

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

**LIBERAÇÃO DE POTÁSSIO E ALTERAÇÃO
MINERALÓGICA EM ARGISSOLOS SUBTROPICAIS**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Estéfane Chaves

**Santa Maria, RS, Brasil
2014**

LIBERAÇÃO DE POTÁSSIO E ALTERAÇÃO MINERALÓGICA EM ARGISSOLOS SUBTROPICAIS.

Estéfane Chaves

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Ciência do solo, Área de Concentração em Relação Solo-Paisagem, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do grau de
Mestre em Ciência do Solo

Orientador: Prof. Fabrício de Araújo Pedron

**Santa Maria, RS, Brasil
2014**

Ficha catalográfica elaborada através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Central da UFSM, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Chaves, Estéfane

Liberação de potássio e alteração mineralógica em argissolos subtropicais / Estéfane Chaves.-2014.

52 p.; 30cm

Orientador: Fabrício de Araújo Pedron

Coorientador: Ricardo Simão Diniz Dalmolin

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Maria, Centro de Ciências Rurais, Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, RS, 2014

1. Pedologia 2. Mineralogia 3. Potássio I. de Araújo Pedron, Fabrício II. Simão Diniz Dalmolin, Ricardo III. Título.

© 2014

Todos os direitos autorais reservados a Estéfane Chaves. A reprodução de partes ou do todo deste trabalho só poderá ser feita mediante a citação da fonte.

E-mail: ecagronomia@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**

**LIBERAÇÃO DE POTÁSSIO E ALTERAÇÃO MINERALÓGICA EM
ARGISSOLOS SUBTROPICAIS**

elaborada por
Estéfane Chaves

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

COMISSÃO EXAMINADORA:

Fabício de Araújo Pedron, Dr.

(Presidente/Orientador)

Antônio Carlos Azevedo, Dr. (Esalq/USP)

Gustavo Brunetto, Dr. (UFSM)

Santa Maria, 24 de fevereiro de 2014.

*Aos meus pais, que com amor e
dedicação doaram-se para que eu pudesse
atingir meus objetivosdedico esta obra.*

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais Nelson e Vera, e a minha irmã Láisa pelo apoio e amor incondicional em todos os momentos da minha vida;

Aos colegas do Laboratório de Pedologia: Marina Gentil, Gabriel Deobald, Vanessa Bertolazzi, Juliana Lorensi, Joel Berwanger, Emílio Bernich, Matheus Lange, Amanda Musskopf, Edu Rech, Caroline Battisti e Lutero Lerner pelo auxílio, apoio e amizade;

As colegas de apartamento: Láisa Chaves e Flaviene Valcorte pela amizade, apoio e compreensão;

Ao meu querido Vitor Lampe pela dedicação, carinho e incentivo em todas as horas.

Ao prof. Fabrício de Araújo Pedron, pela orientação para execução desta pesquisa e pela sua amizade;

Aos professores Antonio Carlos de Azevedo, Egon Meurer e Vander de Freitas Melo, pelas colaborações fundamentais neste trabalho;

Ao prof. Gustavo Brunetto, pela disponibilidade e esforço em contribuir com esse trabalho;

Ao meu estimado amigo Luiz Francisco Finamor (Fina) pela amizade, apoio e colaboração neste trabalho;

Aos meus amigos do coração: Gabriel, Vanessa, Juliana, Marina e Láisa pelo apoio em todos os momentos, e aos demais amigos que não puderam se fazer presente, mas contribuíram com muito carinho e amizade;

Aos colegas do Programa de Pós-Graduação, pelo coleguismo e companheirismo durante a realização do curso.

À todos, o meu sincero muito obrigada!

*Sem esforço de nossa parte jamais
atingiremos o alto da montanha.
Não desanime no meio da estrada:
Siga em frente, porque os horizontes
se tornarão amplos e maravilhosos
à medida em que for subindo.
Mas não se iluda, pois só atingira
o cimo da montanha se estiver decidido
a enfrentar o esforço da caminhada.*

C. Torres Pastorino

RESUMO

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

LIBERAÇÃO DE POTÁSSIO E ALTERAÇÃO MINERALÓGICA EM ARGISSOLOS SUBTROPICAIS

Autor: Estéfane Chaves

Orientador: Fabrício de Araújo Pedron

Data e local da defesa: Santa Maria, 24 de fevereiro de 2014.

O teor de potássio (K) de um determinado solo depende principalmente do seu material de origem. O K presente no solo pode ser conceitualmente dividido em: K estrutural, K não trocável, K trocável, e K na solução. Estudos comprovam que ácidos orgânicos, que ocorrem na rizosfera das plantas e microrganismos do solo, podem facilitar a intemperização dos minerais com a formação de complexos organometálicos. A disponibilidade de K é um importante fator de produtividade para as culturas e a sua dinâmica no solo está intimamente ligada à mineralogia dos solos. Ácidos orgânicos de baixo peso molecular têm sido utilizados em estudos de cinética de liberação de K em solos. O objetivo foi (a) avaliar a dinâmica de liberação de K na presença de ácido oxálico (AO) em três Argissolos subtropicais, (b) ponderar as alterações mineralógicas provocadas pelo contato do solo com o ácido, e (c) quantificar a reserva de K existente nas três frações granulométricas (areia, silte e argila). Foram coletadas amostras de três Argissolos do Rio Grande do Sul (RS). As frações granulométricas foram separadas, e a matéria orgânica queimada. Além disso, foram determinados os teores de K na solução, K disponível, K trocável, K não trocável e K total em cada fração e na fração terra fina (TFSA). As frações foram submetidas ao teste de dinâmica de liberação de K, sendo realizadas análises de Raios-X antes e após estes procedimentos. PBAC1 (Argissolo Bruno-Acinzentado Alítico típico - siltito) e PBAC2 (Argissolo Bruno-Acinzentado Alítico típico - arenito) apresentaram a maior reserva total de K e também o maior teor liberado durante o teste de dinâmica que o PVd (Argissolo Vermelho Distrófico típico - granito). Nos difratogramas foram identificados quartzo e feldspato potássico nas frações areia e silte. Na fração argila foram identificados esmectita, ilita, caulinita, caulinita desordenada, quartzo, microclínio, albita e magnetita. Não foram observadas diferenças significativas na mineralogia após o contato com o AO. Os solos PBAC1 e PBAC2 apresentaram a maior capacidade de fornecimento de K estrutural. A fração argila dos três solos foi a fração que mais contribuiu com fornecimento de K, porém a fração silte de PBAC2 destacou-se dentre as demais, apresentando também grande importância na sua liberação.

Palavras-chave: Potássio, ácidos orgânicos, mineralogia, pedologia.

ABSTRACT

Dissertation of Master's Degree
Soil Science Graduate Program
Federal University of Santa Maria

RELEASE OF POTASSIUM AND MINERALOGICAL CHANGE IN SUBTROPICAL ALISOLS

Author: Estéfane Chaves

Advisor: Fabrício de Araújo Pedron

Date and place of defence: Santa Maria, February 24th, 2013.

The potassium (K) of a given soil depends primarily on its parent material. The K in the soil can be conceptually divided into: structural K, non-exchangeable K, exchangeable K, and K in the solution. Studies have shown that organic acids, which occur in the rhizosphere of plants and soil microorganisms can facilitate the mineral weathering with the formation of organometallic complexes. The availability of K is an important factor of the productivity for crops and their dynamics in the soil is closely related to its mineralogy. Organic acids of low molecular weight have been used in kinetic studies to release K in soils. The purpose of this study was to (a) evaluate the dynamics of K release in the presence of oxalic acid (OA) in three subtropical Alisols, (b) consider the mineralogical changes caused by soil contact with the acid, and (c) to quantify reserve K existing in three size fractions (sand, silt and clay). Samples of three Alisols of Rio Grande do Sul (RS) were collected. The fractions were separated, and burning organic matter. Furthermore, we determined the levels of K in solution, available K, exchangeable K, non-exchangeable K and total K in each fraction and the fine earth fraction (TFSA). The fractions were subjected to the dynamics of K release test, X-ray analyzes being performed before and after these procedures. PBAC1 and PBAC2 had the highest K total reserve and also the greatest content released during the dynamic test than the PVD. In the XRD patterns were identified quartz and feldspar in the sand and silt fractions. The dominant clay smectite, illite, kaolinite, disordered kaolinite, quartz, microcline, albite and magnetite were identified. No significant differences were observed in mineralogy after contact with the OA. The PBAC1 and PBAC2 soils had the greatest capacity to supply the structural K. The clay fraction of the three soils was the fraction that contributed with provision of K, but the silt fraction of the PBAC2 also released large amount of K.

Keywords : Potassium , organic acids , mineralogy , pedology.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1- Dinâmica da liberação de K nas três frações granulométricas na presença de ácido oxálico durante 15 extrações (2887 horas) e correlação entre os valores de K extraído com HNO₃ fervente x K total liberado na presença de ácido oxálico. A- Areia, B – Silte e C – Argila. 35
- Figura 2- Difrátogramas de raios-X da fração areia antes da extração de K com ácido oxálico (A) e após a extração (B) dos perfis e horizontes analisados. Qz: quartzo; FK: feldspato potássico (microclínio e sanidina)..... 37
- Figura 3 - Difrátogramas de raios-X da fração silte antes da extração de K com ácido oxálico (A) e após a extração (B) dos perfis e horizontes analisados. Qz: quartzo; FK: feldspato potássico (microclínio e sanidina); FNa: feldspato sódico (albita). 39
- Figura 4** - Difrátogramas de raios-X da fração argila desferrificada com DCB para os horizontes A (A) e B (B) do PVd, antes e após a extração de K com ácido oxálico. sm: esmectita; kt: caulinita; ktd: caulinita desordenada; il: ilita; mgt: magnetita; qz: quartzo; mc: feldspato alcalino (microclínio); ab: feldspato sódico (albita). a: amostra tratada com cloreto de lítio (Greene-Kelly) e 250°C; b: amostra tratada com cloreto de lítio (Greene-Kelly) e glicerol a 110°C; c: amostra saturada com K 25°C; d: amostra saturada com K e aquecida a 110°C; e: amostra saturada com K e aquecida a 550°C; f: amostra saturada com Mg 25°C; g: amostra saturada com Mg e glicerol..... 40
- Figura 5 - Difrátogramas de raios-X da fração argila desferrificada com DCB para os horizontes A (A) e B (B) do PBAC1, antes e após a extração de K com ácido oxálico. sm: esmectita; kt: caulinita; ktd: caulinita desordenada; il: ilita; mgt: magnetita; qz: quartzo; mc: feldspato alcalino (microclínio). a: amostra tratada com cloreto de lítio (Greene-Kelly) e 250°C; b: amostra tratada com cloreto de lítio (Greene-Kelly) e glicerol a 110°C; c: amostra saturada com K 25°C; d: amostra saturada com K e aquecida a 110°C; e: amostra saturada com K e aquecida a 550°C; f: amostra saturada com Mg 25°C; g: amostra saturada com Mg e glicerol. 41
- Figura 6 - Difrátogramas de raios-X da fração argila desferrificada com DCB para os horizontes A (A) e B (B) do PBAC2, antes e após a extração de K com ácido oxálico. sm: esmectita; kt: caulinita; ktd: caulinita desordenada; il: ilita; mgt: magnetita; qz: quartzo; mc: feldspato alcalino (microclínio). a: amostra tratada com cloreto de lítio (Greene-Kelly) e 250°C; b: amostra tratada com cloreto de lítio (Greene-Kelly) e glicerol a 110°C; c: amostra saturada com K 25°C; d: amostra saturada com K e aquecida a 110°C; e: amostra saturada com K e aquecida a 550°C; f: amostra saturada com Mg 25°C; g: amostra saturada com Mg e glicerol. 42

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Classificação, localização, material de origem e granulometria dos solos avaliados.	25
Tabela 2 - Teores de K trocável no solo avaliado na fração terra fina.	32
Tabela 3 - Teores de K extraídos com HNO ₃ , NaHSO ₄ , ácido oxálico e total na fração silte e areia (mg kg ⁻¹ de amostra) das amostras de solo antes e após a extração com ácido oxálico.	33
Tabela 4 - Teores de K extraídos com NaOH, DCB, NaHSO ₄ , HNO ₃ , ácido oxálico e totais na fração argila das amostras de solo antes e depois da extração com ácido oxálico.	33

SUMÁRIO

APRESENTAÇÃO	14
REFERENCIAL TEÓRICO	15
Minerais e Rochas fontes de K.....	15
Intemperismo dos minerais fontes de K.....	16
Frações de K no solo	17
Identificação dos minerais por difratometria de raios-X.....	19
Ácidos orgânicos no solo	20
ARTIGO.....	23
INTRODUÇÃO	24
MATERIAL E MÉTODOS	25
Solos utilizados	25
Preparação das amostras de solo	26
Teor de K na solução do solo	26
K trocável.....	26
K não trocável (HNO ₃ fervente).....	27
K extraído com NaHSO ₄	27
K extraído com DCB.....	28
K extraído com NaOH.....	28
K total (ataque triácido.....	28
K extraído com ácido oxálico.....	29
Análises mineralógicas.....	29
Identificação dos minerais 2:1.....	29
Saturação com Mg.....	29
Saturação com Mg e glicerol.....	30
Saturação com K	30
Aquecimento das amostras saturadas com K	30

Teste de Greene Kelly	31
RESULTADOS	31
Dissoluções químicas	31
Dinâmica da liberação de K	34
Difração de raios-X	36
DISCUSSÃO.....	43
CONCLUSÕES.....	45
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	46

APRESENTAÇÃO

No RS, a adubação potássica é baseada unicamente na manutenção de um nível crítico de K no solo, onde o rendimento relativo das culturas seja próximo a 90 % do máximo (CFS-RS/SC, 1994). Porém, algumas culturas, como a soja, milho, sorgo, aveia preta e ervilhaca, tem alcançado boa produtividade mesmo com teores baixos de K trocável no solo (Bortoluzzi et al., 2005; Kaminski et al, 2007). Neste caso supõe-se que as reservas de K não trocável podem suprir parte da demanda de K das culturas (Nachtigall & Vahl, 1991; Meurer & Anghinoni, 1993; Veduin, 1994; Meurer et al., 1996).

