

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CENTRO DE CIÊNCIAS RURAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DO SOLO**

**MINERALOGIA E LIBERAÇÃO DE POTÁSSIO EM
SOLOS DE VÁRZEA DO RIO GRANDE DO SUL**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Darines Britzke

Santa Maria, RS, Brasil

2010

MINERALOGIA E LIBERAÇÃO DE POTÁSSIO EM SOLOS DE VÁRZEA DO RIO GRANDE DO SUL

Por

Darines Britzke

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Área de concentração em Processos Químicos e Ciclagem de Elementos, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Ciência do Solo.**

Orientador: Prof. Dr. Leandro Souza da Silva

Santa Maria, RS, Brasil

2010

Britzke, Darines, 1978-

B862m

Mineralogia e liberação de potássio em solos de várzea do Rio Grande do Sul / Darines Britzke. – Santa Maria, 2010.

76 f. ; il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Santa Maria, Centro de Ciências Rurais, Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, 2010.

“Orientador: Prof. Dr. Leandro Souza da Silva”

1. Ciência do solo 2. Potássio não trocável 3. Disponibilidade de potássio 4. Arroz irrigado I. Silva, Leandro Souza da II. Título

CDU: 549:631.83

Ficha catalográfica elaborada por:

Patrícia da Rosa Corrêa – CRB 10/1652

Biblioteca Setorial do Centro de Ciências Rurais/UFSM

©2010

Todos os direitos autorais reservados a Darines Britzke. A reprodução de partes ou do todo este trabalho só poderá ser feita com autorização por escrito do autor. Endereço: Universidade Federal de Santa Maria, Centro de Ciências Rurais, Departamento de Solos, Av. Roraima, n. 1000, Cidade Universitária, Bairro Camobi, Santa Maria, RS, 97105-900. Fone/Fax (055) 3220 - 8108; End. Eletr: britzke@gmail.com

**Universidade Federal de Santa Maria
Centro de Ciências Rurais
Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo**

A Comissão Examinadora, abaixo assinada,
aprova a Dissertação de Mestrado

**MINERALOGIA E LIBERAÇÃO DE POTÁSSIO EM SOLOS DE
VÁRZEA DO RIO GRANDE DO SUL**

Elaborada por
Darines Britzke

Como requisito parcial para obtenção do grau de
Mestre em Ciência do Solo

Comissão Examinadora:

Leandro Souza da Silva, Dr.
(Presidente/Orientador)

João Kaminski, Dr. (UFSM)

Edson Campanhola Bortoluzzi, Dr. (UPF)

Santa Maria, 09 de abril de 2010.

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a pessoas especiais e fundamentais em minha vida...
Aos meus pais por terem sido exemplo de simplicidade, honestidade e dignidade.

Erno Alfonso Britzke

Erica Gschneitner Britzke (*in memoriam*)

A minha namorada

Karine Langner Schio

Aos meus Irmãos

Marines Britzke

Marili Britzke

Antônio Vanderlei Britzke

Marilete Britzke

Evandro Marcos Britzke

João Márcio Britzke

Aos meus sogros

Airton Schio

Santa Eva Schio

Aos casais:

Ponfilho e Berenice

Irineu e Cenir,

pela grande amizade e companheirismo.

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal de Santa Maria e ao Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, pela possibilidade de realização do curso de mestrado;

Ao meu orientador Prof. Leandro, pelo incentivo, amizade, confiança, apoio, sugestões e conselhos em todos os momentos decisivos e importantes da minha trajetória e, pelo exemplo de dedicação às pessoas e ao ensino e pesquisa;

Ao professor Fabrício de Araujo Pedron pelos esclarecimentos sobre mineralogia, empréstimo de material, opiniões e incentivo ao trabalho;

Ao professor Edgardo Ramos Medeiros pelos esclarecimentos em geologia do solo;

Aos professores Carlos Alberto Ceretta, Celso Aita, Danilo Rheinheimer dos Santos, João Kaminski, Leandro Souza da Silva, Ricardo Dalmolin, Sandro Giacomini e a professora Zaida Inês Antonioli pelo aprendizado durante o curso de mestrado;

Ao Laboratório de Magnetismo e Materiais Magnéticos pelo empréstimo do aparelho de RX e auxílio na análise de mineralogia;

Ao colega Diovane Moterle pelos esclarecimentos em mineralogia e ajuda nas análises mineralógicas;

Aos amigos e colegas de trabalho, Ângela da Cas Bundt, Elisandra Pocojeski, Fabio Adriano Graupe, Gustavo Griebeler, Luciano Pit, Simone Kaefer e Vagner Moro pelo auxílio nas análises laboratoriais;

À Coordenação de Aperfeiçoamento ao Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão de bolsa de estudos;

A Fundação de Amparo a Pesquisa no Rio Grande do Sul (FAPERGS) pela concessão de bolsa de iniciação científica e auxílio financeiro e ao CNPq pela concessão de bolsa PIBIC de iniciação científica;

Ao Comitê de Orientação, Edson Campanhola Bortoluzzi e João Kaminski pelo incentivo durante a realização do trabalho;

Ao funcionário do PPGCS Tarcísio Uberti pelo auxílio prestado.

Aos colegas e amigos do Programa de Pós-Graduação, Alexandre Doneda, André Carlos Cruz Copetti, Guilherme Karsteb Schirmer, Marciel Redin e Pablo Miguel, pelo coleguismo, companheirismo e auxílio durante a realização do curso;

Aos funcionários do Departamento de Solos, Flávio, Gládis e em especial ao Finamor, sempre bem humorado e disposto a nos ajudar;

Aos funcionários do Laboratório de Análise de Solos, Medianeira, Sérgio e Paulinho, pelo auxílio na realização das análises laboratoriais;

Aos amigos e pessoas que, de uma forma ou de outra, contribuíram para a realização deste trabalho.

Obrigado a todos!

RESUMO

Dissertação de Mestrado
Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo
Universidade Federal de Santa Maria

MINERALOGIA E LIBERAÇÃO DE POTÁSSIO EM SOLOS DE VÁRZEA DO RIO GRANDE DO SUL

Autor: Darines Britzke

Orientador: Leandro Souza da Silva

Santa Maria, 09 de abril de 2010.

A cultura do arroz irrigado por alagamento no Rio Grande do Sul (RS) nem sempre responde à aplicação de potássio (K), mesmo quando o solo se encontra com teor disponível considerado baixo ou médio. Outras formas de K não estimadas pelo método de análise (Mehlich-1) podem estar contribuindo para o suprimento às plantas. O objetivo desse trabalho foi estudar a mineralogia e o potencial de liberação de K em solos de várzea do RS. O experimento foi desenvolvido em laboratório, sendo utilizadas amostras de 15 solos de várzea de 13 municípios do RS produtores de arroz irrigado por alagamento. Nos solos foi realizada a extração de K pelos métodos: acetato de amônio, tetrafenil borato de sódio - NaTFB e ácido fluorídrico – HF. Em algumas amostras, selecionadas pelo teor de K extraído por HF (K total), os minerais presentes nesses solos foram identificados por meio de análise de difração de raios-X (DRX). Para avaliação do potencial de liberação de K não trocável foi usado o NaTFB com intervalos de tempo de 1 até 96 horas de contato solo/solução extratora. Da mesma forma, foi usado a DRX para verificar possível alteração da mineralogia após o contato do NaTFB com o solo. Houve grande variação dos teores de K total entre os solos de várzea do RS, assim como nos teores de K não trocável extraídos nos diferentes intervalos de tempo, com provável reflexo na disponibilidade às plantas. Os solos que continham teores baixos ou médios de K total apresentaram argilominerais semelhantes e sem K na estrutura, enquanto os que continham altos teores de K total apresentaram reflexos de illita. Nos solos de Santa Maria e Caçapava do Sul, os quais continham alto K não trocável, a mineralogia da fração argila foi afetada pelo extrator NaTFB com 24 horas de contato.

Palavras-chave: potássio não trocável, disponibilidade de potássio, arroz irrigado.

ABSTRACT

Master Dissertation
Post-Graduate Program in Soil Science
Federal University of Santa Maria

MINERALOGY AND POTASSIUM RELEASE IN LOWLAND SOILS FROM RIO GRANDE DO SUL STATE, BRAZIL

AUTHOR: Darines Britzke

Advisor: Leandro Souza da Silva

Santa Maria, April 21th, 2010.

The cultivation of flooded rice in Rio Grande do Sul (RS) does not always respond to potassium (K) fertilization, even when the availability is considered low or medium. Other K forms not estimated by the method of analysis (Mehlich-1) are contributing to the supply to plants. The aim of this work was to study the mineralogy and the potential release K in paddy soils from RS. The experiment was carried out in laboratory, using samples from 15 lowland soils of 13 municipalities of RS, produce with flooded rice. The K extraction was done using the following methods: ammonium acetate, sodium tetraphenyl borate (NaTFB) and hydrofluoric acid (HF). In some samples, selected by the content of total K, the minerals present in these soils were identified by X-ray diffraction (XRD) analysis. To assess the potential release of nonexchangeable K NaTFB was used with times of reaction from 1 up to 96 hours (contact soil / extraction solution). On this way, the XRD was used to verify the possible changes in the mineralogy after NaTFB contact with the soil. There was a wide variation in K among the soils and in the levels of nonexchangeable K extracted in different times of reaction, that probably reflect on the K availability to plants. Soils with low or medium levels of K total showed similar clay minerals and the soils with high K total level contained illite reflects. Besides, only the Santa Maria and Caçapava do Sul soils, which had high nonexchangeable K, the mineralogy of the illite present in the clay fraction was affected by NaTFB extractor with 24 hours of contact.

Key words: nonexchangeable potassium availability, flooded rice.

LISTA DE FIGURAS

	Página
FIGURA 01 - Mapa do RS com os respectivos municípios de coleta dos solos objetos de estudo e o material de origem de cada região. Adaptado de Sousa et al. (2004) e Ranno (2004).....	28
FIGURA 02 - Difratoograma de raios X, com espaçamentos em nanômetros entre os ângulos 3 e 40 2θ da fração argila não desferrificada do solo Cachoeirinha submetida aos tratamentos com saturação de cálcio (Ca), magnésio (Mg), glicerolada (MgG) aquecida a 350 $^{\circ}\text{C}$ (Ca350) e 550 $^{\circ}\text{C}$ (Ca550) e após o contato com tetrafenil borato de sódio (NaTFB). Vm (vermiculita), Ct (caulinita) e Qz (quartzo).	34
FIGURA 03 - Difratoograma de raios X, com espaçamentos em nanômetros entre os ângulos 3 e 40 2θ da fração argila não desferrificada do solo Restinga Seca submetida aos tratamentos com saturação de cálcio (Ca), magnésio (Mg), glicerolada (MgG) aquecida a 350 $^{\circ}\text{C}$ (Ca350) e 550 $^{\circ}\text{C}$ (Ca550) e após o contato com tetrafenil borato de sódio (NaTFB). Vm (vermiculita), Ct (caulinita), Qz (quartzo) e Ft (feldspatos).....	36
FIGURA 04- Difratoograma de raios X, com espaçamentos em nanômetros entre os ângulos 3 e 40 2θ da fração argila não desferrificada do solo Uruguaiana submetida aos tratamentos com saturação de cálcio (Ca), magnésio (Mg), glicerolada (MgG) aquecida a 350 $^{\circ}\text{C}$ (Ca350) e 550 $^{\circ}\text{C}$ (Ca550) e após o contato com tetrafenil borato de sódio (NaTFB). Es (esmectita), Ct (caulinita), Qz (quartzo) e Ft (feldspatos).....	38

Figura 05 - Difratoograma de raios X, com espaçamentos em nanômetros entre os ângulos 3 e 40 2θ da fração argila não desferrificada do solo Santa Maria submetida aos tratamentos com saturação de cálcio (Ca), magnésio (Mg), glicerolada (MgG) aquecida a 350°C (Ca350) e 550°C (Ca550) e após o contato com tetrafenil borato de sódio (NaTFB). Es (esmectita), il (ilita), Ct (caulinita), Ft (feldspatos) e Qz (quartzo)..... 40

FIGURA 06- Difratoogramas de raios X, com espaçamentos em nanômetros entre os ângulos 3 e 40 2θ da fração argila não desferrificada do solo Santa Vitória do Palmar submetida aos tratamentos com saturação de cálcio (Ca), magnésio (Mg), glicerolada (G) aquecida a 350°C e 550°C e após o contato com tetrafenil borato de sódio. Es (esmectita), il (ilita), Ct (caulinita), Qz (quartzo) e Ft (feldspatos)..... 41

FIGURA 07- Difratoogramas de raios X, com espaçamentos em nanômetros entre os ângulos 3 e 40 2θ da fração argila não desferrificada do solo Caçapava do Sul submetida aos tratamentos com saturação de cálcio (Ca), magnésio (Mg), glicerolada (G) aquecida a 350°C e 550°C e após o contato com tetrafenil borato de sódio. Es (esmectita), il (ilita), Ct (caulinita), Qz (quartzo) e Ft (feldspatos)..... 43

FIGURA 08- Teores de potássio extraído por acetato de amônio pH 7,0 e ácido fluorídrico comparado ao teores de potássio extraídos com NaTFB em tempos diferentes para os solos Cachoeirinha e Santo Antônio da Patrulha..... 49

FIGURA 09- Teores de potássio extraído por acetato de amônio pH 7,0 e ácido fluorídrico comparado ao teores de potássio extraídos com NaTFB em tempos diferentes para os solos Uruguiana 01 e Uruguiana 02..... 49

FIGURA 10- Teor de potássio extraído por acetato de amônio pH 7,0 e ácido fluorídrico comparado ao teor de potássio extraído com NaTFB em

tempos diferentes para os solo Santa Vitória do Palmar.....	50
FIGURA 11- Teores de potássio extraído por acetato de amônio pH 7,0 e ácido fluorídrico comparado ao teores de potássio extraídos com NaTFB em tempos diferentes para os solos Cachoeira 01, Cachoeira 02, Rosário do Sul e São Gabriel.....	51
FIGURA 12- Teores de potássio extraído por acetato de amônio pH 7,0 e ácido fluorídrico comparado ao teores de potássio extraídos com NaTFB em tempos diferentes para os solos Santa Maria, Paraíso do Sul e Restinga Seca.....	52
FIGURA 13- Teores de potássio extraído por acetato de amônio pH 7,0 e ácido fluorídrico comparado ao teores de potássio extraídos com NaTFB em tempos diferentes para os solos Dom Pedrito, Caçapava e Camaquã.....	53

LISTA DE TABELAS

	Página
TABELA 1 - Atributos físicos e químicos das 15 amostras de solo assim como coletadas (originais), da camada de 0-20 cm de profundidade, extraído de Ranno (2004).....	29
TABELA 2 - Teores de potássio total, potássio estrutural, potássio não trocável e potássio trocável para 15 solos do RS.....	45

LISTA DE APÊNDICES

	Página
APÊNDICE A Difratoograma de raios X, com espaçamentos em nanômetros entre os ângulos 4 e 75 2θ da fração silte, obtidos sob condição normal (25° C) a partir de amostras em pó do solo Cachoeirinha. Qz (quartzo).....	67
APÊNDICE B - Difratoograma de raios X, com espaçamentos em nanômetros entre os ângulos 4 e 75 2θ da fração silte, obtidos sob condição normal (25° C) a partir de amostras em pó do solo Restinga Seca. Qz (quartzo)....	68
APÊNDICE C - Difratoograma de raios X, com espaçamentos em nanômetros entre os ângulos 4 e 75 2θ da fração silte, obtidos sob condição normal (25° C) a partir de amostras em pó do solo Uruguaia na 01. Qz (quartzo)....	69
APÊNDICE D - Difratoograma de raios X, com espaçamentos em nanômetros entre os ângulos 4 e 75 2θ da fração silte, obtidos sob condição normal (25° C) a partir de amostras em pó do solo Santa Maria. Qz (quartzo).....	70
APÊNDICE E - Difratoograma de raios X, com espaçamentos em nanômetros entre os ângulos 4 e 75 2θ da fração silte, obtidos sob condição normal (25° C) a partir de amostras em pó do solo Santa Vitória do Palmar. Qz (quartzo), Ft mic (feldspato microclínio).....	71
APÊNDICE F - Difratoograma de raios X, com espaçamentos em nanômetros entre os ângulos 4 e 75 2θ da fração silte, obtidos sob condição normal (25° C) a partir de amostras em pó do solo Caçapava do Sul. Qz	

(quartzo), Ft alb (feldspato albita) e Ft mic (feldspato microclínio).....	72
APÊNDICE G - Difratoograma de raios X, com espaçamentos em nanômetros entre os ângulos 4 e 75 ° 2 θ da fração areia, obtidos sob condição normal (25°C) a partir de amostras em pó do solo Caçapava do Sul. Qz (quartzo), Ft san (feldspato sanidina) e Ft mic (feldspato microclínio).....	73
APÊNDICE H - Difratoograma de raios X, mostrado no software EVA e os reflexos identificados como quartzo.....	74
APÊNDICE I - Teores de potássio extraído por tetrafenil borato de sódio em diferentes intervalos de tempo em quinze solos de várzea do RS.....	75

SUMÁRIO

	Página
1 INTRODUÇÃO	17
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
2.1 Alterações do solo com o alagamento.....	19
2.2 O potássio no solo.....	20
2.2.1 Formas de potássio no solo.....	21
2.2.2 A disponibilidade de potássio.....	23
2.3 Resposta a adubação potássica em arroz irrigado.....	24
3 MATERIAL E MÉTODOS	27
3.1 Solos utilizados	27
3.2 Caracterização das formas de K	29
3.3 Avaliação mineralógica.....	30
3.4 Avaliação do potencial de liberação de K não trocável com NaTFB.....	31
3.5 Apresentação dos resultados.....	32
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	33
4.1 Formas de K e a relação com a mineralogia nos solos de várzea do RS.....	33
4.2 Potencial de liberação de potássio com NaTFB.....	46
4.3 Alterações mineralógicas após extração com NaTFB.....	53

5 CONCLUSÕES.....	56
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	57
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	59
8 APÊNDICES.....	67

1 INTRODUÇÃO

A cultura do arroz (*Oryza sativa* L.) está presente principalmente nos países em desenvolvimento e desempenha papel estratégico do ponto de vista econômico e social. No Brasil, a produção da safra 2007/2008 chegou a 12.059.600 toneladas (CONAB, 2009), oriunda do sistema de cultivo em solos de várzea (irrigado) e de terras altas (sequeiro). No Estado do RS foram utilizados, na safra 2007/08, 1.066.600 hectares com a cultura do arroz irrigado, cerca de 37% da área nacional e obtidos 61% da produção nacional, com um rendimento médio de grãos de 6,9 Mg ha⁻¹ (CONAB, 2009), próximo daquele obtido em países tradicionais no cultivo desta cultura, como EUA, Austrália e Japão (AZAMBUJA et al., 2004).

Apesar do quadro aparentemente favorável, o rendimento médio obtido no Estado ainda está abaixo daqueles obtidos em experimentos ou em lavouras tecnificadas, o que pode ser atribuído ao manejo inadequado do solo, da água e das práticas culturais, onde se inclui o manejo da fertilidade do solo. Entretanto, demonstra o potencial da cultura para rendimentos superiores aos já alcançados. O rendimento de um cultivar de arroz é função do seu potencial genético e das condições ambientais durante o cultivo, onde se inclui o suprimento de nutrientes minerais pelo solo. É quando o solo não tem capacidade de suprir as quantidades de nutrientes exigidas pelas plantas para o seu máximo rendimento que a prática da adubação deve ser empregada.

O sistema de cultivo de arroz tradicionalmente praticado no RS é de semeadura em solo seco e irrigação por alagamento cerca de 20 dias após a emergência das plantas. O manejo da fertilidade para o arroz irrigado pode ser realizado do mesmo modo que para as demais culturas de sequeiro, ou seja, com auxílio da análise de solo, estimando-se a disponibilidade de nutrientes antes da implantação da cultura. Porém, para os solos alagados, a lâmina de água que fica sobre a superfície do solo cria um ambiente onde predominam microrganismos anaeróbicos, os quais provocam algumas alterações nas propriedades do solo, devido à redução de compostos inorgânicos, especialmente nitrato, óxidos de manganês e ferro e sulfato. Dentre as principais mudanças que ocorrem no solo estão o aumento do pH e da disponibilidade de fósforo e de ferro e a perda de

nitrogênio por desnitrificação. O Fe^{3+} e o Mn^{4+} da superfície dos óxidos passam para forma de Fe^{+2} e Mn^{+2} , respectivamente, aumentando sua concentração na solução do solo. Com isso, o K, que não está envolvido nas reações de oxiredução, pode ter sua dinâmica bastante alterada, sendo liberado para a solução do solo na medida em que aumenta a concentração desses elementos reduzidos, contribuindo para um maior suprimento às plantas. A maior concentração na solução do solo e o ambiente saturado com água também favorecem a difusão de potássio em direção às raízes das plantas.

Devido ao fato de que é difícil prever a intensidade das alterações provocadas pelo alagamento, a interpretação dos resultados da análise de solo, muitas vezes, torna-se imprecisa para diagnosticar a disponibilidade dos nutrientes às plantas. No caso do nutriente potássio (K), a avaliação do K disponível no solo é realizada pelo método Mehlich-1, mas as correlações com a produtividade do arroz irrigado são geralmente baixas (LOPES, 1989; MACHADO; FRANCO, 1995; SCIVITTARO; MACHADO, 2004), dificultando o estabelecimento do teor crítico, das classes de disponibilidade e das doses de fertilizantes potássicos a serem adicionadas. Entre outras possibilidades, uma das causas dessa não resposta, está associada a formas não trocáveis, atrelada ao fato de que as condições de alagamento e a intensa absorção de K na rizosfera do arroz criam um ambiente favorável à difusão do K das entrecamadas dos argilominerais em direção às posições mais externas nos mesmos (sítios de adsorção menos específicos) e a solução do solo, havendo então, reposição da forma trocável pelo não trocável (CASTILHOS, 1999).

