

O EMPREGO DE TÉCNICAS DE MARCAÇÃO, NO ESTUDO  
DA INTERRELAÇÃO CALAGEM-ADUBAÇÃO POTÁSSICA,  
EM SOLOS CULTIVADOS COM CANA-DE-AÇÚCAR

DOMÍCIO ALVES CORDEIRO

Engenheiro-Agrônomo  
INCRA - U. F. R. PE.

Orientador: Prof. Dr. Valdomiro Correa de Bitencourt

Tese apresentada à Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Doutor em Solos e Nutrição de Plantas.

PIRACICABA  
Estado de São Paulo - Brasil  
Junho, 1978

- À D. Julia Alves Pereira, minha mãe, que apesar de cercada pelas trevas do analfabetismo, conseguiu iluminar a todos os seus filhos para os caminhos da honradez e do saber;
- à Dolores, mais que esposa, símbolo vivo de fé, estímulo e perseverança;
- a Antonio Neto, Domício José e Andréia Dória, meus filhos, essência e razão de tudo que de mim se transforma em boas obras,
- e a todos aqueles que, também em nome de todos, desse trabalho puderem se utilizar e torná-lo útil,

DEDICO.

## AGRADECIMENTOS

- Ao Dr. Valdomiro Correa de Bittencourt, pela orientação e fraternal companheirismo;

- ao Engenheiro Agrônomo Laurentino Fernandes Batista, pela abnegada colaboração dada desde a fase mais preliminar até a conclusão deste trabalho;

- aos Engenheiros Agrônomos Marcílio Gurgel e Eduardo Guimarães, bem como ao Dr. Sérgio Paranhos, todos da Divisão Técnica da COPERSUCAR, pelo inestimável apôio;

- ao Dr. Soren Storgaard Jorgensen, Professor da Real Universidade de Agricultura e Veterinária da Dinamarca e "expert" junto ao Laboratório de Química Analítica do CENA (1976-1977), pela valiosa colaboração na solução dos problemas analíticos do rubídio;

- aos laboratoristas Valdir Antonio Ximenes, Vitalina Neide Beloto, Yolanda Aparecida Rufini, Renato Eugênio de Oliveira Diniz e Maria Ângela Foltran, do Centro de Energia Nuclear na Agricultura, pela colaboração nas análises de solo e planta;

- à Comissão Nacional de Energia Nuclear e ao Centro de Energia Nuclear na Agricultura pelo apôio financeiro e de infraestrutura para a realização do presente trabalho;

- à Universidade Federal Rural de Pernambuco e ao Instituto Nacional de Colonização e Reforma Agrária (INCRA) pela oportunidade de treinamento.

## ÍNDICE

	<u>página</u>
1. RESUMO .....	1
2. INTRODUÇÃO .....	3
3. REVISÃO DE LITERATURA .....	7
3.1. Relações entre o Ca, o K e o Mg no sistema solo-planta ...	7
3.1.1. Comportamento no solo .....	8
3.1.2. Comportamento na planta .....	13
3.1.3. "Antagonismo" x sinergismo .....	14
3.2. O método da "Marcação" .....	19
3.2.1. Fundamentos .....	19
3.2.2. Os valores "E", "L" e "A/ - similaridades e diferen ças .....	21
3.2.3. A "marcação" do K .....	26
3.3. Considerações finais .....	35
4. MATERIAL E MÉTODOS .....	37
4.1. Solos utilizados .....	37
4.2. Condições experimentais .....	39
4.3. Análises químicas .....	42
4.3.1. Estudos sobre a determinação do Rb por fotometria de chama .....	42
4.3.2. Análise de solo .....	43
4.3.3. Análise de planta .....	43
4.3.4. Análise do fertilizante potássico .....	46
4.4. Análise estatística .....	46

4.5. Cálculos e fórmulas empregadas .....	47
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	49
5.1. A "marcação" do potássio (estudos básicos) .....	49
5.1.1. A determinação do $^{86}\text{Rb}$ .....	49
5.1.2. A sensibilidade da "marcação-reversa" .....	52
5.2. A disponibilidade do potássio .....	58
5.2.1. Valor "b" versus níveis de fertilização potássica e extratores de K utilizados .....	58
5.2.2. % K ppf versus níveis de K .....	65
5.2.3. Valor "b" versus níveis de calagem .....	65
5.3. A disponibilidade do Ca .....	68
5.3.1. O valor "L" em função dos níveis de calagem .....	68
5.3.2. O valor "L" versus níveis de K .....	70
6. CONCLUSÕES .....	74
7. SUMMARY .....	77
8. LITERATURA CITADA .....	79

## 1. RESUMO

Um experimento foi conduzido em casa de vegetação, empregando-se como planta indicadora a cana-de-açúcar (*Saccharum* spp, var. NA-56 79), com o objetivo principal de se determinar as quantidades disponíveis de K e de Ca em 2 solos do Estado de São Paulo (Latossol Vermelho Amarelo, fase arenosa - LVA e Latossol Roxo-LR), bem como a influência das interações destes cátions sobre suas respectivas disponibilidades em relação àquela cultura. O K disponível (valor "b") foi determinado através da técnica conhecida como "marcação reversa" enquanto que a disponibilidade de Ca (valor "L") foi estabelecida por meio da marcação radioativa com  $^{45}\text{Ca}$ .

As plantas se desenvolveram durante 6 meses em vasos com 20 kg de solo. O delineamento foi inteiramente casualizado, onde cada solo recebeu 5 níveis de calagem e 5 níveis de K num esquema fatorial  $5^2$  com 3 repetições. A calagem no solo LVA correspondeu a 0; 1; 2; 3 e 4 vezes o teor trocável de (Ca + Mg), enquanto que no solo LR foi equivalente a 0; 0,5 ; 1,0; 1,5 e 2,0 vezes aquele teor, utilizando-se como material corretivo carbonatos de Ca e Mg (p.a). Numa das repetições, empregou-se  $\text{CaCO}_3$  marcado

com  $^{45}\text{Ca}$ . O K foi aplicado como KCl (fertilizante comercial) nos níveis de 0; 25; 50; 75 e 100 ppm do elemento, a ambos os solos.

A realização de estudos prévios permitiu a determinação do Rb, por espectrofotometria de emissão, dentro da faixa de concentração deste elemento nos extratos de solo e de planta, o que facilitou a aplicação da técnica da "marcação-reversa".

De acordo com os dados obtidos, verificou-se que a "marcação-reversa", aplicada à cultura da cana-de-açúcar para os solos estudados, embora empregando-se um adubo potássico relativamente enriquecido em Rb, atendeu aos requisitos de sensibilidade exigidos para a sua utilização. Pôde-se demonstrar também, a ausência de fixação de Rb e de K nos solos em questão pelo confronto das relações Rb/K das plantas e dos solos.

De um modo geral, os valores "b" e "l", de ambos os solos, seguiram as características de constância, em relação aos níveis de fertilização adotados, implícitos na determinação da disponibilidade de nutrientes quando se usa o princípio da diluição isotópica. Os teores de K e de Ca (valores "b" e "l"), assim determinados, apresentaram-se superiores aqueles estabelecidos pelos métodos de extração química convencionais, sem que se possa afirmar, contudo, que houve superestimação de disponibilidade.

Por outro lado, em ambos os solos, enquanto a calagem levou a um decréscimo na disponibilidade do K (valor "b"), a adubação potássica favoreceu um aumento na disponibilidade do Ca (valor "l").

## 2. INTRODUÇÃO

K, Ca, Mg e, até certo ponto, Na, desempenham importante papel nas relações solo-planta (*TISDALE e NELSON, 1971*). É admitido que esses elementos não são apenas essenciais para a complexidade bioquímica do desenvolvimento das plantas, mas sua presença no solo, em quantidades adequadas e em proporções apropriadas entre si e em relação aos demais cátions trocáveis ( $Al^{+++}$ ,  $H^+$  e  $NH_4^+$ ), é necessária para o perfeito desenvolvimento das plantas.

A partir da formulação da "Lei da potassa-calcário" por Ehreburg em 1919, foi estimulado o estudo sobre as interrelações entre o Ca, o K e o Mg (*DeKOCK, 1964*). Assim é salientado que a expressão "antagonismo" tem sido utilizada para esclarecer a inibição na absorção de um (ou dois) desses três elementos pelas plantas, quando em presença de um ou dos outros dois nutrientes no substrato. Entretanto, de um modo geral, pode ser observado que os resultados experimentais obtidos ao longo dos anos chegam a ser conflitantes.

Dentro dos conceitos de interação iônica apresentados por MA LAVOLTA (1976) sobre a absorção de nutrientes pelas plantas, no caso do Ca-K-Mg a literatura mostra que tanto sinergismo como inibição competitiva podem ocorrer. Os reflexos dos interrelacionamentos entre esses três cátions tem sido avaliado de formas várias, desde a utilização de dados de produção até a investigação do comportamento a nível bioquímico e biofísico nas plantas.

Ao nível do solo como fonte primária de elementos minerais às plantas, pesquisas em condições controladas e de campo tem sido conduzidas dentro da questão. Trabalhos de laboratório tem procurado esclarecer o comportamento desses cátions através dos princípios da físico-química para se fundamentar uma melhor caracterização da química e conseqüentemente uma melhor compreensão do fenômeno a nível da fertilidade dos solos.

Em relação à cultura da cana-de-açúcar, as informações na literatura sobre o relacionamento Ca-K-Mg, são escassas. Entretanto, os poucos informes disponíveis mostram que, também nessa cultura, manifestações "antagônicas" entre os três cátions tem ocorrido. Tal antagonismo é explicado por razões de desequilíbrios catiônicos no solo com conseqüentes reflexos no balanceamento nutricional da planta. Basicamente, essas manifestações estão sempre associadas à calagem e/ou à adubação potássica.

Por outro lado, a literatura também não apresenta relatos que envolvem o aspecto do interrelacionamento Ca-K-Mg com base na disponibilidade de nutrientes enfocada através de técnicas de "marcação" (estável ou radioativa) dentro do sistema solo-planta. A principal razão desta ausência

seria possivelmente a falta de "marcadores" apropriados para o K e o Mg que pudessem ser utilizados nestes tipos de estudos. Se por um lado a lacuna para o Mg no campo de pesquisas com "marcação", ainda não foi preenchida, <sup>86</sup>Rb tem sido utilizado para "marcar" K em trabalhos sobre fisiologia e bioquímica vegetais com relativo sucesso. Entretanto, o emprego do <sup>86</sup>Rb para estudos de disponibilidade de K dentro do sistema solo-planta não pode ser considerado como uma solução definitiva para o problema de "marcação" do K, pois a literatura apresenta uma série de dados que não chegam a ser conclusivos. Isto é, alguns autores tem obtido resultados satisfatórios, enquanto que outros se opõem a esta "marcação" argumentando, principalmente a diferença no comportamento físico-químico destes dois cátions (Rb e K) no solo.

Como contribuição à solução do problema de um "marcador" para os estudos de disponibilidade de K no sistema solo-planta, *HAFEZ e STOUT (1973)* apresentaram a técnica que foi denominada de "marcação-reversa". Este procedimento se fundamenta nas relações quantitativas entre os teores de Rb (estável) e de K da planta e do solo não fertilizados e na diminuição dos valores dessas relações quando se adiciona ao solo um adubo potássico de baixíssima relação Rb/K. Ao teor de K disponível assim determinado, aqueles autores designaram de valor "b" do solo. Por outro lado, pela forma como foi proposta, a aplicabilidade da técnica é limitada, principalmente pela relativa dificuldade na determinação analítica do Rb, em virtude do baixo teor do elemento nos solos e nas plantas.