Solos tropicais mais intemperizados, apresentam baixo teor de minerais primários fontes de potássio. A dinâmica deste nutriente teoricamente seria controlada pelo K trocável, porém em muitos cultivos não há respostas à adubação potássica e a quantidade absorvida pela planta é maior do que o teor do K disponível. Em vários solos do Brasil é confirmada a importância da fonte de K não trocável para nutrição de plantas. Isso ressalta a importância do entendimento das características mineralógicas para avaliação da disponibilidade de K para as culturas, assim como a possível contribuição de outras formas (Melo et al., 2004).

Apesar da importância desses estudos, existe pouca informação para solos das regiões tropicais (Meurer et al., 1997) e subtropicais. Dentre os nutrientes essenciais às plantas, o K é o elemento cuja dinâmica e disponibilidade está intimamente relacionada com a composição mineralógica do solo, por isso, a importância de estudos que relacionem a mineralogia com a sua disponibilidade (Castilhos & Meurer, 2001; Melo et al., 2004). Estudos referentes à dinâmica de liberação do K e sua relação com a mineralogia podem fornecer informações importantes para uma melhor adequação das recomendações de adubação, bem como, sobre a dinâmica de alteração mineralógica e efeitos do intemperismo destes minerais no comportamento dos solos.

O trabalho objetivou (a) avaliar a dinâmica de liberação de K na presença de ácido oxálico em três Argissolos do Rio Grande do Sul (RS), (b) quantificando a reserva de K existente nas três frações granulométricas da fração terra fina (areia, silte e argila) e (c) verificando, ao final do procedimento de extração de K, a alteração mineralógica provocada pelo ácido oxálico nessas três frações granulométricas.

REFERENCIAL TEÓRICO

Minerais e Rochas fontes de K

As reservas de K do solo constituem um importante fator de produtividade das culturas. Sua maioria se encontra na fase mineral do solo (Martin & Sparks, 1985). As micas (muscovita 70 a 110 g kg⁻¹ de K₂O; biotita 60 a 100 g kg⁻¹ de K₂O) e feldspatos (ortoclásio, microclina e sanidina 40 a 150 g kg⁻¹ de K₂O) são os minerais primários que possuem os maiores teores de K (Jackson, 1969). Minerais primários são minerais herdados da rocha de origem, e que estão presentes no solo sem ter sofrido alterações significativas na sua composição. Alguns minerais pedogênicos ou secundários também possuem uma grande reserva de K como as vermiculitas e as esmectitas (< 10 g kg⁻¹ de K₂O). As reservas de K no solo dependem então do tipo de rocha e, também, da intensidade do intemperismo durante a evolução do solo (Pédro, 1979).

As micas são argilominerais do tipo 2:1 não expansivos, que apresentam distância basal fixa de 1 nm. As lâminas deste mineral ficam “soldadas” pelos íons K, que estão ligados com muita força às cavidades siloxanas. Essa força de ligação impede que íons hidratados penetrem no mineral, e conseqüentemente impede a sua expansão. O K não trocável fica preso entre as lâminas dos minerais 2:1 com alta densidade de carga negativa, mas também pode ser encontrado nas arestas parcialmente intemperizadas das micas (Melo et al, 2005).

Os tipos de micas mais comuns nas rochas e nos solos são a biotita (K[Mg, Fe]₃[AlSi₃O₁₀][OH]₂), a muscovita (KAl₂[AlSi₃O₁₀][OH]₂) e a illita (KAl₄[AlSi₇O₂₀][OH]₄). Tanto a biotita quanto a muscovita ocorrem principalmente nas frações mais grosseiras do solo, como a areia e o silte (Melo et al., 2009), já a illita, tipo de mica geogênica com alto grau de alteração, ocorre predominantemente na fração argila. A concentração de micas é maior em sedimentos, principalmente nos folhelhos. Podem ocorrer principalmente em rochas graníticas, gnaisses ou micaxistos, sendo bem menos frequentes em rochas vulcânicas e sedimentos quartzosos (Leinz, 2001; Fernandes, 2007).

Os feldspatos pertencem à classe dos tectossilicatos, que são minerais que apresentam empilhamento de tetraedros de silício em arranjo tridimensional. Parte dos tetraedros dos feldspatos possui substituição isomórfica de Al³⁺ no lugar do Si⁴⁺, isso resulta em um desbalanceamento nas cargas da camada, fazendo com que ela fique com excesso de carga negativa, o que atrai cátions como K⁺, Na⁺ e Ca⁺ (Melo et al., 2005). O grupo dos feldspatos

pode ser dividido em feldspatos alcalinos, onde predominam o ortoclásio, a microclina e a sanidina, e em feldspatos plagioclásios, onde ocorre solução sólida entre albita (100 % Na) e Anortita (100 % Ca) (Fernandes, 2007). Os feldspatos alcalinos são os que contêm K na sua estrutura (KAlSi_3O_8) o qual se encontra retido por ligações covalentes na rede cristalina do mineral (Melo et al., 2009).

A esmectita e a vermiculita são filossilicatos expansíveis 2:1 que possuem grande área superficial específica, o que causa a sua capacidade de expansão, o que gera também uma alta reatividade (Azevedo & Vidal-Torrado, 2009). Estes minerais 2:1 são originados, principalmente, a partir da alteração das micas e feldspatos, e apresentam menor tamanho de partícula, menor teor de K, maior expansividade e menor carga estrutural, devido ao processo de intemperismo, o qual promove a liberação do K estrutural, diminuindo o teor de K total nestes minerais (Melo et al., 2009). A alta densidade de cargas negativas na vermiculita e minerais de argila interestratificadas é capaz de promover a desidratação do K, fazendo com que ele se ajuste nos retículos ditrigonais da lâmina tetraédrica promovendo o colapso da estrutura do mineral. A esmectita tem maior capacidade de expansão e menor carga negativa nas camadas, podendo acomodar o K hidratado, retendo-o com menos energia de ligação, facilitando a sua liberação (Melo et al., 2009).

Intemperismo dos minerais fontes de K

Os minerais primários e secundários sofrem alteração estrutural como resposta à pressão imposta pelo ambiente, o que chamamos de intemperismo. A velocidade e intensidade das alterações provocadas pelos processos de intemperismo são determinadas pelos fatores ambientais como clima, rocha de origem, organismos, relevo e tempo. Neste sentido, atenta-se para a elevada variabilidade espacial das transformações resultantes dos processos de intemperismo.

No caso das micas, além do ambiente, a sua estabilidade estrutural também definirá o tipo de rota de intemperismo a ser seguido, que no caso deste mineral pode ocorrer de duas formas: a) Através da redução da carga negativa e troca de íons K por íons hidratados – origina minerais 2:1 expansivos; b) Dissolução total das micas, seguidos pelo rearranjo dos produtos do intemperismo. O segundo processo é mais complexo do que o simples desgaste do mineral e sua transformação em mineral 2:1 secundário (Melo et al., 2009).

No processo de transformação para minerais 2:1 expansivos, a alteração se dá nos planos preferenciais de intemperismo que são as bordas (mais comum em partículas maiores de mica) ou camadas (mais comum em partículas menores). A liberação de K é acompanhada da diminuição do tamanho da partícula, diminuição no teor total de K, aumento do espaço entre camadas e redução da carga da estrutura devido à reversão das substituições isomórficas, os cátions de maior valência, como o Ca^{2+} e o Mg^{2+} voltam a ocupar a posição na lâmina tetraedra ou octaedra.

Nas micas a diferença de velocidade de liberação de K se deve também as distintas susceptibilidades à alteração dependendo da sua estrutura, a mica trioctaedra (biotita) é mais suscetível à alteração do que a mica dioctaedra (muscovita) (Melo et al., 2004). Essa diferença de susceptibilidade se deve a aspectos estruturais: na biotita o comprimento da ligação K-O é maior, o que faz com que essa ligação seja mais fraca do que na muscovita que possui uma ligação mais curta (K mais próximo do O). Também afeta a velocidade de alteração a natureza (composição) do mineral, tamanho da partícula e condições ambientais (Melo et al., 2009).

Dependendo da intensidade da hidrólise o produto do intemperismo do feldspato pode ser diferente (Melo et al., 2009). Reações de hidrólise e protonação são responsáveis pela liberação do K presente nos feldspatos através da ação da água e de ácidos fracos. Se a hidrólise for total, em ambientes de boa drenagem e fluxo intenso, o resultado é a solubilização da sílica e a liberação do K para a solução e há produção da caulinita, haloisita e até gibbsita. Na hidrólise parcial, em climas semiáridos e bacias mal drenadas, há liberação do K e também formação de mica/ilita, montmorilonita e caulinita (Mielniczuk, 1977, Melo et al., 2010).

Frações de K no solo

O K do solo é conceitualmente dividido em: K estrutural, K não trocável, K trocável, e K na solução (Rosolem et al., 1993). O teor de K de um determinado solo depende principalmente do seu material de origem. Essa variação se dá pelas diferentes composições dos mais variados tipos de rochas. A mineralogia, a textura e o grau de intemperismo que são resultantes dos fatores e processos pedogenéticos, influenciam diretamente na quantidade de K no solo (Nathigall et al., 1996).

O K estrutural se encontra na estrutura dos minerais primários que se encontram principalmente nas frações mais grosseiras do solo (areia e silte). Este K não é prontamente disponível para as plantas, sendo liberado para o solo apenas quando o mineral sofre intemperismo. A quantificação desta fração é feita por dissolução seletiva ou por diferença entre o K total e a soma do K não trocável + trocável (Vahl, 1991).

Os íons K que são liberados durante o intemperismo dos minerais primários e retidos física ou quimicamente nos colóides do solo são conhecidos como K trocável ou K não trocável, dependendo da energia da ligação com a partícula sólida. O K que se encontra com forte energia de ligação, aderido às camadas siloxanas dos minerais é chamado K não trocável (Britske, 2011). Este K é encontrado em vermiculita e minerais de argilas interestratificadas (Sparks, 1985). Porém, também existe a possibilidade de ser encontrados em bordas parcialmente intemperizadas de micas (Meurer, 2010; Britske, 2011).

Os íons K que estão adsorvidos aos grupos funcionais de superfície de partículas orgânicas e inorgânicas é chamado de K trocável (Britske, 2011). Estudos têm focado na quantificação de K trocável e na relação existente entre essa forma e a absorção pelas plantas (Melo et al., 2004, Kaminski et al., 2007). Um solo das planícies orientais da Colômbia com baixo K total e baixo K trocáveis foi submetido a análises laboratoriais e a campo por 15 meses. Foi observado que este solo manteve teores adequados de K em gramíneas com cinco cortes sucessivos. Neste período as plantas removeram 43 kg ha^{-1} de K do solo, enquanto o K trocável decresceu apenas 8 kg ha^{-1} . Análises de difração de Raios-X sugerem que vermiculitas hidróxi-entrecamadas (VHE) são responsáveis pelo fornecimento de K ao solo. (Sanz-Scovino et al., 1992).

Patella (1980) verificou que o teor de K trocável em um solo originado de granito no RS diminuiu muito pouco durante 15 anos de cultivo com trigo, sem adubação, demonstrando a capacidade das formas não trocáveis em repor a forma trocável para as plantas.

Em Latossolos do estado do Paraná, onde há ocorrência de micas e minerais 2:1 com hidróxi-Al entrecamadas (Silva et al. 1995), observou-se a contribuição de formas não trocáveis de K às culturas de trigo e soja cultivadas em sucessão durante dez anos. Em solos do estado do RS, foi observado que formas não trocáveis de K podem contribuir para a nutrição de tais plantas (Meurer et al., 1996).

Fraga et al. (2009) verificou em 3 diferentes solos, que estes se diferenciaram na capacidade de suprir K para o arroz irrigado, havendo uma contribuição importante de formas não trocáveis. A capacidade de suprimento em curto prazo (primeiro cultivo) foi condicionada pelo teor de K trocável do solo e com o passar do tempo (segundo e terceiro cultivos),

predominantemente pela saturação de K na capacidade de troca de cátions ($K/CTC_{pH\ 7,0}$) e pelo suprimento de formas não trocáveis, especialmente de feldspatos potássicos, esmectita e esmectita com hidróxi-Al entrecamadas, em quantidades distintas nas frações analisadas.

Para obtenção dos teores de K não trocável algumas das metodologias mais utilizadas são as extrações com bissulfato de sódio ($NaHSO_4$) que ataca preferencialmente os minerais micáceos e ácido nítrico fervente (HNO_3) que tem preferência por destruir parcialmente os minerais do grupo dos feldspatos (Melo et. al., 2009).

Identificação dos minerais por difratometria de raios-X

A difratometria de raios-X é uma ferramenta muito importante no estudo de minerais do solo, especialmente minerais da fração argila. Sua aplicação vem sendo ampliada a cada ano na identificação e caracterização dos compostos cristalinos presentes no solo. Aliada a outros conhecimentos de pedologia, fertilidade do solo e nutrição de plantas essa ferramenta permite a previsão e o estudo do comportamento do solo com relação aos aspectos físicos e químicos (Resende, 2005).

