aquosa para a fase sólida ou gasosa, podendo desfazer deste modo o complexo meta-estável, e assim, impedir a lixiviação.

A força de remoção de cada um dos possíveis processos, em relação à força de ligação do complexo meta-estável, irá determinar se o íon mantém-se em solução ou se será removido desta.

Assim, a remoção do elemento da fase aquosa pode dar-se pelo desacoplamento do complexo meta-estável ou pela remoção de todo o complexo meta-estável, no caso do par solúvel apresentar

elevada reatividade com a fase sólida ou gasosa do solo. Dentre os principais processos que podem ocorrer, podem ser citados, genericamente, a adsorção química, a absorção radicular ou microbiana, entre outros.

Desta forma, cátions ou ânions que apresentam elevada reatividade com a fase sólida ou gasosa, somente lixiviam se forem capazes de formar complexos meta-estáveis com ligações de elevada energia ou, se as condições predominantes no meio diminuïrem a força de remoção destes íons da fase aquosa.

Como exemplo, o alumínio que é fortemente retido pelo complexo de troca catiônico, só é capaz de lixiviar se acompanhado de um ligante capaz de diminuir sua reatividade com o solo, tal como o fluoreto (Oates & Caldwell, 1985) ou quelante orgânico (De Coninck, 1980). Outra possibilidade seria a movimentação do alumínio acompanhando os ânions em excesso na solução, em solos com elevada saturação deste elemento na fase trocável (Adams *et alii*, 1990).

Assim, a maior concentração de alumínio solúvel no lixiviado dos tratamentos com aplicação isolada de carbonato de cálcio pode ser atribuído ao efeito do carbonato, ao elevar o pH da camada A, em favorecer a mobilização de substâncias orgânicas. Essas substâncias liberadas na camada A poderiam então ser transportadas para a camada B, acompanhadas do íon cálcio ou mesmo de alumínio; na camada inferior, devido a maior saturação de alumínio, haveria o favorecimento para a formação de um complexo meta-estável entre estas substâncias e o alumínio, conforme sugerido por Hern *et alii* (1988). A troca de cálcio por alumínio na substância orgânica seria favorecido pela maior

afinidade do ligante orgânico pelo alumínio.

Em solos ácidos, com pH em torno de 4,0, cerca de 94% do alumínio presente na solução pode estar na forma de um complexo orgânico (Sposito, 1989). Por outro lado, quelantes orgânicos como o citrato são capazes de manter monômeros de alumínio em solução a valores de pH próximos da neutralidade (Motekaitis & Martell, 1984). Hargrove (1986) demonstrou que com a elevação do pH do solo a valores acima de 5,5 pode haver a liberação de complexos orgânicos de alumínio em solução. Portanto, é possível a presença de alumínio no percolado dos tratamentos com aplicação isolada de carbonato de cálcio e nas testemunhas, na forma de um complexo orgânico.

O alumínio assim complexado possui menor reatividade, ficando menos sujeito a remoção da fase aquosa do solo. Barlett & Riego (1972) demonstraram a efetividade de quelantes orgânicos (citrato, EDTA, ácido húmico) em diminuir a toxidez de alumínio a plântulas de milho, e portanto, sua disponibilidade no meio.

Em vista destas considerações e dos resultados obtidos, aceita-se a hipótese 2 como válida. Conclui-se, assim, que a aplicação de carbonato de cálcio nas camadas superficiais, ao aumentar a mobilização de substâncias orgânicas, pode favorecer o movimento descendente de alumínio no solo. No entanto, deve-se ressaltar que as quantidades de alumínio encontradas no percolado de todos os tratamentos foram muito baixas, não podendo afetar os níveis deste elemento na fase trocável a curto prazo.

Por outro lado, as baixas concentrações de alumínio no lixiviado dos tratamentos com aplicação de sulfato de cálcio pode

ser atribuído à impossibilidade de ocorrer a mobilização das substâncias orgânicas em ambiente de elevada concentração iônica (Evans, 1986). A maior solubilidade do sulfato de cálcio possibilitou aumentos significativos da força iônica (inferido através da condutividade elétrica).

A elevada concentração iônica diminui a espessura da dupla camada das superfícies das substâncias orgânicas (De Coninck, 1980), favorecendo a permanência destas na forma esfero-coloidal em detrimento da forma linear-flexível (Evans *et al.*, 1988). Assim, mesmo que sulfato favoreça a desorção de substâncias orgânicas, a solubilidade destas fica limitada pelas imposições da concentração salina da solução (Evans & Sorensen, 1986).