Com relação as condições de solo do Brasil, os dados existentes sobre o relacionamento entre Ca-K-Mg, no sistema solo-planta, são raros ou praticamente inexistentes. Do mesmo modo, pouquíssimos informes existem

sobre a influência da calagem para a cana-de-açúcar e sobre o interrelacionamento entre Ca-K-Mg.

O presente trabalho teve como motivação todos os fatos aqui comentados. Seu objetivo principal, a partir de um experimento conduzido em casa de vegetação, foi o de estabelecer, pela aplicação de técnicas de "marcação", os teores disponíveis de K e Ca, bem como as interações da calagem e adubação potássica sobre as respectivas disponibilidades destes cá-tions para a cana-de-açúcar, cultivando-a em 2 solos do Estado de São Paulo.

### 3. REVISÃO DE LITERATURA

Em função das características deste trabalho, a presente revisão de literatura é composta de duas partes distintas. Na primeira procura-se visualizar de forma sucinta todo o interrelacionamento entre o Ca, o Mg e o K dentro do sistema solo-planta. Na segunda dá-se um enfoque aos aspectos envolvidos com as técnicas de "marcação" ligados à estudos de disponibilidade de nutriente, de uma forma geral e da problemática da "marcação" do K em particular.

#### 3.1. Relações entre o Ca, o K e o Mg no sistema solo-planta

O solo e a planta estão interligados e são mutuamente dependentes do ponto de vista morfológico e estrutural. *EPSTEIN (1975)* salienta essa íntima ligação afirmando: "as plantas crescem onde as plantas cresceram antes". Do ponto de vista da nutrição mineral das plantas, essa associação pode ser visualizada pela equação que descreve o sistema solo-planta, proposta por *FRIED e BROESHART (1967)*:

$$M \text{ (sólido)} \rightleftharpoons M \text{ (solução)} \rightleftharpoons M \text{ (raiz)} \rightleftharpoons M \text{ ( parte aérea)},$$
 onde M representa um nutriente qualquer ou uma de suas formas ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$  ou  $\text{K}^+$ , por exemplo).

Dentro desse aspecto e com relação ao comportamento do Ca, K e Mg diversos trabalhos foram realizados. Alguns, mesmo sendo de cunho acadêmico, quando confrontados com aqueles realizados em condições de cultivo, tem ajudado na compreensão do complexo relacionamento entre esses três cations no solo e na planta e seus reflexos sobre a produção das culturas.

### 3.1.1. Comportamento no solo

Do ponto de vista físico-químico, o solo pode ser considerado como constituído por uma fase sólida e uma fase líquida, sendo que em cada uma principalmente, na interfase, ocorrem reações que favorecem ou dificultam o crescimento vegetal (*BITTENCOURT et alii*, 1978). Essas fases compõem o sub-sistema solo (fase sólida) - solução de equação de *FRIED e BROES HART* (1967) descrita anteriormente.

A disponibilidade de Ca, K e Mg às plantas está na dependência dos mecanismos de troca do sub-sistema solo-solução. Um detalhamento de comportamento, a partir da fase sólida, dá apenas uma idéia da magnitude da complexidade envolvida com esse tipo de reação. Sendo a superfície trocadora de um solo, do ponto de vista catiônico, constituída principalmente pela matéria orgânica e minerais de argila (*VASCONCELLOS*, 1976), de imediato se ressalta o caráter de seletividade desses materiais. Por exemplo, *SALMON* (1964) encontrou em solos orgânicos uma maior adsorção preferencial

pelos ions bivalentes comparativamente aos monovalentes. *VASCONCELLOS (1976)* em estudos com 4 solos do Estado de São Paulo, demonstra a existência de uma estreita correlação entre os teores de C orgânico e de Ca trocável nos horizontes A e B. A correlação entre os teores de C orgânico e Mg não foram significativos. O autor esclarece que poderia haver uma lixiviação mais intensa do Mg, o que poderia, também, ser a explicação para os maiores teores daquele cátions no horizonte B em relação ao horizonte A num dos solos estudados (Latossol Roxo).

Com os minerais de argila, o quadro não é diferente. *BARSHAD (1960a e 1960b)* propõe o Mg como íon de substancial importância na CTC total de várias argilas acidificadas. Mostra aquele autor que a razão Ca/Mg trocáveis possui uma tendência a diminuir em solos ricos em vermiculita, biotita, clorita e crisolita e uma tendência a aumentar em solos com altos teores de montmorilonita, caulinita e haloisita. *SALMON (1964)* demonstra, ao comparar a adsorção preferencial de duas argilas (bentonita e ilita) que Ca e Mg foram igualmente adsorvidos. Entretanto, *PETERSON et alii (1965)* caracterizam a "preferência" pelo Ca, em vermiculita, até uma saturação de 40% em Mg. Acima desta saturação, há uma nítida "preferência" pelo íon  $Mg^{2+}$ . Os resultados apresentados por *BAWEJA e McLEAN (1975)* demonstram uma maior "preferência" na adsorção de Ca pela caulinita e vermiculita, em comparação ao K. Em solos tropicais de clima úmido, onde a caulinita é o mineral de argila predominante, tem-se verificado, também, a adsorção preferencial do Ca em relação ao Mg (*VASCONCELLOS, 1976*) ou em relação ao Mg e K (*BITTENCOURT et alii, 1978*).

Como geralmente os estudos sobre a avaliação do comportamen-

to de troca no solo ou em argila são feitos com base em desenvolvimento termodinâmico da Lei de Ação das Massas, *BECKETT (1972)* assinala que isto dificulta inferências à relação solo-planta. Aquele autor tem associado a relação de atividade dos íons K, Ca e Mg ( $RA_K = a_K \cdot a_{(Ca + Mg)}^{-1/2}$ ) em uma solução de equilíbrio com o solo e a disponibilidade de K às plantas (*BECKETT, 1964*). Dentro desta mesma linha de raciocínio, *WOODRUFF (1955)* estabeleceu uma associação entre o logaritmo da relação de atividade do K [ $\log RA_K = (\log a_K - \frac{1}{2} \log a_{Ca})$ ] e a disponibilidade daquele elemento às plantas, introduzindo o conceito de "Potencial K-Ca".

Diversos autores tem encontrado estreita correlação entre as relações de atividades, como proposto por *WOODRUFF (1955)* e *BECKETT (1964)*, e o crescimento e/ou absorção de K pelos vegetais (*ARNOLD, 1960; LAROCHE e FASSBENDER, citados por FASSBENDER, 1972; HANSEN, 1972, SOARES, 1975*). *TINKER (1964a)*, trabalhando com solos ácidos da Nigéria, apesar de ter verificado uma perfeita relação linear entre  $RA_K$  e  $(K/Ca + Mg)$  trocáveis (acetato de amônio, pH = 7), não encontrou entretanto ligações com as respostas à fertilização em dendezeiros (*Elaeis guineensis* Jacq.) cultivados nesses solos.

*TISDALE e NELSON (1971)* informam que o relacionamento entre Ca, K e Mg e a absorção desses cátions pelas plantas envolve o fenômeno conhecido como "efeito do íon complementar". Esse "efeito" é definido por aqueles autores como a influência de um íon adsorvido sobre a liberação de um outro a partir da superfície trocadora. A hipomagnesemia dos ruminantes ou tetania dos pastos seria provocada pela deficiência de Mg (planta → animal) devido ao deslocamento preferencial do  $K^+$  ou  $NH_4^+$  para a solução do so-

lo. Isto ocorreria em solos com alta saturação nesses íons monovalentes que seriam absorvidos em maiores quantidades que o Mg. Ainda dentro dos aspectos do efeito do íon complementar, *TINKER (1964b)* introduz o conceito de "relação de atividade unificada", onde a atividade do  $Al^{+++}$  passa a ser levada em consideração com o fim de se computar a disponibilidade do K às plantas cultivada em solos tropicais ácidos.

No que tange aos aspectos quantitativos das relações entre esses três cátions no solo (forma trocável) e as plantas, *MEHLICH e COLEMAN (1952)* referem para solos de fração mineral-orgânica composta de argila 1 : 1, relação  $Ca^{2+}/Mg^{2+}$  entre 4 e 6 e  $K^+$  igual a 5% da capacidade de troca de cátions (ou menor para valores menores de CTC). Segundo *Hardy (1958)*, citado por *LAROCHE (1966)*, as relações  $Ca^{2+}/Mg^{2+}$ ,  $Mg^{2+}/K^+$  e  $(Ca^{2+} + Mg^{2+}) / K^+$  ideais para cacau devem ser, respectivamente 4,0; 8,0 e 40,0. *SANIK et alii (1952)*, observaram que, em sorgo, altas absorções de K ocorriam quando  $Ca^{2+}/Mg^{2+}$  era menor do que 3 e máximos rendimentos quando essa relação era 4. *LAROCHE (1966)*, considerando que a relação  $(Ca^{2+} + Mg^{2+})/K^+$ , em solos dos trópicos úmidos é praticamente igual ao índice de saturação de base, indica que a escolha do calcário (entre os tipos calcítico e dolomítico) deve ser orientada no sentido de proporcionar a obtenção da relação  $Ca^{2+}/Mg^{2+}$  igual a 4. Em estudos com algodão, *FUZZATO e FERRAZ (1967)* verificaram que a relação entre os teores trocáveis de Ca e K no solo mostrou-se como principal fator para explicar os efeitos provocados pela adubação potássica. Para valores de  $Ca^{2+}/K^+$  acima de 20, houve aumentos consideráveis na produção em decorrência da aplicação de potássio e estes aumentos foram tanto maiores quanto maior o valor dessa relação. Por outro lado, valores da relação

$\text{Ca}^{2+}/\text{K}^+$  abaixo de 10 estavam associados a respostas insignificantes ou frequentemente negativas da adubação potássica. Os dados de *SOARES (1975)*, o qual utilizou o centeio (*Secale cereale* L.) como planta indicadora em dois Latossóis (Latossol Vermelho Amarelo, Latossol Vermelho Escuro), mostram que máximos teores de K na planta, em ambos os solos, foram obtidos quando a relação  $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$  foi 1,25. Entretanto, a produção de matéria seca cresceu com o aumento das relações  $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ , em ambos os solos, independente dos níveis de K utilizado.

Outro aspecto envolvido com o balanceamento catiônico nos solos são as perdas de cátions por lixiviação. *VAN RAIJ e CAMARGO (1973)* esclarecem que a lixiviação de cátions é decorrência, em parte, de alguns ânions não serem retidos pelos solos. Assim, no caso da aplicação do KCl por exemplo, deve haver lixiviação de cátions que acompanham o ânion cloreto em seu movimento através do solo.

As perdas de K, particularmente, estariam envolvidas com o pH do solo e conseqüentemente com os teores de Ca e Mg (*VAN RAIJ e CAMARGO, 1973*). *KAMPRATH e FOY (1973)*, citando diversos autores, mostram que a calagem em solos fortemente ácidos diminui a lixiviação do K para os horizontes mais profundos pelo aumento dos níveis de K trocável na camada arável.

Em termos de solos tropicais, a literatura traz informações controversas. *VAN RAIJ e CAMARGO (1973)* mostram dados de cinco solos do Estado de São Paulo, onde se visualiza que a perda de K está inversamente relacionada com os teores trocáveis de Ca e Mg. Vale salientar que aqueles autores não fazem um estudo detalhado do comportamento do fenômeno em cada

solo, dando apenas uma visão global no conjunto de solos. Outros autores tem verificado grandes perdas de K por lixiviação em solos tropicais (*FARINA e GRAVEN, 1972*) e que possivelmente Ca e Mg acelerem o processo (*HOSSNER e DOLL, 1970*). *BITTENCOURT e SAKAI (1975)*, concluem que algumas vezes a adição de calcário pode provocar uma maior mobilização do K mesmo de formas não trocáveis, o qual passa a ser lixiviado com maior facilidade.