Para identificação em raios-X, um plagioclásio pode ser distinguido de um feldspato potássico por: 1. Duas fortes reflexões na região de 0,317 a 0,332 nm; 2. Uma reflexão média a 0,640-0,650 nm; 3. Três reflexões médias para fortes entre 0,403-0,406, 0,374-0,378 e 0,361-0,367 nm. Os minerais micáceos são identificados nos difratogramas de raios-X por picos nas regiões de 1,00 e 0,33 nm, esses picos não são alterados por tratamentos com Mg^{2+} , Mg^{2+} +glicerol, K^+ a temperatura ambiente e K^+ com aquecimento a 550°C. As lâminas podem ser confeccionadas em material orientado ou em pó (Resende et al., 2005). Para identificação das vermiculitas, a amostra deve ser saturada com Mg^{2+} , fazendo com que ela se expanda de 1,4 até ~1,5 nm em água e em glicerol. As esmectitas se expandem até ~ 1,7 – 1,8 nm. Saturadas com K^+ , as vermiculitas e a esmectita beidelita contraem e mantêm um espaçamento de 1,0 nm em água; já as esmectitas montmorilonita mantêm um espaçamento de 1,2 a 1,5 nm, contraindo-se a 1,0 nm mediante aquecimento.

Na distinção entre montmorilonita e beidelita é usado o tratamento com $LiNO_3$ ou $LiCl_3$, aquecimento a 200 – 300°C e adição de glicerol (Greene-Kelly, 1953; Lim & Jackson, 1986). Nas montmorilonitas, o predomínio de carga octaedral permite a ocupação dos octaedros vagos pelo Li^+ , o que bloqueia a sua expansão com glicerol, mantendo o espaçamento basal a 0,95 nm; por outro lado, nas beidelitas e nontronitas, o predomínio de

carga tetraedral impede a migração do Li aos octaedros vagos, permitindo sua expansão a ~1,8 nm.

Em solos ácidos são facilmente encontrados Argilominerais 2:1 com hidróxi-Al entrecamadas, o que dificulta a identificação da sua estrutura básica (Kampf et al., 1995). Na DRX, os minerais VHE (vermiculita com hidroxialumínio entrecamadas) e EHE (esmectita com hidroxialumínio entrecamadas) mostram reflexo a ~1,4 nm, ligeira expansão no tratamento com glicerol e colapso gradativo e geralmente incompleto para 1,0 nm por aquecimento em etapas até 550°C. A distinção entre Vermiculita e Esmectita baseia-se na capacidade de expansão e contração. A extração dos polímeros de hidróxi-Al entrecamadas, com citrato de sódio ou NH_4F (Barnhisel & Bertsch, 1989), permite posterior aplicação dos referidos testes.

Na análise por DRX de amostras orientadas são intensificados os reflexos basais (001), permitindo a identificação da caulinita por meio dos reflexos 0,715 nm (001) e 0,356 nm (002); amostras em pó favorecem os reflexos entre 35 e 40 ° 2 θ (Cu $\text{k}\alpha$), cuja resolução diminui com o aumento do grau de desordem na caulinita ou pela presença de haloisita. Em consequência do empilhamento desordenado das camadas da caulinita há uma difração menos intensa dos reflexos não basais (hk0, h00 ou 0k0), que são transformados em bandas com ausência de alguns desses reflexos.

O aquecimento da amostra a 550°C e o correspondente desaparecimento dos reflexos da caulinita são usualmente aplicados para confirmar a sua identificação, bem como para distinguir a presença da clorita, que não é afetada pelo tratamento.

Na caulinita, a assimetria do reflexo 0,7 nm para ângulos menores pode indicar presença de haloisita – 0,7 nm, ou interestratificações irregulares caulinita-esmectita ou caulinita-ilita (Reynolds, 1980). A caulinita-esmectita é identificada por um reflexo a ~0,8 nm após aquecimento a 300°C (Schultz et al., 1971); maiores detalhes são fornecidos por Hughes et al. (1993) e Moore & Reynolds (1997).

Ácidos orgânicos no solo

Os ácidos orgânicos ocorrem na rizosfera das plantas e microorganismos do solo, porém a capacidade de sua exsudação varia de acordo com as espécies de plantas. Em função desta variação alguns pesquisados já testaram sua aplicação no solo para liberação de nutrientes como P, K e Zn (Jayarama et al., 1998) e o resultado obtido comprovou a sua

eficácia. Estes ácidos estão presentes no solo e são derivados da decomposição da matéria orgânica, da exsudação radicular e do metabolismo de microrganismos (Correa et al., 2008).

A produção de ácidos orgânicos (enzimas extracelulares) é um dos mecanismos utilizados pelas hifas dos fungos para acelerar a liberação de nutrientes para o hospedeiro, para beneficiar o seu crescimento (Olsson et al., 2002). Entre os inúmeros ácidos produzidos em quantidades significativas no solo, os mais comuns são o ácido oxálico, o ácido cítrico e o ácido acético (Gonzales et al., 2008).

Os ácidos orgânicos possuem um papel importante sobre as características físicas e químicas dos solos (Correa et al., 2008). Segundo Marschner (1995) os ácidos orgânicos presentes na rizosfera funcionam como agentes solubilizadores de metais ligados à fração sólida do solo. O pH na rizosfera é modificado pela excreção de ácidos orgânicos pela atividade da raiz e de microrganismos. Como esses ácidos orgânicos estão dissociados no citosol, então são dissociados em forma de ânions e não como ácidos, portanto o motivo da acidificação da rizosfera está mais relacionada com a simultânea liberação de H^+ , para equilibrar novamente o balanço cátion/ânion dentro da célula (Jones 1998).

Freitas et al. (2009) verificaram que a aplicação de ácido cítrico no solo provocou a mobilização de Pb para a forma trocável. Em Nascimento et al. (2006), os ácidos cítrico e oxálico promoveram a dessorção de Zn, Cu e Ni quando aplicado no solo nas doses de 10 e 20 $mmol\ kg^{-1}$. Os ácidos orgânicos também influenciam no teor de argila dispersa em água nos solos (Correa et al., 2008).

O ácido cítrico e o oxálico tem sido utilizados em estudos de cinética de liberação de K em solos. Esses ácidos orgânicos podem facilitar a intemperização dos minerais com a formação de complexos organo-metálicos (Castilhos & Meurer, 2001). Em Yong-Guan & Jia-Xian (1993) comparando-se os dois ácidos, verificou-se que o ácido oxálico extraiu maior quantidade de K do solo do que o ácido cítrico. Resultados semelhantes foram observados em um trabalho de Mehta et al. (1995) em quatro solos da Índia onde o ácido oxálico também extraiu maior quantidade de K do que o ácido cítrico e, até mesmo, que o ácido nítrico. Essa diferença foi atribuída as diferentes quantidades de íons H^+ e a diferença na capacidade de complexação dos ligantes. Os íons H^+ podem deslocar os íons K^+ e desestabilizar a estrutura dos minerais quando oxigênios apicais são incorporados na lâmina tetraedral, reduzindo assim a carga da camada (Castilhos & Meurer, 2001).

Segundo Castilhos & Meurer (2001), a quantidade de K não trocável extraídos pelo ácido oxálico no silte e na areia foram maiores do que a quantidade extraída pelo ácido nítrico, demonstrando que, possivelmente, houve liberação de K estrutural. O que pode

significar alterações na mineralogia dessas frações, que podem ser verificadas com análises de raios-X.

ARTIGO

**LIBERAÇÃO DE POTÁSSIO E ALTERAÇÃO MINERALÓGICA EM ARGISSOLOS
SUBTROPICAIS**

INTRODUÇÃO

As reservas de K do solo podem contribuir para a nutrição de plantas (Martin & Sparks, 1985). Através do intemperismo dos minerais presentes nas rochas e no solo o íon K é liberado para a solução (Melo et al., 2009). Assim, o teor de K de um determinado solo depende principalmente do seu material de origem e dos processos de alteração intempérica que ocorrem no solo (Pedro, 1979). Minerais primários, como a mica e o feldspato potássico são, geralmente, os principais minerais fornecedores de K para o solo (Melo et al., 2005).

Os íons K liberados durante o intemperismo dos minerais e retido física ou quimicamente nos colóides do solo são conhecidos como K trocável ou K não trocável (Rosolem et al., 1993), dependendo da energia da ligação com a partícula sólida. Enquanto isso, o K que se encontra com forte energia de ligação, aderido às cavidades siloxanas dos minerais é chamado K não trocável, ocorrendo em vermiculitas e minerais de argilas interstratificadas (Sparks, 1985), e podendo ainda, estar presente em bordas parcialmente intemperizadas de micas.

Historicamente estudos têm sido focados na quantificação de K trocável e na relação existente entre essa forma e a porção absorvida pelas plantas (Melo et al., 2004). Entretanto, diversos trabalhos apontam o K da fração não trocável como importante fonte deste nutriente para a nutrição de plantas (Castilhos & Meurer, 2001; Britske, 2011). Neste caso, a liberação de K não trocável na solução do solo deve promover alterações mineralógicas de interesse agrônomo e ambiental, as quais ainda não foram devidamente evidenciadas (Britzke, 2010).

No sul do Brasil os Argissolos apresentam grande importância agrícola, devido principalmente a sua expressiva participação na paisagem e ampla capacidade de utilização agrícola. O trabalho objetivou: (a) Avaliar a dinâmica de liberação de K na presença de ácido oxálico em três Argissolos do RS; (b) Quantificar a reserva de K existente nas três frações granulométricas da fração terra fina (areia, silte e argila); (c) Verificar, ao final do teste de dinâmica de liberação, a alteração mineralógica provocada pelo ácido oxálico nessas três frações granulométricas.

MATERIAL E MÉTODOS

Solos utilizados

Foram coletadas amostras de três Argissolos nos municípios de São Sepé e São Pedro do Sul no estado do RS (Tabela 1). A geologia nos pontos de coleta pertence às Formações Sanga do Cabral, Santa Maria e São Sepé. A Formação Sanga do Cabral é constituída por arenitos finos a muito finos de origem fluvial e composição quartzo-feldspática, com porções variáveis de silte e argila. O Membro Alemoa da formação Santa Maria é constituído principalmente por siltitos argilosos vermelhos e rosa-avermelhados de origem lacustre, maciços ou pobremente laminados, apresentando também em sua composição concreções carbonáticas do tipo calcretes (Sartori, 2009). O complexo granítico São Sepé se refere a um batólito constituído por granitos ricos em plagioclásio, ortoclásio, quartzo, biotita e hornblenda (Sartori & Ruegg, 1979).

Tabela 1 - Classificação, localização, material de origem e granulometria dos solos avaliados.

Perfil	Classe ¹	Localização ²	Rocha de origem	Horizonte	Granulometria (g kg ⁻¹)		
					Argila	Silte	Areia
PVd	Argissolo Vermelho Distrófico típico	São Sepé 0250172- 6661986	Granito ³	A	436	42	521
				Bt	655	12	332
PBAC1	Argissolo Bruno-Acinzentado Alítico típico	São Pedro do Sul 0774281- 6717507	Siltito ⁴	A	244	311	445
				Bt	336	276	388
PBAC2	Argissolo Bruno-Acinzentado Alítico típico	São Pedro do Sul 0757226- 6717929	Arenito ⁵	A	166	436	399
				Bt	325	566	109

⁽¹⁾ Classificação do solo segundo EMBRAPA (2013). ⁽²⁾ Coordenadas UTM 22J. ⁽³⁾ Complexo granítico São Sepé. ⁽⁴⁾ Siltitos argilosos da Formação Santa Maria. ⁽⁵⁾ Arenitos da Formação Sanga do Cabral.

As regiões de coleta apresentam clima do tipo Cfa - clima sub-tropical, úmido sem estiagem, segundo a classificação de Köppen (Mota, 1953). A temperatura média anual é de aproximadamente 19 °C e o regime pluvial anual médio varia de 1450 a 1700 mm bem distribuídos nos 12 meses.

Preparação das amostras de solo

As amostras foram secas ao ar e tamisadas em peneira com malha 2 mm. A separação das frações (areia, silte e argila) foi feita por dispersão com NaOH 0,1 mol L⁻¹. A fração areia (0,05-2 mm) foi separada por peneiramento úmido e a frações argila (< 2 µm), por centrifugação a 800 rpm por 4 minutos. A fração silte (2-50 µm), foi obtida após remoção total da argila por centrifugação (a lavagem foi repetida até que o sobrenadante ficasse limpo-translúcido). A remoção da matéria orgânica foi realizada com peróxido de hidrogênio 30% (v/v) como agente oxidante, ficando em contato com a amostra por aproximadamente 4 horas, após este período, as amostras foram submetida a aquecimento por 2 horas a temperatura de até 75°C. As frações (areia, silte e argila) foram submetidas ao teste de dinâmica de liberação de K durante quatro meses (2887 horas). Antes e depois do teste as amostras das frações areia, silte e argila foram tratadas e analisadas em difratômetro de raios-X. A determinação das frações de K nos solos também foi realizada antes e após as amostras serem submetidas ao teste de dinâmica de liberação.

Teor de K na solução do solo

Para determinação da concentração de K na solução do solo, utilizou-se o método de equilíbrio com a solução de cloreto de estrôncio (SrCl₂ 5 mmol L⁻¹) (Mielniczuk, 1978). Amostras de 2,5 g de TFSA de cada solo foram colocadas em tubos falcon e adicionado de 25 mL de uma solução de equilíbrio de SrCl₂ 5 mmol L⁻¹. Os tubos foram agitados por 1 h em agitador mecânico horizontal, com cerca de 150 oscilações por minuto. Após um período de repouso de 2 h, a suspensão foi centrifugada por 15 minutos, e uma alíquota de 10 mL do sobrenadante foi retirada para a determinação do K em fotômetro de chama (Tedesco et al., 1995).

K trocável

Foram pesados 2,5 g de solo (TFSA) e adicionados em tubo falcon de 50 mL, em seguida adicionou-se 25mL de solução ácido clorídrico (HCl) 0,05 mol L⁻¹, agitados durante 5 minutos em agitador horizontal e deixados em repouso até o dia seguinte. Foram pipetados 10

mL para tubinhos de centrífuga e determinado a quantidade de K na solução em fotômetro de chama (Embrapa, 1997).