Isto significa que mesmo havendo o acoplamento do alumínio com o quelante orgânico, este não mantém-se na forma solúvel. Assim, rejeita-se a hipótese 1. Conclui-se, portanto, que a aplicação de elevadas doses de sulfato de cálcio pode dificultar a movimentação do alumínio no solo, por impedir a mobilização de substâncias orgânicas em decorrência do aumento genérico da força iônica no meio, ou de efeitos específicos da maior atividade de cálcio no sistema.

Quanto às reações do sulfato com o solo e a influência destas na movimentação do alumínio, constatou-se que em ambiente onde há o predomínio das propriedades dos colóides orgânicos, a presença de sulfato resultou no desaparecimento do alumínio da forma trocável, o que pode ser atribuído à formação de alunita ou basuluminita, conforme verificado por Sumner *et al.* (1986a) e Evans & Zelazny (1987). No entanto, esta mesma reação aparentemente não ocorreu na camada 8 onde predominavam as

propriedades dos colóides minerais (com predomínio de caulinita e presença de óxidos de ferro e alumínio), resultando em adsorção específica do sulfato.

Não foi verificado se a adsorção de sulfato na camada B resultou ou não em liberação de hidroxilas. A julgar pelo teor de alumínio trocável nesta camada, que não foi alterado no tratamento com aplicação isolada de sulfato de cálcio, não ocorreu a troca de sulfato por hidroxilas, mas sim a troca por água de hidratação. Além disto, a toxidez de alumínio medida pelo teste biológico indicou elevada atividade deste elemento.

Os resultados indicaram, todavia, que a aplicação de sulfato inibe o processo de lixiviação do alumínio. Na camada A, a passagem do alumínio da fase aquosa (solúvel) para a fase sólida (precipitando com o sulfato) indica que a inibição ao processo de lixiviação de alumínio decorreu da remoção deste íon da forma solúvel para uma forma lábil. Neste sentido, a hipótese 3 é considerada válida.

No entanto, devido a impossibilidade de se certificar acerca da liberação de hidroxilas no processo de adsorção específica do sulfato, não há como afirmar se também esta reação resultou em diminuições na atividade de alumínio em solução, e portanto, sua disponibilidade para lixiviar, conforme sugerido por Ritchey *et alii* (1980). Por outro lado, a adsorção de sulfato dificultaria o processo de lixiviação de alumínio pela retirada do ânion acompanhante da solução.

Não se verificou, portanto, nenhuma tendência do sulfato em promover a movimentação do alumínio e sua perda da camada B para

o lixiviado.

Conclui-se desta forma que a aplicação de sulfato de cálcio não promove a movimentação dos íons de alumínio no solo, podendo inclusive inibir o processo de movimentação do alumínio, por impossibilitar a mobilização de substâncias orgânicas capazes de quelatar o alumínio, ou por permitir a formação de alunita ou basaluminita que removem o alumínio para a forma lábil.

CONCLUSÕES.

Os dois sistemas estudados, contendo amostras de solos coletadas sob vegetação de pastagem nativa e de floresta secundária, apresentaram tendências semelhantes e intensidades diferentes, quanto à interação com os tratamentos com aplicação de carbonato e sulfato de cálcio, isolados ou em mistura. Desta forma, as conclusões que se seguem estão generalizadas para os dois sistemas.

A aplicação de sulfato de cálcio não promove a lixiviação do alumínio e, portanto, sua remoção do perfil do solo. Este produto é útil, entretanto, ao favorecer o deslocamento em profundidade do íon cálcio, tendo como inconveniente o fato de promover simultaneamente maiores perdas de potássio e de magnésio.

A mistura de carbonato e sulfato de cálcio, no entanto, é mais indicada que a aplicação isolada de sulfato de cálcio, pois possibilita o movimento descendente de cálcio sem promover maiores perdas de potássio e magnésio.

Por outro lado, a aplicação isolada de carbonato de cálcio

pode favorecer a lixiviação do alumínio, simultaneamente à maior retenção de potássio e magnésio. Provavelmente o principal processo envolvido na movimentação descendente de alumínio é a mobilização de substâncias orgânicas que, ao se ligarem ao alumínio livre, possibilitam sua lixiviação na forma de um complexo meta-estável (complexo organo-alumínio).