### 3.1.2. Comportamento na planta

De acordo com *LUNDERGARD (1966)*, tem sido evidenciado que as células vegetais possuem um mecanismo de auto-regulação de grande complexidade. Segundo aquele autor, ao nível de composição química, as constâncias dos teores de cátions e da razão cátion/ânion são utilizadas para explicar que a assimilação de sais é controlada. Ressalta ainda, a partir do interrelacionamento físico-químico que envolve a absorção de sais (particularmente aqueles de metais alcalinos de um lado e de Ca do outro), a importância de se manter um certo balanço quantitativo entre diferentes cátions, a fim de terem preservadas as funções normais da célula, particularmente do protoplasma.

*VIETS (1944)* mostra que o  $\text{Ca}^{2+}$  e outros íons polivalentes podem acelerar a absorção salina por raízes destacada de cevada, sendo o efeito independente da concentração do elemento no tecido. A este tipo de ação, *MALAVOLTA (1976)* denomina "sinergismo" e que ocorreria apenas em baixas concentrações de  $\text{Ca}^{2+}$ . Por seu turno, *WAISEL (1962)* esclarece que o efeito do  $\text{Ca}^{2+}$  na absorção do  $\text{K}^+$  seria devido a mudanças induzidas na permeabilidade da superfície externa das células, provocando um aumento no número de pequenos poros ou canais através dos quais o íon  $\text{K}^+$  se difunde.

Além dos aspectos biofísicos e fisiológicos, a bioquímica da planta também é afetada pelo relacionamento Ca-K-Mg. Estreitamente associadas às relações quantitativas entre esses três cátions estão o desenvolvimento do ciclo dos ácidos tricarboxílicos e o metabolismo do nitrogênio, conforme se pode extrair de autores como *STEWART e PRESTON, 1941; McCOLLUM et alii, 1958; STEWARD et alii, 1959; DeKOCK, 1964; LUNDERGARD, 1966; STEWARD e DURZAN, 1965 e GUTIERREZ, 1968.*

### 3.1.3. "Antagonismo" x sinergismo

De uma forma geral, a literatura informa que tanto o Ca como o Mg podem deprimir a absorção do K, como este também pode deprimir a absorção dos outros dois cátions pelas plantas. Entretanto, sob certas condições, o Ca e o Mg podem ainda estimular a absorção do K de modo que essas influências mútuas, tem sido caracterizadas como forte, fraca e às vezes, nula.

#### 3.1.3.1. Manifestações "antagônicas" de Ca e/ou Mg sobre o K

*COLLANDER (1941)*, realizando estudos sobre a seletividade na absorção de cátions pelas plantas em solução nutritiva, observou que a absorção de K foi fracamente influenciada pela adição de Ca.

Também *VAN ITALLIE (1938, 1948)* observou em seus estudos sobre o equilíbrio entre cátions na planta, não haver qualquer influência na absorção de K quando se adicionava Ca ao solo.

*BOWER e PIERRE (1944) e ANDERSON e MARTIN (1971)* verificaram

que a absorção de K pelas plantas foi bastante deprimida pelo aumento da concentração de Ca ou de Ca e Mg na solução do solo.

*YORK et alii (1953)*, utilizando alfafa como planta teste em estudos realizados em vasos, mostraram que, com a adição de quantidades correspondentes a 3 toneladas de calcário por hectare, ocorria uma sensível redução na concentração de K na planta.

*Lossin et alii (1955)*, citados por *TABAYOYONG e ROBENIOL (1965)*, trabalhando com solos das Filipinas cultivados com cana-de-açúcar encontraram que a calagem não diminuía a disponibilidade de K, mas havia necessidade de se aplicar níveis mais altos daquele elemento quando o solo havia recebido calagem.

Nos trabalhos de *BARROWS e DROSDOFF (1958)* e *BARROWS et alii (1965)* fica caracterizado que os aumentos dos teores de K na planta em função da fertilização potássica dependia dos níveis de Ca e Mg no solo. Quando doses altas de Ca, Mg e K foram aplicadas conjuntamente, o teor de K nas folhas, foi reduzido. Os autores observaram ainda que essa redução foi pequena quando apenas o Ca foi aplicado associado com alto nível de K. Quando foram aplicados baixos níveis de Ca associados a altos níveis de Mg e K, esta redução foi bem mais intensa. *CARLUS (1938)* e *SMITH et alii (1954)* também demonstraram que a adição de Mg pode provocar uma redução na absorção de K.

*Hesnik (1965)*, citado por *MALAVOLTA (1976)*, mostrou que o efeito do Ca, aumentando ou diminuindo a absorção de K, está na dependência da relação Ca/K na solução externa: sempre que a relação é alta há "antago-

nismo" e a absorção de K diminui.

### 3.1.3.2. Sinergismo do Ca sobre o K

Da mesma forma que as manifestações "antagônicas" estão submetidas às relações entre esses íons, o sinergismo também mostra essa dependência. Sobre esse aspecto, o clássico trabalho de *VIETS (1944)* sobre a influência do Ca e de outros íons polivalentes na absorção salina é por demais esclarecedor.

*OVERSTREET et alii (1952)* mostram que o efeito estimulante do Ca sobre a absorção de K se observa quando o Ca está em baixas concentrações. Com o aumento gradativo na concentração do Ca esse efeito diminui até o momento em que ocorre o efeito "antagônico" entre esses cátions e consequentemente redução na absorção de K.

*MENGEL e AKSAY (1954)* e *MENGEL (1963)*, em estudos com solução nutritiva, observaram que o Ca pode não apresentar nenhum efeito, como também pode estimular a absorção de K pela planta. Isto foi também verificado por *CHANEL (1969)* em aboboreira cultivada em casa de vegetação, não ocorrendo o mesmo quando cultivou alface nas mesmas condições. *MARSCHNER e OSSENBERG (1971)* também demonstraram esse efeito estimulante em estudo com cevada.

*Tabayoyong e Bosila (1958)*, citados por *TABAYOYONG e ROBINIOL (1965)* relatam que em solos ácidos das Filipinas, cultivados com cana-de-açúcar, havia respostas a adubação potássica quando, previamente, recebiam calagem.

### 3.1.3.3. Manifestações "antagônicas" do K sobre o Ca e/ou Mg

*COLLANDER (1941)*, em estudos com soluções nutritivas, verificou que o aumento da concentração de K afetou, embora em pequenas proporções, a absorção do Ca.

*MARTIN et alii (1953)*, em estudos com "seedlings" de citrus, observaram que havia maior influência do K sobre a absorção do Ca do que sobre a absorção do Mg.

*YORK et alii (1953)*, *LANGHLIN (1969)* e *MARKLAND (1969)*, demonstram que a adição excessiva de K aos solos apresentou um efeito negativo sobre a absorção de Ca e Mg pelas plantas.

Estudando a influência da calagem e do K na produção e composição catiônica de plantas de alfafa e milho, *YORK et alii (1954)*, com adições aproximadas de 3, 6,5 e 16.5 t/ha de calcário a um solo, observaram não haver nenhuma influência depressiva do Ca sobre a absorção do K, mas sim um grande efeito do potássio na absorção do Ca, reduzindo-a. À medida que se aumentavam os níveis de K adicionado, havia uma progressiva redução no teor de Mg nas plantas.

Em estudos com citrus cultivados em solução nutritiva, *MELLO et alii (1966)* notaram que o K apresentou ação antagônica com o Ca, e o Mg teve efeito semelhante quando em presença de níveis altos de K.

*OMAR e KOBIA (1966)*, cultivando alfafa em solução nutritiva com diferentes concentrações de K e Mg, verificaram que a absorção de Mg

foi reduzida quando se aumentavam as concentrações de K na solução nutritiva, enquanto que a absorção de K pouco foi afetada pela presença de Mg até mesmo em altos níveis.

*BADRAWAY e BUSSLER (1968) e PANDEI (1972)*, observaram que altos níveis de K reduziram a absorção de Ca e Mg em plantas de feijão, girasol e aveia. Observações semelhantes foram feitas por *JOHANSEN et alii (1968a e 1968b)*.

*SOARES (1975)* ao variar, pela fertilização potássica, os níveis de K trocáveis de dois solos de São Paulo, observou uma sensível redução dos teores de Ca e Mg em plantas de centeio. Essa redução, entretanto, não afetou a produção de matéria seca.

#### 3.1.3.4. Manifestações "antagônicas" em função da cultura

Quando submetidas às mesmas concentrações externas, diferentes culturas reagem de maneira também diferentes no que tange aos aspectos do "antagonismo". Assim, *KHAN e HANSON (1957)*, em estudos com soja e milho, verificaram que o efeito "antagônico" foi maior na soja do que no milho. *ANDREW e ROBINS (1969)*, conduzindo estudos com leguminosas forrageiras, verificaram que a adição de K causou, de modo geral, um decréscimo no teor de Ca e Mg na planta, mas esse efeito não foi o mesmo para todas as leguminosas estudadas. Em alfafa e siratro, por exemplo, o efeito foi relativamente pequeno, enquanto que em centrosema e no trevo, pouco ou nenhum efeito ocorreu sobre a concentração de Mg.

Os dados apresentados por *HUMBERT (1955)*, demonstram, por

sua vez que a cultura da cana-de-açúcar é muito sensível aos desequilíbrios catiônicos e às manifestações antagônicas podem ocorrer em ambos os sentidos. Isto é, Ca e/ou Mg atuam sobre o L e vice-versa.

### 3.2. O método da "Marcação"

#### 3.2.1. Fundamentos

De acordo com o Tracer Manual on Crops and Soils (IAEA, 1976), o método da "marcação" é uma técnica utilizada para investigar determinadas características de uma população de objetos específicos de um sistema tais como moléculas, organismos ou outras entidades, observando-se o comportamento de um "marcador" introduzido nesse sistema. O "marcador" ideal seria aquela química e fisicamente indistinto do objeto "marcado", considerando-se a concentração do "marcador" empregada, além de se exigir que sua introdução não deve perturbar o sistema. Estes critérios são quase que perfeitamente satisfeitos pelos "marcadores" isotópicos, radioativos e estáveis.

O emprego da técnica de "marcação" em Ciência de Solos (Química e Fertilidade do Solo, principalmente) segue o princípio da diluição isotópica. Tal princípio estabelece que, para uma dada quantidade de "marcador" isotópico, a atividade específica (ou o enriquecimento em relação a abundância natural) em um instante qualquer, é inversamente proporcional à massa trocável total do objeto "marcado" uniformemente misturada com o "marcador" naquele dado instante. Se para um dado sistema, houver uma quantidade desconhecida, S (grama ou moles) por exemplo, de uma substância teste, S pode ser determinada pela aplicação do princípio da diluição isotópica atra

vés das seguintes considerações:

Adiciona-se ao sistema uma quantidade conhecida de um "marcador radioativo (ou estável) com atividade específica inicial (ou átomo por cento em excesso inicial),  $a_i$ . Para o caso do "marcador" radioativo, tem-se

$$a_i = \frac{R}{s}, \text{ onde } R = \text{atividade do "marcador" (em } \mu\text{Ci, cps ou cpm)}.$$

$s$  = quantidade da substância teste associada com o "marcador" = "carregador".