K não trocável (HNO₃ fervente)

Foram pesados 1 g de solo em erlenmeyer de 50 mL e adicionados 3 mL de (ácido nítrico) HNO₃ 1 mol L⁻¹. Os frascos foram distribuídos em banho de areia a 113° C, permanecendo sob fervura durante 25 minutos. O extrato foi filtrado em papel de filtragem lenta e o resíduo foi lavado com 4 mL de HNO₃ 0,1 mol L⁻¹. Após o volume foi aferido para 50 mL em balão volumétrico onde foi efetuada a leitura em fotômetro de chama (Pratt & Morse, 1957, citados por Knudsen et al., 1986, com adaptações).

K extraído com NaHSO₄

Foram pesados 0,2 g de solo e colocados em béquer de teflon de 150 mL, onde adicionaram-se 15 g de bisulfato de sódio (NaHSO₄) na forma de cristais. Homogeneizou-se a amostra com o auxílio de um bastão de vidro e o béquer tampado foi levado ao banho de areia. Durante a fervura inicial (25 minutos iniciais) manteve-se a temperatura mais baixa (em torno de 200°C). Após 40 minutos de reação a fervura tornou-se mais branda e, devido a aumentos progressivos, a temperatura alcançou 250°C. Deixaram-se os béqueres no banho de areia por mais duas horas a uma temperatura de 270° C (Melo et al., 2002). Após o tempo da reação (2 horas e 40 minutos), a mistura transformou-se em um resíduo seco bastante endurecido. A dissolução deste resíduo foi feita através de lavagens sucessivas com HCl 3 mol L⁻¹. A primeira lavagem foi realizada em banho de areia a 80° C com 40 mL de ácido por uma hora. A suspensão obtida foi transferida para tubos de centrífuga e centrifugada. Após o sobrenadante foi colocado em balão volumétrico de 100 mL. Adicionou-se mais 30 mL de ácido ao tubo de centrífuga e o resíduo, colocado em suspensão, foi transferido para o béquer, que foi submetido a mais 30 minutos em banho de areia a 80° C, novamente centrifugada, e o sobrenadante obtido foi colocado no mesmo balão volumétrico onde já havia o sobrenadante da primeira lavagem. Este procedimento de lavagem foi repetido mais uma vez e o sobrenadante foi colocado no balão volumétrico. O volume do balão foi aferido e o extrato transferido para efetuar a leitura de K em fotômetro de chama. O resíduo restante no tubo de

centrífuga foi lavado três vezes, duas com 100 mL de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e outra com 100 mL de água deionizada.

K extraído com DCB

Foram pesados precisamente 2,5 g de argila e colocados em tubo de centrífuga com capacidade de 50 mL onde foi adicionado 40 mL de solução de citrato de sódio $0,3 \text{ mol L}^{-1}$, 5 mL de bicarbonato de sódio 1 mol L^{-1} e 1 g de ditionito de sódio em pó. A mistura foi mantida em banho-maria por 30 minutos a $70 \text{ }^\circ\text{C}$, sendo que, após 15 minutos iniciais foi adicionado outra porção de 1 g de ditionito, mantendo-se a mistura sob contínua agitação. A temperatura não ultrapassou os $75 \text{ }^\circ\text{C}$ para evitar a formação de sulfato de ferro. A suspensão foi centrifugada e o sobrenadante acondicionado em balão de 50 mL. Foi realizada leitura do teor de K no sobrenadante em fotômetro de chama.

K extraído com NaOH

Colocou-se cerca de 1,5 g de argila em béquer de teflon e adicionou-se 120 mL de solução de hidróxido de sódio (NaOH) 5 mol L^{-1} . O béquer foi tampado e deixado em banho de areia por 1,5 horas a temperatura de $250 \text{ }^\circ\text{C}$. Após esse tempo o béquer foi retirado do banho de areia, deixado esfriar e transferido o conteúdo para tubo de centrífuga de 100 mL. A solução foi centrifugada e o sobrenadante lido em fotômetro de chama.

K total (ataque triácido)

Foram pesados 1g de solo e adicionado 2mL de HNO_3 e 2 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4) em um bécher de teflon em banho de areia. Até evaporação completa a solução foi aquecida e depois deixada esfriar. Foi adicionado 3mL de H_2SO_4 e 5mL de HF. A solução permaneceu em contato durante uma noite, aquecida até evaporação e depois deixada esfriar. O procedimento foi repetido por mais uma noite. Adicionou-se 3 mL de H_2SO_4 , aqueceu-se até evaporação completa e deixou-se esfriar. O resíduo foi dissolvido e suspenso com 8 mL de água e 3 mL de HCl. O resíduo foi então aquecido até que a solução ficasse límpida, foi transferido para balões de 50 mL e colocado em estufa (70°C) durante a noite. Foi deixado

esfriar e o volume completado. O K foi determinado em espectrofotômetro chama. O ácido perclórico foi substituído pelo ácido sulfúrico porque a matéria orgânica da amostra já havia sido removida previamente (Pratt, 1965).

K extraído com ácido oxálico

Em tubos de centrífuga de 30 mL foi adicionado 2 g da amostra e adicionados 20 mL de ácido oxálico 0,01 mol L⁻¹. Na primeira extração, o tempo de contato foi de uma hora, em agitador mecânico horizontal. As soluções depois foram centrifugadas por 3 minutos a 2000 rpm e o K no sobrenadante foi determinado por fotometria de chama. Na amostra do tubo, adicionou-se mais 20 mL da mesma solução extratora, repetindo esse procedimento até o total de 15 extrações. A cada reposição da solução extratora, os tubos foram agitados por 1 hora em agitador. O tempo de contato de cada extração foi de: (2; 5; 34; 55,5; 87,5; 118,5; 163; 166; 187,25; 190; 190; 190; 305; 456 e 739 h) (Castilhos e Meurer, 2001 com adaptações). Após a obtenção dos resultados dos teores de K liberados através do teste de dinâmica, esses valores foram somados, obtendo-se os teores acumulados após cada tempo de contato.

Análises mineralógicas

As amostras de areia e silte foram moídas e analisadas por DRX em lâminas em pó. As amostras de argila foram analisadas em lâminas orientadas. Foram analisadas as amostras antes e depois da extração de K com ácido oxálico. Os difratogramas foram obtidos utilizando difratômetro com goniômetro vertical, com velocidade angular de 0,5 °2θ min⁻¹, equipado com anodo de Cu e filtro de Ni.

Identificação dos minerais 2:1

Saturação com Mg

Foram pesadas cerca de 0,5 g de argila desferrificada (após tratamento com DCB – ditionito-citrato-bicarbonato de sódio) e colocadas em tubos falcon com capacidade de 50 mL

onde foram adicionados 10 mL de solução de cloreto de magnésio (MgCl_2) $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. Após, a suspensão foi agitada, centrifugada e o sobrenadante descartado. Adicionou-se mais 10 mL de solução de MgCl_2 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e dispersou-se a amostra com agitador de tubos e bastão de vidro. A amostra foi centrifugada e o sobrenadante descartado. Repetiu-se a operação por mais uma vez (total de 3 saturações com solução de MgCl_2). O resíduo foi lavado com álcool etílico e acetona até obtenção de teste negativo com nitrato de prata (AgNO_3). As amostras saturadas com Mg foram dispostas em lâminas orientadas (método do esfregaço) para a sua leitura por difratometria de raios-X (DRX)

Saturação com Mg e glicerol

Após a obtenção da DRX da amostra saturada com Mg, adicionou-se cerca 2 gotas de glicerol 30 % (v/v) (diluído em álcool etílico) sobre as lâminas. O excesso de glicerol foi removido com papel absorvente e as lâminas foram secas ao ar por três dias. Posteriormente, as laminas foram analisadas por DRX.

Saturação com K

Colocou-se cerca de 0,5 g de argila desferrificada em tubo falcon e adicionou-se 10 mL de solução de cloreto de potássio (KCl) 1 mol L^{-1} . Foi realizado o mesmo procedimento usado na saturação da amostra com Mg

Aquecimento das amostras saturadas com K

Após a obtenção da DRX da amostra saturada com K, as lâminas foram aquecidas a 110°C e, posteriormente, a 550°C por duas horas em mufla. Após o resfriamento, as amostras foram analisadas por DRX.

Teste de Greene Kelly

Como foi confirmada a presença de esmectita, foi realizado o teste de (Greene-Kelly, 1953), modificado por Lim & Jackson (1986), no qual as amostras, previamente tratadas com citrato (conforme Kampf et al., 1995), foram saturadas com solução de cloreto de lítio (LiCl) 1 mol L⁻¹. Foram realizadas três saturações, com agitação em agitador orbital por oito horas cada saturação. Os excessos de Li e Cl foram removidos com três lavagens com etanol 80 % e uma com água deionizada. Lâminas com as amostras orientadas foram montadas, secas lentamente ao ar e colocadas em mufla a 250 °C por 24 h. Estas lâminas foram analisadas por DRX antes e após a saturação com vapor de etilenoglicol a 110 °C por 24 h. A expansão após a solvatação indica a presença de esmectitas com carga originada por substituição isomórfica nos tetraedros (beidelita), enquanto o colapso da estrutura indica origem de cargas octaédrais (montmorilonita). Esse processo ocorre devido à migração dos íons Li para o interior dos octaédros, no caso da presença de cargas octaédrais, que bloqueiam a carga originada nessa região, impedindo a expansão após a solvatação (Kämpf & Curi, 2003).

RESULTADOS

Dissoluções químicas

Na tabela 2 são apresentados os valores de K trocável para a TFSA dos três perfis avaliados. PBAC1 apresentou os maiores teores de K trocável, o teor de K diminuiu com a profundidade para os 3 perfis. PVd e PBAC2 também mostrou maior teor de K trocável no horizonte A, sendo que no PVd encontra-se a maior diferença entre os horizontes. O horizonte Bt apresenta apenas cerca de 30% do valor de K encontrado no horizonte A.

O solo PVd apresentou os menores teores de K total extraídos com H₂SO₄, HF e HNO₃ concentrados (tabelas 3 e 4). Dentre as frações granulométricas, nos dois horizontes deste solo, houve maior contribuição da argila no teor de K total, seguido pelo silte e depois areia. Os solos PBAC1 e PBAC2 apresentaram um valor de K total aproximado e cerca de três vezes maior do que o teor total extraído do solo PVd. PBAC1 apresentou os maiores

teores de K totais nas frações argila e silte, enquanto PBAC2 apresentou os maiores teores nas frações areia e silte.

Tabela 2 - Teores de K trocável no solo avaliado na fração terra fina.

Perfil	Horizonte	K trocável mg kg ⁻¹
PVd ¹	A	44,4
	Bt	16,4
PBAC1 ²	A	165,4
	Bt	102,6
PBAC2 ³	A	38,1
	Bt	19,5

1. Argissolo Vermelho Distrófico típico, 2- Argissolo Bruno-acinzentado Alítico típico, 3 - Argissolo Bruno-acinzentado Alítico típico.

Na fração silte dos três perfis amostrados, o PVd apresentou os menores teores nos dois horizontes para teor de K total, K NaHSO₄, K ácido oxálico e K HNO₃ (Tabela 3). No PVd destaca-se uma maior contribuição do horizonte A em relação a Bt para o valor de K liberado no teste de dinâmica de liberação. No PBAC2 foi observado no horizonte Bt um alto valor para a dissolução com NaHSO₄, HNO₃ e Ácido Oxálico em relação ao horizonte A. Após o contato com o ácido oxálico, como era esperado, houve uma diminuição no teor de K extraível com HNO₃ e diminuição no teor de K total.

Na fração areia dos três perfis amostrados, o PVd apresentou, nos dois horizontes, os menores teores de K total, K HNO₃, K NaHSO₄ e K ácido oxálico (Tabela 3). Nas extrações com NaHSO₄, HNO₃ e ácido oxálico observou-se um elevado valor de K obtido no horizonte B do PBAC2. Após 15 extrações com ácido oxálico houve ligeira diminuição no K extraído com HNO₃ e no K total, sendo a maior diferença (valores antes/depois do contato com o ácido oxálico) nos horizontes A e Bt deste solo.

A fração argila do PBAC1 apresentou valores semelhantes para os horizontes A e Bt de K total extraído com H₂SO₄, HF e HNO₃ concentrados (Tabela 4). O teor de K extraído com NaHSO₄ foi ligeiramente mais alto no horizonte Bt em relação ao valor obtido no horizonte A. No teste de liberação de K com ácido oxálico o horizonte Bt liberou mais K do que o horizonte A. Na dissolução com HNO₃ fervente e DCB os dois horizontes apresentaram valores semelhantes. Na dissolução com NaOH o horizonte Bt apresentou maior teor de K extraído em relação ao horizonte A. Após as 15 extrações com o ácido oxálico, observou-se uma grande diminuição na fração K não trocável extraível com HNO₃ e DCB assim como no PVd.

Tabela 3 - Teores de K extraídos com HNO₃, NaHSO₄, ácido oxálico e total na fração silte e areia (mg kg⁻¹ de amostra) das amostras de solo antes e após a extração com ácido oxálico.