Entretanto, a contribuição de K não trocável deve ser variável nos solos do RS, tendo em vista a ocorrência de diferentes tipos de solos de várzea e a composição mineralógica de cada solo, os quais devem afetar a quantidade e o potencial de liberação de K. Dessa forma, avaliar as formas existentes e o potencial de liberação de K nesses solos será extremamente importante para contribuir com o entendimento da disponibilidade de K nos solos de várzea e auxiliar na tomada de decisão quanto a adubação potássica a ser aplicada nas lavouras.

Nesse sentido, desenvolveu-se este trabalho com o objetivo de avaliar as formas de K e o potencial de liberação de K não trocável em solos de várzea do RS, utilizando o tetrafenil borato de sódio em diferentes intervalos de tempo, e associar com a composição mineralógica dos solos.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O cultivo de arroz irrigado por inundação é uma das atividades agrícolas mais importantes do RS, com uma área plantada na safra 2007/2008 de aproximadamente 1.066.600 hectares e um rendimento médio de grãos de 6,9 Mg ha⁻¹ (CONAB, 2009). Entre os diversos fatores de produção que contribuem para a obtenção do nível de produtividade já mencionado, o uso de fertilizantes potássicos assume importância, uma vez que, entre os macronutrientes, depois do nitrogênio, o potássio é o elemento exigido em maior quantidade pelas plantas.

2.1 Alterações do solo com o alagamento

O ambiente alagado para o cultivo do arroz irrigado por inundação é muito diferente do ambiente drenado, onde se cultivam culturas de sequeiro. A entrada da água na área de cultivo causa diversas alterações no solo, tanto de ordem física, pela expulsão do oxigênio e desagregação do solo, como biológica, pela modificação do metabolismo microbiano predominante passando de aeróbio na presença de oxigênio para anaeróbio na ausência de oxigênio, e química, decorrente da alteração do estado redox e do pH do solo, com reflexos diretos sobre a disponibilidade de nutrientes (RHODEN, 2005).

O alagamento do solo provoca a expulsão do oxigênio do espaço poroso, exaurindo-o. Como consequência desta alteração, o tipo de metabolismo microbiano predominante no solo é modificado, passando de aeróbio para anaeróbio. Somente nas camadas oxidadas do solo alagado, como a superfície do solo e a rizosfera, é que existem microrganismos cujo metabolismo é aeróbio (PATRICK, 1982). Em solos alagados, a decomposição anaeróbia da matéria orgânica do solo (MOS) ocorre de forma mais lenta do que em solos drenados porque um grupo menor e menos eficiente de bactérias realizam essa função nestas condições (VAHL, 1999). Enquanto os microrganismos aeróbios crescem na presença de oxigênio molecular livre (O₂) e possuem alta eficiência energética, os microrganismos anaeróbios facultativos possuem como receptor final de elétrons um composto oxidado do solo, e isso faz com que possuam menor eficiência energética e menor capacidade de decomposição da MOS, favorecendo seu acúmulo neste ambiente. Os principais compostos oxidados do solo utilizados pelos microrganismos anaeróbios são o

nitrato, óxidos de manganês, óxidos de ferro e sulfatos, entre outros, que são reduzidos a nitrogênio molecular livre (N_2), Mn^{+2} , Fe^{+2} e sulfetos, respectivamente (BARTLETT; JAMES, 1993).

Os cátions como o potássio, cálcio e magnésio, embora não participem diretamente nas reações de oxirredução, tem sua solubilidade aumentada, pois são deslocados para a solução do solo pelo manganês e, principalmente, pelo ferro, que ocupa proporção considerável dos sítios de troca em função das suas altas concentrações na solução. Dessa forma, o K em solos de várzea apresenta comportamento que depende também da cinética de liberação do ferro, manganês e das demais alterações do solo decorrentes do alagamento.

2.2 O potássio no solo

O potássio é um elemento químico pertencente ao grupo 1A da tabela periódica, grupo dos metais alcalinos. Possui massa atômica de 39,102, cujo estado de oxidação é +1 e a configuração eletrônica $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2, 3p^6 4s^1$. Possui raio iônico de 0,133 nm e raio de hidratação de 0,331 nm (RUSSELL, 1994). Devido a energia de hidratação ($0,337 \text{ kJ mol}^{-1}$) e o tamanho iônico, suas reações no solo são predominantemente trocáveis nos grupos funcionais de superfície. O conteúdo médio de potássio na litosfera é na ordem de 26 g kg^{-1} , sendo considerado o sétimo elemento mais abundante na crosta terrestre (SPARKS; HUANG, 1985).

A maior parte do potássio encontra-se na estrutura cristalina dos minerais silicatados. Os principais minerais primários ricos em potássio são os feldspatos potássicos e as micas. Os feldspatos potássicos são tectossilicatos constituídos por cadeias tridimensionais de tetraedros de silício e alumínio na proporção 3:1 ($SiO_4:AlO_4$), ligados em todas as direções pelos oxigênios dos tetraedros. O potássio é encontrado nos interstícios desses minerais balanceando as cargas negativas resultantes dos tetraedros coordenados por Al. Consequentemente, para cada quatro tetraedros existe um átomo de K para manter a eletroneutralidade do mineral, que possui teoricamente 140 g kg^{-1} de K. Os feldspatos são mais freqüentes nas frações mais grosseiras (silte e areia), sendo mais abundantes em solos jovens.

O potássio é liberado dos feldspatos pela ação da água e de ácidos fracos, através de reações de hidrólise e/ou protonação (MENGEL; KIRKBY, 1987). Quando a hidrólise é total, o intemperismo dos feldspatos resulta na solubilização da sílica, na liberação do potássio para a solução e na produção da gibsite. Quando parcial,

além da liberação do K, formam-se mica/ilita, montmorilonita e/ou caulinita, dependendo da intensidade da hidrólise (MIELNICZUK, 1977). As micas, minerais potássicos mais comuns no solo, são encontrados em rochas ígneas, sedimentares e metamórficas. Entre as rochas ígneas, a ocorrência de mica é mais observada em granitos e pegmatitos, nas metamórficas em gnaisses e xistos (ALLEN; HAJECK, 1989).

2.2.1 Formas de potássio no solo

Conceitualmente, as formas de K do solo são divididas em K estrutural, K não-trocável, K trocável e K solução (MIELNICZUK; SELBACH, 1978; TISDALE et al., 1993; ROSOLEM et al., 1993). Considerando que o potássio presente no solo é proveniente do material de origem, as diferenças entre os solos, na proporção relativa das diversas formas de K, decorrem das variações da mineralogia, na textura e no grau de intemperismo dos mesmos, que, por sua vez, são resultantes dos fatores e processos pedogenéticos que atuam na formação de cada solo (NACTHIGALL, 1986).

O K estrutural está presente nas estruturas dos minerais primários, predominantes nas frações grossas do solo e não é disponível às plantas em curto prazo. Sua quantificação geralmente é feita por dissolução seletiva ou por diferença entre K total, extraído na digestão de ácido fluorídrico concentrado, e a soma do potássio não trocável e trocável (NACTHIGALL; VAHL, 1991a).

O K não trocável e o K trocável referem-se aqueles íons liberados dos minerais primários e retidos química ou fisicamente pelos grupos funcionais dos colóides do solo, com diferentes graus de energia. Entretanto, em função do ajustamento físico-químico do íon K^+ desidratado nas cargas permanentes, expressas nas cavidades siloxanas dos argilominerálias secundários 2:1, o K que se encontra nessas condições é considerado “não-trocável”. Nesse caso, o K é ligado por forças coulômbicas em coordenação com as cargas negativas geradas por substituição isomórficas, sendo a ligação favorecida pelo seu raio iônico 0,133 nm que se ajusta ao tratamento do poro ditrigonal e por sua baixa energia de hidratação ($0,337 \text{ KJ mol}^{-1}$) (WADA; KAKUTO, 1993). A força de ligação nos minerais 2:1 com alta densidade de carga negativa estrutural excede a de hidratação do íon, resultando na desidratação do K, no ajuste do cátion nos retículos ditrigonais da lâmina tetraédrica e no colapso da estrutura do mineral (MELO et al., 2009). Assim,

o K não-trocável é retido nos poros ditrigonais entre lâminas tetraédricas adjacentes de minerais de argila do tipo 2:1 com alta densidade de carga negativa (BESOAIN, 1985; SONG; HUANG, 1988), tais como: vermiculita e minerais de argilas interestratificadas (MARTIN; SPARKS, 1985). Também pode ser encontrado nas bordas parcialmente intemperizadas de micas (“zonas em cunha”) (KIRKMAN et al., 1994).

A movimentação do K^+ das entrecamadas até a solução do solo é dependente da difusão, cujas variáveis mais importantes são a diferença de concentração entre a solução e a superfície do argilomineral, o teor de umidade e a tortuosidade do meio. Desse modo, a quantidade de K adsorvido especificamente na cavidade siloxana é um reservatório desse nutriente e somente passa a ser fonte às plantas quando os teores na solução do solo forem muito baixos. Outra parte do K liberado durante o intemperismo permanece adsorvido aos grupos funcionais superficiais dos colóides do solo, formando complexos de esfera externa. Desse modo, o K que se encontra nessas condições é considerado “trocável” e prontamente biodisponível (TISDALE et al., 1993), e por isso é usado universalmente como índice de disponibilidade em fertilidade do solo.

As formas de K estão em equilíbrio dinâmico umas com as outras (MOODY; BELL, 2006), de tal forma que, quando ocorre extração de K na solução do solo pelas plantas, sua concentração tende a ser repostada pela liberação do K trocável (NACHTIGALL; VALL, 1991b). Por sua vez, quando a quantidade na solução e nos grupos funcionais superficiais se reduz drasticamente, parte do K não-trocável pode difundir-se das entrecamadas dos argilominerais 2:1 e também se tornar disponível às plantas, acelerando o intemperismo do mineral. É nesse ponto que a dinâmica do K em solos alagados pode se refletir na disponibilidade à cultura do arroz irrigado. Como abordado anteriormente, o alagamento do solo influi sobre a dinâmica do K, sendo que este tem sua mobilidade aumentada em direção às raízes, tanto por difusão como por fluxo de massa, devido a maior disponibilidade de água, a redução da tortuosidade do caminho difusivo e as alterações no poder tampão, o que, conseqüentemente, aumentaria a disponibilidade desse nutriente (BARBER, 1995). Também, a intensa absorção de K na rizosfera do arroz pode criar um ambiente favorável à difusão do K das entrecamadas dos argilominerais em direção às posições mais externas nos mesmos (sítios de adsorção menos específicos) e a solução do solo, havendo então, reposição da forma trocável pelo não-trocável

(CASTILHOS, 1999). O aumento da disponibilidade de K com o alagamento a partir de formas não trocáveis e a sua não detecção com a análise de solo tradicional (avaliação do K trocável) tem sido uma das explicações para eventuais baixas respostas do arroz irrigado a adubação potássica em solos do RS.

2.2.2 A disponibilidade de potássio

A disponibilidade do potássio não depende somente da sua concentração na solução do solo, mas principalmente da capacidade do solo em mantê-la (MENGEL; KIRKBY, 1987). Esta constitui o fator capacidade, mais comumente denominado de poder tampão de potássio (PTK), definido pela relação Q/I , onde Q (fator quantidade) representa o potássio na fase sólida, em equilíbrio imediato com a solução e, I (fator intensidade) representa a concentração de potássio na solução (MIELNICZUK, 1982). Assim, se todas as formas de potássio estão ligadas a este equilíbrio, todas podem ser liberadas para a solução, mas a velocidade com que cada forma vai sendo liberada depende do tipo de reação química envolvida (complexo de esfera interna ou complexo de esfera externa) e com a composição mineralógica de cada solo. Segundo Castilhos (2002), a mineralogia é o principal fator que determina as relações entre capacidade/intensidade, ou seja, o equilíbrio entre o K da fase sólida com o K da solução.

Assim, caso a demanda por K trocável continue até a exaustão dessas formas, o K poderia ainda ser repostado pela fração mineral mais grosseira, como os feldspatos potássicos da fração areia, mas provavelmente em quantidades insuficientes para o crescimento vegetal satisfatório (SPARKS, 1986; MEURER et al., 1996). O K estrutural está ligado dentro da estrutura do mineral e a liberação de K não trocável é um processo reversível, enquanto a liberação do K estrutural é irreversível, envolvendo reações de dissolução (MELO et al., 2009). O maior teor de K é encontrado nos minerais primários, principalmente nas micas e feldspatos (JACKSON, 1979; MELO et al., 2005).

Os feldspatos potássicos e as micas são, normalmente, os principais minerais potencialmente fornecedores de K, sendo abundantes numa grande variedade de rochas (BORTOLUZZI et al., 2005). O K não trocável é comumente chamado de fixado e representa formas não prontamente disponíveis para as plantas. As formas não trocáveis e estruturais de K são as reservas de médio a longo prazo para as plantas. Verma (1994), comparando resultados de análises de 13 solos de arroz da

Índia, mantidos em laboratório, por um período de 10 semanas, secos ao ar e alagados, constatou que, pelo alagamento, o K solúvel em água e o K trocável (NH_4OAc 1N, pH 7,0) aumentaram, em média, cerca de 155% e 39%, respectivamente. Como consequência, as quantidades de K não trocável (HNO_3 1N menos NH_4OAc 1N) e de K estrutural (K total menos K K HNO_3 1N) diminuíram, evidenciando haver se estabelecido um novo equilíbrio entre as formas de potássio.

Dessa forma, pode-se considerar que as plantas absorvem primeiramente o K da solução do solo, cuja concentração depende daquela mantida pelo K trocável, adsorvido nos sítios de troca. Uma vez o K trocável esgotado, dá-se a liberação do K contido nas entrecamadas dos argilominerais e acelera-se a intemperização dos minerais primários potássicos (BORKERT et al., 1993). Segundo Castilhos; Meurer (2001), o K não-trocável pode ser uma fonte disponível às plantas em médio prazo. Contudo, a cinética de liberação desta forma de K para a solução do solo é pouco conhecida, dependendo principalmente de fatores relacionados com a mineralogia do solo e a sua proporção em cada fração granulométrica e com a seletividade da fase mineral pelo K (MELLO et al., 1995; CASTILHOS; MEURER, 2001). Esses fatores devem afetar a resposta da cultura do arroz a adubação potássica em solos alagados.

2.3 Resposta a adubação potássica em arroz irrigado

O sistema de cultivo tradicionalmente praticado no RS é de semeadura em solo seco e irrigação por alagamento cerca de 20 dias após a emergência das plantas. Nestas condições, o manejo da adubação segue as Recomendações Técnicas para o Sul do Brasil (SOSBAI, 2007), atualizada por ocasião do VII Congresso Brasileiro de Arroz Irrigado ocorrida em Pelotas em 2007, utilizando-se fundamentalmente da análise do solo. Embora o solo apresente grande quantidade total de um determinado elemento, apenas uma pequena quantidade está disponível para ser absorvida durante o ciclo de uma cultura.

No caso do potássio, não é satisfatória a relação entre o teor no solo (K trocável), que é extraído pelo método Mehlich-1, e o rendimento de grãos no campo (CASTILHOS, 1999). Quando as plantas, sejam culturas de sequeiro ou irrigadas, absorvem quantidades maiores do que as quantidades trocáveis, isso indica que, em alguns casos, esse K provém de formas denominadas não-trocáveis, causando ausência ou baixa resposta à adubação potássica (MOHR, 1959; OLIVEIRA et al.,

1971; NACHTIGALL; VAHL, 1991a; MEURER; ANGHINONI, 1993; VEDUIN, 1994; SILVA et al., 1995; MEURER et al., 1996; MELO et al., 2004; KAMINSKI et al., 2007; FRAGA et al., 2009).

Um aspecto que deve ser abordado, que está ligado a essa não resposta, é que o alagamento provoca mudanças nos valores do pH e, aumenta a disponibilidade de alguns elementos (PONNAMPERUMA, 1972). O Fe^{3+} e o Mn^{4+} da superfície dos óxidos passam para forma de Fe^{+2} e Mn^{+2} , respectivamente, aumentando sua concentração na solução do solo (VAHL, 1991). Com isso, o K, que não está envolvido nas reações de oxiredução, pode ter sua dinâmica bastante alterada, sendo liberado para a solução do solo na medida em que aumenta a concentração desses elementos reduzidos, contribuindo para um maior suprimento às plantas. A maior concentração na solução do solo favorece a taxa de difusão de potássio em direção às raízes das plantas, e também das entrecamadas dos argilominerais para a solução do solo.

Outro ponto importante para explicar a baixa resposta a adubação potássica em arroz pode estar associado ao fato de estar havendo uma parcial substituição do K pelo Na na planta, já que a maioria dos solos cultivados com arroz irrigado no RS, especialmente no litoral, possui alto teor trocável desse elemento (CASTILHOS, 1999). Esse mesmo autor também coloca que o Fe presente na estrutura cristalina de muitos minerais pode vir a sofrer, sob condições de alagamento, alterações no seu estado de oxidação, causando mudanças nas propriedades físico-químicas desse mineral e, com isso também alterar a distribuição do K entre as diferentes formas no solo.

Entre essas possibilidades, aquela que está associada a formas não trocáveis pode estar atrelada ao fato de que as condições de alagamento e a intensa absorção de K na rizosfera do arroz criam um ambiente favorável à difusão do K das entrecamadas dos argilominerais em direção às posições mais externas nos mesmos (sítios de adsorção menos específicos) e a solução do solo, havendo então, reposição da forma trocável pelo não trocável (CASTILHOS, 1999). Nessas condições, é possível que a preservação do K não-trocável seja comprometida, provocando algumas conseqüências como alterações nas fases minerais do solo que contêm K.

Entretanto, a contribuição de K não trocável deve ser variável nos solos do RS, tendo em vista a ocorrência de diferentes tipos de solos de várzea e a

composição mineralógica de cada solo, os quais devem afetar a quantidade e o potencial de liberação de K. Meurer (1991), testando se o índice de potássio trocável prediz adequadamente a absorção pelas plantas de sorgo, concluiu que o índice de K trocável isoladamente, não foi eficaz para indicar a disponibilidade do potássio em solos com características mineralógicas, físicas e químicas diferentes. Castilhos (1999), trabalhando com solos e várzea, cultivados com arroz irrigado, verificou contribuição de formas não trocáveis de potássio para as plantas em todos os tratamentos.

Dessa maneira, avaliar as formas existentes e o potencial de liberação de K nesses solos, associando com a mineralogia, será extremamente importante para contribuir com o entendimento da disponibilidade de K nos solos de várzea e auxiliar na tomada de decisão quanto a adubação potássica a ser aplicada nas lavouras.

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Solos utilizados

Para a realização deste trabalho foram utilizadas amostras de solos de várzea coletadas de diferentes regiões fisiográficas do Estado do Rio Grande do Sul, representativas da área de produção de arroz irrigado (Figura 1). As amostras foram coletadas em 2003 por Ranno (2004), da camada superficial (0-20 cm) de quinze solos de várzea da metade sul do Rio Grande do Sul, com ampla faixa de variação de características químicas e físicas, como pode ser visto na tabela 1 (RANNO, 2004). As amostras foram coletadas em 13 municípios produtores de arroz irrigado: Camaquã, Uruguaiana (duas amostras), Caçapava do Sul, Santo Antônio da Patrulha, Santa Maria, São Gabriel, Cachoeirinha, Restinga Seca, Cachoeira do Sul (duas amostras), Santa Vitória do Palmar, Rosário do Sul, Paraíso do Sul e Dom Pedrito. A associação entre os locais de coleta dos solos com a classificação brasileira foi de acordo com Streck et al. (2002) e, tendo em vista a semelhança de alguns tipos de solos, foi utilizada na discussão a denominação dos solos pelo município onde foram coletados. Esses solos foram secos ao ar e tamisados em peneira malha 2 mm e transferidos para o Laboratório de Química e Fertilidade do Solo, do Departamento de Solos, Universidade Federal de Santa Maria, localizado no município de Santa Maria-RS.

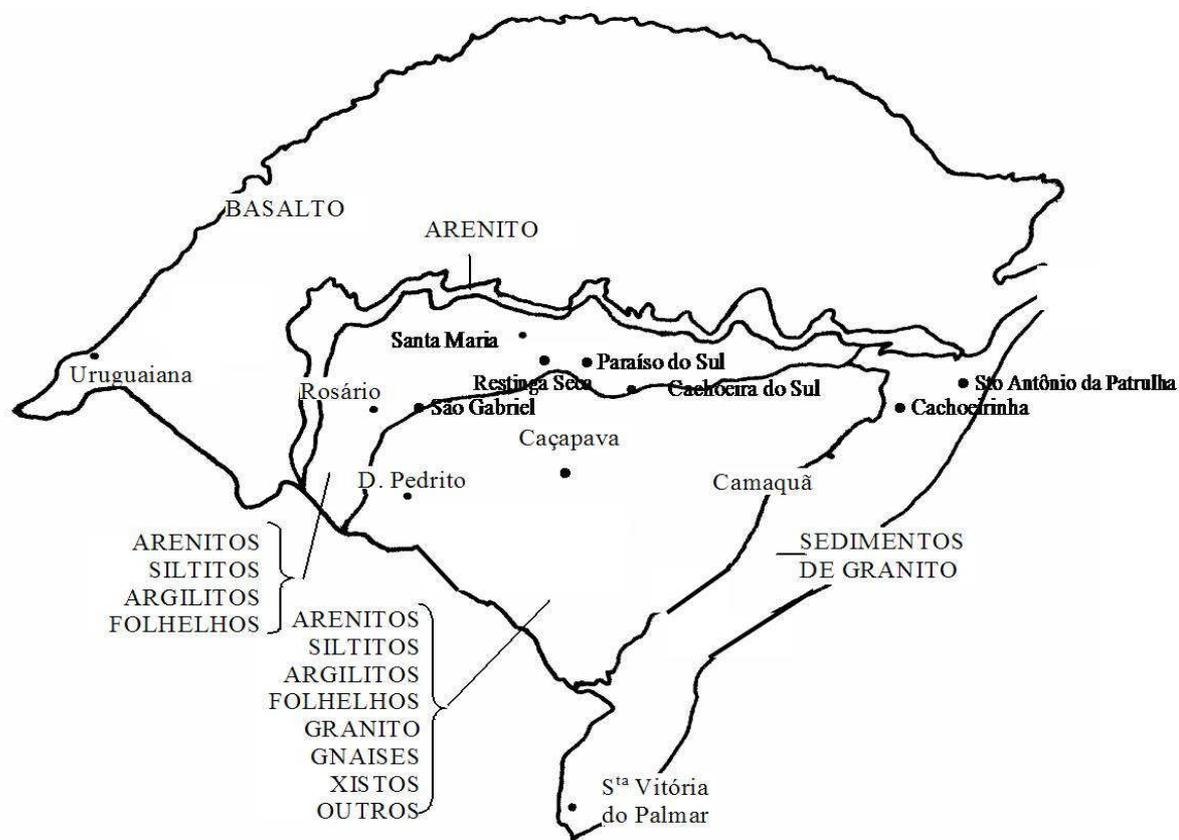


Figura 1. Mapa do RS com os respectivos municípios e locais de coleta dos solos objetos de estudo e o material de origem de cada região adaptado de Sousa et al. (2004) e Ranno (2004).