Misturando-se o "marcador" completamente com o sistema obtém-se a atividade específica final (ou at.% em excesso final),  $a_f$ . Considerando-se ainda o "marcador" radioativo:

$$a_f = \frac{R}{S + s}$$

Pelo princípio da diluição isotópica, tem-se:

$$\frac{a_i}{a_f} = \frac{S + s}{s} \text{ que resolvendo para } S, \text{ dá:}$$

$$S = s \left( \frac{a_i}{a_f} - 1 \right) \text{ gramas ou moles ..... Equação 1}$$

A Equação 1 também é válida para um "marcador" estável, se "a" for expresso em átomo % em excesso e "s" a quantidade da substância teste adicionada como "traçador".

Verifica-se portanto, que para se determinar S, necessário

se torna apenas avaliar a atividade específica final ( $a_f$ ) desde que " $a_1$ " e " $s$ " sejam conhecidos. Outra grande vantagem é que o objeto "marcado" não precisa ser quantitativamente separado da amostra que foi isolada do sistema, devido ao fato de que a atividade específica (ou o enriquecimento) é in dependente do tamanho da amostra, recuperação, perdas por manuseio, etc. A única condição necessária, contudo, é que o "marcador" seja uniformemente misturado com o "marcador" no sistema.

### 3.2.2. Os valores "E", "L" e "A" - similaridades e diferenças

A aplicação da técnica de "marcação" aos estudos de química e fertilidade de solos envolve a determinação dos chamados valores "E", "L" e "A".

O valor "E" é em essência uma consequência imediata do princípio da diluição isotópica. *McAULIFFEE et alii (1948)*, considerando o solo como uma superfície trocadora de íons, estabeleceram que ao se adicionar ao solo uma solução contendo fósforo radioativo ( $^{32}\text{P}$ ), no equilíbrio a troca entre íons quimicamente idênticos ( $^{31}\text{P}$  e  $^{32}\text{P}$ ) poderia ser descrita pela seguinte expressão:

$$\frac{{}^{32}\text{P} \text{ (superfície de troca do solo)}}{{}^{32}\text{P} \text{ (solução do solo)}} = \frac{{}^{31}\text{P} \text{ (superfície de troca do solo)}}{{}^{31}\text{P} \text{ (solução do solo)}}$$

donde se pode deduzir que:

$${}^{31}\text{P} \text{ (superfície de troca do solo)} = {}^{31}\text{P} \text{ (solução do solo)} \frac{{}^{32}\text{P} \text{ (sup. troca do solo)}}{{}^{32}\text{P} \text{ (sol. do solo)}}$$

Por esta razão, o valor "E" foi inicialmente denominado de "fósforo de superfície". Um termo mais comum para o valor "E" é de "fósforo lábil" que inclui tanto o fósforo da superfície de troca como o fósforo da solução do solo e representa a medida da totalidade do fósforo no sistema que é submetida a diluição isotópica (*RUSSEL et alii, 1957*).

Ao longo desses 30 anos, a aplicação dos princípios de *McAULIFFE et alii (1948)* evoluiu conceitual e metodologicamente, graças aos esforços desenvolvidos por diversos pesquisadores (*OLSEN, 1952; RUSSEL et alii 1954; SEATZ, 1954; RUSSEL et alii, 1957; TALIBUDEEN, 1957; MCKERCHER, 1959; AMER, 1962; BECKETT e WHITE, 1964; HAGIN e HILLINGER, 1964; REEVE e SUMMER, 1969*). Trabalhos mais recentes, envolvendo a aplicação do conceito do valor "E" (*ALVAREZ, V. et alii, 1976*, por exemplo), trazem que aquele valor pode ser calculado pela equação:

$$\text{valor E} = X_t \left( \frac{Y_0 - Y_t}{Y_t} \right) , \text{ onde:}$$

$X_t$  = teor de fósforo na solução de equilíbrio, no tempo  $t$ .

$Y_0$  = radioatividade da solução adicionada ao solo.

$Y_t$  = radioatividade da solução de equilíbrio no tempo  $t$ .

Segundo aqueles autores, este cálculo pressupõe que todo o fosfato adicionado ao solo e que sofreu troca isotópica esteja em equilíbrio isotópico com a solução de equilíbrio analisada.

O valor "E" resulta da aplicação do princípio da diluição isotópica, onde, essencialmente, se considera o solo como um sistema de adsorção e nessas condições o material é uniformemente misturado por toda a

amostra de solo" (*RENNIE, 1973*), e portanto a técnica constitui-se em um método de laboratório que determina "a quantidade de fósforo da superfície e da solução ao solo que é trocável com o íon ortofosfato adicionado em solução" (*FRIED, 1964*).

*LARSEN (1952)*, sugeriu que plantas cultivadas em solos que houvessem sido uniformemente misturados com diferentes doses de fosfato "marcado", apresentariam atividade específica constante desde que se assumisse que a diluição isotópica do fertilizante houvesse se processado no sistema. O equilíbrio entre o fosfato adicionado e o fosfato trocável do solo seria a razão para se obter o valor constante da atividade específica. Essas premissas, levaram a inclusão de um novo termo nas ciências do solo - o valor "L" (valor de Larsen).

De acordo com *FRIED (1964)* e *FRIED e BROESHART (1967)*, o valor "L" pode ser considerado como um valor "E" no qual a planta é utilizada para a amostragem da solução do solo quando estabelecido o equilíbrio entre o fosfato adicionado e o trocável do solo. Para *NEPTUNE (1967)*, a determinação do valor "E" é de natureza físico-química e a determinação do valor "L" deve ser considerada de natureza físico-químico-biológica. Ainda de acordo com *FRIED e BROESHART (1967)*, os valores "E" e "L" são conceitualmente iguais, podendo-se definir, portanto o valor "L" como a quantidade de fósforo no solo e na solução que é trocável com os íons ortofosfato adicionados sendo medido por uma planta que cresce no sistema. Apesar dessas equivalências, não se deve esperar que as determinações dos valores "E" e "L" para um mesmo solo forneçam valores idênticos pelo fato de a troca isotópica se processar em condições ambientais diferentes (*RENNIE, 1973*).

*FRIED e DEAN (1952)* introduziram o conceito do valor "A", estabelecendo que a quantidade disponível de um nutriente no solo poderia ser definida em termos de um padrão desde que uma apropriada definição de "nutriente disponível" fosse dada. Associaram então que a disponibilidade de nutriente no solo seria em termos comparativos, isto é, "quando duas fontes de um mesmo nutriente estão presentes no solo, a planta absorverá o nutriente de cada uma dessas fontes, na proporção das respectivas quantidades disponíveis". Como consequência, se uma planta for confrontada com duas fontes de um nutriente, uma das quais é o solo e a outra uma conhecida quantidade de um fertilizante padrão, "a quantidade do nutriente disponível no solo pode ser determinada em termos do padrão, desde que a proporção do nutriente na planta proveniente desse padrão seja determinada".

Comentando sobre o valor "A", *FRIED e BROESHART (1967)* esclarecem que:

1. O conceito não inclui o método de se realizar a medida, deixando-se à imaginação criadora do pesquisador como apresentar as duas fontes do nutriente à planta de tal forma que a planta absorva o nutriente de cada uma dessas fontes na proporção direta das quantidades disponíveis. Se o solo é uma dessas fontes, e desde que a planta deve absorver o nutriente de cada uma das duas fontes, o ideal seria que não houvesse nenhuma interação entre as duas fontes. Assim sendo, pode-se lançar mão:

- a. da técnica de separação de raízes (isto é, um grupo de raízes se desenvolvem sobre o solo e outro sobre o fertilizante padrão);
- b. do recurso de revestir o fertilizante padrão para minimizar interações

com o solo;

- c. da utilização de camadas intermitentes de solo e fertilizante padrão;
- d. de se usar o fertilizante padrão com tamanho de partículas relativamente grande, etc.

2. A "marcação" isotópica da fonte padrão não é condição essencial, pois não é estabelecida na conceituação do valor "A". Ela é necessária desde que se deseje determinar a proporção do nutriente total na planta proveniente da fonte padrão.

Para *RENNIE (1973)*, os conceitos dos valores "A" e "L" e suas respectivas interpretações relativas às disponibilidades de um nutriente do solo ou de uma fonte fertilizante, diferem principalmente no grau que se dá à mistura entre o fertilizante marcado e o solo, além da dependência do tempo para a distribuição das raízes da planta dentro da massa de solo. Afirma ainda aquele autor que se um fertilizante marcado (com "carregador") é completamente misturado com o solo e o tempo para a planta assimilar o nutriente for suficiente, as magnitudes dos valores "A" e "L" são idênticas. Entretanto, numa concepção bem mais ortodoxa, *FRIED (1964)* diz que a única similaridade entre os valores "L" e "A" é o fato de que na determinação de ambos se utiliza planta.

Apesar de os conceitos relativos aos valores "E", "L" e "A" terem sido desenvolvidos e inicialmente aplicados para estudos sobre o comportamento do fósforo, podem ser estendidos a qualquer nutriente, desde que se disponha de um isótopo apropriado, de acordo com o que se extrai de *NEPTUNE (1967)*.

### 3.2.3. A "marcação do K

Des 3 macronutrientes primários, o K é o único que não possui um isótopo (estável ou radioativo) facilmente utilizável para estudos que envolvam a aplicação dos conceitos dos valores "L" e "A". Os isótopos radioativos (artificiais)  $^{42}\text{K}$  e  $^{43}\text{K}$  tem meia-vida de apenas 12,4 e 22,4 horas, respectivamente, enquanto que a utilização do  $^{40}\text{K}$ , que ocorre naturalmente, em função de sua meia-vida longa ( $1,2 \times 10^9$  anos) e baixa percentagem de ocorrência natural (0,012 átomos por cento), envolve problemas de ordem analítica, técnica e econômica. *BORISOVA et alii (1976)*, citam que 1 grama de  $^{40}\text{K}$  puro tem uma atividade de cerca de 7,4 uCi e que a indústria soviética consegue produzir, atualmente, compostos contendo 3 at.% de  $^{40}\text{K}$ , o que dá uma atividade específica para o K em torno de 0,2 uCi/g. Apesar das dificuldades envolvidas com o seu emprego como "marcador",  $^{40}\text{K}$  tem sido utilizado para estudos sobre o valor "A" (*BORISOVA et alii, 1976*) e de determinação de comportamento físico-químico do K em argilas minerais (*DE HAAN et alii, 1964 e 1965*).

Pelo fato do K e do Rb apresentarem similaridades tanto do ponto de vista químico como em seus raios iônicos (íons hidratados = aproximadamente  $2\text{Å}$ ; íons anidros = 1,34 e 1,49  $\text{Å}$ ), o  $^{86}\text{Rb}$  (meia-vida = 18,6 dias) tem sido utilizado como "marcador" para o K em estudos sobre esse elemento no sistema substrato nutritivo-planta. Um grande enfoque, entretanto, tem sido dado mais sobre os aspectos de validade dessa forma de "marcação", ensejando resultados que, salvo uma melhor apreciação, podem ser considerados conflitantes.

Em trabalhos que envolvem os aspectos da fisiologia da nutrição mineral de plantas, o  $^{86}\text{Rb}$  foi considerado como um efetivo "marcador" para o K (COLLANDER, 1941; EPSTEIN e HAGEN, 1952; BURR e TANIMOTO, 1955; KANH e HANSON, 1957; SMITH e EPSTEIN, 1964; RAINS, 1968; LAUCHLI e EPSTEIN, 1970; KARIN *et alii*, 1971). EVANS E SORGER (1966), fazendo uma revisão sobre o papel dos cátions univalentes nos processos biológicos, concluem que as evidências são completamente convincentes de que o Rb pode substituir o K, até certo ponto.