Embora a quantidade de alumínio lixiviada nesse tratamento tenha sido pequena, a participação de substâncias orgânicas no deslocamento do alumínio sugere um processo de remoção deste elemento do sistema pela utilização de compostos orgânicos solúveis, como por exemplo, fulvatos de cálcio, com a vantagem de não favorecer a lixiviação de potássio e magnésio.

Para a correção de solos ácidos, a pesquisa deve investir em produtos que formam complexos solúveis, do tipo "inner-sphere", capazes de remover o alumínio sem favorecer as perdas de potássio e magnésio.

A aplicação de carbonato de cálcio em doses capaz de elevar substancialmente o pH do solo, sob condições de elevada percolação de água, favorece a movimentação descendente de bicarbonato, possibilitando a precipitação do alumínio trocável e diminuindo sua toxidez em camadas abaixo da zona de aplicação do corretivo.

Quanto às reações envolvendo o ânion sulfato no solo, observou-se que na camada A, com altos teores de matéria orgânica e de alumínio trocável, a adição de sulfato de cálcio reduziu o teor de alumínio trocável, o que foi atribuído à precipitação de polímeros de alumínio com o sulfato adicionado,

formando compostos do tipo alunita ou basuluminita.

Por outro lado, na camada B, com baixos teores de matéria orgânica e de alumínio trocável (embora com alta saturação de alumínio), a adição de sulfato de cálcio não reduziu os teores de alumínio trocável ou sua toxidez. Os observados abaixamento do PESN e aumento da CTC efetiva parecem indicar ter ocorrido nesta camada a adsorção química de sulfato.

Os estudos dos processos envolvendo o ânion sulfato no solo, sejam reações de adsorção ou de precipitação, devem necessariamente considerar, além das atividades das espécies iônicas envolvidas, a interação da matéria orgânica com os colóides minerais.

Havendo predomínio de superfícies com potencial eletropositivo, ou seja, de colóides com sítios de adsorção de íons carregados positivamente (caso da camada B), o sulfato tende a ser preferencialmente adsorvido por estas superfícies. Por outro lado, havendo predomínio de superfícies com potencial eletronegativo, como em camadas com elevados teores de matéria orgânica e tendo-se elevados teores de alumínio trocável, a principal reação do sulfato passa a ser sua precipitação.

No que se refere as diferenças encontradas entre os dois sistemas (maior retenção de potássio no tratamento com aplicação isolada de carbonato de cálcio, na camada A-pastagem e, maior lixiviação de alumínio na testemunha e no tratamento com aplicação isolada de carbonato de cálcio, no sistema floresta), estas foram atribuídas ao menor pH de equilíbrio da camada A-floresta em relação a camada A-pastagem, em decorrência do maior teor total de carbono e/ou das frações ácido húmico e húmica no

sistema floresta. A metodologia utilizada não permitiu identificar outras possíveis diferenças qualitativas entre os dois sistemas.

LITERATURA CONSULTADA.

ADAMS, F. 1966. Calcium deficiency as a causal agent of ammonium phosphate injury to cotton seedlings. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 30:485-488.

ADAMS, F.; HATHCOCK, P.J. 1984. Aluminum toxicity and calcium deficiency in acid subsoil horizons of two coastal plains soil series. Soil Sci. Soc. Am. J. 48:1305-1309.

ADAMS, F.; LUND, Z.F. 1966. Effect of chemical activity of soil solution aluminum on cotton root penetration of acid subsoils. Soil Sci. 103:193-198.

ADAMS, F.; RAWAJFIH, B.F. 1977. Basaluminite and alunite: a possible cause of sulfate retention by acid soils. Soil Sci. Soc. Am. J. 41:686-692.

ADAMS, W.A.; ALI, A.Y.; LEWIS, P.J. 1990. Release of cationic aluminium from acidic soils into drainage water and relationships with land use. J. Soil Sci. 41:255-268.

AHMAD, F.; TAN, K.M. 1986. Effect of lime and organic matter on soybean seedlings grown in aluminum toxic soils. Soil Sci.

Soc. Am. J. 50(3):656-661.

ALMEIDA, D.L. de; SANTOS, G. de A.; DE-POLLI, H.; CUNHA, L.H.; FREIRE, L.R.; AMARAL SOBRINHO, N.M.B.do; PEREIRA, N.N.C.; EIRA, P.A. da; BLOISE, R.M. SALEK, R.C. 1988. Manual de adubação para o estado do Rio de Janeiro. Série Ciências Agrárias nº 2. UFRRJ. Impr. Univ. Itaguaí-RJ. 179 pag.