TABELA 1 - Atributos físicos e químicos das 15 amostras de solo assim como coletadas (originais), da camada de 0-20 cm de profundidade, extraído de Ranno (2004).

Solo	Classificação brasileira ¹	Argila	Silte	Areia	MOS ²
	g kg ⁻¹			
Camaquã	Gleissolo Melânico	804	152	44	70
Dom Pedrito	Gleissolo Háplico	439	486	75	19
Uruguaiana 01	Vertissolo Ebânico	370	374	256	55
Uruguaiana 02	Chernossolo Ebânico	330	570	100	36
Caçapava do Sul	Planossolo Háplico	320	500	180	29
Santo Antônio da Patrulha	Planossolo Hidromórfico	252	216	532	23
Santa Maria	Planossolo Hidromórfico	245	384	371	19
São Gabriel	Planossolo Háplico	240	523	237	26
Cachoeirinha	Gleissolo Háplico	200	437	363	22
Restinga Seca	Planossolo Hidromórfico	187	301	512	16
Cachoeira do Sul 1	Planossolo Hidromórfico	175	308	517	14
Cachoeira do Sul 2	Planossolo Hidromórfico	128	462	409	10
Santa do Vitória do Palmar	Planossolo Hidromórfico	123	160	711	19
Rosário do Sul	Planossolo Háplico	83	157	744	12
Paraíso do Sul	Planossolo Hidromórfico	88	175	739	14

¹EMBRAPA (2006); ²matéria orgânica do solo.

3.2 Caracterização das formas de K

Para a caracterização das formas de K, foram estimados os teores de potássio total, estrutural, não trocável, trocável e disponível em função de diferentes extratores químicos (Tabela 2).

Para determinação do potássio total, foi utilizado o extrator HF, conforme método descrito por Pratt (1965). A extração de K não-trocável+trocável foi realizada com tetrafenil borato de sódio, com 24 horas de extração, de acordo com Cox et al. (1996) e o K trocável foi determinado por acetato de amônio (EMBRAPA, 1997). Nas amostras também foi determinado o K disponível extraído por Mehlich-1 (TEDESCO et al., 1995). O potássio de todos os extratos foi quantificado por espectrofotometria de emissão atômica.

A quantificação do potássio estrutural foi feita por diferença entre o K total, extraído com HF e K extraído com NaTFB 24 horas de contato. A quantidade de potássio não trocável se obteve por diferença entre K NaTFB 24 horas e K acetato de amônio pH 7,0.

3.3 Avaliação mineralógica

Para de análises de RX, foi separado seis solos (amostras de Cachoeirinha, Restinga Seca, Uruguaiana 01, Santa Maria, Santa Vitória do Palmar e Caçapava do Sul), conforme a amplitude encontrada nos teores de K total, ou seja, solos que podem ser considerados variando de muito baixo a muito alto teor de K extraídos com HF em função da amplitude encontrada nos solos estudados (Tabela 2).

Para a confecção das lâminas para análise de RX, o solo foi fracionado em argila, silte e areia (BORTOLUZZI; POLETO, 2006). Para isso, primeiramente as amostras de solo foram tratadas com peróxido de hidrogênio (30%) para eliminar a matéria orgânica (MOS), adicionando 100 ml de água destilada e 25 ml de peróxido de hidrogênio, tendo o cuidado de adicionado aos poucos o peróxido de hidrogênio para evitar aquecimento demasiado da amostra. Depois que a oxidação da MOS ocorreu, as amostras de solos foram centrifugadas a 2000 rpm durante 5 minutos e descartado o sobrenadante. Posteriormente foi adicionado 50 ml de NaOH (6%) mais 200 ml de água destilada, juntamente com 2 esferas de nylon para dispersão da argila. No dia seguinte, as amostras foram agitadas horizontalmente a 120 rpm durante 4 horas. Ao final da agitação transferiu-se a suspensão para proveta de 1000 mL, passando por peneira nº 270 (0,053 mm), para separação da fração areia (BORTOLUZZI; POLETO, 2006). A fração menor de 53 µm foi colocada em proveta com capacidade de 1000 mL e completada com água destilada até 900 mL.

A alíquota foi dividida em 4 frações de 225 mL e centrifugada a 800 rpm durante 3,45 min para separar a fração < 2 µm. A coleta da suspensão foi realizada com o auxílio de um sifão, retirando aproximadamente de 125 mL, que corresponde a uma profundidade de 5 cm a partir da superfície superior da amostra. Este procedimento foi realizado até a remoção completa da fração argila. A fração argila foi floculada utilizando CaCl e o material que restou no fundo do tubo após a centrifugação foi considerado como a fração silte. A fração argila foi lavada com água destilada e centrifugada a 2000 rpm durante 5 minutos para retirada do excesso de cálcio e cloro, fazendo-se o teste com nitrato de prata para confirmação, sendo depois adicionado 20 ml de MgCl 1 mol L⁻¹ para confeccionar as lâminas para RX. O mesmo procedimento com nitrato de prata foi feito para verificar excesso de magnésio e cloreto nas amostras.

As lâminas com argila foram confeccionadas em modo orientado através da deposição de uma suspensão de partículas de argila sobre lâminas de vidro (depósito orientado). As amostras normais são aquelas submetidas a temperatura ambiente e tratadas com cálcio (Ca). As amostras que foram saturadas com Mg, posteriormente foram saturadas com glicerol (G) durante 5 a 7 dias. As lâminas tratadas com Ca foram submetidas ao aquecimento a 350 °C (Ca350) e 550 °C (Ca550) em mufla durante 120 min.

Os difratogramas de raios X (DRX) foram obtidos utilizando-se um difratômetro de reflexão, modelo Shimadzu XD-7A, operando com radiação Cu-K α a 40 kw de voltagem e uma corrente de 20 mA, pertencente ao Laboratório Magnetismo e Materiais Magnéticos (LMMM) da UFSM. As amostras iniciais foram difratadas na amplitude angular de 2 a 35° (2 θ), para caracterização do solo e intervalo de leitura de 0,05°, com tempo de leitura de 3 s. Nas amostras saturadas com G as leituras foram em amplitude de 2 a 14° (2 θ), com intervalo de leitura de 0,05° e tempo de contagem de 3 s. As amostras fração areia e silte foram confeccionadas na forma de pó e submetidas a DRX, com amplitude angular de 4 a 75° (2 θ), intervalo de leitura de 0,05° e tempo de contagem de 3 s. Para identificação dos minerais da fração silte e areia, utilizou-se o software EVA (APÊNDICE H). A identificação dos argilominerais da fração argila seguiu o espaçamento dos prováveis reflexos de minerais ocorrentes nos solos segundo Resende et al. (2005). Na apresentação dos resultados foi indicada a distância basal referente ao plano 001, representada pela letra “d” e expressa em nm (BRINDLEY; BROWN, 1980).

3.4 Avaliação do potencial de liberação de K não trocável com NaTFB

Uma alíquota de cada solo foi separada para a extração de K com NaTFB (COX et al., 1996), mas adaptado para extrações com 1, 5, 10, 16, 24, 48, 72 e 96 horas de contato entre solo e solução. Para os solos Cachoeirinha, Uruguaiana 01, Uruguaiana 02, Santo Antônio da Patrulha, Santa Vitória do Palmar, Paraíso, Rosário do Sul, Cachoeira do Sul 01 e Cachoeira do Sul 02, o tempo de 24 horas de extração foi suficiente para estabilizar a quantidade de K extraída. Já para os solos São Gabriel e Santa Maria foram necessários 72 horas de extração enquanto que para os solos Caçapava, Camaquã e Dom Pedrito estes tiveram que ser mantidos em contato com o NaTFB por até 96 horas para extrair o potássio não trocável.

Para os mesmos solos que foi feita a análise mineralógica também foi feita a análise de RX da fração argila após o tratamento com NaTFB (24 horas de contato, sob agitação), com os mesmos procedimentos descritos anteriormente, com exceção de uma nova etapa. Depois de ter ocorrido a dessorção do K não-trocável+trocável, o sobrenadante foi descartado e, na sequência, para a lavagem do excesso do tetrafenil borato de sódio, foi acrescentado água destilada sobre essa argila e agitadas com um bastão de vidro para homogeneizar a amostra e, posteriormente foram centrifugadas a 2500 rpm por 10 minutos e novamente descartado o sobrenadante. Esse procedimento foi executado por várias vezes, na tentativa de retirar o excesso de NaTFB antes do preparo das lâminas.

3.5 Apresentação dos resultados

Em uma primeira etapa, os resultados de potássio extraído pelos diferentes extratores químicos utilizados nesse trabalho, que compõe as diferentes formas de potássio nos solos, foram apresentados e relacionados com a mineralogia de alguns dos solos de várzea que foram previamente selecionados.

Na etapa subsequente, os resultados do potássio extraído com o NaTFB em diferentes intervalos de tempo foram apresentados e discutidos. Ainda foi procurado identificar alterações mineralógicas decorrentes da extração com NaTFB após 24 horas de contato.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 – Formas de K e a relação com a mineralogia nos solos de várzea do RS

O conhecimento das formas de K e dos tipos de minerais fontes nas frações granulométricas do solo serve como subsídio para melhor compreensão dos fatores ligados ao suprimento de K, contribuindo para o entendimento da dinâmica deste nutriente no solo. Os valores de K total têm uma ampla variação para os solos de várzea do RS (138,2 mg kg⁻¹ até 6.976,6 mg kg⁻¹) (Tabela 2). O menor teor de K total foi identificado na amostra de solo coletada em Cachoeirinha, a qual também revelou menores quantidades de K estrutural e um dos menores teores de K não trocável. A mineralogia da amostra da fração argila evidencia que os minerais presentes contribuem com pouco potássio (Figura 02). Há o predomínio do mineral caulinita (d= 0,716 nm e 0,358 nm), confirmada pelo desaparecimento do reflexo quando aquecida a amostra a 550 °C. A caulinita tem sido verificada na fração argila de solos formados a partir de diferentes materiais e eras geológicas (JEANS et al., 2001), como pode ser observado pela intensidade dos picos para este solo derivado de granito. Esta frequência de distribuição é atribuída à sua formação a partir de uma grande variedade de materiais de origem. Esse argilomineral é tido como predominante em frações finas de solos equatoriais e tropicais do Brasil (LACERDA et al., 2001), assim como em solos subtropicais do Brasil (ALMEIDA et al., 2000; INDA JUNIOR, 2002). A presença predominante desse argilomineral realmente condiz com a baixa quantidade de K não trocável e estrutural mostrada na tabela 2, ou seja, esse mineral não apresenta reserva de K na sua estrutura, ou quando apresenta, são quantidades muito pequenas, também pelo fato deste solo ser derivado de sedimentos de granito que contém pouco K.

A presença de vermiculita foi constatada pela presença do reflexo a 1,449 nm, mas o fechamento a d= 1,0 nm com aquecimento não se mostrou intenso, apenas com uma banda larga em direção a d= 1,0 nm, que pode estar relacionado a presença de vermiculita com hidróxi-Al na entrecamada. Neste caso, o argilomineral interestratificado diminui substancialmente a capacidade de troca de catiônica da fração argila, mas parece imprimir grande atividade física (ALMEIDA, 1979; KER, 1988; KER; RESENDE, 1990). Também se identificou um reflexo com pouca

intensidade a $d = 0,304$ nm, sendo caracterizado como feldspato, no entanto, com pouca reserva de K. Este solo, pelo fato de possuir pouco K nas suas diferentes estruturas, era de se esperar que reflexos com argilominerais 2:1 tivessem pouca intensidade na DRX. Também foi verificado com reflexos de maior intensidade, a presença de quartzo ($d = 0,427$ nm e $0,344$ nm), que segundo Melo et al. (2004), são minerais que não apresentam reserva de potássio. Este mesmo argilomineral foi representante da fração silte, que apareceu em todos os reflexos do difratograma (APÊNDICE A). A fração areia também teve contribuição de apenas este argilomineral, assim como para os solos Cachoeirinha, Restinga Seca, Uruguaiana 01, Santa Maria e Santa Vitória do Palmar (dados não apresentados). Fraga et al. (2009) também encontraram predomínio do mineral quartzo em solos coletados em Santo Antônio da Patrulha, Cachoeirinha e Uruguaiana.

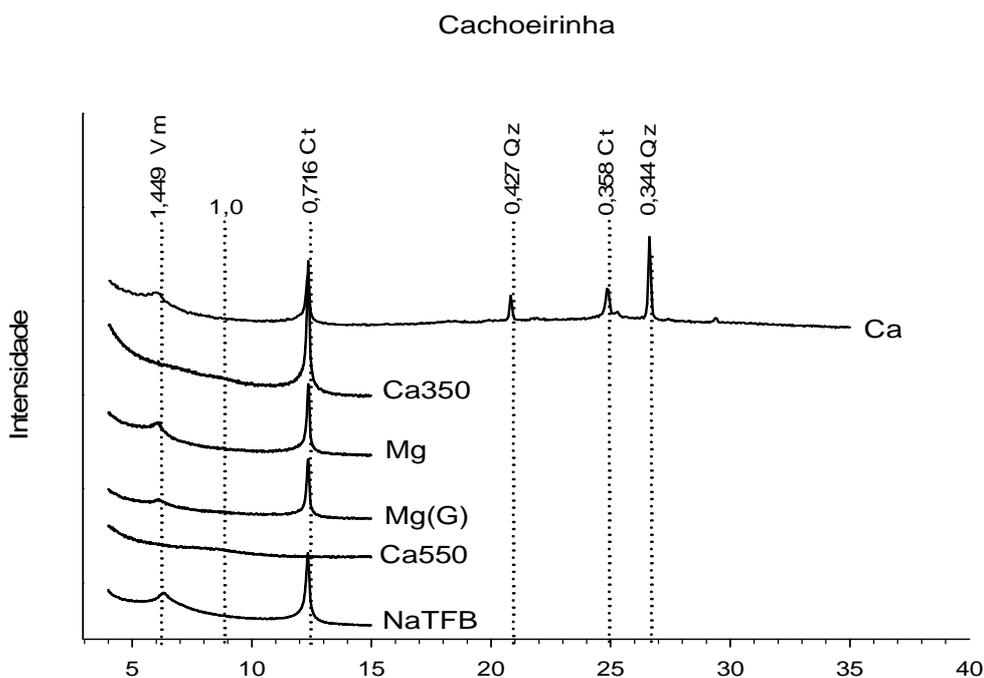


Figura 02 - Difratograma de raios X, com espaçamentos em nanômetros entre os ângulos 3 e 40 2θ da fração argila não desferrificada do solo Cachoeirinha submetida aos tratamentos com saturação de cálcio (Ca), magnésio (Mg), glicerolada (MgG) aquecida a 350°C (Ca350) e 550°C (Ca550) e após o contato com tetrafenil borato de sódio (NaTFB). Vm (vermiculita), Ct (caulinita) e Qz (quartzo).

Os menores teores de K não trocável encontrados nos solos Uruguaiana 01, Santo Antônio da Patrulha, Cachoeirinha, Restinga Seca e Paraíso de Sul (Tabela 2) indicam que esses solos têm baixa reserva de potássio e as adubações de manutenção devem ser mais bem consideradas para aumento ou manutenção nos teores no solo e/ou produtividade da cultura. Desse grupo de solo, as amostras que também foram analisadas em difração de raios X foram os solos de Restinga Seca e Uruguaiana 01, que serão apresentados na seqüência.

A amostra de Restinga Seca, que apresentou o dobro de K estrutural em relação ao solo Cachoeirinha, o difratograma demonstra presença principalmente de vermiculita ($d= 1,448$ e $0,478$ nm) e caulinita ($d= 0,722$ e $0,358$ nm), praticamente os mesmos argilominerais encontrados no solo anterior, mas com maior intensidade para o reflexo da vermiculita. O aquecimento a 350 °C não foi efetivo em colapsar a vermiculita à $d= 1,0$ nm, apenas deslocou um pouco o reflexo em direção a $d= 1,0$ nm. O aquecimento a 550 °C, que mostrou uma banda a o redor de $d= 1,0$ nm, possivelmente esteja relacionado a presença de vermiculita com hidróxi-Al entre camada, assim como o aquecimento a 350 °C também não conseguiu fechar a $d= 1,0$ nm, apenas deslocou um alguns ângulos em direção a $d= 1,0$ nm. Já para a caulinita, o maior aquecimento fez este mineral desintegrar-se.

Os reflexos de maior intensidade ($d= 0,334$ nm) para os maiores ângulos estão relacionados a presença de quartzo, argilomineral muito pobre em potássio. Embora apareçam reflexos referentes aos feldspatos, esses se encontram em baixa intensidade e devem, juntamente com a presença dos minerais já abordados, refletir a maior quantidade de K em relação ao solo anterior, mas relativamente baixa se comparado com os demais solos utilizados nesse estudo, como será abordado a seguir. Da mesma forma que o solo anterior, a fração silte, apresentou apenas quartzo (APÊNDICE B), sendo um solo com pouco potencial em liberar K, já que este mineral é pobre em potássio. O mesmo ocorreu na fração areia.

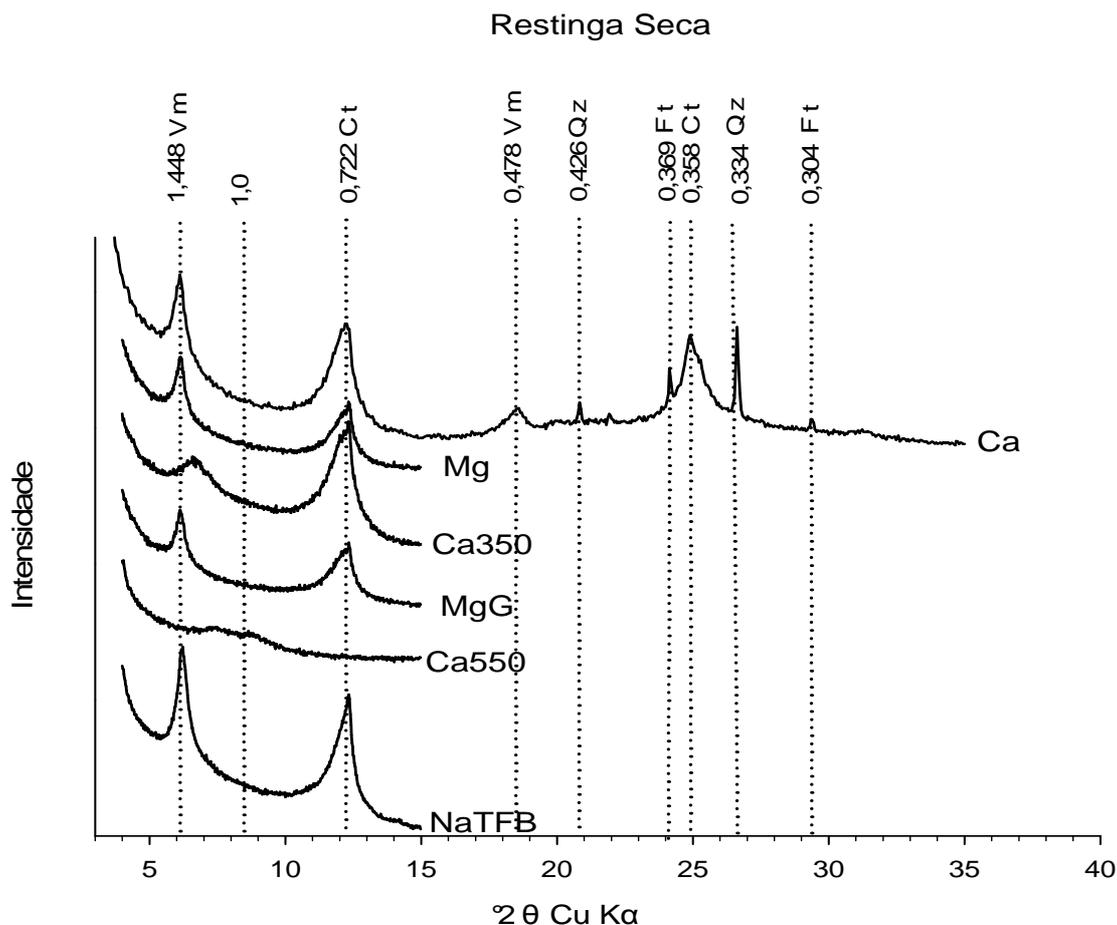


Figura 03 - Difratoograma de raios X, com espaçamentos em nanômetros entre os ângulos 3 e 40 2θ da fração argila não desferrificada do solo Restinga Seca submetida aos tratamentos com saturação de cálcio (Ca), magnésio (Mg), glicerolada (MgG) aquecida a 350 °C (Ca350) e 550 °C (Ca550) e após o contato com tetrafenil borato de sódio (NaTFB). Vm (vermiculita), Ct (caulinita), Qz (quartzo) e Ft (feldspatos).