Outros autores, entretanto, refutam o  $^{86}\text{Rb}$  como um pleno e efetivo marcador para o K mesmo quando se trabalha com plantas cultivadas em solução nutritiva (MENZEL e HEALD, 1955; MacROBBIE e DAINTY, 1958; CLINE e HUNGATE, 1960; WEST e PITMAN, 1967; MAAS e LEGGETT, 1968; MARSCHNER e SCHIMANSKY, 1971; HAFEZ e RAINS, 1972).

Quando o substrato nutritivo é o solo, maiores objeções tem sido feitas à "marcação" do K pelo  $^{86}\text{Rb}$  (FRIED *et alii*, 1959), salientando-se, contudo, que a técnica pode ser empregada desde que "apropriadas" correções sejam feitas para o distinto comportamento físico-químico do Rb em relação ao K no solo (DEIST e TALIBUDEEN, 1967a). Por outro lado, WALKER e BARBER (1962), sem utilizarem as "apropriadas" correções, mostram que o  $^{86}\text{Rb}$  é um bom "marcador" para estudos sobre a disponibilidade de K no sistema solo-planta.

Ressalta-se da literatura sobre a "marcação" do K pelo  $^{86}\text{Rb}$  que as aparentes discrepâncias entre os resultados dos diversos autores, estão diretamente envolvidos com as condições do substrato nutritivo, e da

planta, principalmente. *LAUCHLI e EPSTEIN (1970)* informam que, na presença de Ca, o  $^{86}\text{Rb}$  "marcando" o K em estudos de absorção, não apresenta diferenças maiores que certos "efeitos isotópicos" que se encontram em isótopos de elementos de baixo número atômico. *HAFEZ e RAINS (1972)* mostram que a presença dos ions  $\text{NH}_4^+$  e  $\text{Na}^+$  na solução nutritiva foi responsável pelo aumento do coeficiente de discriminação entre Rb e K, principalmente quando o K estava em baixas concentrações. *Deist e Talibudeen (1964)*, citados por *DEIST e TALIBUDEEN (1967a)*, relataram que, em solução nutritiva, Rb substitui K até uma relação Rb/K igual a 4, com nenhuma diferença detectável entre as relações Rb/K na planta e na solução. Por sua vez, *MENZEL e HEALD (1955)*, demonstram que quanto menor a relação Rb/K na solução nutritiva, maior é a discriminação da planta na absorção do Rb. Outros autores (*FRIED et alii, 1959; DEIST e TALIBUDEEN, 1967a; HAFEZ e STOUT, 1973*) tem alertado para o efeito do fenômeno de adsorção diferencial entre Rb e K nos diferentes minerais de argila e a conseqüente influência sobre os estudos de disponibilidade de K no sistema solo-planta quando se emprega  $^{86}\text{Rb}$  como "marcador". Saliênta-se que dos dados de *FRIED et alii (1959)* e *DEIST e TALIBUDEEN (1967a)*, ressalta-se uma menor diferença de comportamento entre Rb e K em solos caulínicos, diferença esta que se acentua em solos ricos em minerais 2:1.

No aspecto "planta", *MENZEL e HEALD (1955)* demonstram que o grau de discriminação entre Rb e K está intimamente relacionado com a espécie e tempo de crescimento em solução nutritiva. *MAAS e LEGGETT (1968)* encontraram que  $^{86}\text{Rb}$  não seria um apropriado "marcador" para avaliar a assimilação de K em raízes destacadas de milho. Por seu turno, os dados de *HAFEZ e RAINS (1972)* permitem visualizar que quando se considera a planta como um

todo, os valores dos coeficientes de discriminação são bem próximos de 1 (1,05 para o algodão e 0,98 para a cevada). De uma forma geral, entretanto, houve uma maior acumulação de Rb nas raízes que nas demais partes da planta, em ambas as espécies. *BURR e TANIMOTO (1955)*, trabalhando com cana-de-açúcar, relatam que para aquela cultura, não ficou evidenciado nenhum grau de seletividade entre  $^{86}\text{Rb}$  e K, quer na planta como um todo, quer em órgãos isolados (raízes, colmo, bainhas e folhas).

### 3.2.3.1. A "marcação-reversa"

A "marcação-reversa" é uma técnica para "marcação" do K que conforme propõem seus autores (*HAFEZ e STOUT, 1973*) se aplica aos estudos de disponibilidade daquele elemento dentro dos princípios estabelecidos por *FRIED e DEAN (1952)* sobre o valor "A". Está baseada no fato de que as relações Rb/K naturais dos solos e da maioria das culturas que se desenvolvem neles, são maiores que as relações Rb/K de muitos fertilizantes potássicos. Assume-se, portanto, se a fertilização potássica resultar num abaixamento das relações Rb/K das plantas fertilizadas, que esta diluição ou "marcação-reversa" do Rb nativo do solo com o Rb contido em baixíssimos teores no fertilizante potássico, permite a determinação do K disponível do solo.

Como se observa, a técnica proposta por *HAFEZ e STOUT (1973)* conduz a uma "marcação" puramente estável, onde se salienta o cuidado em não se alterar significativamente o teor de Rb do solo pela adição de fertilizantes potássicos com baixo teor naquele elemento e conseqüentemente, minimizar ou eliminar as interações do Rb no solo.

Fundamentalmente, duas condições são necessárias para que haja sensibilidade na determinação do K através da "marcação-reversa":

1. Que a relação Rb/K do fertilizante potássico utilizado seja sensivelmente menor que as relações natural do solo e da planta nesse solo desenvolvida e não fertilizada. *HAFEZ e STOUT (1973)* propoem que Rb/K no fertilizante seja no máximo igual a 0,02 mmol Rb/mol K.

2. Que as plantas fertilizadas apresentem o mesmo grau de discriminação entre Rb e K que as plantas não fertilizadas.

No desenvolvimento matemático para o cálculo do K disponível no solo, *HAFEZ e STOUT (1973)* fizeram as seguintes considerações com base no esquema apresentado na Figura 1:

a = quantidade do Rb nativo disponível por unidade de peso de solo.

b = quantidade do K nativo disponível por unidade de peso de solo.

c = quantidade do Rb, proveniente do fertilizante adicionado, por unidade de peso do solo.

d = quantidade do K, proveniente do fertilizante adicionado, por unidade de peso do solo.

e = concentração do Rb nas plantas fertilizadas.

f = concentração de K nas plantas fertilizadas.

g = concentração de Rb nas plantas não fertilizadas.

h = concentração de K nas plantas não fertilizadas.

Su =  $g/h$  é a "atividade específica" do Rb em relação ao K nas

plantas não fertilizadas.

$St = e/f$  é a "atividade específica" do Rb em relação ao K nas plantas fertilizadas.

$Sf = c/d$  é a "atividade específica" do Rb em relação ao K no fertilizante utilizado.

$Ss = a/b$  é a "atividade específica" do Rb em relação do K para o solo não fertilizado.

$n = Ss/Su$  é o fator de correção para a discriminação do Rb.

Segue-se da Figura 1 que a "atividade específica" das plantas fertilizadas é dada por:

$$St = e/f = (a + c) / (b + d)n \text{ e, portanto,}$$

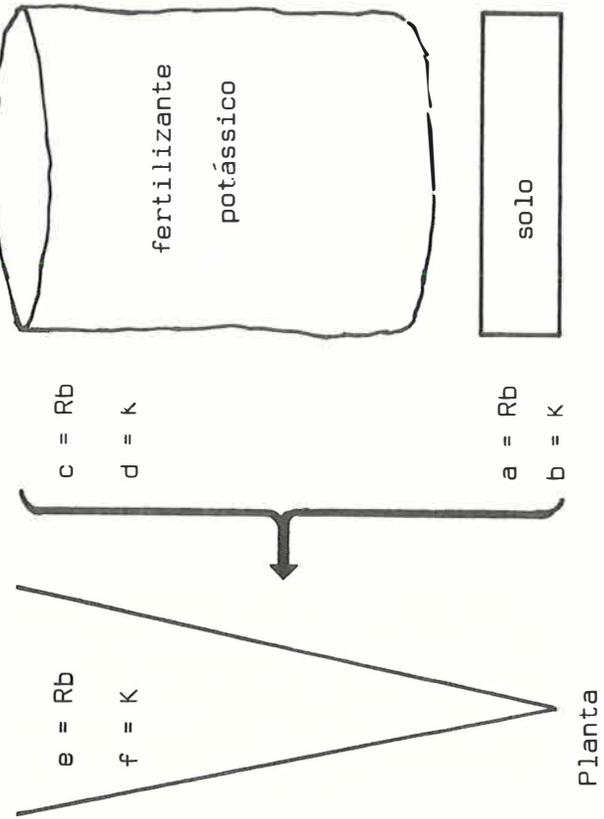
$$Stn = (a + c) / (b + d) \dots\dots\dots \text{(Equação 2)}$$

Da mesma maneira, a "atividade específica" para as plantas não fertilizadas é  $Su = g/h = a/bn$  e para o fertilizante é  $Sf = c/d$  que resolvidas para a e c e levadas para a Equação 2, que remanejada dá:

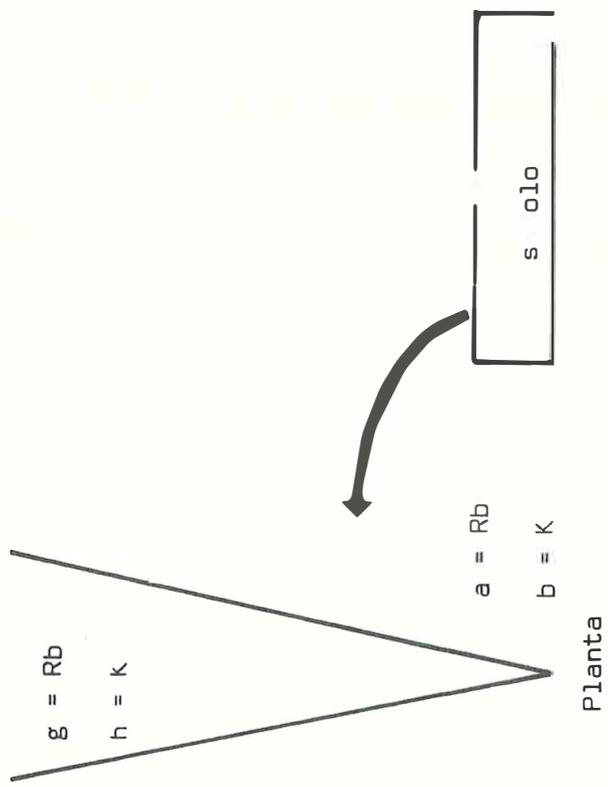
$$b = d (St - Sf/n) / (Su - St) \dots\dots\dots \text{(Equação 3)}$$

onde b é a quantidade de K disponível calculado por unidade de peso de solo, referido nesse trabalho como valor "b" do solo e onde d é a quantidade de K aplicado expressa nas mesmas unidades do valor "b". Deve-se notar que o fator n é adimensional e que a relação entre os termos entre parenteses da Equação 3 também é adimensional. Portanto, as "atividades específicas" poderão ser expressas em qualquer unidade conveniente sem que se altere a magnitude do cálculo do valor "b". Como unidades de "atividade específica" são

Planta - Solo + Fertilizante



Planta - Solo sem fertilização potássica



$Ss = a/b$ ;  $Sf = c/d$ ;  $St = e/f = (a + c)/(b + d)n$ ;  $Su = g/h$  onde  $n = Ss/Su$  é o fator de correção para a discriminação do Rb.