ALVA, A.K.; BLAMEY, F.P.C.; EDWARDS, D.G.; ASHER, C.J. 1986a. An evaluation of aluminium indices to predict aluminium toxicity to plants grown in nutrient solutions. Commun. in Soil Sci. Plant. Anal. 17(2):1271-1280.

ALVA, A.K.; EDWARDS, D.G.; ASHER, C.J.; BLAMEY, F.P.C. 1986b. Relationships between root length of soybean and calculated activities of aluminium monomers in nutrient solution. Soil Sci. Soc. Am. J. 50:959-962.

ARES, J.; ZIECHMAN, W. 1988. Interaction of organic matter and aluminum ions in acid forest soil solutions: metal complexation, flocculation, and precipitation. Soil Sci. 145(6):437-448.

BARLTETT, R.J.; RIEGO, D.C. 1972. Effect of chelation on the toxicity of aluminum. Plant and Soil. 37:419-423.

BISSANI, C.A.; TEDESCO, M.J. 1988. O enxofre no solo. In: BORKERT, C.M.; LANTMANN, A.F. Enxofre e micronutrientes na agricultura brasileira, anais do simpósio. EMBRAPA/CIAPAR/SBCS. Londrina-PR. pag 11-30.

BOHN, H.L. ; Mc NEAL, B.C.; O'CONNOR, G.A. 1985. Soil chemistry. John Wiley & Sons. N.Y. 341 pag.

BOLAN, N.S.; SCOTTER, D.R.; SYERS, J.K.; TILLMAN, R.W. 1986a. The effect of adsorption on sulfate leaching. Soil Sci.

Soc. Am. J. 50:1419-1424.

BOLAN, N.S.; SYERS, J.K.; TILLMAN, R.W. 1986b. Ionic strength effects on surface charge and adsorption of phosphate and sulphate by soils. J. Soil Sci. 37:379-388.

BOLAN, N.S.; SYERS, J.K.; TILLMAN, R.W.; SCOTTER, D.R. 1988. Effect of liming and phosphate additions on sulphate leaching in soils. J. Soil Sci. 39:493-504.

BRADY, N.C. 1983. Natureza e propriedades dos solos. Freitas Bastos. Rio de Janeiro-RJ. 647 pag.

CAMARGO, O.A.; FURLANI, P.R. 1989. Alumínio no solo: concentração, especiação e efeito no desenvolvimento radicular. In: DECHEN, A.R.; CARMELLO, O.A. de; FLOSS, F.L. (coord). Simpósio avançado de solos e nutrição de plantas, anais, II. Fundação Cargill. Campinas-SP. pag 44-69.

CAMARGO, M.N.; OLMOES, J.C.J. (ed). 1982. Guia de excursão de estudos de solos nos estados do Rio de Janeiro, Minas Gerais e São Paulo. SNLCS. Rio de Janeiro-RJ. pag. 26-33.

CAMARGO, O.A.de; MONIZ, A.C.; JORGE, J.A.; VALADARES, J.M.A.S. 1986. Métodos de análise química, mineralógica e física de solos do Instituto Agronômico de Campinas. B. Tecn. Inst. Agron. nº 106. Campinas-SP. 94 pag.

CANTARELLA, H.; DECHEN, A.R.; VAN RAIJ, B. 1981. Influência da origem do cloreto de potássio utilizado em extrações de amostras de solos nos resultados de alumínio trocável. Bragantia. 40:189-192.

CHAVES, J.C.D.; PAVAN, M.A.; MYASAWA, M. 1988. Redução da acidez subsuperficial em coluna de solo. Pesq. agrop. bras.

CURTIN, D.; SYERS, J.K. 1990. Mechanism of sulphate adsorption by two tropical soils. *J. Soil Sci.* 41:295-304.

DAL Bó, M.A.; RIBEIRO, A.C.; COSTA, L.M.; THIÉBAUT, J.T.L.; NOVAIS, R.F. 1986. Efeito da adição de diferentes fontes de cálcio em colunas de solo cultivadas com cana-de-açúcar. I- Movimentação de bases no solo. *R. bras. Ci. Solo.* 10:195-198.

DE CONINCK, S. 1980. Major mechanisms in formation of spodic horizons. *Geoderma.* 24:101-128.