Na fração argila do solo Uruguiana 01 (Figura 04), localizado a Oeste do RS, com material de origem derivado do basalto, que teve seu teor de K estrutural duplicado em relação ao solo anterior, foi identificado principalmente presença de esmetita com pico intenso a $d = 1,537$ nm quando tratada com Ca e Mg e, confirmada quando saturada com glicerol expandido-se para $d = 1,841$ nm. Quando se aqueceu a amostra a 550 °C, o colapso não ocorre e intensamente fechando a $d = 1,0$ nm e sim formando uma banda, provavelmente pelo fato de conter hidróxi-Al na entrecamada. As presenças desses polímeros nas entrecamadas inibem a total expansão ou contração do mineral (RICH, 1968) e podem reduzir o potencial de

fixação de potássio pelas argilas 2:1 (SCHULZE, 1989). Esse argilomineral é frequentemente encontrado em solos com condições restritas de drenagem, resultantes das características ambientais e da granulometria fina dos sedimentos originais, pois condicionaram um processo de intemperismo menos acentuado do que aquele normalmente observado nos solos bem drenados. A intensidade dos reflexos dos argilominerais 2:1 nos remete também a ratificar as quantidades de K nas diferentes formas que este solo possui (Tabela 2).

Conforme observado por Irion (1984), estudando a parte inferior de um pedon, onde o processo de intemperismo é menos intenso, a esmectita é mais estável, podendo ser o componente predominante da fração argila em solos da mesma formação geológica. Também foi constatada presença de caulinita, argilomineral 1:1 a $d = 0,72$ nm que, desintegrou-se quando aquecido a 550 °C. Outros minerais como quartzo e feldspatos também foram detectados, mas em menor intensidade. Na fração silte, também foi identificado apenas quartzo (APÊNDICE C). O mesmo ocorreu na fração areia.

Como o solo Uruguaiana é derivado do basalto, os teores de K não trocável encontrados condizem com as observações feita por Brasil (1973), no que diz respeito à grande variedade de rochas que deram origem aos solos do Estado do Rio Grande do Sul. Na metade Sul, onde tradicionalmente se cultiva o arroz, os solos são originados, principalmente, de basalto e sedimentos de basalto na região da Fronteira Oeste; de arenitos, de siltitos, de argilitos e de folhelhos na Campanha e Depressão Central; e de sedimentos de granito, na região Litoral Sul (SOUSA et al., 2004).

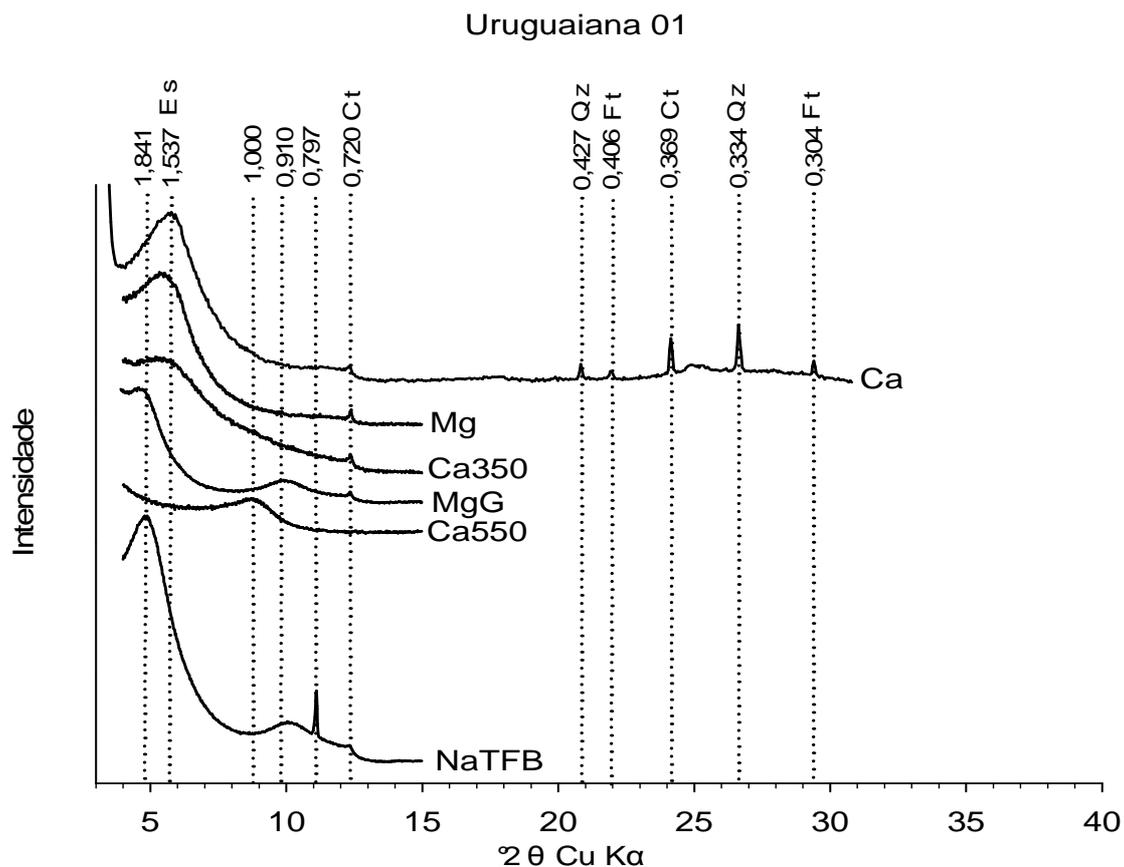


Figura 04 - Difratoograma de raios X, com espaçamentos em nanômetros entre os ângulos 3 e 40 2θ da fração argila não desferrificada do solo Uruguaiana submetida aos tratamentos com saturação de cálcio (Ca), magnésio (Mg), glicerolada (MgG) aquecida a 350 °C (Ca350) e 550 °C (Ca550) e após o contato com tetrafenil borato de sódio (NaTFB). Es (esmectita), Ct (caulinita), Qz (quartzo) e Ft (feldspatos).

Os solos que apresentaram menores teores de K estrutural como Santo Antônio da Patrulha, Cachoeirinha, Paraíso do Sul e Restinga Seca (67,8; 174,3; 332,3 e 340,2 mg kg⁻¹ respectivamente), localizados na região litorânea (leste do RS) e Depressão Central, têm um baixo potencial de liberação de K a longo prazo para as plantas, pois são solos derivados principalmente de sedimentos de granito que por sua vez, se reflete na sua mineralogia (Tabela 2 e Figuras 02 e 03).

A grande variação na quantidade de K não trocável entre solos indica uma alta reserva de K do solo, mostrando diferentes capacidades de suporte dos solos em manter a disponibilidade de potássio às plantas, no caso de não haver

adubações potássicas de manutenção e reposição durante os cultivos ou absorção intensiva pelas plantas. Os teores de K não trocável variaram de 16,8 mg kg⁻¹ a 1.948,5 mg kg⁻¹, ou seja, 2% e 28% do K total respectivamente, evidenciando possíveis diferenças na disponibilidade de K entre os solos. Isso demonstra que a maior quantidade de K encontra-se na forma estrutural, principalmente nas estruturas dos minerais primários. Com exceção do solo Santo Antônio da Patrulha, o K estrutural participa com mais de 50% do K total nos demais solos. Esses teores podem ser atribuídos à presença de minerais primários como ilita e feldspatos. Solos que apresentaram teores de K estrutural de 1.461,2 e 1.627 mg kg⁻¹ para as amostras de solos coletadas em Santa Maria e Santa Vitória do Palmar, já apresentaram mineral ilita nas suas estruturas e, esses teores provavelmente estejam relacionados a presença desse mineral.

A fração argila do solo Santa Maria (Figura 05), demonstra principalmente presença de esmectita (d= 1,5 nm), pois se expandiu para d= 1,88 nm quando a amostra foi glicerolada e, também fechando a d= 1,0 nm quando sofreu aquecimento. Este solo, tendo sua localização relativamente próximo ao local de coleta do solo Restinga Seca, teve diferença na sua mineralogia, como pode ser observado no difratograma o reflexo de d= 1,0 nm quando do tratamento normal com Ca e Mg, onde faz referência a presença de ilita e, aparecendo em segunda ordem a d= 0,5 nm. Portanto, as quantidades de K total nesse solo são próximas a quatro vezes maiores em relação ao de Restinga Seca. Castilhos (1999) também encontrou caulinita, esmectita e mica na fração argila de um solo de várzea, coletado em Santa Maria. Os reflexos a d= 0,715 e 0,357 nm é devido a presença de caulinita, argilomineral presente na maioria dos solos brasileiros, e que desapareceu com o aquecimento á 550 °C. Também como nos demais solos, a identificação de minerais de quartzo e feldspatos se fez presente.

De maneira geral, a maioria dos solos de várzea tem sua composição mineralógica bastante rica, destacando-se a presença de minerais primários, tais como ilita e feldspato, além de conteúdo significativo de esmectita, caulinita e vermiculita (KITAGAWA; MÖLLER, 1979; IRION, 1984; MÖLLER, 1986).

Na fração silte do solo de Santa Maria também não apareceu outro mineral a não ser o quartzo (APÊNDICE D), mesmo este solo apresentando altos teores de K estrutural.

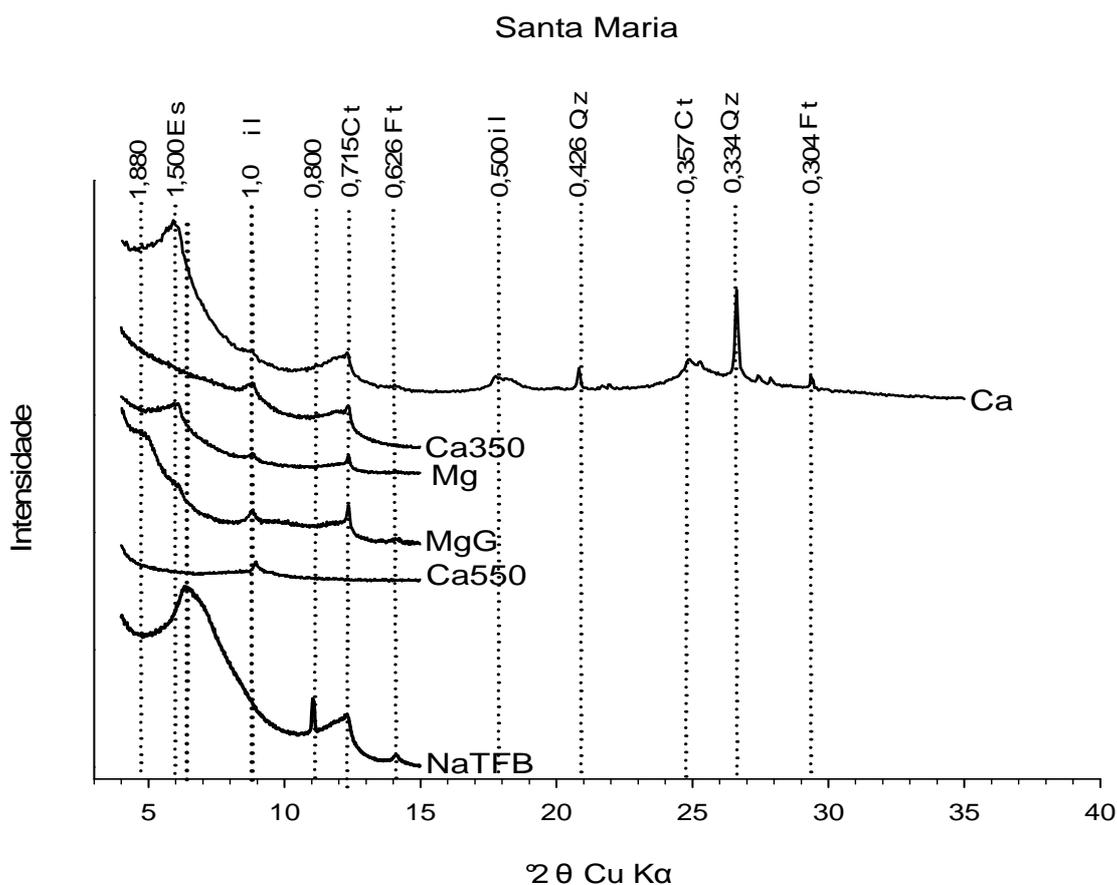


Figura 05 - Difratoograma de raios X, com espaçamentos em nanômetros entre os ângulos 3 e 40 2θ da fração argila não desferrificada do solo Santa Maria submetida aos tratamentos com saturação de cálcio (Ca), magnésio (Mg), glicerolada (MgG) aquecida a 350° C (Ca350) e 550° C (Ca550) e após o contato com tetrafenil borato de sódio (NaTFB). Es (esmectita), il (ilita), Ct (caulinita), Ft (feldspatos) e Qz (quartzo).

O solo Santa Vitória do Palmar (Figura 06), localizado bem ao Sul do RS, com material de origem de sedimentos de granito (Figura 1), apresentou argilomineral 2:1 identificado como vermiculita ($d= 1,44$ nm), que não se alterou quando saturada com glicerol, mas que se retraiu para $d= 1,0$ nm quando aquecida a 350 °C e a 550 °C. Na DRX, os reflexos a $d= 1,0$ nm e 0,5 nm com tratamento normal de Ca e Mg é devido a presença de ilita. A presença de argilominerais primários 2:1 provavelmente explica as altas quantidades de K não trocável e estrutural encontrada nesse solo (Tabela 2). O reflexo identificado a $d= 0,715$ nm foi devido a presença de caulinita, pois, quando aquecida a 550 °C o reflexo se desfez. Outros minerais como feldspatos e quartzo também foram identificados. Castilhos (1999), estudando a mineralogia de alguns solos de várzea do RS, encontrou que o K total proveniente

da fração argila está ligado principalmente aos minerais micáceos, esmectita e de suas alterações como mica hidróxi-Al entrecamadas e, em menor proporção aos minerais feldspatos. Ainda segundo esse autor, os feldspatos e as ilitas, bem como minerais secundários esmectitas com hidróxi-Al entrecamada, constituem as prováveis fontes de potássio na fração argila, verificado em um estudo com quatro solos da metade sul do RS.

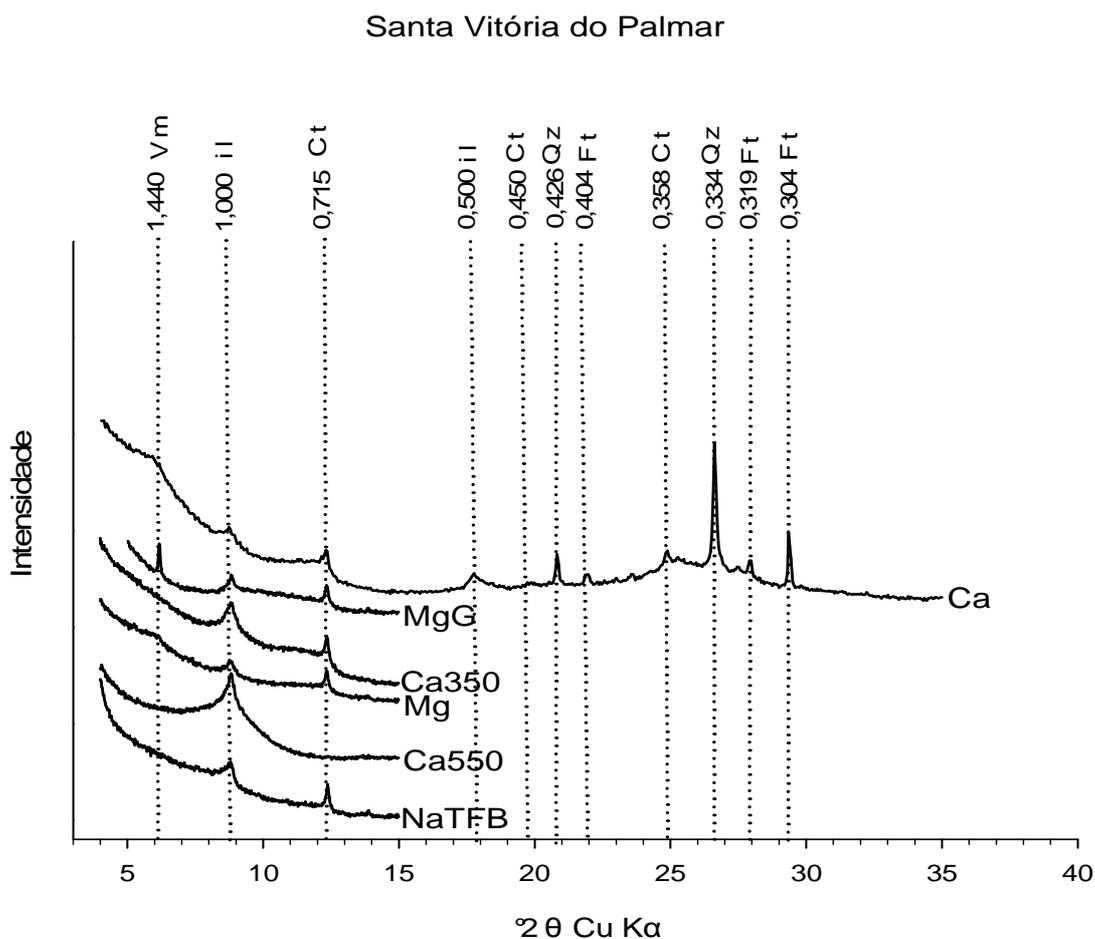


Figura 06- Difratoograma de raios X, com espaçamentos em nanômetros entre os ângulos 3 e 40° 2θ da fração argila não desferrificada do solo Santa Vitória do Palmar submetida aos tratamentos com saturação de cálcio (Ca), magnésio (Mg), glicerolada (MgG) aquecida a 350 °C (Ca350) e 550 °C (Ca550) e após o contato com tetrafenil borato de sódio (NaTFB). Es (esmectita), il (ilita), Ct (caulinita), Qz (quartzo) e Ft (feldspatos).

Na fração silte do solo de Santa Vitória do Palmar, além de quartzo identificado na maioria dos reflexos (APÊNDICE E), também foi verificado argilominerais com fontes de K, como pode ser visto nos reflexos a $d = 0,404, 0,378$

e 0,320 nm a presença de microclínio, um tipo de feldspato, que provavelmente contribuiu para os altos teores de K nas suas diferentes formas encontrado para esse solo (Tabela 2).

Os teores mais elevados de K não trocável nos solos Dom Pedrito, Caçapava do Sul e Camaquã (Tabela 2) podem estar associados a argilominerais 2:1 presentes nesses solos. No trabalho de Castilhos (1999) foram identificadas a presença de feldspatos e micas, nas frações areia e silte (principal fonte de K nos Planossolos), e predomínio de minerais interestratificados mica-esmectita, esmectita com hidróxido-Al entrecamadas (EHE) e esmectitas na fração argila (principal fonte de K no Gleissolo e Chernossolo).

Para a amostra de solo coletada em Caçapava do Sul e submetida a análise de RX, demonstra que a mineralogia da fração argila (Figura 07) evidenciou uma maior quantidade de esmectita ($d= 1,510$ nm), que são argilominerais 2:1 expansivos quando tratados com glicerol ($d= 1,86$ nm) e, quando aquecidas, perdem sua água de hidratação e ficam colapsadas ($d= 1,0$ nm). A intensidade do pico desse argilomineral está relacionado a grande quantidade de K nas suas diferentes formas no solo. A DRX a $d= 1,0$ nm e $0,5$ nm, confirmou a presença de ilita no tratamento normal com Ca e Mg. Desse modo, a ilita é formada a partir de uma micro divisão das micas, enquanto a vermiculita pode ser formada a partir da ilita com abertura gradual das entrecamadas e conseqüente liberação do K, podendo cátions como Al, Ca e Mg ocupar então esse lugar (MARTIN GARCIA et al., 1997).

A presença de ilita nesse local pode ser pelo fato de serem solos pouco desenvolvidos, tanto em função do substrato rochoso, quanto a condição da topografia, também com diferentes materiais de origem. A identificação de argilominerais 2:1 como a ilita ratifica a grande quantidade de K não trocável e estrutural (Tabela 2) que este apresenta na sua estrutura. Os solos que apresentam argilominerais feldspatóides potássicos e micáceos constituem-se numa importante reserva de potássio não trocável. Mello (2003) também diz que a contribuição dos minerais primários facilmente intemperizáveis (mica e feldspato potássicos) foi importante para a reserva de K da fração argila dos solos do Triângulo Mineiro, principalmente para os mais jovens desenvolvidos de migmatito/micaxisto (Grupo Araxá), com participação de aproximadamente 900 mg kg^{-1} nos teores de K total desta fração.

O reflexo a $d = 0,715$ nm demonstra um pico de menor intensidade, caracterizando pequena quantidade de caulinita. Foram detectados ainda minerais primários (quartzo e feldspatos), que podem ser indicativos de baixo grau de intemperismo desse solo. Os feldspatos são os principais minerais silicatados do grupo dos tectossilicatos e constituem importante fonte de nutrientes, especialmente K e Ca. Quando a proporção em relação ao quartzo ultrapassa 25%, a rocha sedimentar é chamada de arcósio. Dessa forma, a presença de feldspatos potássicos representa reserva potencial de K nos solos derivados de alguns arenitos, principalmente os arcosianos (MELO et al., 2009).