Figura 1. Esquema do modelo proposto para a determinação da disponibilidade de K através da "marcação-reversa" (de acordo com HAFEZ e STOUT, 1973).

sugeridas relação de peso, razões molares ou razões mol/peso.

*HAFEZ e STOUT (1973)* estabelecem que o valor "b" do solo assim calculado "corresponde, em princípio, ao valor "A" para nutrientes de planta, conforme proposta por *FRIED e DEAN (1952)*, a diferença sendo a introdução de um fator de discriminação isotópica no cálculo do valor b". Entretanto, algumas considerações podem ser feitas à luz dos conceitos dos valores "A" e "b", bem como baseadas nos conhecimentos atuais de Química e Fertilidade dos Solos.

*FRIED e DEAN (1952)* e *FRIED e BROESHART (1967)* deixam bem claro que, pelo conceito do valor "A", a interação do adubo "marcado" com o solo deve ser mínima ou não existir. Deduz-se daí, portanto, que a metodologia envolve basicamente os aspectos das formas de aplicação e/ou solubilidade do adubo em função das interações físico-química do fertilizante com o solo. Para o caso da "marcação" radioativa (fosfato "marcado", por exemplo) dois tipos de interação podem ocorrer: a. simples troca isotópica entre  $^{32}\text{P}$  do adubo "marcado" e  $^{31}\text{P}$  do solo, e b. troca isotópica acompanhada de fixação do  $^{32}\text{P}$ . Em ambos os casos, a estimativa do valor "A" será prejudicada, desde que, em (a), o cálculo da % Pppf (percentagem de fósforo na planta proveniente do fertilizante) não traduzirá mais a realidade do modelo, isto é, a radioatividade encontrada na planta poderá ter se originado diretamente do adubo "marcado" ou do solo em consequência da troca isotópica. Em decorrência de (b), a atividade específica real do fertilizante "vista" pela planta, será sensivelmente diminuída.

No caso da "marcação-reversa", em princípio, o simples fato

de se aplicar adubo completamente solúvel em água e homogeneamente misturados com o solo, não anula a semelhança proposta por *HAFEZ e STOUT (1973)* entre os conceitos do valor "A" e valor "b". Entretanto, pelo menos dois aspectos devem ser considerados em consequência desse procedimento metodológico: a. a quebra do equilíbrio químico do solo pela adição do adubo potássico e b. a ação da fração coloidal, principalmente em função da natureza dos minerais de argila. Como foi visto em 3.1.1., a disponibilidade de um cation depende não apenas de quantidade absoluta, mas também de suas relações quantitativas com os demais cátions no solo. A aplicação do adubo potássico, em forma solúvel e bem incorporado, implicará, com base nesse conhecimento, que a disponibilidade do K (tanto o nativo do solo, como o proveniente do fertilizante) não estará, possivelmente, em direta proporção com os teores presentes no sistema solo: solução. Implicação mais séria, por outro lado, decorrerá do fato de a fração argila ser rica em minerais do tipo 2:1, o que, seguramente, acarretará a indisponibilidade do K por fixação, conforme se pode deduzir de *RICHARDS e McLEAN (1963)*.

Ora, pelas considerações anteriores, evidencia-se a não similaridade entre os valores "b" e "A" contrariamente ao que preceituam *HAFEZ e STOUT (1973)*. Na realidade, o valor "b", pela metodologia proposta por seus autores, assemelha-se muito mais com o valor "L" (*LARSEN, 1952*), pelo qual a planta indicará a disponibilidade de um nutriente no solo desde que uma fonte "marcada" desse nutriente seja submetida, sem restrições, a todas reações que se processam no sistema solo:solução.

Por outro lado, a técnica do valor "b" sendo baseada num processo de "marcação" puramente químico, depende unicamente das relações en-

tre "marcador" e "marcado", não envolvendo o comportamento apenas do "marcador" no sistema solo:solução como no caso da "marcação" radioativa. Isto acarreta, conforme o modelo descrito na Figura 1, que por meio da "marcação-reversa" pode-se estabelecer as proporções do K total na planta proveniente do fertilizante e do solo. Isto é, nesse aspecto o valor "b" assume características do valor "A" de *FRIED e DEAN (1952)*, não sendo comparável, ainda dentro desse mesmo enfoque, ao valor "L" proposto por *LARSEN (1952)*.

*HAFEZ e STOUT (1973)*, ao desenvolverem, com base na Figura 1 uma equação para o cálculo da % K ppf (percentagem do K na planta proveniente do fertilizante), fazem as seguintes considerações:

1. A relação entre o K nativo do solo para o K proveniente do fertilizante encontrada na planta é b/d. Portanto, de acordo com a equação 3,

$$b/d = (St - Sf/n) / (Su - St) \dots\dots\dots \text{(equação 4)}$$

2. Como a percentagem do K proveniente do fertilizante contida dentro do K total encontrado na planta é  $100/(1 + b/d)$ , tem-se que, substituindo-se o valor de b/d da equação 4,

$$\%K \text{ ppf} = 100 (Su - St) / (Su - Sf/n) \dots\dots\dots \text{(equação 5)}$$

### 3.3. Considerações finais

No aspecto das interferências mútuas entre Ca, K e Mg, sobre suas absorções pela planta, pode-se visualizar que o fenômeno não é apenas uma "questão do solo". Resultados obtidos com experimentos em solução nu-

tritativa e também com diferentes culturas, permitem especular que se trata também de "uma questão de planta". Como explicar essas "questões" pode-se dizer que é difícil, em vista dos dados até certo ponto controvertidos que a literatura apresenta, Contudo, parece razoável admitir que dentro do sistema "solo-planta" as peculiaridades que envolvem o subsistema "solo-solução" serão capazes de induzir comportamentos distintos sobre o subsistema "íon-raiz" e daí sobre a complexidade biofísica e bioquímica da planta. A planta, em função de seu "material" genético, caberá, finalmente se pronunciar sobre a "questão".

Partindo-se destas considerações, é mais do que válido se estabelecer que o recurso da técnica da "marcação" com o emprego de plantas, será suficientemente abrangente para indicar a real disponibilidade de um dado nutriente (no caso presente Ca ou K) qualquer que seja a complexidade físico-química ou biológica envolvida.

#### 4. MATERIAL E MÉTODOS

##### 4.1. Solos utilizados

Amostras superficiais (0 - 30 cm de profundidade) foram coletadas dos seguintes solos do Estado de São Paulo, os quais vem sendo normalmente cultivados com cana-de-açúcar:

LR: Latossol Roxo (Typic Haplorthox), coletado no talhão número 18 da Estação Experimental de Cana da COPERSUCAR, Piracicaba. De acordo com o levantamento pedológico que consta dos arquivos técnicos daquela Estação, este solo pertence aos solos da Unidade I, cujas principais características são:

- a. solos profundos, avermelhados, de boa drenagem;
- b. classe textural argila para todos os horizontes com uma diferença do teor de argila entre os horizontes A e B em torno de 10%;
- c. o teor de silte é relativamente elevado, variando entre 14 e 20%;

- d. quimicamente são solos de fertilidade média a boa, com capacidade de troca catiônica sempre abaixo de 10 e.mg/100g;
- e. apresentam um pequeno horizonte textural (em torno de 20 cm) colocado acima do B latossólico;
- f. o mineral dominante na fração argila é a caulinita (acima de 60%), aparecendo ainda naquela fração, a gibbsita (valor máximo de 11%), material amorfo (teor máximo de 26%).

LVA: Latossol Vermelho Amarelo, fase arenosa (Typic Acrutox), coletado no município de Rio Claro, na fazenda da Secretaria de Agricultura do Estado, a 20 km do centro da cidade. *ANDRADE (1971)*, trabalhando com este mesmo solo, descreve que as principais características dessa unidade são:

- a. solos profundos, de textura leve, bem drenados e de coloração vermelho amarelado.
- b. classe textural barro-arenoso no horizonte A e barro-argilo-arenoso nos demais horizontes.
- c. teor de silte variando de 1,8 a 5,5%.
- d. solos ácidos e de baixa fertilidade.
- e. na fração argila, a caulinita é o mineral predominante, apresentando-se entre 54,3 e 63,8%. Aparecem ainda a vermiculita (teores sempre inferiores a 14,3%), gibbsita (valor máximo de 22,6%) e material amorfo (sempre inferior a 12,1%).

Após coletados e transportados para as proximidades da casa de vegetação, os solos foram postos a secar ao ar e posteriormente tamiza-

dos em peneira de 4 mm.

As características químicas e granulométricas de ambos os solos são apresentados na Tabela 1.

**Tabela 1.** Características químicas\* e granulométricas\*\* dos solos empregados.

Solo	Granulometria (%)			pH		Cátions trocáveis (e.mg/100g)					
	Areia	Silte	Argila	H <sub>2</sub> O	KCl	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>	Al <sup>3+</sup>	H <sup>+</sup>	CTC
LVA	80,1	2,8	17,1	5,0	4,0	0,13	0,10	0,17	0,28	1,67	2,35
LR	41,0	15,0	44,0	4,8	4,0	0,67	0,49	0,38	1,15	3,83	6,52

\* Determinados seguindo as recomendações de *CATANI e JACINTHO (1974)*

\*\* Determinados pelo método da pipeta descrito por *KILMER e ALEXANDER (1949)*.

#### 4.2. Condições experimentais

O delineamento experimental foi inteiramente casualizado, cada solo recebendo 5 níveis de K e 5 níveis de calagem (Tabela 2), num esquema fatorial 5<sup>2</sup> com 3 repetições. O calcário foi aplicado como carbonatos de Ca e Mg (p.a.) numa proporção tal que para o solo LVA, a calagem correspondeu a 0; 1; 2; 3 e 4 vezes o teor de (Ca + Mg) trocável, enquanto que para o solo LR, foi equivalente a 0; 0,5; 1,0; 1,5 e 2,0 vezes aquele teor. Após a aplicação do material corretivo, os solos foram umedecidos a aproximadamente 1/3 de atmosfera e assim permaneceram por 15 dias, após os quais, aplicou-se o K.

**Tabela 2.** Quantidades\* de  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MgCO}_3$  e  $\text{KCl}$  aplicadas aos solos em correspondência aos níveis de calagem e K descritos no texto.

Níveis de K ou de calagem	Solo LVA			Solo LR		
	$\text{CaCO}_3$ g/vaso	$\text{MgCO}_3$ t/ha	$\text{KCl}$ g/vaso kg/ha	$\text{CaCO}_3$ g/vaso	$\text{MgCO}_3$ t/ha	$\text{KCl}$ g/vaso kg/ha
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
1	1,15	0,14	0,97	2,75	0,34	2,30
2	2,30	0,28	1,94	5,50	0,68	4,60
3	3,45	0,42	2,91	8,25	1,02	6,90
4	4,60	0,56	3,88	11,00	1,36	9,20
						1,16
						4,00
						500,00

\* As transformações de g/vaso em t/ha e kg/ha foram feitas admitindo-se  $2,5 \times 10^6$  kg de solo/ha para uma profundidade de 20 cm.