DETHIER, D.P.; JONES, S.B.; FEIST, T.P.; RICKER, J.E. 1988. Relation among sulfate, aluminum, iron, dissolved organic carbon, and pH in upland forest soils of Northwestern Massachusetts. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 52(2):506-512.

EMBRAPA. 1979. Manual de métodos de análise de solo. SNLCS, Rio de Janeiro-RJ.

ERNANI, PR. 1986. Alterações de algumas características químicas na camada arável do solo pela aplicação de gesso agrícola sobre a superfície de campos nativos. *R. bras. Ci. Solo.* 10:241-245.

EVANS Jr, A. 1986. Effects of dissolved organic carbon and sulfate on aluminum mobilization in forest soil columns. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 50(6):1576-1579.

EVANS Jr, A. & SORENSEN, R.C. 1986. The influence of ionic strength and monovalent cation source in a leaching solution on phosphorus extractability in a coarse-textured soil. *Soil Sci.* 141(1):38-42.

EVANS Jr, A.; ZELAZNY, L.W. 1987. Effects of sulfate additions on the exchangeable aluminum in a Cecil soil. *Soil Sci.*

143:410-417.

EVANS Jr, A.; ZELAZNY, L.W.; ZIPPER, C.E. 1988. Solution parameters influencing dissolved organic carbon levels in three forest soils. Soil Sci. Soc. Am. J. 52(6):1789-1792.

FARINA, M.P.W.; CHANNON, P. 1988. Acid-subsoil amelioration: II. Gypsum effects on growth and subsoil chemical properties. Soil Sci. Soc. Am. J. 52:175-180.

FASSBENDER, H.W. 1984. Química de suelos. Con énfasis in suelos de America Latina. IICA. San Jose. Costa Rica. 398 pag.

GARGANTINI, H.; MELLO, F. de A.F. de; ARZOELA, S. 1982a. Efeitos da calagem no pH de perfis de solos de cerrado. Anais ESALQ. 39:1141-1158.

GARGANTINI, H.; MELLO, F. de A.F. de; ARZOELA, S. 1982b. Efeitos da calagem sobre os teores de cálcio mais magnésio de perfis de solos de cerrado. Anais ESALQ. 39:1115-1136.

GUILHERME, M.R. 1986. Efeitos da aplicação de calcário calcinado, gesso e mistura de calcário dolomítico, calcinado e gesso em culturas de interesse econômico. Tese de Mestrado. ESALQ/USP. Piracicaba-SP. 56 pag.

GUIMARÃES, P.T.C. 1986. O gesso agrícola na neutralização do alumínio nas camadas subsuperficiais do solo: aplicações às culturas anuais e perenes. In: Seminário sobre o uso do fosfogesso na agricultura, anais, I. EMBRAPA. Brasília-DF. pag 145-168.

HAIDER, K. 1983. Degradation and transformations of lignins and phenols in soils. Proceedings of Republic of China - Federal Republic of Germany - Seminar on Plant Nutrition and Soil

Science. Taiwan. pag 157-164.

HAMMERTON, C. & SHERRATT, J.G. 1972. Analysis of raw, potable and waste waters. Her Majesty's Stationery Office, London.

HARGROVE, W.L. 1986. The solubility of aluminum-organic matter and its implication in plant uptake of aluminum. Soil Sci. 142:179-181

HOYT, P.B.; TURNER, . 1975. Effects of organic materials added to very acid soils on pH, aluminum, exchangeable NH_4 , and crop yields. Soil Sci. 119:227-237.

HERN, J.L.; MENSER, H.A.; SIDLE, R.C.; STALE, T.E. 1988. Effects of surface-applied lime and EDTA on subsoil acidity and aluminum. Soil Sci. 145'(1):52-57.

HSU, P.H. 1963. Effect of initial pH phosphate and silicate on the determination of aluminum with aluminon. Soil Sci. 96:230-238.

HUE, N.V.; CRADEOCK, G.R.; ADAMS, F. 1986. Effect of organic acids on aluminum toxicity in subsoils. Soil Sci. Soc. Am. J. 50:28-34.

JACKSON, M.L. 1958. Soil chemical analysis. Prentice-Hall Inc. N.J. 498 pag.

JOHNSON, D.W.; COLE, D.W.; van MIEGUEDET, H.; HORNG, F.W. 1986. Factors affecting anion movement and retention in four forest soils. Soil Sci. Soc. Am. J. 50:776-783.