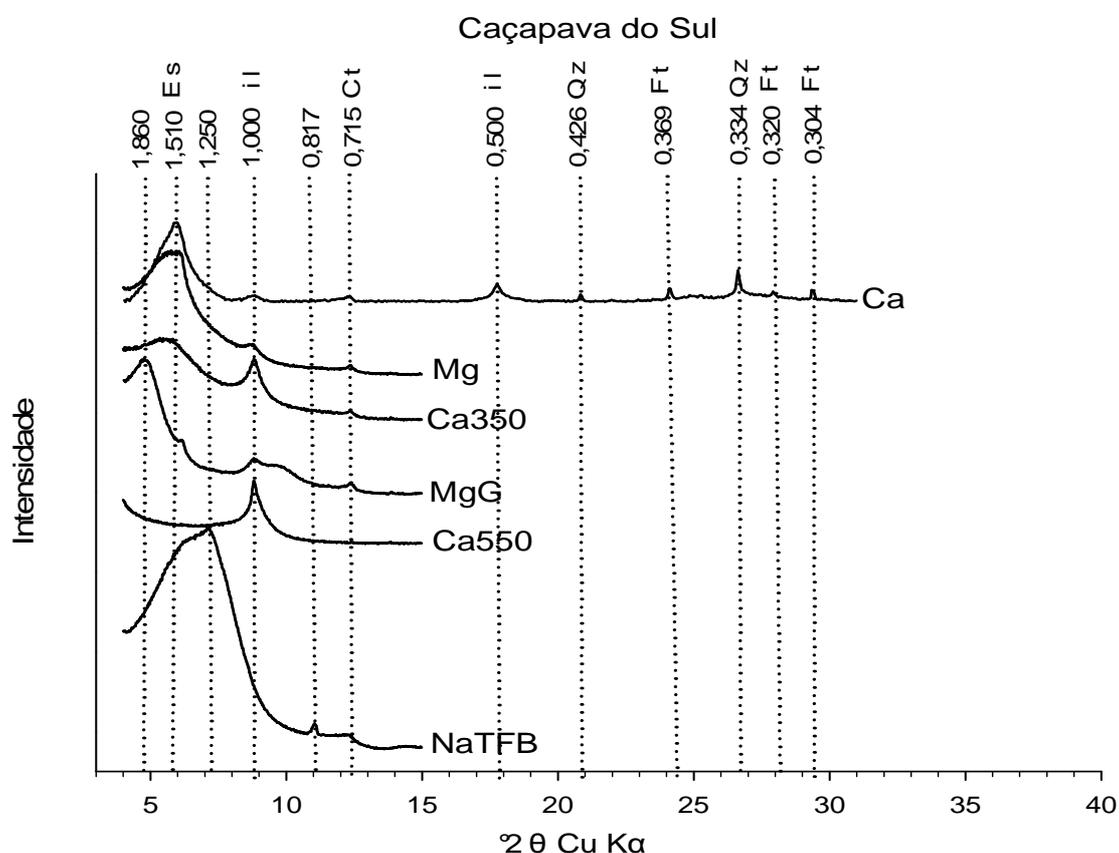


Figura 07- Difratoograma de raios X, com espaçamentos em nanômetros entre os ângulos 3 e 40 2θ da fração argila não desferrificada do solo Caçapava do Sul submetida aos tratamentos com saturação de cálcio (Ca), magnésio (Mg), glicerolada (MgG) aquecida a 350 °C (Ca350) e 550 °C (Ca550) e após o contato com tetrafenil borato de sódio (NaTFB). Es (esmectita), il (ilita), Ct (caulinita), Qz (quartzo) e Ft (feldspatos).

A fração silte deste solo apresentou, na maioria de seus reflexos o quartzo e, diferente dos demais solos, apareceu albita, um tipo de feldspato, além de microclínio também (APÊNDICE F). Diferente dos demais solos a fração areia, teve presença de sanidina, microclínio e também quartzo em maior quantidade (APÊNDICE G). Essas frações, provavelmente estejam ligadas aos altos teores de K estrutural encontrado nesse solo (Tabela 2).

Os teores de K trocável, também tiveram uma ampla variação, com valores entre 23,6 mg kg⁻¹ e 149,1 mg kg⁻¹, para os solos Paraíso do Sul e Dom Pedrito, respectivamente (Tabela 2). Os valores percentuais são baixos em relação aos teores de K total, mas que podem ser esgotados rapidamente pelas plantas e, posteriormente, serem tamponados pelas formas não trocáveis.

As formas de potássio disponíveis (K extraído pelo Mehlich-1) apresentaram variação de 31,7 até 162,7 mg kg⁻¹, correspondendo às classes de disponibilidade “médio” (31 a 60 mg kg⁻¹), “alto” (61 a 120 mg kg⁻¹) e “muito alto” (>120 mg kg⁻¹) (SOSBAI, 2007). Essas variações também são demonstradas nos teores de K extraído com acetato de amônio (K trocável), evidenciando que o método Mehlich-1 extrai predominantemente essa forma de K dos solos (Tabela 2).

A maioria dos solos de várzeas do RS é pouco intemperizada, com maior quantidade de minerais primários que contém K na sua estrutura (ilitas e feldspatos), que se refletiu nos valores de K estrutural e que também podem explicar os altos valores de K total obtidos em alguns solos como Camaquã, Caçapava e Dom Pedrito. Castilhos; Meurer (2002) já haviam demonstrado que alguns solos cultivados com arroz irrigado por alagamento apresentam relativamente baixos e altos teores de K total (encontraram uma variação de 1.935 a 5.571 mg kg⁻¹ de K). A maior amplitude dos valores de K total obtida no presente estudo é função da maior diversidade de solos, com maior variação nos atributos físicos, químicos e mineralógicos, em relação ao de Castilhos; Meurer (2002).

SOLOS	K total ¹	K estrutural ²	K não trocável ³	K trocável ⁴	K-disponível ⁵
mg kg ⁻¹				
Santo Antônio da Patrulha	138,2	67,8	23,1	47,3	61,5
Cachoeirinha	236,9	174,3	33,5	29,1	31,7
Paraíso do Sul	394,9	332,3	39,0	23,6	35,7
Restinga Seca	406,7	340,2	28,3	38,2	43,6
Uruguaiana 02	710,8	609,1	45,3	56,4	55,5
Uruguaiana 01	888,5	779,0	16,8	92,7	101,2
São Gabriel	888,5	708,6	136,3	43,6	47,6
Rosário do Sul	1.046,5	956,5	50,0	40,0	53,6
Cachoeira do Sul 01	1.046,5	886,2	123,9	36,4	49,6
Cachoeira do Sul 02	1.184,7	1.016,5	135,5	32,7	47,6
Santa Maria	1.461,2	1.105,3	214,1	141,8	150,8
Santa Vitória do Palmar	1.627,0	1.427,5	146,8	52,7	55,5
Caçapava	6.101,1	4.289,1	1.753,8	58,2	77,4
Camaquã	6.733,1	4.893,1	1.709,1	130,9	138,9
Dom Pedrito	6.976,6	4.879,0	1.948,5	149,1	162,7

TABELA 2 - Teores de potássio total, potássio estrutural, potássio não trocável, potássio trocável e disponível para 15 solos do RS

¹extração ácida com HF; ²diferença entre K-HF e K- NaTFB com 24 horas de extração; ³diferença entre K- NaTFB 24 horas de extração e K-acetato de amônio pH 7,0; ⁴K-acetato de amônio pH 7,0; ⁵extração com Mehlich-1

4.2 – Potencial de liberação de potássio com NaTFB

Estudos para quantificar a liberação de potássio às plantas, de minerais fontes deste elemento em solos, possibilitam melhor entendimento da sua disponibilidade e fornecem subsídios para ajustar as recomendações de adubação potássica. Nesse sentido, vários métodos têm sido utilizados para verificar essas taxas, dentre eles o tetrafenil borato de sódio (REED; SCOTT, 1962; COX et al., 1996). Para esse estudo, os teores de K não trocáveis, extraídos pelo extrator NaTFB, foram separados em 5, 7 e 8 tempos (APÊNDICE I), conforme a continuidade da liberação do K (1, 5, 10, 16, 24, 48, 72 e 96 horas de contato do solo com o extrator), para detectar o potencial que os solos tem de liberar as formas de potássio denominadas de não trocáveis. O NaTFB 1 hora de contato extraiu quantidades semelhantes ao extrator acetato de amônio para os solos Santo Antônio da Patrulha (Figura 08), Uruguaiana 01, Uruguaiana 02 (Figura 09), Rosário do Sul (Figuras 11) e Santa Maria (Figura 12).

Além do K trocável, a quantidade extraída pelo NaTFB com tempo de extração de 1 hora pode incluir o K não trocável de liberação rápida (MOODY; BELL, 2006), representando uma disponibilidade de K maior que a detectada pelo extrator de K Mehlich-1 (Tabela 2). Nas extrações com um maior período de contato entre solo/solução extratora, as quantidades de K extraídas foram superiores em todos os solos. Porém, nos solos de Cachoeirinha (Figura 08), Uruguaiana 01, Uruguaiana 02 (Figura 09), Rosário do Sul (Figura 11), Paraíso do Sul e Restinga Seca (Figura 12), a quantidade extraída não aumentou com o aumento do tempo de contato. A explicação para tal comportamento pode estar no fato de que esses solos não continham argilominerais 2:1, como illita, demonstrados nos difratogramas de RX (Figuras 02, 03, 04).

Já para os solos São Gabriel (Figura 11), Santa Maria (Figura 12), Dom Pedrito e Caçapava (Figura 13), o intervalo de tempo de extração com NaTFB até 24 horas não foi suficiente para detectar o potencial que esses solos têm em liberar K não trocável, pois os valores não se estabilizaram, sendo necessário aumentar o tempo para 48, 72 e 96 horas. Quanto maior o tempo de contato solo e extrator, maior é tempo do gradiente de difusão e, conseqüentemente, maior é a extração de potássio da entrecamada dos argilominerais que contém K nesses solos, principalmente illita, que apareceram na fração argila dos solos Santa Maria e

Caçapava (Figuras 05 e 07 respectivamente). A quantidade liberada de K está relacionada ao material de origem que deu a formação aos solos. Cox; Joern (1997), determinaram que a capacidade máxima de dessorção de potássio pode chegar até 96 horas de extração através do extrator NaTFB, sendo que o tempo de dessorção máxima varia de acordo com a quantidade de minerais do tipo 2:1 presentes no solo. Sabe-se que a liberação de nutrientes não-trocáveis e estruturais para a solução do solo depende da menor ou maior facilidade de alteração dos minerais, tamanho das partículas e condições ambientais (SCOTT, 1968; TRIBUTH et al., 1987).

Os resultados da análise de potássio extraídos com NaTFB nos indica a capacidade de reserva do solo em suprir o nutriente potássio para as plantas de médio a longo prazo, no entanto, vai depender do intemperismo dos minerais. Portanto, está relacionado a sua mineralogia. Para os solos Cachoeirinha (Figura 08), Uruguaiana 01 e 02 (Figura 09), Rosário do Sul (Figura 11), Paraíso do Sul e Restinga Seca (Figura 12), os teores de K não trocável extraídos com uma hora de contato foram semelhantes à extração com tempo máximo de contato com o NaTFB, demonstrando pouca reserva de potássio às plantas. Os solos Santo Antônio da Patrulha (figura 08), Santa Vitória do Palmar (Figura 10), Cachoeira do Sul 01, 02 e São Gabriel (Figura 11), apresentaram comportamento um pouco distinto, pois começaram liberando K não trocável com uma hora de contato e foram aumentando gradativamente até certo patamar, onde mesmo aumentando o tempo de contato, esses solos não liberaram mais o potássio. No entanto, a reserva que esses solos teriam em liberar K não trocável estaria dentro de uma faixa de 1 a 5 horas de contato.

Comportamento diferente teve os solos Santa Maria (Figura 12), Dom Pedrito, Caçapava e Camaquã (Figura 13), solos que tiveram altos teores de K não trocável e com grande potencial de liberar esse K. Nas primeiras 5 horas de contato do solo com a solução extratora, esses solos chegaram a liberar mais de 50% do K extraído e que, provavelmente, esteja relacionado à presença de argilominerais 2:1 como illita, nos solos Santa Maria e Caçapava (Figuras 05 e 07 respectivamente). Depois das cinco horas de extração, a liberação foi mais lenta para esses mesmos solos.

Comportamento semelhante foi obtido por Datta e Sastry (1993), para as frações argila fina e argila grossa de três solos aluviais da Índia, submetidas a dez extrações com HNO₃ 1M fervente, onde as primeiras extrações contribuíram com 44 a 71% do K total liberado. Song; Huang (1988), estudando a cinética de liberação do

potássio de minerais puros (biotita, muscovita, microclina e ortoclásio), em ácido oxálico 0,01M observaram que a liberação do nutriente foi mais rápida inicialmente. Os autores atribuíram o fato à exposição de íons potássio na superfície das partículas dos minerais e a possibilidade da estrutura dos minerais sofrer algum tipo de dano, próximo à superfície das partículas, durante o processo de preparação das amostras. Possivelmente, a taxa de dessorção da primeira reação no solo esteja relacionada ao potássio adsorvido não especificamente na forma de enxame de íons difusíveis e, a segunda taxa, ao potássio adsorvido em complexos de esfera externa e esfera interna nas entrecamadas da esmectita e nas entre camadas das micas e minerais interestratificados (MEURER, 1991). Utilizando outro tipo de extrator (ácido oxálico), mas com a mesma finalidade do presente trabalho, Castilhos; Meurer (2001) consideraram que, na medida em que o tempo de extração foi aumentando, o intemperismo provocado pela ação do ácido oxálico nos minerais 2:1 avançou em direção ao centro das partículas, onde o K é retido mais fortemente, o que ocasionou um decréscimo acentuado na taxa de liberação deste nutriente.

O potencial para liberação do potássio é proporcional à quantidade de minerais primários e secundários, fontes de potássio, presentes no solo, e à capacidade das plantas em reduzir a concentração de K na solução a concentrações que provoquem a sua liberação dos minerais, o que ocorre principalmente na rizosfera (MITSIOS; ROWELL, 1987; RAO; KHERA, 1994). Além disso, a velocidade com que o potássio é liberado depende, também, do tipo de mineral, do tamanho das partículas, de seu grau de intemperização e de sua difusão no solo.

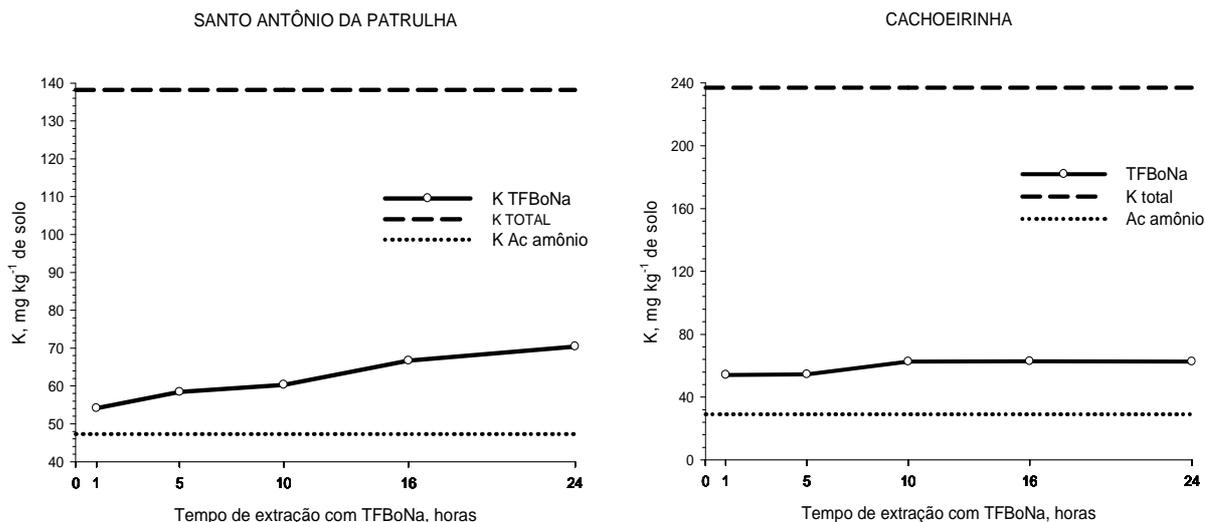


Figura 08 - Teores de potássio extraído por acetato de amônio pH 7,0 e ácido fluorídrico comparado ao teores de potássio extraídos com NaTFB em tempos diferentes para os solos Cachoeirinha e Santo Antônio da Patrulha.

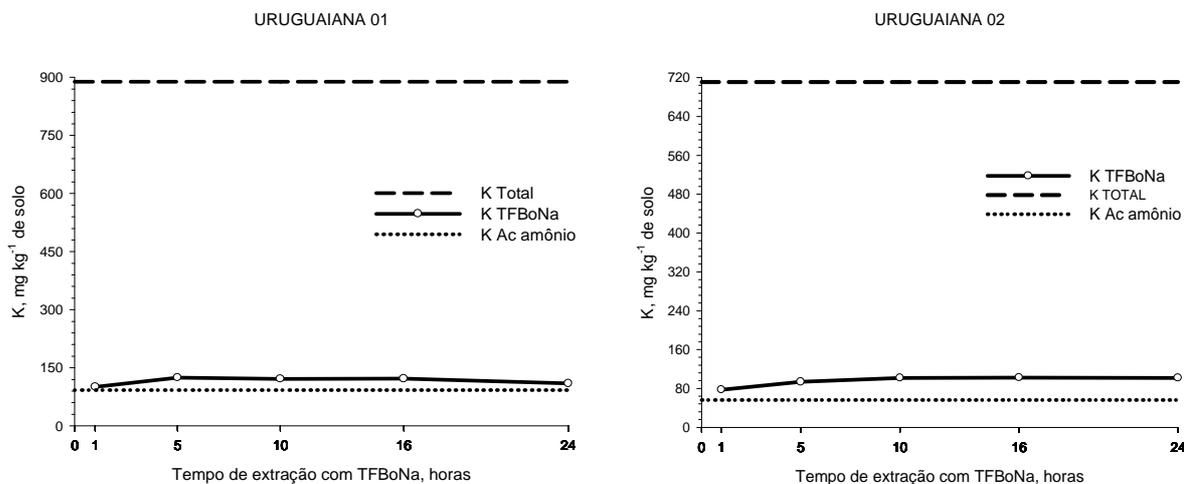


Figura 09 - Teores de potássio extraído por acetato de amônio pH 7,0 e ácido fluorídrico comparado ao teores de potássio extraídos com NaTFB em tempos diferentes para os solos Uruguaiana 01 e Uruguaiana 02.

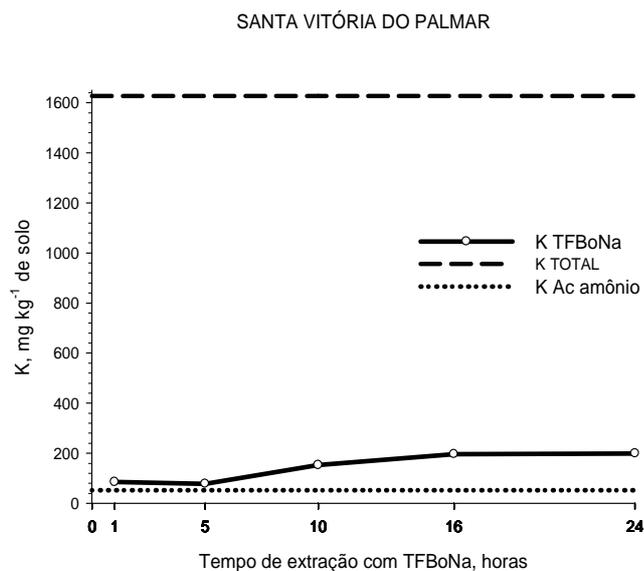


Figura 10 - Teor de potássio extraído por acetato de amônio pH 7,0 e ácido fluorídrico comparado ao teor de potássio extraído com NaTFB em tempos diferentes para os solo Santa Vitória do Palmar.

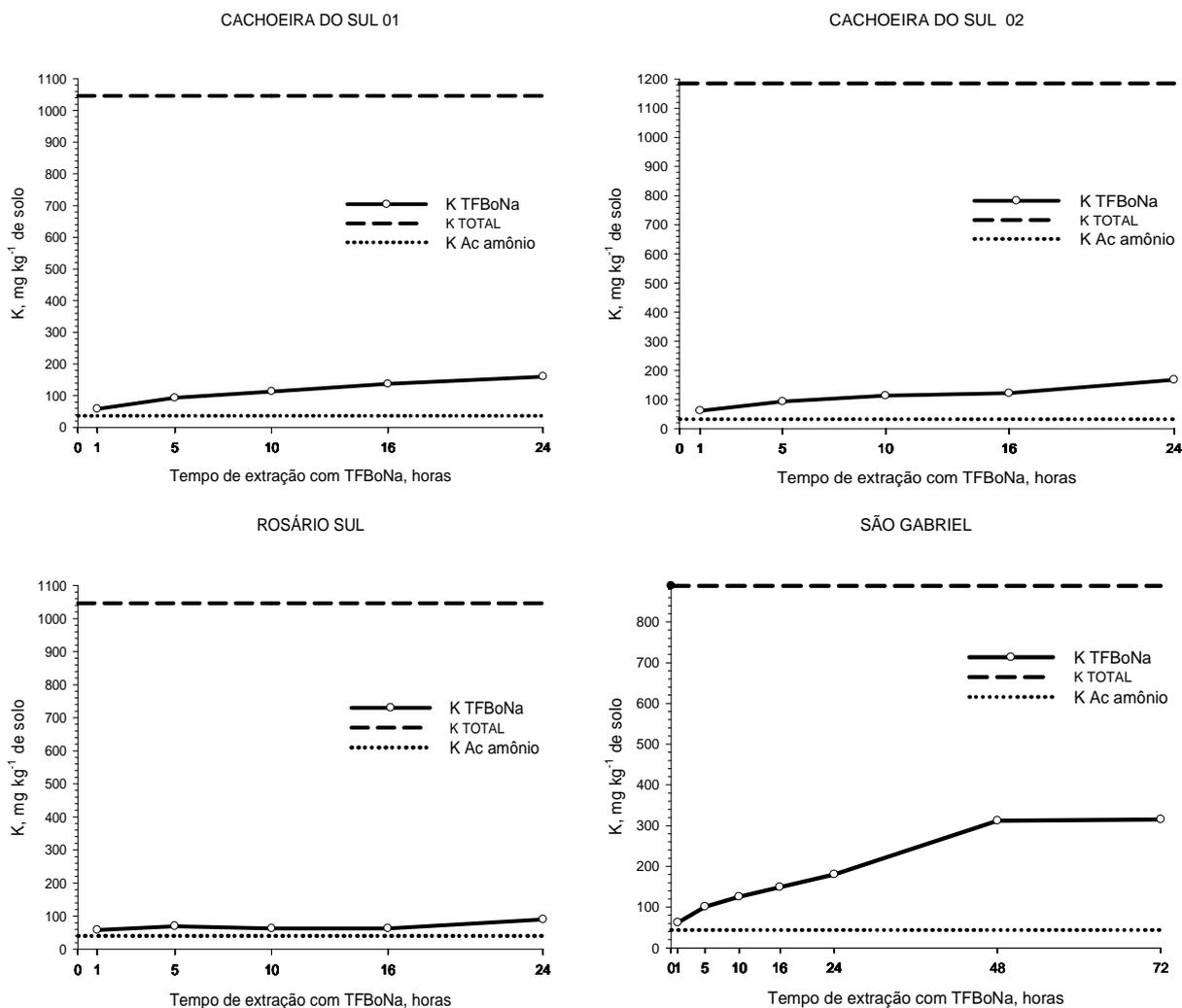


Figura 11 - Teores de potássio extraído por acetato de amônio pH 7,0 e ácido fluorídrico comparado ao teores de potássio extraídos com NaTFB em tempos diferentes para os solos Cachoeira 01, Cachoeira 02, Rosário do Sul e São Gabriel.