Perfil	Horizonte	K HNO ₃	K NaHSO ₄	K Ác. Oxálico	K total
Fração Areia					
-----Antes da extração com ácido oxálico-----					
PVd	A	14,8	49,0	-	511,3
	Bt	8,4	93,5	-	349,0
PBAC1	A	27,3	160,9	-	1447,9
	Bt	23,1	155,7	-	931,4
PBAC2	A	55,3	421,5	-	8530,9
	Bt	147,8	1445,0	-	8003,9
-----Após a extração com ácido oxálico-----					
PVd	A	18,3	222,7	31,1	500,4
	Bt	5,9	59,9	15,6	291,6
PBAC1	A	26,7	27,2	55,2	448,7
	Bt	52,6	96,7	79,6	639,0
PBAC2	A	43,4	179,6	186,4	1073,5
	Bt	104,1	902,4	432,9	1073,0
Fração Silte					
-----Antes da extração com ácido oxálico-----					
PVd	A	34,6	320,0	-	2660,6
	Bt	27,3	383,8	-	2150,4
PBAC1	A	89,7	1149,2	-	7429,1
	Bt	95,2	895,5	-	6929,8
PBAC2	A	193,5	1318,6	-	8406,6
	Bt	681,0	3520,0	-	8164,5
-----Após a extração com ácido oxálico-----					
PVd	A	39,5	526,0	133,9	3018,6
	Bt	21,8	382,0	54,5	2370,5
PBAC1	A	52,6	1097,0	289,8	1052,3
	Bt	43,4	792,4	257,7	725,3
PBAC2	A	104,1	1680,6	366,2	1529,6
	Bt	374,0	100,0	1297,1	1610,1

Tabela 4 - Teores de K extraídos com NaOH, DCB, NaHSO₄, HNO₃, ácido oxálico e totais na fração argila das amostras de solo antes e depois da extração com ácido oxálico.

Perfil	Horizonte	K NaOH	K DCB	K HNO ₃	K NaHSO ₄	K Ác. Oxálico	K total
-----Antes da extração com ácido oxálico-----							
PVd	A	1602,9	549,5	894,7	3156,5	-	4449,5
	Bt	1911,9	398,8	384,5	2450,0	-	4353,4
PBAC1	A	2274,2	489,3	907,0	5524,5	-	8823,4
	Bt	3772,5	523,7	999,3	6898,0	-	8353,0
PBAC2	A	1878,1	485,6	941,6	4048,7	-	4794,0
	Bt	1868,5	431,2	920,4	3783,2	-	6603,0
-----Após a extração com ácido oxálico-----							
PVd	A	1240,2	94,5	86,2	3331,7	871,2	4242,2
	Bt	1598,5	59,5	60,8	3414,7	376,7	3499,2
PBAC1	A	4653,0	197,0	312,9	7080,5	2674,6	1383,4
	Bt	4899,6	437,0	392,5	8907,4	3623,4	2088,0
PBAC2	A	2762,0	133,0	202,1	3336,5	1867,2	3035,7
	Bt	3454,7	328,0	380,4	6285,7	1908,7	4582,3

A fração argila de PBAC2 apresentou valor ligeiramente maior para o horizonte A de K total (Tabela 4). Os teores de K extraídos com NaHSO_4 , HNO_3 , NaOH e os valores obtidos ao final do teste de liberação de K com ácido oxálico foram semelhantes para os dois horizontes. Após o tempo de contato com o ácido oxálico, observou-se uma grande diminuição na fração K não trocável extraível com HNO_3 e DCB assim como em PVd e PBAC1.

A fração argila de PVd apresentou o menor valor de K total dentre os horizontes A (Tabela 4). O teor de K extraído com NaHSO_4 foi alto no horizonte A, em relação ao valor obtido no horizonte Bt. Com o método de extração com ácido oxálico o horizonte A liberou cerca de duas vezes mais K do que o horizonte Bt, valores semelhantes foram encontrados na extração de K não trocável com HNO_3 fervente. A extração com DCB exibiu os menores valores para K liberado, novamente maior liberação no horizonte A. Na dissolução com NaOH o horizonte Bt apresentou maior teor de K extraído. Após o tempo de contato com o ácido oxálico, observou-se uma grande diminuição na fração K não trocável extraível com HNO_3 e DCB. O teor de K extraído com NaOH apresentou uma ligeira diminuição, e o K extraído com NaHSO_4 apresentou um ligeiro aumento.

Dinâmica da liberação de K

Na dinâmica de liberação de K o solo PVd foi o que apresentou a menor liberação durante as 15 extrações (Figura 1). A fração argila dos três solos apresentou uma rápida liberação inicial que tendeu a estabilizar mais próximo do final do teste. As frações areia e silte apresentaram um comportamento semelhante entre si, apresentando maior estabilidade na taxa de liberação.

Na fração areia, a amostra PBAC2 apresentou a maior liberação total de K ao final do teste de dinâmica de liberação, destacando-se o horizonte Bt que forneceu cerca de duas vezes mais K do que o horizonte A desta mesma amostra. O PBAC1 e PVd exibiram comportamento semelhante, totalizando menos de 100 mg kg^{-1} liberado ao final das 15 extrações.

O horizonte Bt de PBAC2 também se destaca entre as frações silte dos 3 solos amostrados, chegando a liberar mais de três vezes mais K do que a fração silte do horizonte A deste mesmo solo. PVd apresentou novamente os menores valores totais de K ao final do teste

(menos de 200 mg kg⁻¹). Os horizontes A e Bt de PBAC1 e horizonte A de PBAC2 apresentaram comportamento semelhante, com valores totais de K liberado entre 300 e 400 mg kg⁻¹.

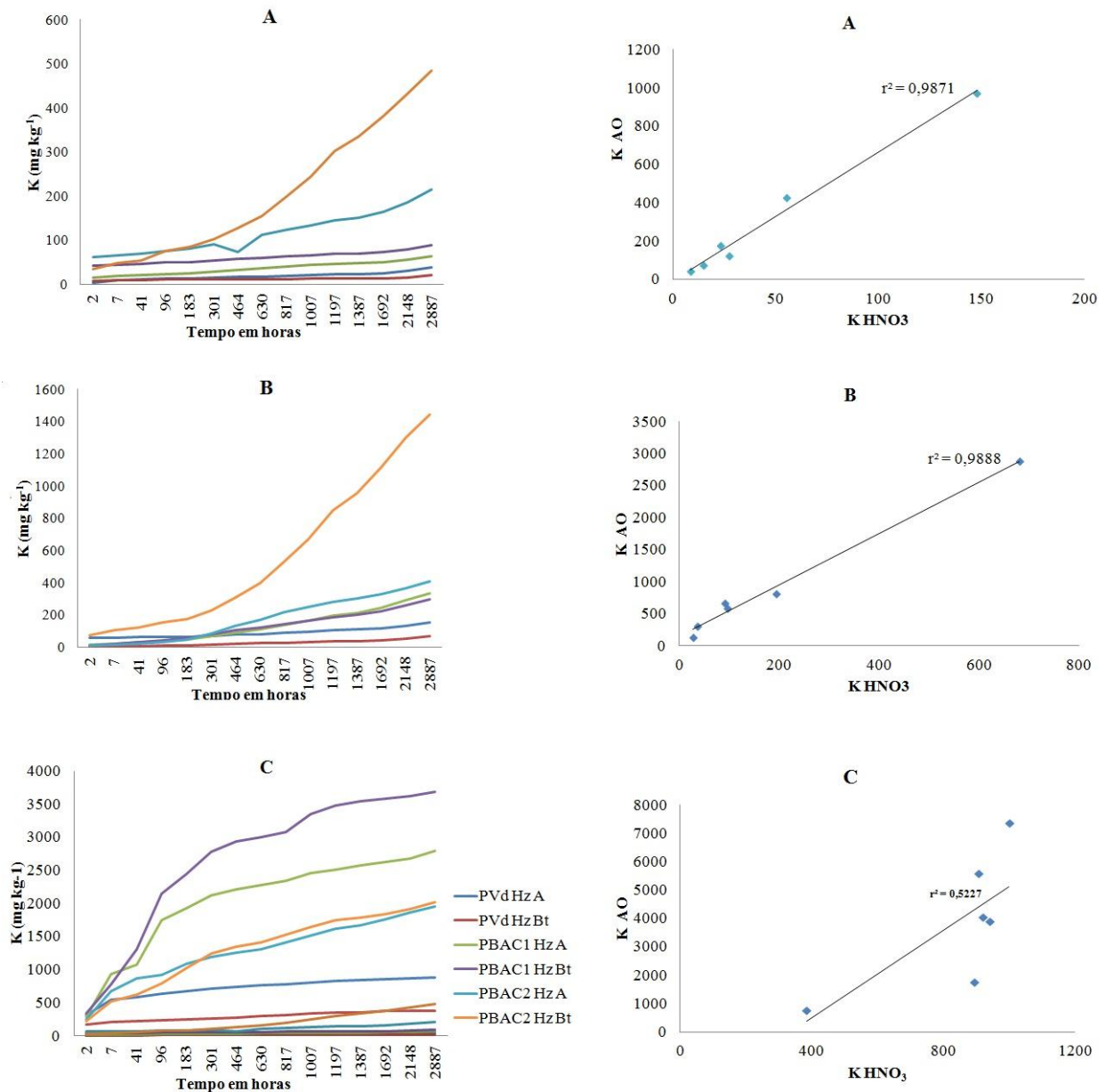


Figura 1- Dinâmica da liberação de K nas três frações granulométricas na presença de ácido oxálico durante 15 extrações (2887 horas) e correlação entre os valores de K extraído com HNO₃ fervente x K total liberado na presença de ácido oxálico. A- Areia, B – Silte e C – Argila.

Na fração argila PBAC1 demonstrou os maiores valores totais de K liberado, o horizonte Bt chegou a 3600 mg kg⁻¹, enquanto que o horizonte A liberou cerca de 2600 mg

kg⁻¹. Os horizontes A e B de PBAC2 apresentaram comportamento semelhante, liberando aproximadamente 2000 mg kg⁻¹ ao final das 15 extrações. Os horizontes A e Bt da amostra PVd novamente liberou a menor quantidade de K total ao final do teste, aproximadamente 900 e 400 mg kg⁻¹ respectivamente.

Na figura 1 também pode ser observado que as frações areia e silte dos três solos amostrados exibiram os resultados da extração com HNO₃ com correlação muito alta (0,98 e 0,99) com a extração de K com ácido oxálico. Enquanto na fração argila desses solos a correlação foi bastante baixa (0,52).

Difração de raios-X

Na figura 3 são apresentados os difratogramas das frações areia, antes e após a extração de K com ácido oxálico, para os três perfis avaliados. Na fração areia, os perfis PBAC1 e PVd tiveram difrações semelhantes, onde pode ser visualizado somente reflexos referentes ao quartzo (espaçamentos 0,42-0,33-0,24-0,22-0,21 nm). No perfil PBAC2 apareceram outros reflexos além do quartzo, identificados como feldspatos alcalinos (microclínio e sanidina), nos reflexos com espaçamentos 0,37-0,32-0,31-0,29 nm.

Comparando os difratogramas dos perfis PVd e PBAC1, antes e após a extração de K com ácido oxálico, não é possível visualizar alterações na composição mineralógica das amostras. No entanto, no horizonte B do PBAC2, se verificou uma redução na intensidade dos reflexos referentes aos feldspatos alcalinos associado à elevação da intensidade do quartzo.

Na fração silte, os difratogramas não diferiram da fração areia, com predomínio do quartzo, com resquícios de sinais sugerindo a presença de feldspatos (figura 3 - a). No perfil PBAC2 aparecem reflexos mais claros de feldspatos alcalinos do tipo albita (espaçamentos 0,36-0,32-0,31 nm). Nos difratogramas após a extração de K, nos perfis PVd e PBAC1, não fica claro qualquer alteração na composição mineralógica (figura 3 - b). Já no PBAC2, se verificou uma redução de alguns reflexos e supressão de outros relacionados aos feldspatos alcalinos.

Nos difratogramas da fração argila desferrificada do perfil PVd as fases minerais presentes são semelhantes para o horizonte A e B (figura 4 - a). Verificou-se a ocorrência de esmectita (1,8 a 1,0 nm), illita (1,0-0,49 nm), caulinita (0,71-0,35-0,25-0,23 nm), caulinita desordenada (0,44 nm), quartzo (0,42-0,33-0,24-0,22-0,21 nm), microclínio (0,34-0,32-0,29

nm), albita (0,40-0,37-0,32-0,31 nm) e magnetita (0,29-0,25 nm). O PVd apresentou maior contribuição de caulinita em relação aos minerais do tipo 2:1. A difração do horizonte A apresentou maior intensidade do quartzo, reduzindo a contribuição relativa dos demais minerais. No horizonte B, a caulinita é o mineral predominante. Os difratogramas pós extração de K com ácido oxálico do horizonte B sugerem a redução das ilitas e esmectitas.