K foi aplicado como KCl (fertilizante comercial) nos níveis de 0; 25; 50; 75 e 100 ppm do elemento a ambos os solos. A todos os vasos, no mesmo dia da aplicação do K, foram adicionados 150 ppm de N, 143 ppm de S e 30 ppm de P como  $(\text{NH}_4)_2 \text{HPO}_4$  e  $(\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4$  (fertilizantes comerciais). Dito dias após a aplicação dos macronutrientes (K, N, P e S), as mudas, obtidas como se descreve a seguir, foram transplantadas para os vasos. Dez dias após, foram adicionados, também a todos os vasos 1,2 ppm de Zn ( $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), 1,3 ppm de Cu ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ ), 0,3 ppm de B ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ ) e 0,25 ppm de Mo [ $(\text{NH}_4)_2 \text{MoO}_4$ ]. Com excessão do calcário, toda a fertilização restante foi feita na forma líquida e as concentrações (ppm) são relativas ao solo.

Para os estudos de marcação do Ca, em uma das repetições substituiu-se  $\text{CaCO}_3$  estável por  $\text{CaCO}_3$  marcado com  $^{45}\text{Ca}$ , obtido a partir de uma reação entre quantidades estequiométricas de  $^{45}\text{Ca Cl}_2$  (proveniente da New England Nuclear) mais  $\text{CaCl}_2$  (p.a.) e  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

A umidade dos vasos, durante todo o período de desenvolvimento vegetal, foi mantida, visualmente, em condições adequadas ao crescimento das plantas.

A variedade de cana utilizada foi a NA 56-79, empregando-se toletes de uma gema, previamente postos a germinar em extrato arenoso e de onde foram retirados para o plantio definitivo 10 dias após a emergência. Plântulas de tamanho uniforme foram selecionadas, transplantando-se uma para cada vaso e da qual apenas o colmo principal foi deixado desenvolver-se, eliminando-se manualmente as brotações secundárias. As plantas se desenvolveram durante 6 meses sob condições de casa de vegetação em vasos contendo 20 kg de solo.

### 4.3. Análises químicas

#### 4.3.1. Estudos sobre a determinação do Rb por fotometria de chama

O emprego da "marcação-reversa" foi precedido de estudos sobre a determinação do Rb por fotometria de chama.

Soluções padrões de Rb foram preparadas com a finalidade de se estudar os efeitos de interferências químicas e de ionização, passíveis de ocorrerem na análise deste elemento por espectrofotometria. Os padrões continham: 0; 0,1; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 e 1,0 ppm de Rb como RbCl. Quatro séries destes padrões foram inicialmente testadas para verificação de interferência por ionização, onde se avaliaram Cs (500 ppm) na forma de CsCl e K (100 ppm) na forma de KCl como eliminadores ou minimizadores daquele tipo de interferência. Posteriormente quatro outras séries foram testadas para avaliação do efeito de interferência química, tendo-se utilizado La (1000 ppm) na forma de  $\text{LaCl}_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  e  $\text{PO}_4^{3-}$  (20 ppm) na forma de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  como eliminador e interferente, respectivamente.

As determinações foram feitas empregando-se um aparelho de absorção atômica, utilizando-se seus recursos para análise por emissão. A chama utilizada foi de ar-acetileno.

As concentrações de Cs, K e La aqui utilizadas foram estabelecidas a partir das recomendações de *SANUI e PACE (1968)*, *ISAAC e KERBER (1971)* e *HAFEZ e STOUT (1973)*.

#### 4.3.2. Análise de solo

Para os estudos relacionados com a "marcação.reversa", além do teor trocável de K extraído pelo  $H_2SO_4$  0,05 N e que consta na Tabela 1, 3 outras formas deste elemento foram determinadas (Tabela 3):

- K extraído pela fervura de uma suspensão de solo em  $HNO_3$  1N, na relação solo/solução de 1:2,5 (PRATT, 1965).
- K extraído pelo ataque de 10 g de solo de uma solução constituída por 1 ml de  $H_2SO_4$  concentrado e 25 ml de água destilada (HUNTER e PRATT, 1957).
- K total, obtido através da digestão de 0,1 g de solo com os ácidos fluorídrico e perclórico (PRATT, 1965).

Nos extratos de solo obtidos por esses 4 métodos, além do K, determinou-se o Rb. A determinação de ambos os elementos foi realizada por fotometria de chama. Os extratos para a análise do Rb continham 500 ppm de Cs para eliminação de interferência por ionização com base nos resultados dos estudos descritos em 4.3.1 (ver também Resultados e Discussão).

#### 4.3.3. Análise de planta

Quando da colheita do experimento, de cada planta foram tomadas as amostras foliares, constituídas da parte mediana das folhas, sem a nervura principal. As folhas escolhidas foram as de número +3, +4, +5 e +6, segundo a numeração proposta por CLEMENTS e GHOTB (1968). Após a lavagem em água corrente, estas amostras foram postas para secar em estufa de circun-

Tabela 3. Teores\* de Rb e K e respectivas relações nos solos não fertilizando com KCl, obtidos através de diferentes extractores de K.

Solo	Extractores ou Forma de K											
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,05 N		HUNTER e PRATT		HNO <sub>3</sub> 1 N		Total					
	Rb	K	Ss=R <sub>b</sub> /K	Rb	K	Ss=Rb/K	Rb	K	Ss=Rb/K	Rb	K	Ss=Rb/K
LVA	0,59	0,17	3,47	0,73	0,24	3,04	1,82	0,28	6,50	18,71	2,05	9,13
LR	0,98	0,38	2,58	1,73	0,48	3,60	3,69	0,52	7,09	28,07	3,74	7,51

\* Rb = μmol/100 g de solo; K = mmol/100 g de solo; Ss = mmol Rb/mol K.

lação forçada de ar, a 75°C de temperatura, até peso constante.

Depois de seco, o material foi pesado, moído em moinho com peneira número 20. Desse material, obtiveram-se os extratos nítrico-perclóricos, nos quais foram feitas determinações de Ca, K e Rb. O Ca foi determinado por absorção atômica, seguindo-se as recomendações de *SARRUGE e HAAG (1974)*. K e Rb foram determinados empregando-se a mesma metodologia analítica adotada nas análises desses elementos no solo. As diluições nos extratos para a determinação do Rb foram as mínimas possíveis (geralmente 20 ml do extrato + 5 ml de solução com 2.500 ppm de Cs).

Para as plantas que receberam tratamento radioativo, o Ca foi determinado por titulação com EDTA (*GLORIA et alii, 1965*). A radioanálise do  $^{45}\text{Ca}$  foi feita a partir do extrato nítrico-perclórico (diluído na proporção de 1 g de matéria seca para 25 ml de água destilada), por cintilação líquida, de acordo com o método proposto por *RETIEF et alii (1972)*. Esse método se fundamenta na determinação do  $^{45}\text{Ca}$  como  $^{45}\text{CaSO}_4$  pela precipitação em meio alcoólico enriquecido em Ca (20 mg/ml) após a adição de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (15 ml de álcool etílico (99%) + 1 ml de solução de Ca + 3 ml do extrato + 1 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  6N). Segue-se a separação e sucessiva lavagem do precipitado em álcool etílico e tolueno, objetivando-se a eliminação de água que é interferente ("quenching") na radioanálise, para finalmente acrescentar a solução cintiladora. A solução cintiladora é constituída de 6,25 g de PPO e 0,125 g de dimetil POPOP por litro de tolueno. Como todas as operações (precipitação, lavagem e separação por centrifugação) são realizadas no próprio frasco de cintilação líquida, uma pequena adaptação foi feita ao método. Esta adaptação objetivou, essencialmente, tornar possível a centrifuga

ção dos recipientes para cintilação aqui empregadas e que são de vidro (no método original, os tubos utilizados eram de polietileno). Para tanto, os frascos de cintilação foram centrifugados no interior de tubos de centrífuga (50 ml) que estavam forradas internamente com algodão umidecido. Dessa forma, conseguiu-se atingir 12.000 rpm sem danos aos frascos de cintilação.

#### 4.3.4. Análise do fertilizante potássico

Do KCl que se empregou nos tratamentos descritos em 4.2, tomou-se uma amostra composta. Partindo-se de uma solução 0,1% do sal determinaram-se então o Rb e o K com a mesma metodologia adotada para as análises de solo e planta destes elementos. Para a determinação do K diluiu-se a solução original na proporção de 1:100, enquanto que para a do Rb não foi feita qualquer diluição.

#### 4.4. Análise estatística

Foram submetidas à análise estatística os dados obtidos para as relações Rb/K das folhas das plantas, dentro do seguinte esquema de análise de variância, onde se considera apenas as 2 repetições que não receberam  $^{45}\text{CaCO}_3$ .

<u>Fonte de Variação</u>	<u>Graus de Liberdade</u>
potássio (K)	4
calagem (L)	4
interação K x L	16
<hr/>	
Tratamentos	24
Resíduo	25
<hr/>	
Total	49

A comparação entre as médias e desdobramentos dos graus de liberdade dos tratamentos que acusaram significância pelo teste F, foram realizados respectivamente, pelo teste de Tukey e pelo efeito de regressão (PIMENTEL GOMES, 1971).

#### 4.5. Cálculos e fórmulas empregadas

No cálculo do valor L para o Ca foi empregada a fórmula apresentada por LARSEN (1952):

Valor L =  $\left(\frac{C_o}{C_p} - 1\right) d$ , onde "d" é a quantidade de Ca (e.mg Ca/100 g de solo) aplicada ao solo como  $\text{CaCO}_3$  "marcado" com  $^{45}\text{Ca}$ ,  $C_p$  e  $C_o$  são respectivamente, as atividades específicas (cpm/mg Ca) das plantas (folhas) e corretivo utilizado.

Nos estudos que envolveram a "marcação-reversa", adotaram-se as fórmulas propostas por HAFEZ e STOUT (1973): valor "b" =  $d(S_t - S_f/n) / (S_u - S_t)$ , onde "d" é a quantidade de K aplicado ao solo como KCl (e.mg K / 100 g de solo), sendo os demais símbolos caracterizados em 2.2.3.1.

% K ppf =  $100 (S_u - S_t) / (S_u - S_f/n)$ , onde %K ppf = percentagem de K na planta proveniente do fertilizante.

A atividade específica do  $^{45}\text{Ca}$  para cada tratamento foi calculada levando-se em consideração o teor médio de Ca das 3 repetições. Isto é, (cpm/g de matéria seca)/(teor médio de Ca (mg)/g de matéria seca).

Na determinação das "atividades específicas" envolvidas com o cálculo do valor "b", adotou-se os seguintes critérios:

$S_u$  = média de todas as relações Rb/K (mml/mol) das folhas das plantas de cada tratamento que não recebeu fertilização potássica (5 tratamentos com 2 repetições, dando 10 valores).

$S_t$  = média da soma das relações Rb/K nas folhas das plantas das duas repetições de cada tratamento que recebeu fertilização potássica.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. A "marcação" do potássio (estudos básicos)

#### 5.1.1. A determinação do Rb

Os resultados obtidos são mostrados nas Figuras 2 e 3, respectivamente para o efeito de interferência por ionização e de interferência química.

Está demonstrado pela Figura 2 o efeito da ionização na de terminação do Rb, como também o efeito minimizador do Cs (500 ppm) sobre es se tipo de interferência. Observa-se também que o K (100 ppm) não tem o mesmo papel minimizador do Cs para a interferência por ionização. Quando se confronta as leituras de um mesmo padrão de Rb, possivelmente as leituras mais altas obtidas quando se usou K, estão relacionadas com os elevados níveis de impureza de Rb no sal de K (KCl). Isto fica bem confirmado quando se verifica o paralelismo entre as retas das séries (Rb + Cs) e (Rb + Cs + K).