KAMPRATH, E.J. 1970. Exchangeable aluminum as a criterion for liming leached mineral soils. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 34:252-254.

KIEHL, E.J. 1985. Fertilizantes orgânicos. Ed. Agron. Ceres

Ltda. São Paulo-SF. 492 pag.

KORENTAJER, L.; BYERNES, B.H.; HELLMIS, D.T. 1983. The effects of liming and leaching on the sulfur-supplying capacity of soils. Soil Sci. Soc. Am. J. 47:525-529.

LOBO, I. 1986. Eletroquímica de Latossolos: efeitos da adsorção de ânions e cátions. Tese de Mestrado. UFRRJ. Itaguaí-RJ. 137 pag.

LUND, Z.F.; DOSS, B.D. 1980a. Coastal bermudagrass yield and soil properties as affected by surface-applied dairy manure and its residue. J. Environ. Qual. 9:157-162.

LUND, Z.F.; DOSS, B.D. 1980b. Residual effects of dairy cattle manure on plant growth and soil properties. Agron. Journal. 72:123-130.

MALAVOLTA, E.; GUILHERME, M.R.; LIEM, T.N. 1986. Associações fosfogesso-calcário: princípios e aplicações. In: Seminário sobre o uso do fosfogesso na agricultura, anais, I. EMBRAPA. Brasília-DF. pag. 177-196.

MANZATTO, H.R.H. 1990. Dinâmica da matéria orgânica em solo Glei Pouco Húmico cultivado com arroz inundado no vale do São João (RJ). Tese de Mestrado. UFRRJ. Itaguaí-RJ. 143 pag.

MARSH, K.B.; TILLMAN, R.W.; SYERS, J.K. 1987. Charge relationships of sulfate sorption by soils. Soil Sci. Soc. Am. J. 51:318-323.

MARTINS, O.C. 1991. Comportamento da soja e do trigo e alterações no perfil do solo em resposta à aplicação de diferentes misturas de calcário e gesso. Tese de Mestrado - UFV. Viçosa - MG. 81 pag.

MENGUELL, K; KIRKBY, E.A. 1979. Principles of plant nutrition. Intern. Potash Inst. Switzerland. pag 512-513.

MENSER, H.A.; WINANT, W.M. 1980. Landfiel leachate as nutrient source for vegetable crops. Compost. Sci./Land Utilization. 21:48-53.

MESSICK, D.L.; ALLEY, M.M.; ZELAZNY, L.W. 1984. Movement of calcium and magnesium in ultisols from dolomitic limestone. Soil Sci. Soc. Am. J. 48:1096-1101.

MILES, J. 1985. The pedogenic effects of different species and vegetation types and the implication of sucession. J. Soil Sci. 36(4):571-584.

MOORE, T.R. 1985. The spectrophotometric determination of dissolved organic carbon in peat waters. Soil Sci. Soc. Am. J. 49:1590-1592.

MOTEKAITS, R.J.; MARTELL, A.E. 1984. Complexes of aluminum (III) with hydroxy carboxylic acids. Inorg. Chem. 23:18-23.

MYERS, J.A.; McLEAN, E.O.; BIGHAM, J.M. 1988. Reductions in exchangeable magnesium with liming of acid Ohio soils. Soil Sci. Soc. Am. J. 52:131-136.

MYERS, R.G.; THIEN, S.J. 1988. Organic matter solubility and soil reaction in an ammonium and phosphorous application zone. Soil Sci. Soc. Am. J. 52(2):516-522.

NOBLE, A.D.; FEY, M.V.; SUMNER, M.E. 1988a. Calcium-aluminum balance and the growth of soybean roots in nutrient solutions. Soil Sci. Soc. Am. J. 52(6):1651-1656.

NOBLE, A.D.; SUMNER, M.E.; ALVA, A.K. 1988b. The pH dependency of aluminium phytotoxicity alleviation by calcium sulfate. Soil Sci. Soc. Am. J. 52:1398-1402

NODVIN, S.C.; DRISCOLL, C.T.; LIKENS, G.E. 1986a. Simple partitioning of anions and dissolved organic carbon in a forest soil. Soil Sci. 142(1):27-35.

NODVIN, S.C.; DRISCOLL, C.T.; LIKENS, G.E. 1986b. The effects of pH on surface adsorption by a forest soil. Soil Sci. 142:69-75.