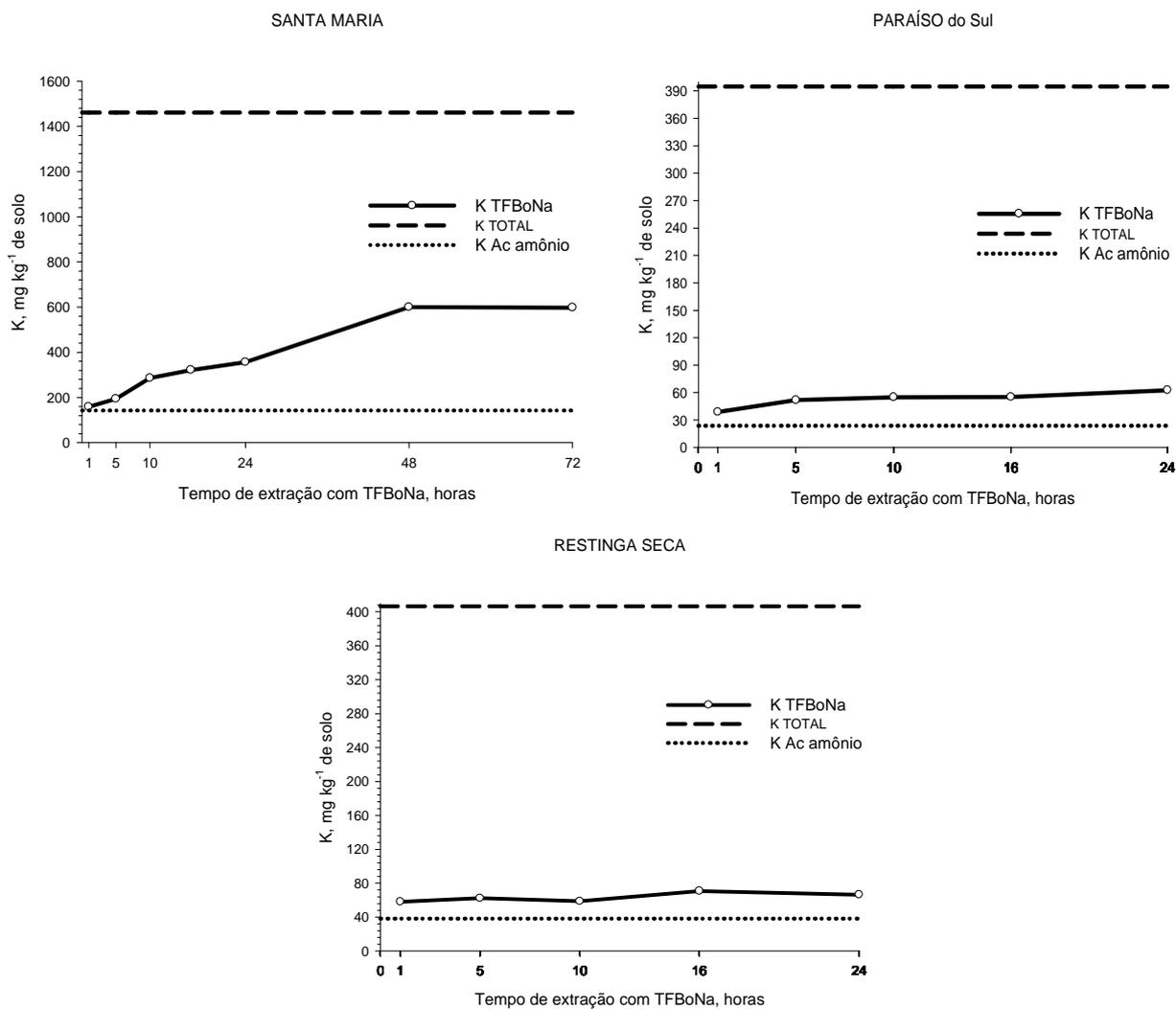


Figura 12 - Teores de potássio extraído por acetato de amônio pH 7,0 e ácido fluorídrico comparado ao teores de potássio extraídos com NaTFB em tempos diferentes para os solos Santa Maria, Paraíso do Sul e Restinga Seca.

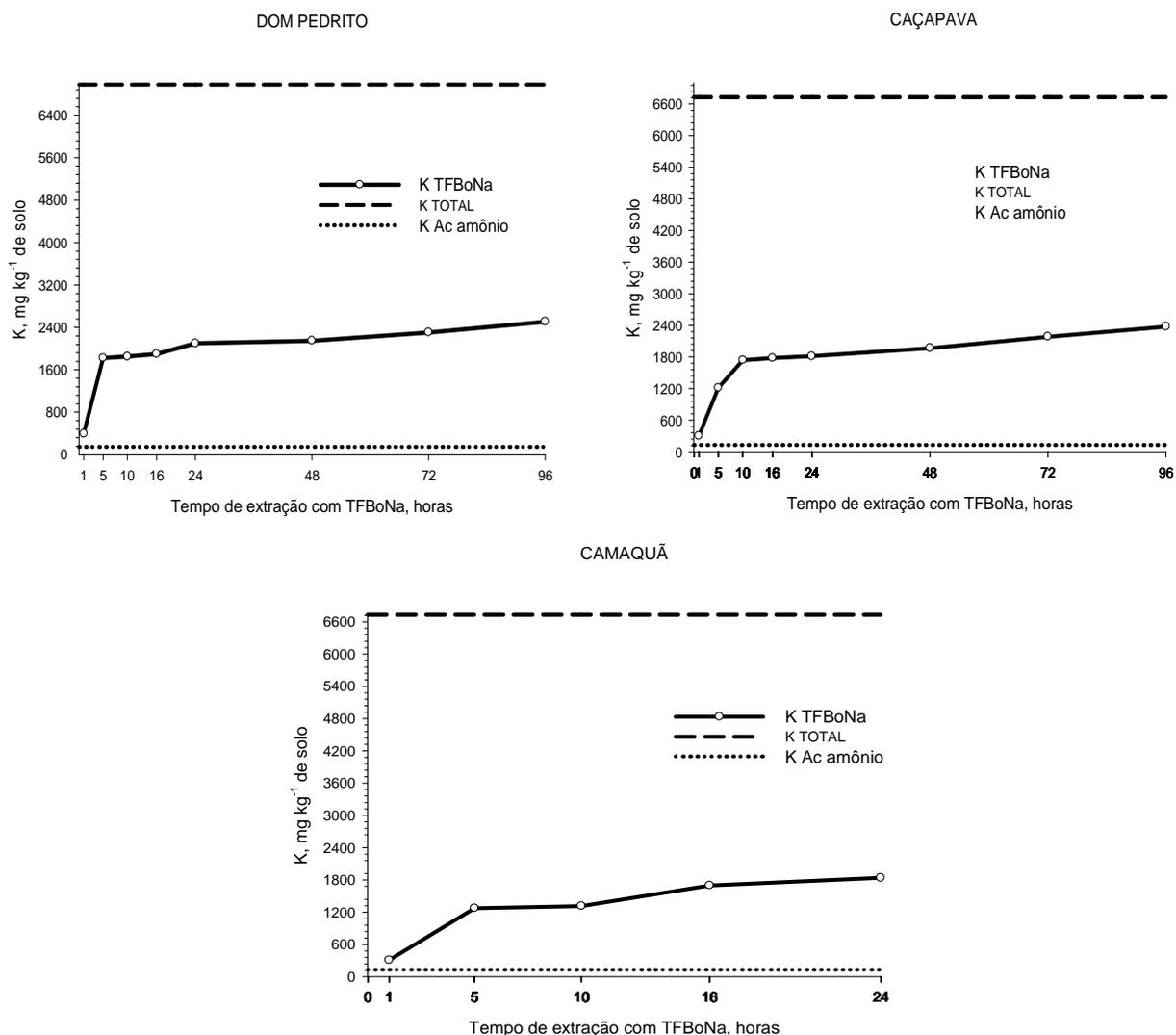


Figura 13 - Teores de potássio extraído por acetato de amônio pH 7,0 e ácido fluorídrico comparado ao teores de potássio extraídos com NaTFB em tempos diferentes para os solos Dom Pedrito, Caçapava e Camaquã.

4.3 – Alterações mineralógicas após extração com NaTFB

Com o processo do intemperismo, a illita e outras micas se alteram geralmente na seguinte sequência: mica > illita > illita expandida > vermiculita > esmectita > caulinita > gibsita (MONIZ, 1972; KRAUSKOPF, 1972), podendo passar diretamente à caulinita ou até mesmo à gibsita, dependendo das condições de hidrólise. O K é encontrado em feldspatos e micas que, ao serem intemperizados, liberam-no para a solução do solo, onde será absorvido pelas plantas (FANNING et

al., 1989; HUANG, 1989). Os minerais secundários, produtos da intemperização dos primários, também podem apresentar K na sua estrutura, por esse motivo constituem fontes potenciais de K.

Para os solos Cachoeirinha, Restinga Seca e Santa Vitória do Palmar, os reflexos referentes ao tratamento com NaTFB não alteraram a mineralogia da fração argila (Figuras 02, 03 e 06). Isso evidencia que esses solos não continham grandes quantidades de K estrutural, principalmente em argilominerais primários fontes de K, assim como a presença de minerais do tipo 2:1 provavelmente não apresenta potássio entrecamada que possa ser liberado para a solução do solo e alterar a posição do reflexo, decorrente do esgotamento com NaTFB.

Diferente dos solos anteriores, com a retirada do K pelo extrator NaTFB, os solos Santa Maria e Caçapava modificaram a mineralogia da fração argila (Figuras 05 e 07). Essa alteração, possivelmente, se deva à presença dos altos teores de K estrutural nesses solos (tabela 2), ou seja, o processo difusivo do K das entrecamadas dos minerais primários como a illita, identificada nos difratogramas das figuras 05 e 07. Segundo Borchardt (1989) e Churchman (2000), mudanças na estrutura e na carga na camada de micas, sem ocorrência de dissolução e reprecipitação, formam as esmectitas por transformação. Esta transformação implica a saída de K das entrecamadas da mica e a substituição, pelo menos em parte, do Al tetraedral por Si (BORCHARDT, 1989).

Já o tratamento com NaTFB para o solo Caçapava do Sul (Figura 07), parece ter alterado o reflexo da illita para $d = 1,25$ nm, mas não sendo identificado nenhum mineral nessa posição. Talvez, com maior esgotamento do K, provavelmente o processo de vemiculitização seria mais bem visto no difratograma. Segundo Melo et al. (2004), com a ação intensa do intemperismo, a biotita tende a aumentar seu espaço interplanar na direção (001), liberando, num primeiro momento, maior quantidade de K. Para este mesmo solo, o reflexo a $d = 0,817$ nm, também não identificado, indica de forma geral, que o esgotamento do solo com solução extratora em contato com o solo durante 24 horas houve alteração da mineralogia desse solo. O processo de evolução ou transformação mineralógica pode não ser completo, permitindo a existência de minerais intermediários ou interestratificados, coexistindo na mesma partícula entrecamadas expansíveis e não-expansíveis (WILSON, 1999). Hinsinger; Jaillard (1993) verificaram a formação de vermiculita, em detrimento de illita, no material do solo da rizosfera de *Lolium* em apenas 32 dias de cultivo. Nessas

condições, a liberação de K das entrecamadas da illita, induzida pela ação das raízes das plantas, foi quase completa.

Já para o solo Uruguaiana (Figura 04), mesmo não contendo illita na sua estrutura, o deslocamento do reflexo $d = 1,537$ nm para $1,841$ nm, permite informar uma possível transformação do mineral, de vermiculita para uma esmectita.

Em condições especiais, o K pode ser adsorvido especificamente, num processo denominado ilitização. Esse processo dependerá do tipo de mineral presente, da concentração de K na solução e dos ciclos de umedecimento e secagem a que o solo for submetido (WILSON, 1999). Velde; Peck (2002) observaram em um experimento em solo siltoso e com duração de 86 anos, em Illinois-USA, que o cultivo de milho em monocultura ou em rotação pode provocar uma evolução diferenciada em sua mineralogia. Esses autores observaram alterações na proporção das camadas de illita em relação às de esmectitas nos minerais interestratificados.

A transformação das micas para minerais 2:1 expansivos, com liberação de K estrutural, deve-se ao intemperismo, com redução do tamanho da partícula, diminuição no teor de K, aumento no espaço basal e redução da carga estrutural dos minerais. A redução dessa carga é atribuída, principalmente, à reversão das substituições isomórficas durante o intemperismo dos minerais, quando os cátions de maior valência voltam a ocupar a posição tetraédrica e octaédrica, como acontece na troca de tetraedros de Al^{+3} por tetraedros de Si^{+4} na lâmina tetraédrica (MELLO et al., 2009).

Surapaneni et al. (2002) observaram que o nível de utilização de solos modifica a presença de minerais, ou seja, a intensa utilização de solos com pastagem teve mais mica-vermiculita e mica-esmectita do que solos sob condições natural (mata), que apresentou mais micas. Já Moterle (2008) não constatou alteração na mineralogia da argila de um latossolo submetido a cultivos sucessivos, possivelmente por não ter minerais 2:1 com K na entrecamada. No mesmo sentido, Melo et al. (2003), não observaram diferenças significativas nos difratogramas de raios-X obtidos após a extração com ácido cítrico $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, principalmente com a ausência de reflexões de minerais primários fontes de K e Mg na maioria das amostras.

5 CONCLUSÕES

Os solos de várzea do Rio Grande do Sul apresentam uma grande variação nas reservas de potássio, evidenciada pela ampla variação nos valores de K total (de $138,2 \text{ mg kg}^{-1}$ até $6.976,6 \text{ mg kg}^{-1}$). Alguns solos possuem reservas significativas em formas não trocáveis, como nos solos Dom Pedrito, Caçapava do Sul e Camaquã, o que indica uma maior reserva em liberar K às plantas nesses solos mesmo quando os teores trocáveis sejam baixos.

Os principais argilominerais primários e secundários da fração argila, encontrados nos solos estudados, foram: vermiculita, esmectita, caulinita, quartzo, illita e feldspato. Os solos que apresentaram illita são aqueles que tiveram altos teores de K estrutural (Santa Maria, Santa Vitória do Palmar e Caçapava do Sul) e são aqueles que devem possuir uma maior reserva potencial para liberar K às plantas. Entre esses solos, os de Santa Vitória do Palmar e de Caçapava do Sul se destacaram pela presença de tipos de feldspatos na fração silte e, inclusive na fração areia do solo Caçapava do Sul, aumentando sua reserva de K.

Para os solos Uruguaiana 01, Santa Maria e Caçapava do Sul, decorrente da extração de potássio após 24 horas de contato com o NaTFB, evidenciou-se alteração mineralógica de minerais contendo K na estrutura.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Muitas pesquisas têm sido realizadas no sentido de relacionar a disponibilidade do potássio nos solos com as quantidades deste elemento requeridas pelas plantas, visando estabelecer recomendações de adubação adequadas às diferentes culturas. Nas últimas décadas, muitos métodos foram desenvolvidos e testados para esta finalidade. Entretanto, ainda no presente, não se conhece suficientemente as reações e os processos envolvidos na liberação do potássio, de suas diferentes formas no solo e sua utilização pelas plantas.

A fração do potássio trocável extraída do solo com solução ácida (Mehlich-1) é ainda aceita como melhor método para se avaliar o potássio disponível para as plantas de arroz irrigado, mas muitas vezes, pelos resultados da análise, os solos altamente intemperizados e os solos jovens, que são aqueles geralmente cultivados com arroz irrigado, são incluídos na mesma classe de fertilidade, e como decorrência terão igual recomendação de adubação. Os resultados desse trabalho mostram que, no Rio Grande do Sul, existem muitos solos de várzea que apresentam altos teores de potássio não trocável e outros solos que são muito pobres em potássio nessa forma. Assim, muitas vezes, o diagnóstico da disponibilidade de potássio, nessas condições e pelo método oficial em uso nos laboratórios, pode ser equivocado. Acredita-se que, somente a partir de um conhecimento mais básico sobre a composição mineralógica e a sua quantificação das reservas nas diferentes formas, é que se consegue entender e explicar adequadamente o comportamento dos solos em relação ao suprimento deste nutriente para as plantas, principalmente das formas não trocáveis.

A separação dos solos segundo grupos semelhantes, em função dos teores de potássio total, potássio não trocável e seu potencial em ser liberado para a solução do solo e os argilominerais presentes, poderia melhorar significativamente a predição da disponibilidade do potássio para as plantas.

A liberação do potássio em solos de várzea dependeria também da melhor caracterização da composição mineralógica dos mesmos e do conhecimento mais detalhado das taxas com que o potássio é liberado dos argilominerais 2:1, incluindo vermiculita com polímeros de alumínio na entrecamadas e das taxas com que o potássio é liberado de diferentes frações dos solos.

Entretanto, mesmo com essas informações, outros estudos utilizando-se o cultivo de plantas ainda seriam necessários para elucidar melhor os efeitos das diferentes formas de potássio e/ou mineralogia dos solos de várzea sobre sua disponibilidade às plantas.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALLEN, B. L.; HAJECK, B. F. Mineral occurrence in soil environments. In: DIXON, J.B.; WEED, S. B. (Eds.). **Minerals in Soil Enviroments**. Madison: Soil Science Society of America, 1989. p. 199-278.

ALMEIDA, J. A.; MAÇANEIRO, K. C.; KLAMT, E. Mineralogia da fração argila de solos vermelhos com horizontes superficiais brunados do planalto de Lages (SC). **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 24, n. 4, p. 815-828, out./dez., 2000.

ALMEIDA, J. R. **Cronosequência de solos originários de rochas pelíticas do Grupo Bambuí**. 1979. 150 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa.

AZAMBUJA, I. H. V; VERNETTI Jr., F. J; MAGALHÃES Jr., A. M. Aspectos socioeconômicos da produção do arroz. In: GOMES, A. da S.; MAGALHÃES Jr., A. M. de. Arroz Irrigado no Sul do Brasil. Brasília, 2004. **Anais...** Brasília: [s.n.], 2004. 1 CD-ROM.

BARBER, S. A., **Soil Bioavailability: a mechanistic approach**. New York: J. Wiley, 1995. 414 p.

BARTLETT, R. J.; JAMES, B. R. Redox chemistry of soil. **Advances in Agronomy**, New York, v. 50, 1993. p. 151-208.

BORKERT, C. M.; SFREDO, G. J.; SILVA, D. N. Calibração de potássio trocável para soja em Latossolo Roxo distrófico. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 17, n. 12, p. 223-226, 1993.

BESOAIN, E. **Mineralogia de arcillas de suelos**. San José: Instituto Interamericano de Cooperacion para La Agricultura, 1985. 1205 p.

BORCHARDT, G. Smectites. In: DIXON, J. B.; WEED, S. B. **Minerals in soil environments**. 2. ed. Madison: Soil Science Society of America, 1989. p. 675-727.

BORTOLUZZI, E. C.; POLETO, C. Metodologias para estudos de sedimentos: ênfase na proporção e na natureza mineralógica das partículas. In: POLETO, C.; MERTEN, G. H. (Orgs.). **Qualidade de Sedimentos**. 1. ed. Porto Alegre: ABRH, 2006. p. 83-140.

_____ et al. Alterações na mineralogia de um argissolo do Rio Grande do Sul submetido à fertilização potássica. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 29, n.3, p. 327-335, 2005.

BRASIL. Ministério da Agricultura. Departamento Nacional de Pesquisa Agropecuária. Divisão de Pesquisa Pedológica. **Levantamento de reconhecimento dos solos do Estado do Rio Grande do Sul**. Recife, 1973. 431 p. (DNPEA. Boletim técnico, 30),

BRINDLEY, G. W.; BROWN, G. **Crystal structures of clays minerals and their X-ray identification**. London, 1980. 495p.