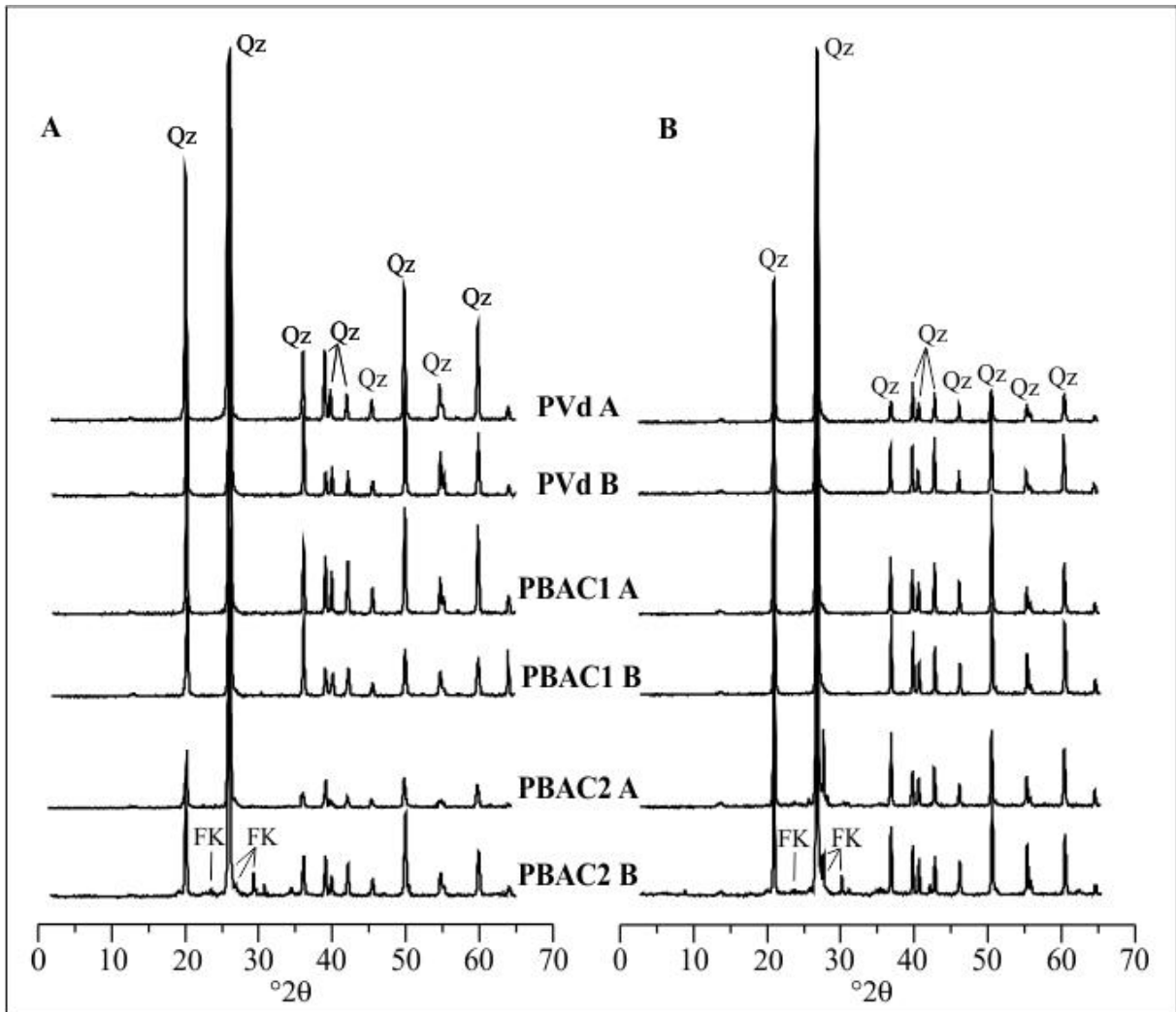


Figura 2- Difratogramas de raios-X da fração areia antes da extração de K com ácido oxálico (A) e após a extração (B) dos perfis e horizontes analisados. Qz: quartzo; FK: feldspato potássico (microclínio e sanidina).

No perfil PBAC1 as difrações dos horizontes A e B não apresentaram diferenças (figura 5). Verificou-se a ocorrência de esmectita (1,8 a 1,0 nm), ilita (1,0-0,49 nm), caulinita (0,71-0,35-0,25-0,23 nm), caulinita desordenada (0,44 nm), quartzo (0,42-0,33-0,24-0,22-0,21 nm), microclínio (0,34-0,32-0,29 nm), albita (0,40-0,37-0,32-0,31 nm) e magnetita (0,29-0,25 nm). As intensidades e configurações dos sinais sugerem predomínio de minerais do tipo 2:1,

como a esmectitas e ilitas em relação à caulinita. Os difratogramas pós extração de K não foram capazes de indicar alteração na composição mineralógica das amostras.

No perfil PBAC2, as difrações também foram semelhantes entre os horizontes avaliados (figura 6). Os minerais presentes são os mesmos encontrados no perfil PBAC1. Entretanto, neste perfil, no horizonte B, os reflexos referentes à presença de minerais do grupo dos feldspatos são mais evidentes, aparecendo em 0,37-0,34-0,32-0,31 nm, sugerindo a presença das fases microclínio e sanidina. Em comparação com os outros perfis, este apresentou reflexões mais intensas para os minerais do tipo 2:1, como esmectita e illita. Os difratogramas pós extração de K indicaram a redução da intensidade dos reflexos de esmectitas e ilitas para ambos os horizontes A e B.

Os difratogramas das amostras tratadas com Mg e Mg+glicerol mostraram que em todos os perfis ocorrem minerais do tipo 2:1 do grupo das esmectitas. Os difratogramas das amostras tratadas com LiCl (teste de Greene-Kely) mostraram que o mineral predominante é a montmorilonita, com presença de beidelita.

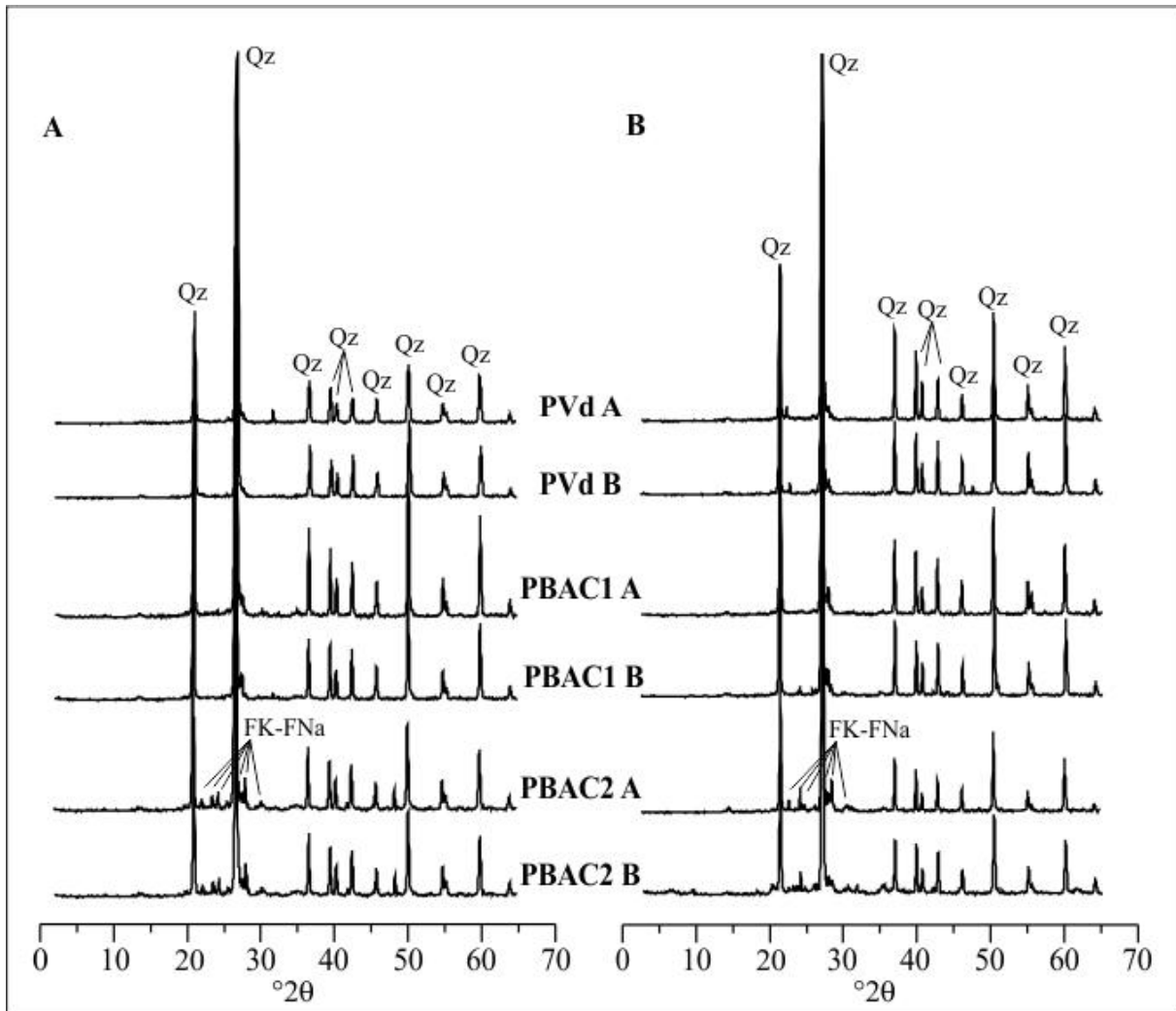


Figura 3 - Difratoigramas de raios-X da fração silte antes da extração de K com ácido oxálico (A) e após a extração (B) dos perfis e horizontes analisados. Qz: quartzo; FK: feldspato potássico (microclínio e sanidina); FNa: feldspato sódico (albita).

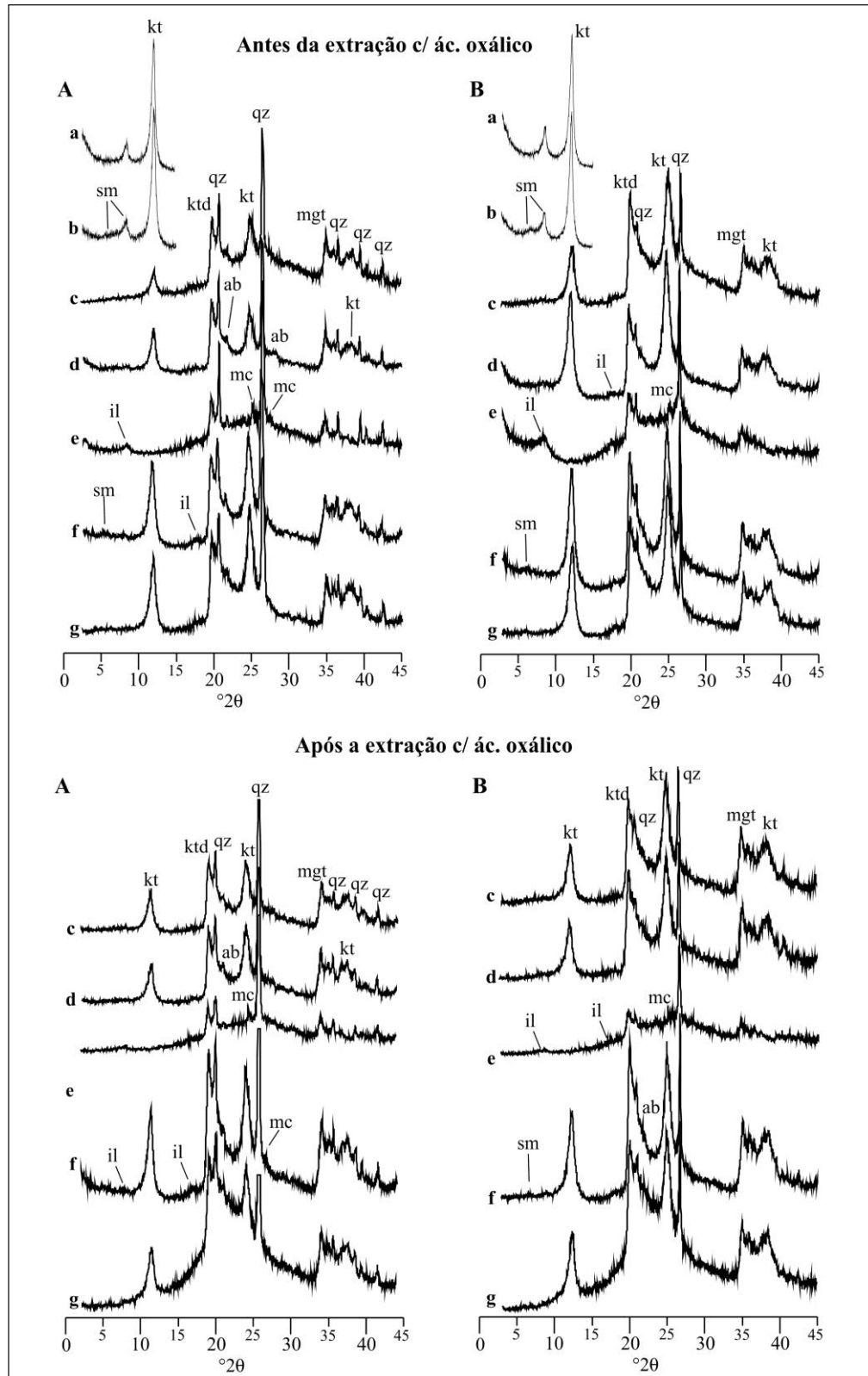


Figura 4 - Difratomogramas de raios-X da fração argila desferrificada com DCB para os horizontes A (A) e B (B) do PVd, antes e após a extração de K com ácido oxálico. sm: esmectita; kt: caulinita; ktd: caulinita desordenada; il: ilita; mgt: magnetita; qz: quartzo; mc: feldspato alcalino (microclínio); ab: feldspato sódico (albita). a: amostra tratada com cloreto de lítio (Greene-Kelly) e 250°C; b: amostra tratada com cloreto de lítio (Greene-Kelly) e glicerol a 110°C; c: amostra saturada com K 25°C; d: amostra saturada com K e aquecida a 110°C; e: amostra saturada com K e aquecida a 550°C; f: amostra saturada com Mg 25°C; g: amostra saturada com Mg e glicerol.