NYE, P.H.; GREENLAND, D.T. 1960. The soil under shifting cultivation. Commonwealth Bureau of Soils Techn. Commun. n° 51. Commonwealth Agricultural Bureaux, Farnham Royal, Bucks. England (citação de JOHNSON et alli, 1986).

OATES, K.M.; CALDWELL, A.G. 1985. Use of by-product gypsum to alleviate soil acidity. Soil Sci. Soc. Am. J. 49:915-918.

OLMOS, J.L.J. & CAMARGO, M.N. 1976. Ocorrência de alumínio tóxico nos solos do Brasil, sua caracterização e distribuição. Ciência & Cultura. 28(2):171-180.

PARKER, D.R.; KINRAIDE, J.B.; ZELAZNY, L.W. 1988. Aluminium speciation and phytotoxicity in dilute hidroxy-aluminum solutions. Soil Sci. Soc. Am. J. 52(2):438-445.

PAVAN, M.A.; BINGHAM, E.T. 1982. Toxicity of aluminium to coffee seedlings grown in nutrient solutions. Soil Sci. Soc. Am. J. 46:993-997.

PAVAN, M.A.; BINGHAM, E.T.; PRATT, P.F. 1982. Toxicity of aluminium to coffee in ultisols and oxisols amended with CaCO_3 , MgCO_3 and $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Soil Sci. Soc. Am. J. 46:1201-1207.

PAVAN, M.A.; BINGHAM, E.T.; PRATT, P.F. 1984. Redistribution of exchangeable calcium, magnesium, and aluminum following lime or gypsum applications to a brasilian oxisol. Soil Sci. Soc. Am.

J. 48:33-38.

PAVAN, M.A.; VOLKWEISS, S.J. 1986. Efeitos do gesso nas relações solo-planta: princípios. In: Seminário sobre o uso do fosfogesso na agricultura, anais, I. EMBRAPA. Brasília-DF. pag 107-118.

PEARSON, R.W.; ABRUNA, F.; VICENTE-CHANDLER, J. 1962. Effect of lime and nitrogen applications on downward movement of calcium and magnesium in two humid tropical soils of Puerto Rico. Soil Sci. 93:77-82.

POLOMSKI, J.; FLUHLER, H.; BLASER, P. 1982. Fluoride-induced mobilization and leaching of organic matter, iron and aluminium. J. Environ. Qual. 11:452-456.

POHLMAN, A.A.; MCCOLL, J.G. 1988. Soluble organics from forest litter and their role in metal dissolution. Soil Sci. Soc. Am. J. 52(1):265-271.

QUAGGIO, J.A.; DECHEN, A.R.; VAN RAIJ, B. 1982a. Efeitos da aplicação de calcário e gesso sobre a produção de amendoim e a lixiviação de bases no solo. R. bras. Ci. Solo. 6:189-194.

QUAGGIO, J.A.; MASCARENHAS, H.A.A.; BATAGLIA, O.C. 1982b. Resposta da soja à aplicação de doses crescentes de calcário em Latossolo Roxo distrófico de cerrado. II- Efeito residual. R. bras. Ci. Solo. 6:113-118.

RAJAN, S.S.S. 1978. Sulfate adsorbed on hydrous alumina, ligands displaced, and changes in surface charge. Soil Sci. Soc. Am. J. 42:39-44.

RECHCIGL, J.E.; RENEAU Jr, R.B.; STARNER, D.E. 1985. Movement of subsurface fertilizer and limestone under irrigated and non irrigated conditions. Soil Sci. 140:442-448.

REEVE, N.G.; SUMNER, M.E. 1972. Amelioration of subsoil acidity in Natal oxisols by leaching of surface-applied amendments. *Agrochemophysica*. 4:1-5.

RIRIE, D.; TOTH, S.J.; BEAR, F.E. 1952. Movement and effect of lime and gypsum in soil. *Soil Sci.* 73:23-35.

RITCHEY, K.D. 1982. Calcium deficiency in clayey B horizons of savanna oxisols. *Soil Sci.* 133(6):378-382.

RITCHEY, K.D.; SILVA, J.E.; SOUZA, D.M.G. 1983. Relação entre teor de cálcio no solo e desenvolvimento de raízes avaliado por um método biológico. *R. bras. Ci. Solo.* 7:269-275.

RITCHEY, K.D.; SOUZA, D.M.G.; LOBATO, E.; CORREA, O. 1980. Calcium leaching to increase rooting depth in a brazilian savannah oxisol. *Agronomy Journal*. 72:40-4.