CASTILHOS, R. M. V. **Suprimento de potássio em solos cultivados com arroz irrigado e sua relação com mineralogia, formas e cinética de liberação**. 1999. 175 f. Tese (Doutorado em Ciência do Solo) - Programa de Pós-graduação em Ciência do Solo, Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

_____; MEURER, E. J. Cinética de liberação de potássio em Planossolo do Estado do Rio Grande do Sul. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 31, n. 6, p. 979-983, 2001.

_____. Suprimento de potássio de solos do Rio Grande do Sul para arroz irrigado por alagamento. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 26, n. 4, p. 977-982, 2002.

CHURCHMAN, G. J. The alteration and formation of soil minerals by weathering. In: SUMNER, M. E. **Handbook of soil science**. Boca Raton: CRC Press, 2000. p. 3-76.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO (CONAB). Acompanhamento da safra brasileira. Disponível em: <http://www.conab.gov.br/conabweb/download/safra/3graos_08.09.pdf>. Acesso em: 12 jan. 2009.

COX, A. E.; JOERN, B. C.; ROTH C. B. Nonexchangeable ammonium and potassium determination in soils with a modified sodium tetraphenylboron method. **Soil Science Society of America Journal**, v. 60, p. 114-120, 1996.

_____; JOERN, B. C. Release kinetics of nonexchangeable potassium in soils with a modified using sodium tetraphenylboron. **Soil Science**, v. 162, n. 8, p. 588-598, 1997.

DATTA, S. C; SASTRY, T. G. Potassium release in relation to mineralogy of silt and clays. **Journal of the Indian Society of Soil Science**, New Delhi, v. 41, n. 3, 1993. p. 452-458.

EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Sistema Brasileiro de Classificação de Solos**. 2. ed. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2006. 306 p.

EMBRAPA. **Manual de métodos de análise de solos**. Rio de Janeiro: EMBRAPA/CNPS, 1997. 212 p.

FANNING, D. S.; KERAMIDAS, V. Z.; EL-DESORKY, M. A. Micas. In: DIXON, J. B.; WEED, S. B. (Eds.). **Minerals in soil environments**. 2. ed. Madison: Soil Science Society of America, 1989. p. 551-634.

FRAGA, T.I. et al. Suprimento de potássio e mineralogia de solos de várzea sob cultivos sucessivos de arroz irrigado. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 33, n. 3, p. 497-506, 2009.

HINSINGER, P.; JAILLARD, B. Root-induced release of interlayer potassium and vermiculitization of phlogopite as related to potassium depletion in the rhizosphere of ryegrass. **Journal Soil Science**, v. 44, n. 3, p. 525-534, 1993.

HUANG, P. M. Feldspars, olivines, pyroxenes, and amphiboles. In: DIXON, J.B.; WEED, S. B., eds. **Minerals in soil environments**. Madison: Soil Science Society of America, 1989. p. 975-1050.

INDA JUNIOR, A. V. **Caracterização de goethita e hematita em solos poligenéticos**. 2002. 126 f. Tese (Doutorado em Ciência do Solo) - Programa de Pós-graduação em Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

IRION, G. Clay minerals of Amazonian soils. In: SIOLI, H. **The Amazon: limnology and landscape ecology of a mighty tropical river and its basin**. ed. Dordrecht, Dr. W. Junk Publishers, 1984. p. 537-579.

JACKSON, M. L. **Soil chemical analysis – advanced course**. Madison: Prentice-Hall, 1979. 895 p.

JEANS, C. V. et al. Age, origin and climatic signal of English Mesozoic clays based on K/Ar signatures. **Clay Minerals**., v. 36, p. 515-539, 2001.

KAMINSKI, J. et al. Depleção de formas de potássio do solo afetada por cultivos sucessivos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 31, n. 3, p. 1003-1010, 2007.

KER, J. C. **Caracterização química, física, mineralógica e micromorfológica de solos brunos subtropicais**. 1988. 149 p. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa.

_____; RESENDE, M. Caracterização química e mineralógica de solos brunos subtropicais do Brasil. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v 14, p. 215-225, 1990.

KIRKMAN, J. H. et al. Potassium in the soils of New Zeland - a review. **New Zealand Journal of Agricultural Research**, v. 37, p. 207-227, 1994.

KITAGAWA, Y.; MÖLLER, M. R. F. Clay mineralogy of some typical soils in the Brazilian Amazon region. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v 14 p. 201-208, 1979.

KRAUSKOPF, K. B. **Introdução a geoquímica**. São Paulo, Polígono, 1972. v. 2.

LACERDA, M. P. C.; ANDRADE, H.; QUEMENEUR, J. J. G. Transformações mineralógicas ao longo de perfis de alteração pedogenética na região de Lavras (MG). **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 25, p. 799-809, 2001.

LOPES, S. I. G. Calibração de análise de solo para arroz irrigado. In: REUNIÃO DA CULTURA DO ARROZ IRRIGADO, 18., 1989, Porto Alegre. **Anais...** Porto Alegre: IRGA, 1989.

MACHADO, M. O.; FRANCO, J. C. B. Parcelamento da adubação potássica em arroz pré-germinado, no solo Pelotas (Planossolo). In: REUNIÃO DA CULTURA DO ARROZ IRRIGADO, 21., 1995, Porto Alegre. **Anais...** Porto Alegre: IRGA, 1995.

MARTIN GARCIA, J. M. et al. Nature of dioctahedral micas in spanish red soils. **Clay Minerals**, v. 32, p. 107-122, 1997.

MARTIN, H. W.; SPARKS, D. L. On the behavior of nonexchangeable potassium in soils. **Communications on Soil Science and Plant Analysis**, v. 16, p. 133-162, 1985.

MELO, V. F. et al. Reserva mineral e caracterização mineralógica de alguns solos do Rio Grande do Sul. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 19, p.159-164, 1995.

_____ et al. Potássio e magnésio em minerais das frações areia e silte de diferentes solos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 24, p. 269-284, 2000.

_____ et al. Importância das espécies minerais no potássio total da fração argila de solos do triângulo mineiro, **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 27, p. 807-820, 2003.

_____ et al. Mineralogia e formas de potássio e magnésio em diferentes classes de pesos e tamanhos da fração areia de solos do triângulo mineiro. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 28, n. 2, p. 219-231, 2004.

_____ et al. Cinética de liberação de potássio e magnésio pelos minerais da fração argila de solos do triângulo mineiro, **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 29, n. 4, p. 533-545, 2005.

_____; CASTILHOS, R. M. V.; PINTO, L. F. S. Reserva mineral do solo. In: MELO, V. F.; ALLEONI, L. R. F. **Química e mineralogia do solo**: parte I – conceitos básicos. Viçosa : Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, p. 251-332, 2009.

MENGEL, K.; KIRKBY, E. A. Potassium. In: PRINCIPLES of Plant Nutrition. Bern: **International Potash Institute**, 687. p. 1987.

MEURER, E. J. **Disponibilidade e potássio para as plantas e sua relação com formas, mineralogia e cinética de liberação no solo**. 1991. 137 f. Tese (Doutorado em Ciência do Solo) - Programa de Pós-graduação em Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

_____; ANGHINONI, I. Disponibilidade de potássio e sua relação com parâmetros de solo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 17, n. 2, p. 375-382, 1993.

_____; KAMPF, N.; ANGHINONI, I. Fontes de potássio em alguns solos do Rio Grande do Sul. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 20, p. 41-47, 1996.

MIELNICZUK, J. Formas de potássio em solos do Brasil. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 1, n. 2-3, p. 55-61, 1977.

MITSIOS, I. K.; ROWELL, D. L. Plant uptake of exchangeable and nonexchangeable potassium. I. Measurement and modeling for onion roots in a Chalky Boulder Clay soil. **Journal of Soil Science**, London, v. 38, p. 65-70, 1987.

_____; SELBACH, P. A. Capacidade de suprimento de potássio de seis solos de Rio Grande do Sul. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 2, p. 115-120, 1978.

_____. Avaliação da resposta das culturas do potássio em ensaios de longa duração. A experiência brasileira. In: SIMPÓSIO SOBRE POTÁSSIO NA AGRICULTURA BRASILEIRA, 1982, Londrina. **Anais...** Londrina: fundação IAPAR, Instituto da potassa e fosfato, Instituto Internacional da Potassa, 1982.

MOODY, P. W.; BELL, M. J. Availability of soil potassium and diagnostic soil tests. **Australian Journal Soil Research**, v. 44, n. 3, p. 265-275, 2006.

MOHR, W. Teor e fornecimento de potássio dos solos do Rio Grande do Sul. CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, Piracicaba, 1959, **Anais...** Piracicaba: SBCS, 1959.

MÖLLER, M. R. F. Mineralogia de argilas de solos da região Amazônica brasileira. In: SIMPÓSIO DO TRÓPICO ÚMIDO, 1., Belém, 1984. **Anais...** Belém, Embrapa-CPATU, 1986. p. 214-223.

MONIZ, A. C. **Elementos de pedologia**. São Paulo: Polígono, 1972. 459 p.

MOTERLE, D. F. **Disponibilidade de potássio afetada por cultivos em solos com longo histórico de adubação**. 2008. 110 f. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo) - Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria.

NACHTIGALL, G. R. **Formas de potássio nos solos da região sul do Rio Grande do Sul e sua disponibilidade para as plantas**. 1996. 81 f. Dissertação (Mestrado Agronomia) - Faculdade de Agronomia Eliseu Maciel, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas.

_____; VAHL, L. C. Capacidade de suprimento de potássio dos solos da região sul do Rio Grande do Sul. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 15, n. 1, p. 37-42, 1991a.

_____. Dinâmica da liberação de potássio dos solos da região Sul do Rio Grande do Sul. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 15, p. 43-47, 1991b.

OLIVEIRA, V.; LUDWICK, A. E.; BEATTY, M. T. Potassium removed from some Southern Brazilian soils by exhaustive cropping and chemical extraction methods. **Soil Science Society of America Proceedings**, v. 35, n. 4, p. 763-767, 1971.

PONNAMPERUMA, F. N. The chemical of submerged soils. **Advances in Agronomy**, v. 24, p. 29-96, 1972.

PATRICK Jr., W. H. Nitrogen transformations in submerged soils. STEVENSON, F. J. (ed). **Nitrogen in Agriculture Soils**. Madison, Wisconsin: 1982. Cap.12, p. 449-465.

PRATT, P. F. Potassium. In: BLACK, C. A., ed. Methods of soil analysis. Madison, **American Society of Agronomy**, 1965. p.1022-1030.

RANNO, S. K. **Estimativa da disponibilidade de fósforo para a cultura do arroz irrigado em solos do RS**. 2004. 159 f. Dissertação (Mestrando em Ciência do solo) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2004.

RAO, S. C.; KHERA, M. S. Potassium replenishment capacity of soil at their minimal exchangeable K in relation to Clay mineralogy. **Zeitschrift für Pflanzenernähr, Bodenk**, v. 157, p. 467-470, 1994.

REED, M. G.; SCOTT, A. D. Kinetics of potassium release from biotite and muscovite in sodium tetraphenylboron solutions. **Soil Science Society Proceedings**, v. 25, p. 437-440, 1962.

RESENDE, M. et al. **Mineralogia de solos brasileiros: interpretação e aplicações**. Lavras: Ed. UFLA, 2005. 192 f.

RHODEN, C. A. **Potencial de mineralização anaeróbia do nitrogênio em solos de várzea do Rio Grande do Sul**. 2005. 127 f. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo) - Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria.

RICH, C. I. Hidroxi interlayer in expansible layer silicates. **Clays and Clay Minerals**. Oxford, v. 16, p. 15-30, 1968.

ROSOLEM, C. A.; BESSA, A. M.; PEREIRA, H. F. M. Dinâmica do potássio no solo e nutrição potássica da soja. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 28, n. 9, p.1045-1054, 1993.

RUSSELL, J. B. **Química geral**. 2. ed. São Paulo: Makron Books Ltda, 1268p, 1994.

SCIVITTARO, W. B.; MACHADO, M. O. Adubação e calagem para a cultura do arroz irrigado. In: GOMES, A. S.; MAGALHÃES JR, A. M. (eds) **Arroz irrigado no sul do Brasil**, 1º ed. Brasília, DF: EMBRAPA Informação Tecnológica, 2004, p. 259-303.

SCOTT, A. D. Effect of particle size on interlayer potassium exchange in micas. In: INTERNATIONAL CONGRESS SOIL SCIENCE, 9., Adelaide, 1968. Transactions. Adelaide, **International Society of Soil Science**, 1968. p. 649-660.

SCHULZE, D. G. An introduction to soil mineralogy. In: DIXON, J. B.; WEED, S. B. (Eds.) **Minerals in soil environments**. 2. ed. Madison: **Soil Science Society of America**, 1989. p. 11-34.

SILVA, D. N. et al. Mineralogia e formas de potássio em dois latossolos do estado do Paraná e suas relações com a disponibilidade para as plantas. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 19, n. 3, p. 433-439, 1995.

SOSBAI, Sociedade Sul-Brasileira de Arroz Irrigado. Arroz Irrigado: Recomendações Técnicas da Pesquisa para o Sul do Brasil. In: V CONGRESSO BRASILEIRO DE ARROZ IRRIGADO, 5.; XXVII REUNIÃO DA CULTURA DO ARROZ IRRIGADO, 27., **Anais...**Pelotas, 2007. cap. 4, p. 49-68.

SOUSA, R. O.; GOMES, A. S.; VAHL, L. C. Toxidez por ferro em arroz irrigado. In: GOMES, A. S.; MAGALHÃES JR, A. M. (eds) **Arroz irrigado no sul do Brasil**, 1º ed. Brasília, DF: EMBRAPA Informação Tecnológica, 2004. p. 305-337.

SPARKS, D. L.; HUANG, P. M. Physical Chemistry of soil Potassium. In: MUNSON, R. D. (ed) **potassium in Agriculture**. Madison: American Society of Agronomy, 1985. p. 201-275.

_____. Potassium release in sandy soils. In: SPARKS, D.L., ed. **Nutrient balances and the need for potassium**. JPI Congress, 13. Reims, 1986. p. 93-105.

SONG, S. K.; HUANG, P. M. Dynamics of potassium release from potassium-bearing minerals as influenced by oxalic and citric acids. **Soil Science Society of America Journal**, v. 52, 1988. p. 383-390.

STRECK, E. V. et al. **Solos do Rio Grande do Sul**. Porto Alegre: UFRGS, 2002. 107p.

SCHULZE, D. G. An introduction to soil mineralogy In: DIXON, J. B.; WEED, S. B. (Eds.) **Minerals in soil environments**. Madison: Soil Science Society of America, 1989. p. 1-34.

TEDESCO, M. J. et al. **Análise de solo, plantas e outros materiais**. 2. ed. Porto Alegre: Departamento de Solos - UFRGS, (Boletim Técnico, nº 5), 174p. 1995.

TISDALE, S. L. et al. **Soil fertility and fertilizers**. 5. ed. New York: McMillan, 1993, 634p.

TRIBUTH, H. et al. Effect of potassium removal by crop on transformation of illitic clay minerals. **Soil Science**, v. 143, p. 404-409, 1987.

VAHL, L. C. **Toxidez de ferro em genótipos de arroz irrigado por alagamento**. Porto Alegre, 1991. 173f. Tese (Doutorado em Ciência do Solo) - Programa de Pós-Graduação em Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

_____. Fertilidade de solos de várzea. In: GOMES, A. S.; PAULETTO, E. A. (eds.) **Manejo do solo e da água em áreas de várzea**. Pelotas: Embrapa Clima Temperado, 1999. p. 119-162.

VEDUIN, J. V. R. **Estimativa da disponibilidade de potássio em solo arenoso**. 1994. 43f. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo) - Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 1994.

VELDE, B.; PECK, T. Clay minerals changes in the Morrow experimental plots, University of Illinois. **Clay and Clay Minerals**, v. 50, p. 364-370, 2002.

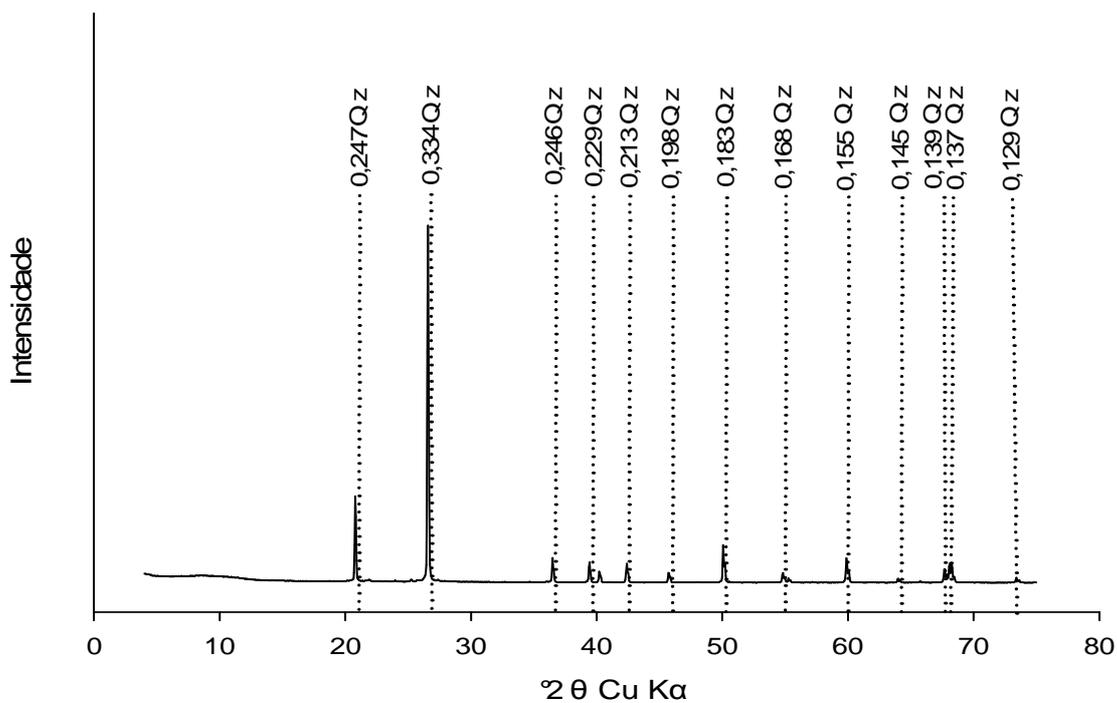
VERMA, T. S.; BHAGAT, R. M.; KAMLA, K. Evaluation of chemical methods for the determination of available potassium in waterlogged soil; (I) Potassium availability indices in relation to potassium fractions. **Journal of Potassium Research**, Dundahora, v. 10, n. 1, p. 12-22, 1994.

WADA, K.; KAKUTO, Y. Nonexchangeable potassium in a 1.4- nanometer mineral and mica in a Korean Ultisol. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 57, p. 552-557, 1993.

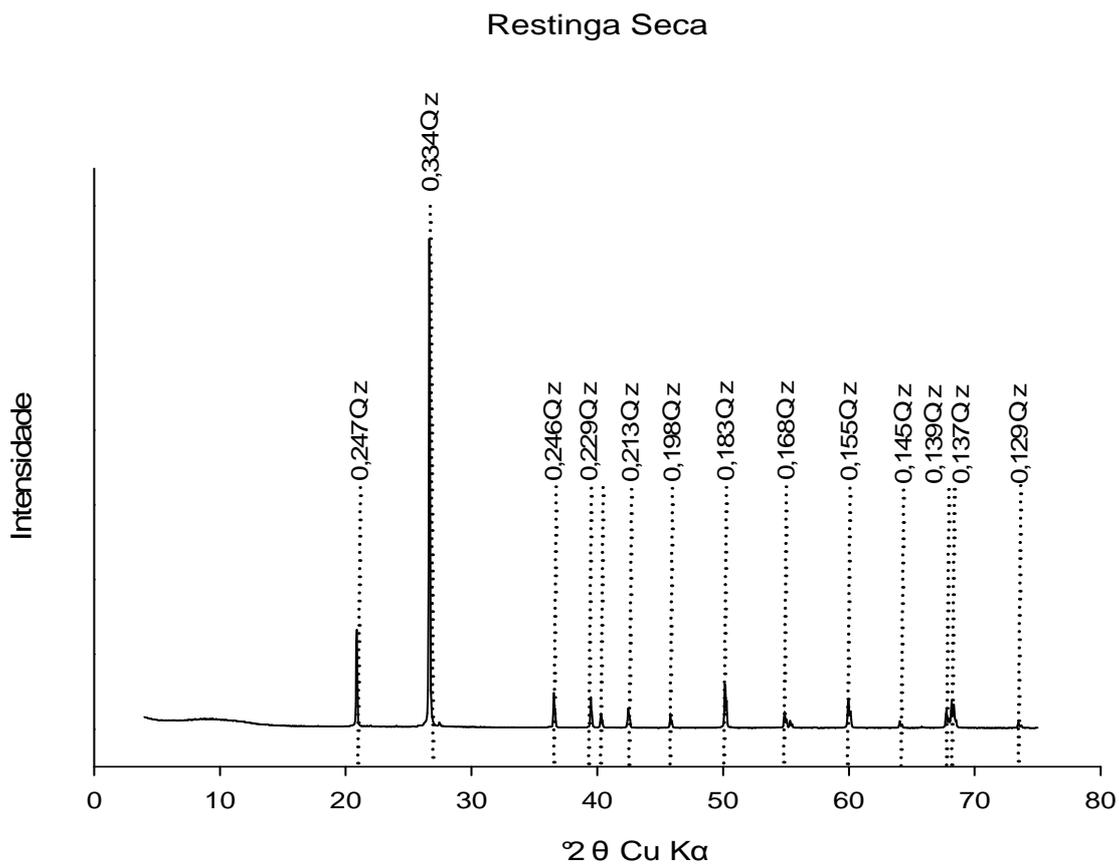
WILSON, M.J. The origins and formation of clay minerals in soils: Past, present and future perspectives. **Clay Minerals**. V. 34, p. 7-25, 1999.