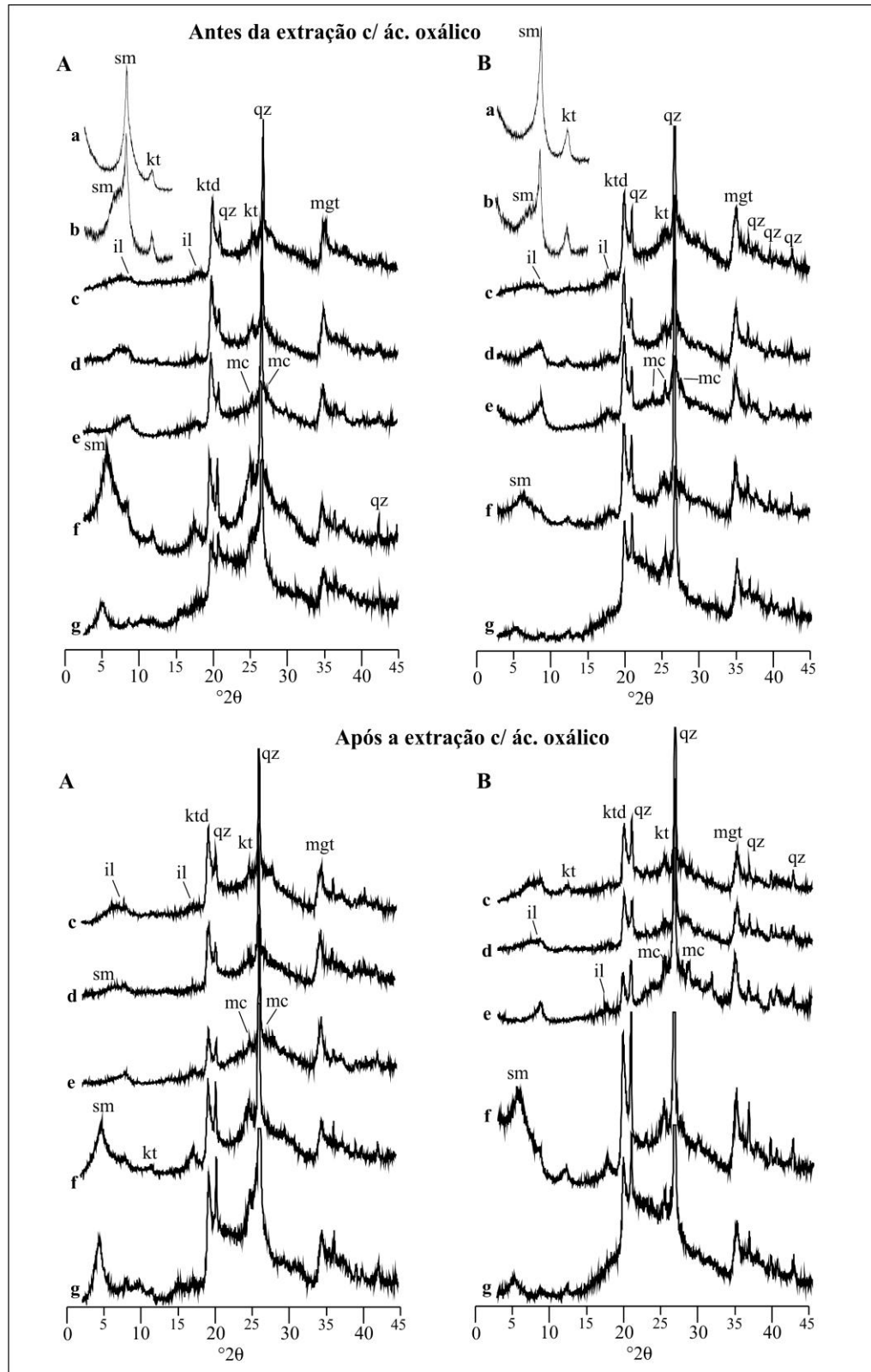


Figura 5 - Difratoformas de raios-X da fração argila desferri-ficada com DCB para os horizontes A (A) e B (B) do PBAC1, antes e após a extração de K com ácido oxálico. sm: esmectita; kt: caulinita; ktd: caulinita desordenada; il: ilita; mgt: magnetita; qz: quartzo; mc: feldspato alcalino (microclínio). a: amostra tratada com cloreto de lítio (Greene-Kelly) e 250°C; b: amostra tratada com cloreto de lítio (Greene-Kelly) e glicerol a 110°C; c: amostra saturada com K 25°C; d: amostra saturada com K e aquecida a 110°C; e: amostra saturada com K e aquecida a 550°C; f: amostra saturada com Mg 25°C; g: amostra saturada com Mg e glicerol.

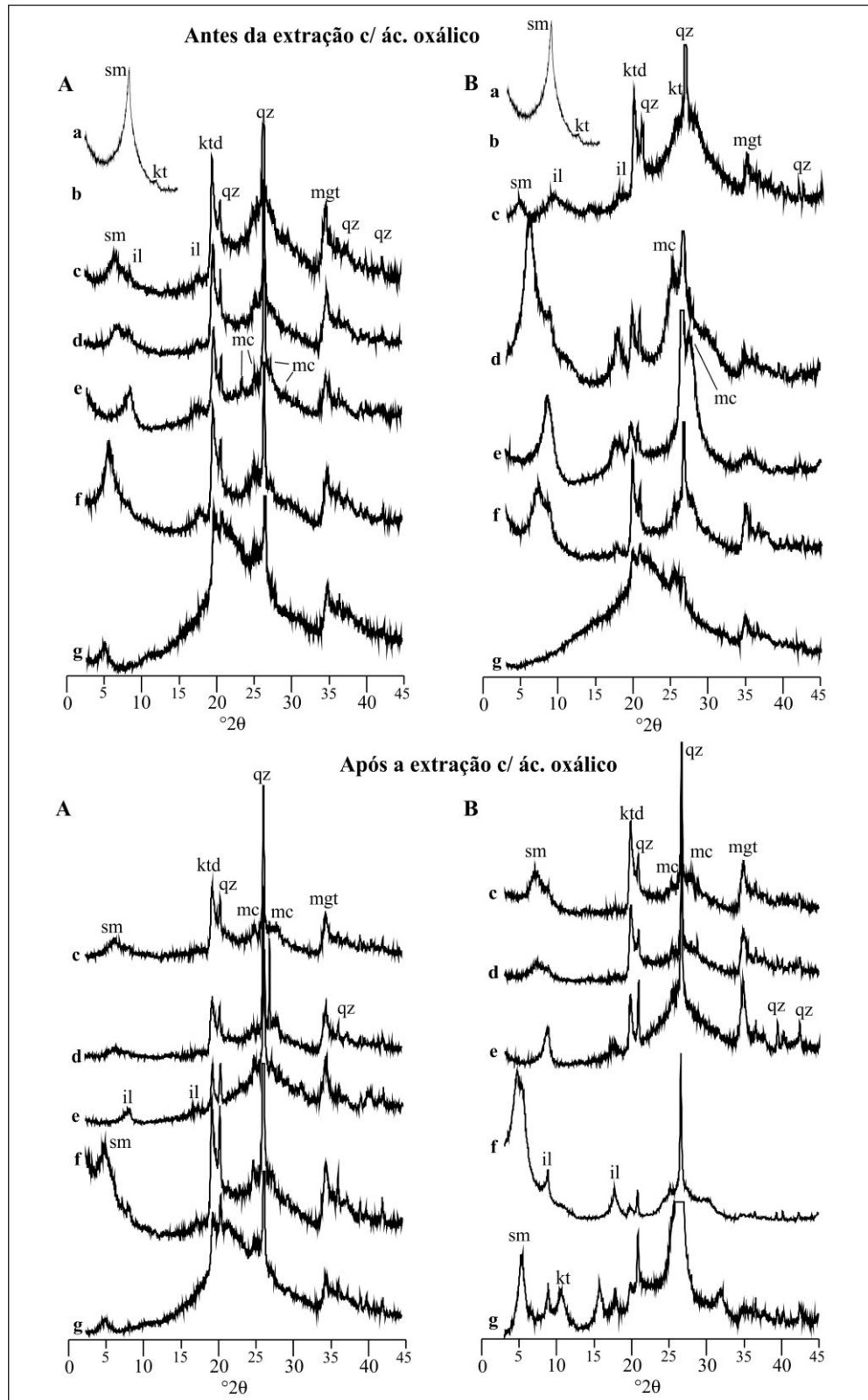


Figura 6 - Difratoformas de raios-X da fração argila desferrificada com DCB para os horizontes A (A) e B (B) do PBAC2, antes e após a extração de K com ácido oxálico. sm: esmetita; kt: caulinita; ktd: caulinita desordenada; il: ilita; mgt: magnetita; qz: quartzo; mc: feldspato alcalino (microclínio). a: amostra tratada com cloreto de lítio (Greene-Kelly) e 250°C; b: amostra tratada com cloreto de lítio (Greene-Kelly) e glicerol a 110°C; c: amostra saturada com K 25°C; d: amostra saturada com K e aquecida a 110°C; e: amostra saturada com K e aquecida a 550°C; f: amostra saturada com Mg 25°C; g: amostra saturada com Mg e glicerol.

DISCUSSÃO

No teste de liberação de K as frações argila dos solos apresentaram uma maior liberação total de K para os três perfis, porque o intemperismo é mais rápido em minerais compostos por partículas mais finas, com maior área superficial específica, e a menor distância em que os íons se difundem (Melo et al., 2004). Além disso as três amostras possuem significativa quantidade de mica na fração argila, micas parcialmente intemperizadas apresentam “zonas em cunha” (Martin & Sparks, 1985; Kirkman et al., 1994) onde o K não trocável pode ser encontrado. Segundo Melo et al. (2005) a sequência de liberação de K se apresenta da seguinte forma: K não trocável- fixado em sítios com média energia de adsorção; K não-trocável - fixado em sítios com alta energia de adsorção e K estrutural.

Durante as primeiras duas horas de contato com o ácido oxálico a fração argila e silte já foram capazes de liberar uma quantidade significativa de K (até 338,4 e 75,60 mg kg⁻¹ respectivamente), demonstrando que mesmo as formas não-trocáveis podem ficar facilmente disponíveis para as culturas na presença de ácidos orgânicos (Melo et al., 2005). As formas trocáveis de K nas três frações granulométricas foram provavelmente eliminadas durante a ação dos tratamentos efetuados para remoção da matéria orgânica e separação da argila, devido à alta concentração de Na nas soluções utilizadas (Melo et al., 2010).

Em alguns casos, a esmectita com maior densidade de carga entre as camadas, pode fixar K (Melo et al., 2010). Deste modo, a presença de esmectita nas frações argila dos três solos, provavelmente influenciou no grau de inclinação elevado da reta da primeira fase da dinâmica de liberação de K, o mesmo foi observado em Melo et al., (2005). Este efeito foi mais pronunciado nos horizontes A e B do solo PBAC1, seguido do PBAC2 onde os difratogramas da fração argila também apresentaram reflexos de maior intensidade para a esmectita.

Nas frações silte e areia o K liberado para absorção pelas plantas é fornecido principalmente pelas formas estruturais, enquanto que na fração argila, onde há uma maior CTC e minerais, a contribuição da fração estrutural não é tão expressiva. O que comprova também a grande contribuição de formas estruturais nas frações areia e silte é a baixa taxa de difusão inicial de K (Melo et al., 2005), seguida por uma liberação mais rápida na segunda fase, este efeito é mais pronunciado nos horizontes de PBAC2, onde verificou-se nos difratogramas a presença de feldspato potássico.

O teor de K total extraído com ácido oxálico apresentou alta correlação (0,98) com o teor de K extraído com bisulfato de sódio nas frações areia e silte, o que indica que a liberação de forma estrutural do nutriente foi dependente da presença dos minerais micáceos. O único mineral primário portador de K estrutural que resiste ao tratamento com bissulfato, são os feldspatos K (Lim & Jackson, 1983; Melo et al., 2004).

Nas frações areia e silte dos três solos, o resultado da extração com HNO₃ apresentaram correlações elevadas (0,98 e 0,99) com a extração de K com ácido oxálico. Enquanto na fração argila desses solos a correlação foi bastante baixa (0,52) (Figura 1). O método de extração com HNO₃ é o mais adequado para estimar as quantidades de K não-trocável do solo e apresenta as melhores correlações com a absorção desta forma do nutriente para as plantas (Melo et al., 1995). Natchigall & Val (1991) encontraram alto valor de coeficientes de correlação entre o K não-trocável extraído com HNO₃ com a absorção pelas plantas de milho e azevém em cultivos sucessivos ($r = 0,92$), o que também confirma a eficiência do ácido oxálico neste trabalho em representar as condições de campo.

A caulinita também se destacou como grande fonte de K chegando a apresentar uma reserva de 3772,5 mg kg⁻¹ no horizonte Bt da amostra PBAC1. A grande quantidade deste elemento se justifica pela presença de camadas residuais de mica preservada no interior da estrutura das caulinitas, associadas a sua presença abundante nas amostras de argila. (Melo et al., 2001).

Nos difratogramas de raios-X realizados após o teste de liberação de K não foram observadas alterações significativas. Na fração areia e silte houve uma leve diminuição na intensidade dos reflexos do feldspato potássico nas amostras PBAC2 (horizonte B) e PBAC2 (horizonte A e B) respectivamente. Nos horizontes A e B de PVd observou-se uma redução da intensidade das reflexões da illita, esmectita e mica na fração argila, demonstrando extração parcial destes minerais durante o contato com o ácido oxálico.

No horizonte B de PBAC1 nota-se uma diminuição significativa na intensidade dos reflexos da esmectita, evidenciando a parcial destruição do mineral, contribuindo assim com a liberação de K não trocável durante o teste de liberação de K. Nos dois horizontes de PBAC2 observou-se um aumento do reflexo dos minerais 2:1 após o teste de liberação de K, isso pode ser explicado pela diminuição do teor de caulinita de baixa cristalinidade, o que pode ter aumentado a intensidade dos outros minerais (Melo et al., 2010).

A presença de micas não foi visível nos difratogramas das frações areia e silte provavelmente devido à baixa intensidade relativa destes minerais comparada a elevada intensidade do quartzo. As alterações minerais promovidas pelo teste de liberação de K com ácido oxálico não ficaram evidentes nas análises por DRX devido a sua limitação de detecção em torno de 5%. Outras metodologias mais precisas deverão ser empregadas em estudos futuros de alteração mineralógica.

CONCLUSÕES

1. Nos três solos, observou-se maior reserva de K nos dois Argissolos originados de material sedimentar, que possuem também maior teor de K disponível a curto/médio prazo.