SASTRIQUES, F.O. 1982. La materia orgânica de los suelos y el humus de los suelos de Cuba. Ed. Acad. Ciências de Cuba. Havana. 136 pag. (citação de MANZATTO, 1990).

SCHOUNAU, J.J.; BETTAN, J.R. 1987. Organic matter leaching as a component of carbon, nitrogen, phosphorus, and sulfur cycles in a forest, grassland e gleyed soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 51:646-651.

SIQUEIRA, C.; LEAL, J.R.; VELLOSO, A.C.X.; SANTOS, G.A. 1990. Eletroquímica de solos tropicais de carga variável. I. Influência da matéria orgânica no tempo de equilíbrio para determinação das curvas de titulação potenciométrica. *R. bras. Ci. Solo.* 14:7-12.

SOUZA, D.M.G. de; RITCHEY, K.D. 1986. Uso do gesso no solo de cerrado. In: Seminário sobre o uso do fosfogesso na

agricultura, anais, J. EMBRAPA. Brasília-DF. pag 119-144.

SPOSITO, G. 1989. The Chemistry of soils. Oxford Univ. Press. N.Y. 277 pag.

STEVENSON, F.J. 1982. Humus. Chemistry, genesis, composition, reactions. John Wiley & Sons. N.Y. 443 pag.

STEVENSON, F.J.; FITCH, A. 1986. Chemistry of complexation of metal ions with soil solution organics. In: HUANG, P.M.; SCHINITZER, M. (ed). Interaction of soil minerals with natural organics and microbes. Soil Sci. Soc. Am. Inc. Wisconsin. pag 29-58.

SUMNER, M.E.; SHAHADNDEH, H.; BOUTON, J.; HAMMEL, J. 1986a. Amelioration of an acid soil profile through deep liming and surface application of gypsum. Soil Sci. Soc. Am. J. 50:1254-1258.

SUMNER, M.E.; MILLER, W.P.; RADCLIFFE, D.E. McCRAY, M. 1986b. Use of phosphogypsum as an amendment for highly weathered soils. In: Proc. Third Workshop on by-products of phosphate industries. Florida. Inst. of Phosphate Research. pag. 111-136. (citação de VAN RAIJ, 1988).

TAN, K.H. & BINGER, A. 1986. Effect of humic acid on aluminium toxicity in corn plants. Soil Sci. 141(1):20-25.

UEHARA, G.; GILLMAN, G.P. 1981. The mineralogy, chemistry and physics of tropical soils with variable charge clays. Westview Press. Colorado. 170 pag.

VAN RAIJ, B. 1989. Melhoria do ambiente radicular do subsolo. In: DECHEN, A.R.; CARMELLO, Q.A. de; FLOSS, F.L. (coord). Simpósio avançado de solos e nutrição de plantas, anais, II. Fundação Cargill. Campinas-SP. pag 117-148.

VAN RAIJ, 1988. Gesso agrícola na melhoria do ambiente radicular no subsolo. ANDA. São Paulo-SP. 88 pag.

VAN RAIJ, B.; CANTARELLA, H.; CAMARGO, A.P. de; SOARES, E. 1982. Perdas de cálcio e magnésio durante cinco anos em ensaio de calagem. R. bras. Ci. Solo. 6:33-37.

VAN RAIJ, B.; QUAGGIO, J.A.; CANTARELLA, H.; FERREIRA, M.E.; LOPES, A.S.; BATAGLIA, O.C. 1987. Análise química do solo para fins de fertilidade. Fundação Cargill. Campinas-SP. 170 pag.

WATT, H. v. H. van der; BARNARD, R.O.; CRONJE, I.J.; DEKKER, J.; CROFT, G.J.B.; WATT, M.M. van der. 1991. Amelioration of subsoil acidity by application of a coal-derived calcium fulvate to the soil surface. Nature. 350:146-148.

YAMADA, T. 1988. Capacidade de adsorção máxima de sulfato do solo como parâmetro adicional na recomendação de gesso. Tese Doutorado. ESALQ/USP. Piracicaba-SP. 73 pag.

YOUNG, S.D. & BACHE, B.W. 1985. Aluminium-organic complexation: formation constants and a speciation model for the soil solution. J. Soil Sci. 36(2):261-269.

ZHANG, G.Y.; ZHANG, X.N.; YU, T.R. 1987. Adsorption of sulphate and fluoride by variable charge. J. Soil Sci. 38:29-38.