8 APÊNDICES

Cachoeirinha

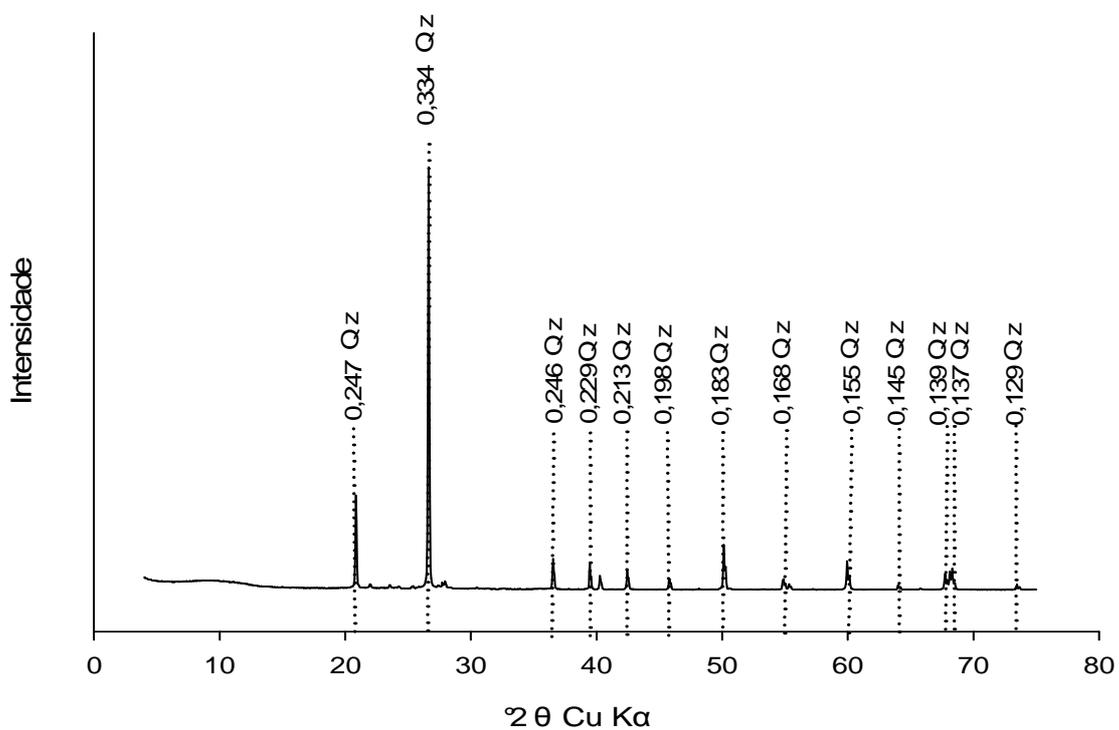


APÊNDICE A - Difratoograma de raios X, com espaçamentos em nanômetros entre os ângulos 4 e 75 2θ da fração silte, obtidos sob condição normal (25° C) a partir de amostras em pó do solo Cachoeirinha. Qz (quarzo).



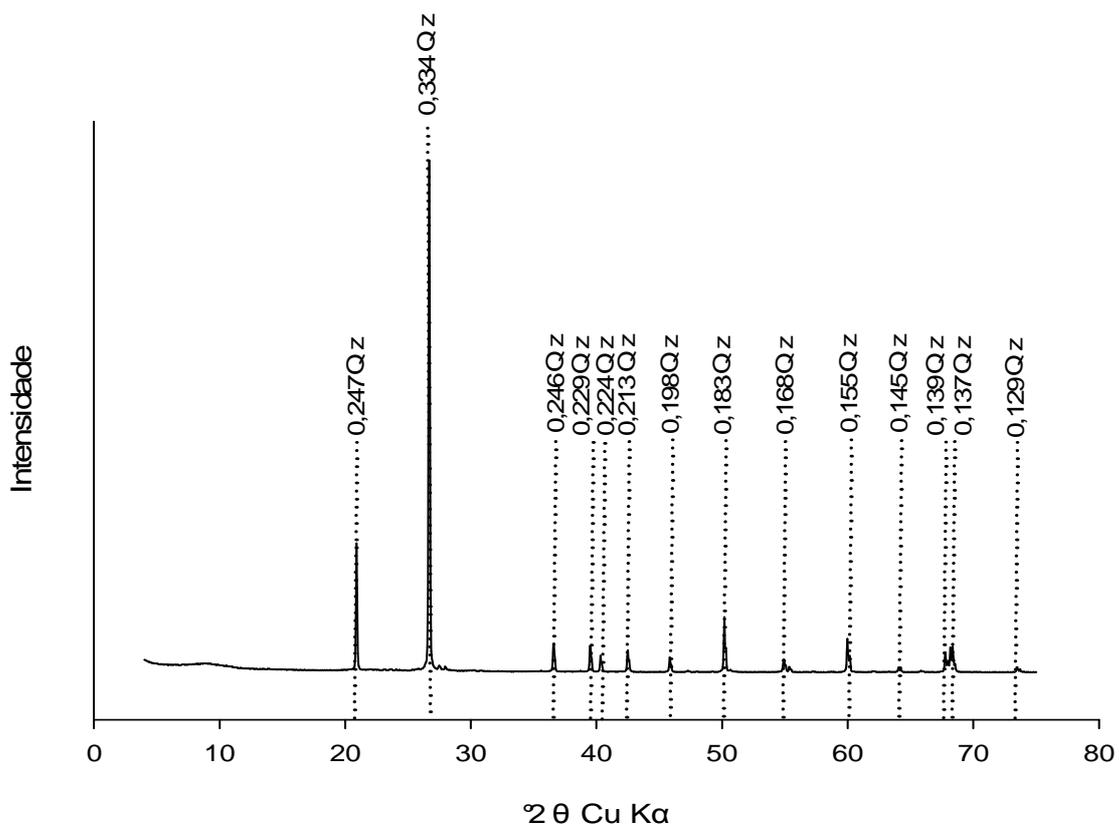
APÊNDICE B - Difratoograma de raios X, com espaçamentos em nanômetros entre os ângulos 4 e 75 2θ da fração silte, obtidos sob condição normal (25° C) a partir de amostras em pó do solo Restinga Seca. Qz (quartzo).

Uruguaiana 01

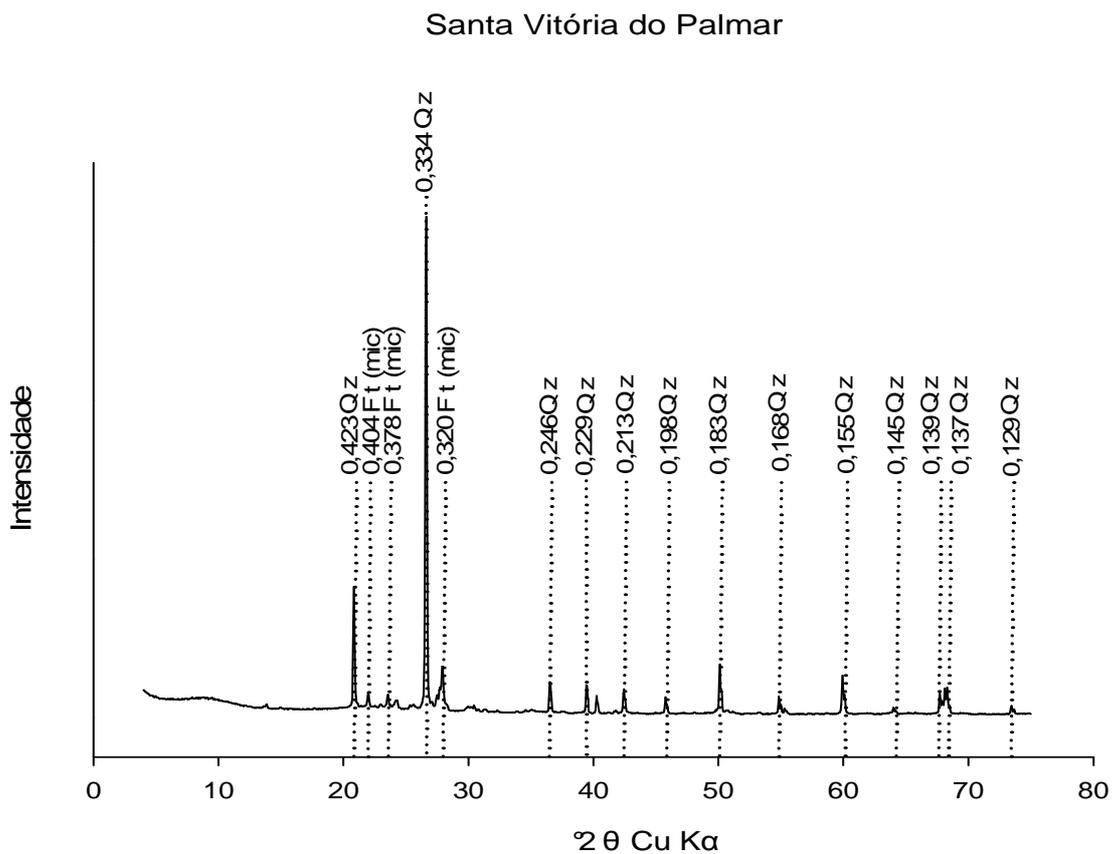


APÊNDICE C - Difratoograma de raios X, com espaçamentos em nanômetros entre os ângulos 4 e 75 2θ da fração silte, obtidos sob condição normal (25° C) a partir de amostras em pó do solo Uruguaiana 01. Qz (quartzo).

Santa Maria

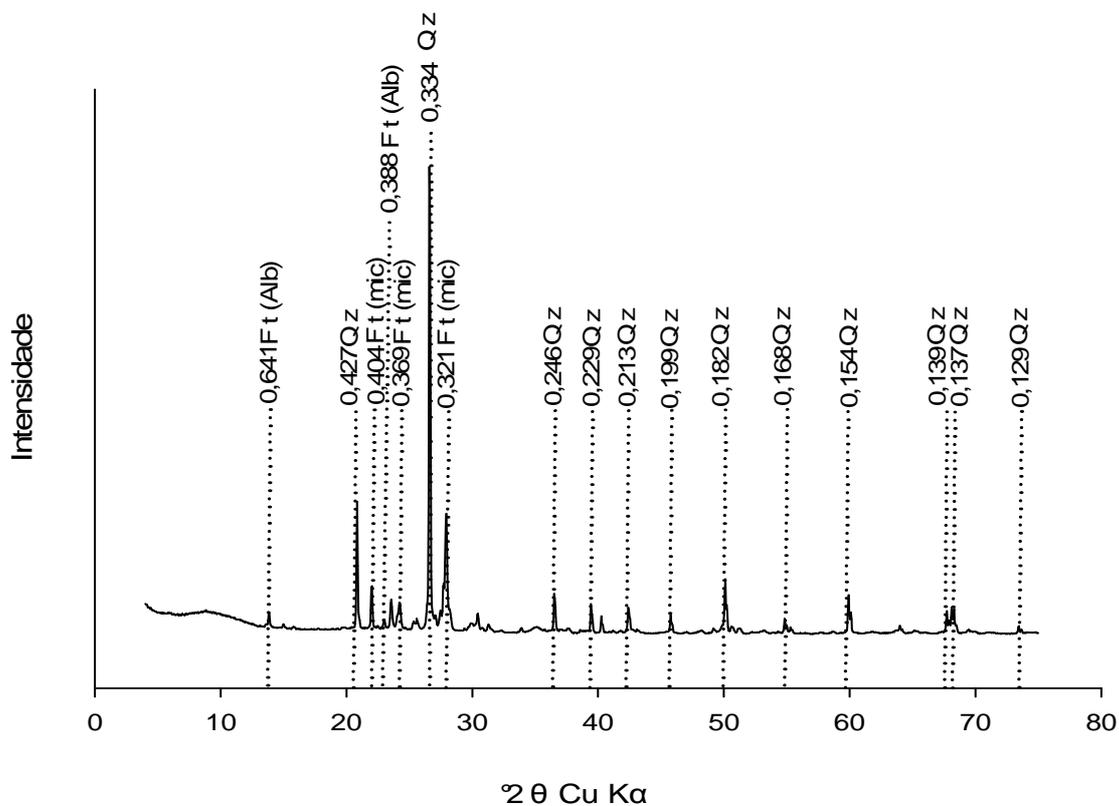


APÊNDICE D - Difratoograma de raios X, com espaçamentos em nanômetros entre os ângulos 4 e 75 2θ da fração silte, obtidos sob condição normal (25° C) a partir de amostras em pó do solo Santa Maria. Qz (quartzo).

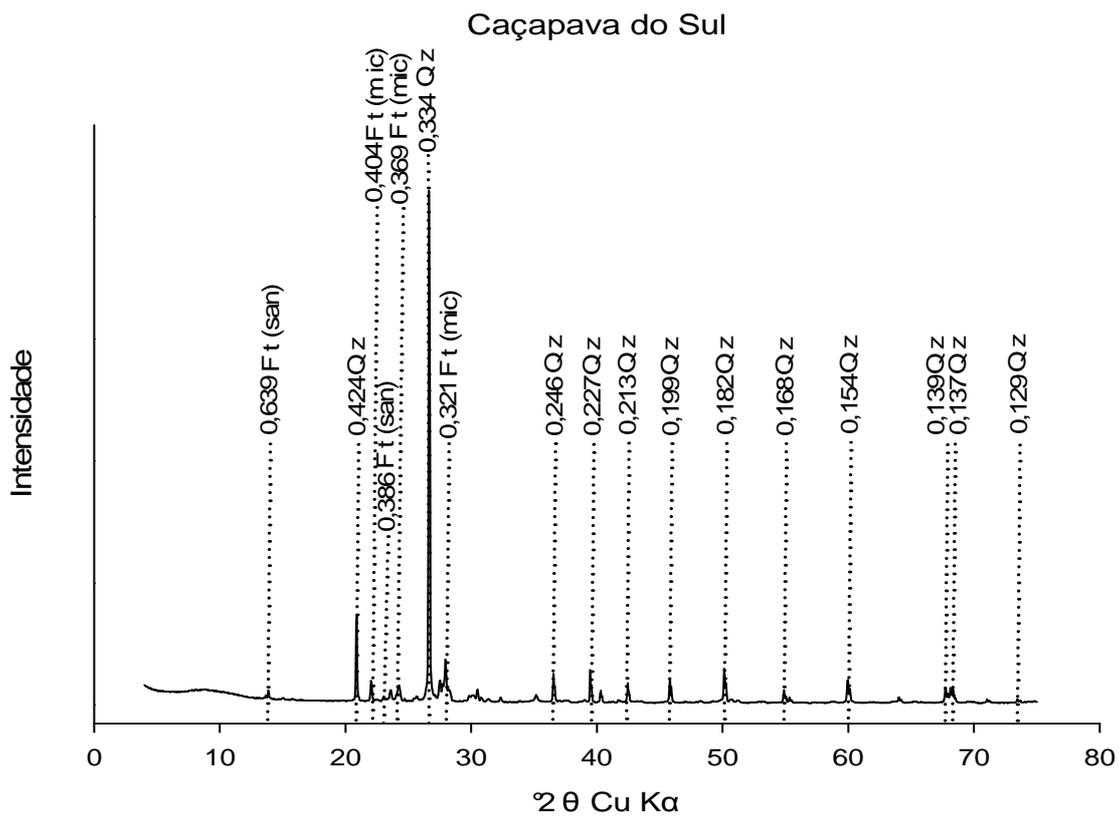


APÊNDICE E - Difratograma de raios X, com espaçamentos em nanômetros entre os ângulos 4 e 75 2θ da fração silte, obtidos sob condição normal (25° C) a partir de amostras em pó do solo Santa Vitória do Palmar. Qz (quartzo), Ft mic (feldspato microclínio).

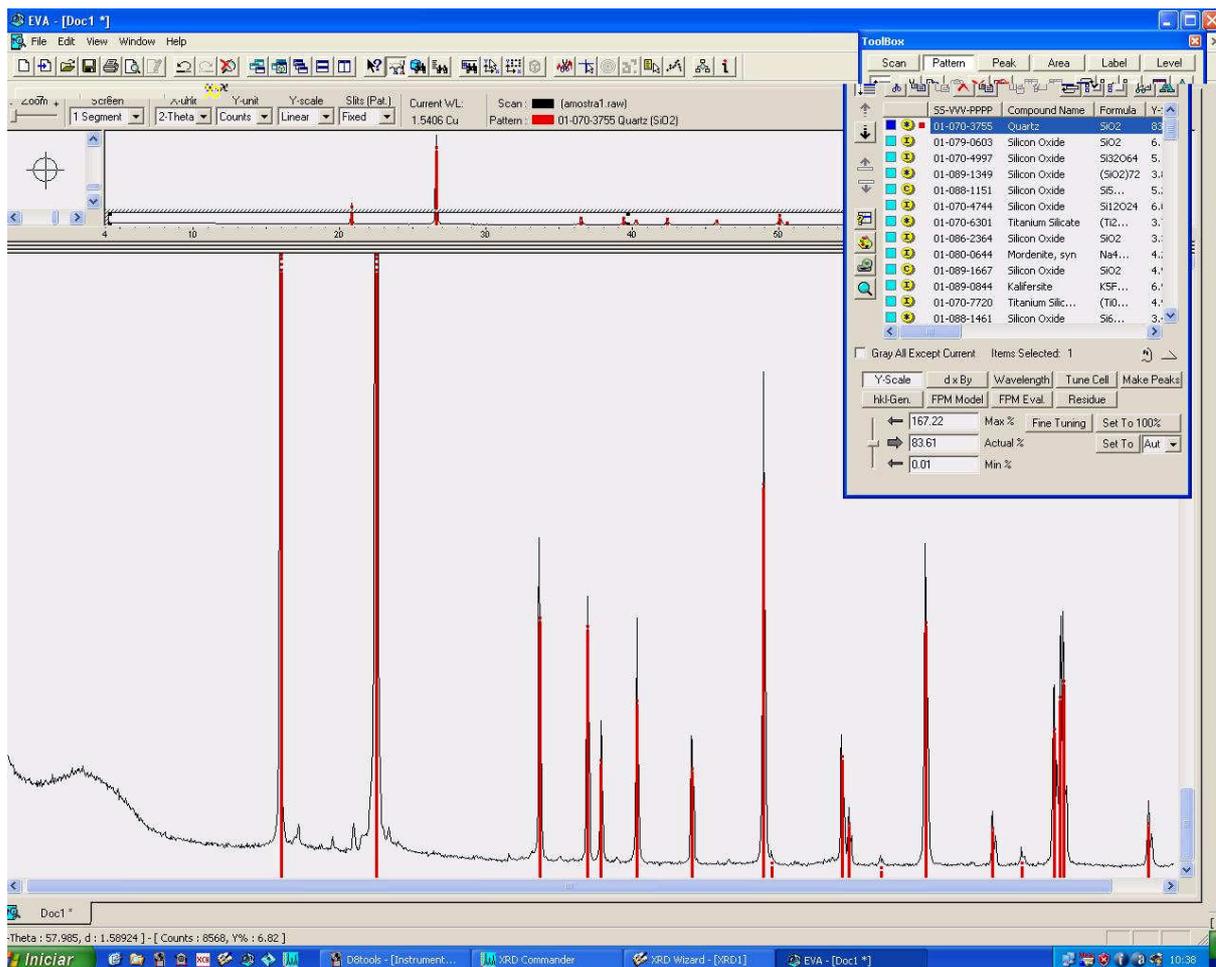
Caçapava do Sul



APÊNDICE F - Difratoograma de raios X, com espaçamentos em nanômetros entre os ângulos 4 e 75 2θ da fração silte, obtidos sob condição normal (25° C) a partir de amostras em pó do solo Caçapava do Sul. Qz (quartzo), Ft alb (feldspato albíta) e Ft mic (feldspato microclínio).



APÊNDICE G - Difratoograma de raios X, com espaçamentos em nanômetros entre os ângulos 4 e 75 2θ da fração areia, obtidos sob condição normal (25°C) a partir de amostras em pó do solo Caçapava do Sul. Qz (quarzo), Ft san (feldspato sanidina) e Ft mic (feldspato microclínio).



APÊNDICE H - Difratoograma de raios X, mostrado no software EVA e os reflexos identificados como quartzo.

APÊNDICE I - Teores de potássio extraído por tetrafenil borato de sódio em diferentes intervalos de tempo em quinze solos de várzea do RS

Solos	Tempo de extração com NaTFB em horas							
	1	5	10	16	24	48	72	96
mg kg ⁻¹							
Santo Antônio da Patrulha	6,8	11,1	13,0	19,4	23,1	-	-	-
Cachoeirinha	25,1	25,4	33,5	33,7	33,5	-	-	-
Paraíso do Sul	15,1	28,0	31,2	31,4	39,0	-	-	-
Restinga Seca	19,9	24,1	20,5	32,6	28,3	-	-	-
Uruguaiana 02	21,0	37,0	45,3	45,7	45,3	-	-	-
Uruguaiana 01	7,9	31,8	28,5	29,0	16,8	-	-	-
São Gabriel	18,3	57,6	81,6	105,6	136,3	268,4	271,5	-
Rosário do Sul	18,1	29,7	22,6	22,8	50,0	-	-	-
Cachoeira do Sul 01	21,7	56,8	77,0	101,0	123,9	-	-	-
Cachoeira do Sul 02	29,2	60,7	80,7	89,0	135,5	-	-	-
Santa Maria	16,9	51,9	143,7	180,1	214,1	458,2	456,2	-
Santa Vitória do Palmar	32,5	25,1	99,8	143,6	146,8	-	-	-
Caçapava do Sul	243,7	1.155,1	1.678,5	1.720,3	1.753,8	1.909,8	2.125,8	2.317,8
Camaquã	178,8	1.145,2	1.183,1	1.565,2	1.709,1	1.865,9	2.149,1	2.289,1
Dom Pedrito	245,3	1.671,9	1.698,9	1.746,9	1.948,5	1.998,9	2.154,9	2.358,9