2. Dentre as frações, nos três solos, a fração argila forneceu o maior teor de K durante a extração de K com ácido oxálico. Porém, a fração silte do horizonte Bt da amostra PBAC2, destacou-se entre as demais, demonstrando também um alto potencial de fornecimento de K.

3. Após os quatro meses de contato com o ácido oxálico, as amostras de silte e areia não apresentaram diferença na mineralogia, mas a fração argila apresentou redução no teor de mica e minerais 2:1, evidenciando a possível destruição de parte desses minerais e contribuição com a liberação de K.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BARRÉ, P. et al. Clay minerals as a soil potassium reservoir: observation and quantification through X-ray diffraction. **Plant Soil** 302:213–220, 2008a.

BARRÉ P. et al. Which 2:1 clay minerals are involved in the soil potassium reservoir? Insights from potassium addition or removal experiments on three temperate grassland soil clay assemblages. **Geoderma** 146:216–223, 2008b.

BORTOLUZZI E. et al. Alterações na mineralogia de um Argissolo do Rio Grande do Sul afetado pela fertilização potássica. **R. Bras. Ci. Solo** 29:327–335, 2005.

BRITSKE, D. **Mineralogia e liberação de potássio em solos de várzea do rio grande do sul, Santa Maria**. 2010 76 f. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Santa Maria, 2010.

BRITSKE D et al. A study of potassium dynamics and mineralogy in soils from subtropical Brazilian lowlands. **J Soils and sediments**, 12:185–197, 2011.

CASTILHOS R.M.V.; MEURER E. Cinética de liberação de potássio em Planossolo do Estado do Rio Grande do Sul. **Ciência Rural** 31:979–983, 2001.

CASTILHOS R.M.V.; MEURER E. Suprimento de potássio de solos do Rio Grande do Sul para arroz irrigado por alagamento. **Rev. Bras. Ci. Solo** 26:977–982, 2002.

COMISSÃO DE FERTILIDADE DO SOLO – CFS RS/SC. **Recomendações de adubação e calagem para os estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina**. 3.ed. Passo Fundo, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 224 p.1994.

CORRÊA, M.M et al. Ácidos orgânicos de baixo peso molecular e ácidos húmicos e alterações em algumas propriedades físicas e químicas de latossolos, plintossolo e Neossolos quartzarênico. **R. Bras. Ci. Solo**, 32:121-131, 2008.

COX, A.E.; JOERN, B.C. Release kinetics of nonexchangeable potassium in soils using sodium tetrafenilboron. **Soil Science, Maryland**, v. 162, n. 8, p.588-598, 1997.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA—EMBRAPA, **Manual de métodos de análise de solo**. 2rs. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. Rio de Janeiro, 1997.

FANNING D.S.; KERAMIDAS V.Z.; EL-DESOKY M.A. **Micas. In: Dixon J.B. Minerals in soil environmental**. 2.ed. Madison, Wisconsin, USA, pp 552–634,1989.

FERNANDES, M. L. S. **Minerais formadores de rochas. In: Sgarbi, G. N. C. Petrografia macroscópica das rochas ígneas, sedimentares e metamórficas**. Belo Horizonte: Editora UFMG. p. 55-164, 2007.

FOX, T.R. & COMERFORD, N.B. Low molecular weight organic acids in selected forest soil of the Southwestern USA. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, 54:1139-1144, 1990.

FRAGA T.I.; GENRO S.A.; INDA A.V.; ANGHINONI; Suprimento de potássio e mineralogia de solos de várzea sob cultivos sucessivos de arroz irrigado. **Rev. Bras. Ci. Solo** 33:497–506, 2009.

FREITAS, E.V. et al. Indução da fitoextração de chumbo por ácido cítrico em solo contaminado por baterias automotivas. **R. Bras. Ci. Solo**, 33:467-473, 2009.

GONZALES, J. A. Z. et al. Acúmulo de ácido oxálico e cristais de cálcio em ectomicorrizas de eucalipto. i - produção de ácido oxálico e concentração de nutrientes em raízes laterais finas colonizadas por fungos ectomicorrízicos. **R. Bras. Ci. Solo**, 33:541-553, 2009.

GREENE-KELLY, R. The identification of montmorillonoids in clays. **Journal of Soil Science**, 4: 233-237, 1953.

JACKSON, M.L. **Soil chemical analysis:advanced course**. Madison, University of Wisconsin, 894 p. 1969.

JAYARAMA; SHANKAR, B.N; VIOLET, M.D.S. Citric acid as a potential phosphate solubiliser in coffee soils. **Indian Coffee**, p.13-15, 1998.

JONES, D. L. Organic acids in the rhizosphere- A critical review. **Plant Soil**, 205:25-44, 1998.

KAMINSKI, J. et al. Depleção de formas de potássio do solo afetada por cultivos sucessivos. **Braz J Soil Sci** 31:1003–1010, 2010.

KAMPF, N. & SCHWERTMANN, U. The 5M-NaOH concentration treatment for iron oxides in soils. **Clays Clay Miner.**, 30:401-408, 1982.

KAMPF, N.; AZEVEDO, A. C. & da COSTA JR, M. I. Estrutura básica de argilomineral 2:1 com hidróxi-Al entrecamadas em Latossolo Bruno do Rio Grande do Sul. **R. Bras. Ci. Solo**, Campinas, 19: 185-190,1995.

KLAMT, E. **Solos arenosos da região da Campanha do Rio Grande do Sul**. In: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo. Solos altamente suscetíveis à erosão. Jaboticabal, p.19-37. 1994.

KNUDSEN, D.; PETERSON, G.A. & PRATT, P.F. **Lithium, sodium, and potassium**. In: PAGE, A.L., ed. **Methods of soil analysis**. Chemical and microbiological properties. Madison, American Society of Agronomy, p.225-246. 1986.

KUNZE, G.W. & DIXON, J.B. **Pretreatment for mineralogical analysis**. In: KLUTE, A., ed. **Methods of soil analysis – part 1 - physical and mineralogical methods**. Madison, Soil Science Society of America, p.91-100. 1994.

LEINZ, V. & AMARAL, S. E. do. **Geologia Geral**. Cia. Editora Nacional, 2001.

LIM, C.H. & JACKSON, M.L. Expandable phyllosilicate reactions with lithium on heating. **Clays Clay Miner.**, 34:346-352, 1986.

MALAVOLTA, E. **Potassium status of tropical and sub tropical region soils. In: Munson, r.d., ed. Potassium in agriculture.** Madison, Soil Science Society of America, p.163-200, 1985.

MARSCHNER, H. **Mineral nutrition of higher plants.** London: Academic, 1995. 889p.

MARTIN, H.W. & SPARKS, D.L. Kinetics of nonexchangeable potassium release from two Coastal Plain soils. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, 47:885-887, 1983.

MARTIN, H.W. & SPARKS, D.L. On the behavior of nonexchangeable potassium in soils. **Soil Sci. Plant Anal.**, 16:133-162, 1985.

MEHRA, O. P.; JACKSON, M. L. **Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate.** Proceedings Clays & Clay Mineral Conference, London, v. 7. p. 317-327. 1960.

MELO, V.F. **Potássio e magnésio em minerais de solos e relação entre propriedades da caulinita com formas não trocáveis destes nutrientes.** Tese de doutorado, 205p. Viçosa, Universidade Federal de Viçosa, 1998.

MELO, V.F. et al. Potássio e magnésio em minerais das frações areia e silte de diferentes solos. **R. Bras. Ci. Solo**, 24:269-284, 2000.

MELO, V.F. et al. Mineralogia das frações areia, silte e argila de sedimentos do Grupo Barreiras no município de Aracruz, Estado do Espírito Santo. **R. Bras. Ci. Solo**, 26:22- 35, 2002a.

MELO, V.F. et al. Potassium and magnesium in clay minerals of some Brazilian soils as indicated by a sequential extraction procedure. **Soil Sci. Plant Anal.**, 33:2203- 2225, 2002b.

MELO, V.F. et al. Importância das espécies minerais no potássio total da fração argila de solos do Triângulo Mineiro. **R. Bras. Ci. Solo**, 27:807-819, 2003.

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

MELO ET AL. Cinética de liberação de potássio e magnésio pelos minerais da fração argila de solos do triângulo mineiro, **R. Bras. Ci. Solo**, Viçosa, v. 29, n. 4, p. 533-545, 2005.

MELO; 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.

MEURER; E. J. **Fundamentos de química do solo.** Porto Alegre, 264 p. 2010.

MEURER, E.J., ROSSO, J.I. Cinética de liberação de potássio em solos do Rio Grande do Sul. **R. Bras. Ci. Solo**, Viçosa, n.21, p.553-558, 1997.

MEURER, E.J.; ANGHINONI, I. Disponibilidade de potássio e sua relação com parâmetros de solo. **R. Bras. Ci. Solo**, Viçosa, v. 17, n. 2, p. 375-382, 1993.

MEURER, E.J.; KAMPF, N.; ANGHINONI, I. Fontes de potássio em alguns solos do Rio Grande do Sul. *Rev. R. Bras. Ci. Solo*, Viçosa, v. 20, p. 41-47, 1996.

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

MIELNICZUK, J. & SELBACH, P.A. Capacidade de suprimento de potássio de seis solos do Rio Grande do Sul. **R. Bras. Ci.Solo**, Campinas, 2:115-20, 1978.

MOTA, F. S. **Estudo do Clima do Rio Grande do Sul, segundo o sistema de W. Köppen**. Revista Agrônômica, n 193 a 198; p 132 - 141, Porto Alegre, RS.1953.

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

NACHTIGALL, G. R.; VAHL, L. C. Capacidade de suprimento de potássio dos solos da região sul do Rio Grande do Sul. **R. Bras. Ci. Solo**, Viçosa, v. 15, n. 1, p. 37-42, 1991a.

NASCIMENTO, C.W.A.; AMARASIRIWARDENA, D. & XING, B. Comparison of natural organic acids and synthetic chelates at enhancing phytoextraction of metals from a multi-metal contaminated soil. **Environ. Poll.**, 140:114-123, 2006.

OLSSON, P.A.; JAKOBSEN, I. & WALLENDER, H. Foraging and resource allocation strategies of mycorrhizal fungi in a patchy environment. In: van der Heijden, M.G.A. & Sanders, I.R., eds. **Mycorrhizal ecology**, ecological studies. Berlin, Springer-Verlag, 2002. p.93-110.

PATELLA, J. F. Influência de quinze anos de adubação NPK sobre o rendimento de trigo em algumas propriedades químicas do solo. **R. Bras. Ci.Solo**, v. 4, n. 1, p. 31 - 35, 1980.

PÉDRO G. **Les conditions de formation des constituants secondaires**. In: Bonneau M, Souchier B (eds) *Pédologie: Constituants et propriétés du sol*. Masson, Paris, pp 58-71, 1979.

POTSCH, C. **Mineralogia e Geologia**. 2º ed. Rio de Janeiro, 1962, 342 p.

PRATT P.F. **Potassium**. In: **Black CA (ed) Methods of soil analysis**. American Society of Agronomy, Madison, pp 1022- 1030, 1965.

KIRKMAN, J.H. et al. Potassium in the soils of New Zealand- a review. **N. Z. J. Agric. Res.**, 37:207-227, 1994.

KNUDSEN, D.; PETERSON, G.A. & PRATT, P.F. **Lithium, sodium, and potassium.** In: **PAGE, A.L., ed. Methods of soil analysis.** Chemical and microbiological properties. Madison, American Society of Agronomy, 1986. p.225-246. Parte 2.

RESENDE, A. V. et al.. Potencial de rochas silicáticas no fornecimento de potássio para culturas anuais: I. Respostas da soja e do milho. In: **Congresso Brasileiro de Ciência do Solo, 30. Recife, Anais.** Recife: UFRPE/SBCS. (CD-rom), 2005.

RESENDE, M. et al. **Mineralogia de Solos Brasileiros- Interpretações e Aplicações.** Editora UFLA. 1ª edição. 201 p. 2005.

REYNOLDS, R. C. **Interstratified clay minerals: in Crystal Structures of Clay Minerals and Their X-ray Identification,** G. W. Brindley and G. Brown, eds., Miner. Soc., London, 249-359, 1980.

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.

SANZ-SCOVINO, J.I.; WEIL, S.; JONES, A. A. The mineralogy and potassium reserves of a soil from Carimagua, Colombia. **Geoderma,** 52, 291-302, 1992.

SARTORI, P. L. P. Geologia e geomorfologia de Santa Maria. **Ciência & Ambiente,** v. 38, p. 19-42, 2009.

SARTORI; P.L. & RÜEGG; N.R. O complexo granítico de São Sepé, Rio Grande do Sul e a evolução das rochas graníticas da região orogênica do sudeste. Boletim IG, **Instituto de Geociências,** USP, V. 10 : 69 - 78,1979.

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. **R. bras. Ci. Solo,** Campinas, 19:433-439. 1995.

SILVA, V.A. **Potássio em solos de regiões cafeeiras de Minas Gerais: Formas e cinética de liberação por ácidos orgânicos.** (Dissertação de Mestrado). 104p. Lavras: UFLA, 1999.

SPARKS, D. L.; HUANG, P. M. **Physical Chemistry of soil Potassium.** In: MUNSON, R. D. (ed) potassium in Agriculture. Madison: American Society of Agronomy. p. 201-275, 1975.

TEDESCO M.J. et al. **Análise de solo, plantas e outros materiais.** 2rd edn. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1995.

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

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

YONG-GUAN, Z.; JIA-XIAN, L. Release of soil nonexchangeable K by organic acids. **Pedosphere**, Beijing, v.3, n.3; p.269-273. 1993.

WHITTIG, L.D. & ALLARDICE, W.R. **X-ray diffraction techniques**. In: KLUTE, A., ed. Methods of soil analysis. Part 1. Madison, American Society of Agronomy. p.331-362, 1996.