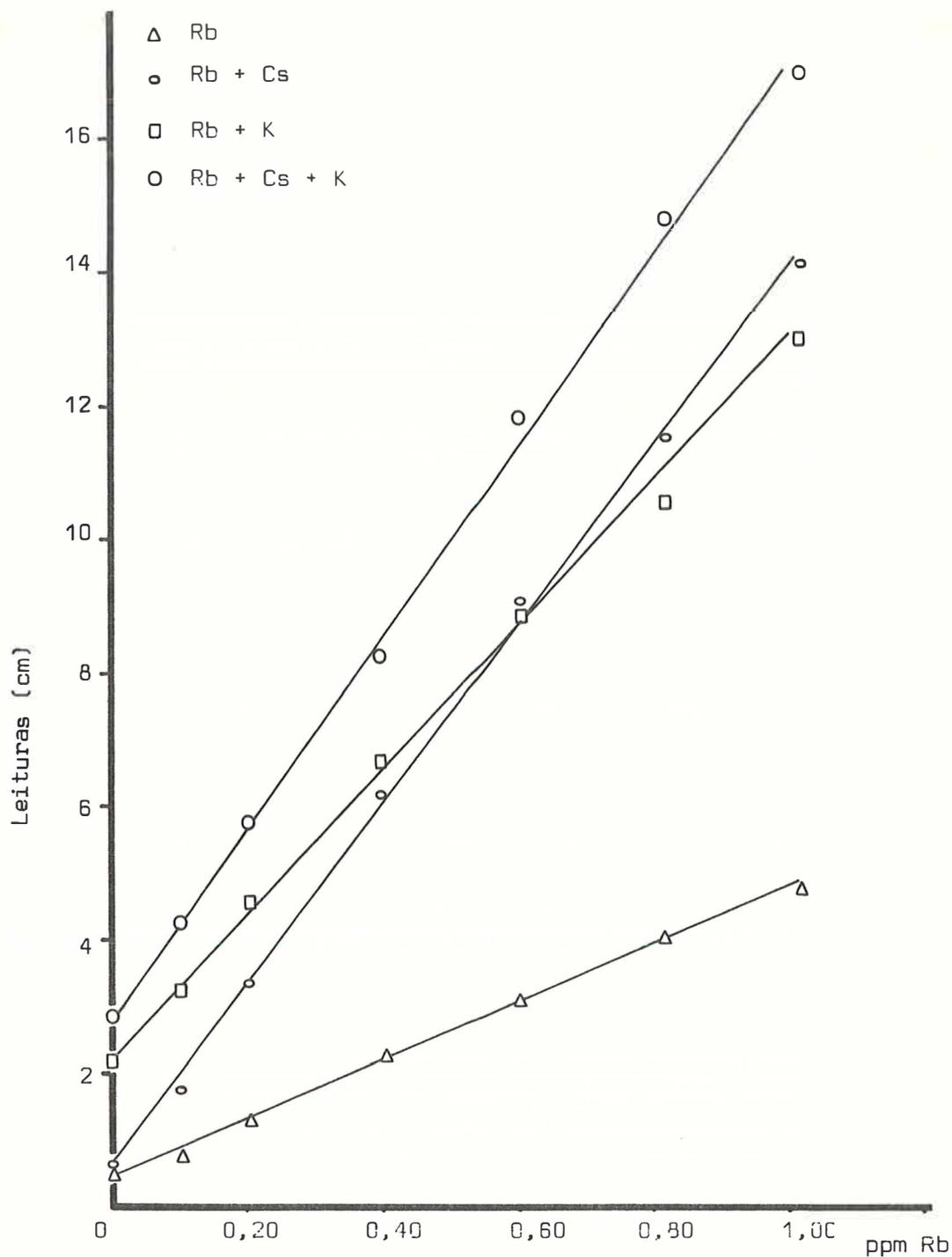


Figura 2. Estudo do efeito da interferência de ionização e do efeito do Cs e K como minimizadores dessa interferência na determinação do Rb por fotometria de emissão.

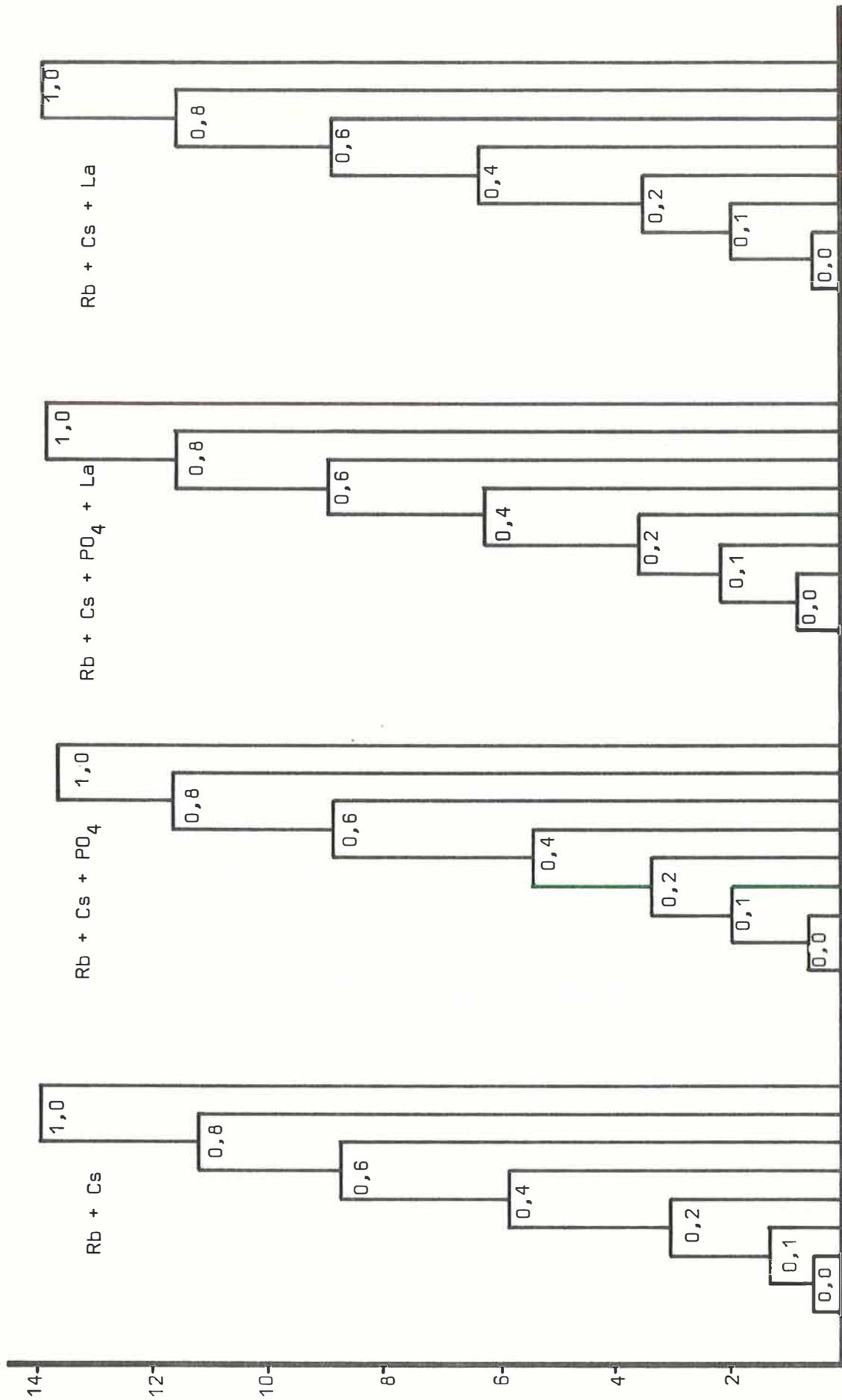


Figura 3. Estudo do efeito de  $\text{PO}_4^{-3}$  como interferente aniônico e do efeito do La como eliminador dessa interferência na determinação do Rb por fotometria de emissão.

Quanto ao estudo de interferência química pode-se observar que o  $\text{PO}_4^{3-}$  na concentração usada (20 ppm) não produziu qualquer efeito. As pequenas variações de leitura obtidas para uma mesma concentração de Rb, podem ser explicadas por impurezas deste elemento nos reagentes. Os resultados da Figura 3 seriam previsíveis desde que se considere os dados de *SANUI e PACE (1968)*, pois, segundo aqueles autores, quando se trabalha com chama de ar-acetileno na determinação de metais alcalinos por absorção atômica, minimiza-se a interferência química.

Definida a metodologia analítica para o Rb, verificou-se que a concentração deste elemento em alguns extratos de planta e nos de solo, estava na faixa de centésimos de ppm e não de décimos conforme se deduzira dos dados de *HAFEZ e STOUT (1973)*. Estudos de padronização na faixa de 0 - 0,100 ppm de Rb (Figura 4) e na presença de 500 ppm de Cs, revelaram que a linearidade entre leitura e concentração ainda permanecia. Portanto, de acordo ainda com os estudos anteriormente descritos, pôde-se determinar o Rb diretamente nos extratos de plantas e de solos sem se recorrer a tediosa metodologia proposta por *HAFEZ e STOUT (1973)*, que consiste em concentrar o elemento no extrato, por evaporação, e posteriormente diluir em um menor volume de solvente.

### 5.1.2. A sensibilidade da "marcação reversa"

O uso de adubos potássicos, de baixíssima relação Rb/K comparativamente ao solo e a planta não fertilizados, é um dos condicionantes para o emprego da "marcação-reversa", de acordo com *HAFEZ e STOUT (1973)*. Entretanto, não há uma especificação quantitativa sobre as razões que devem

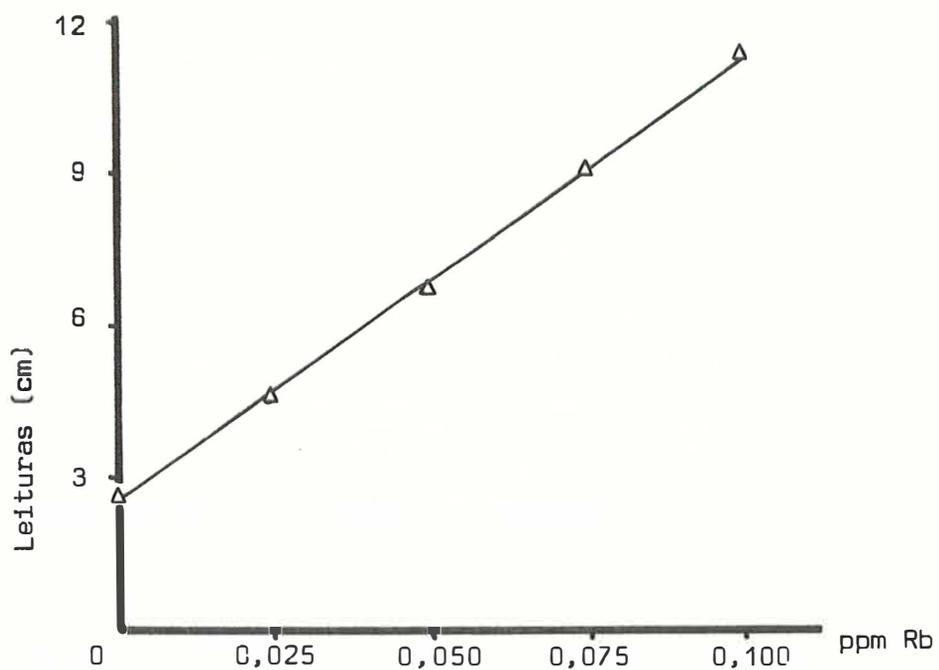


Figura 4. Determinação de Rb em padrões com baixíssimas concentrações do elemento, por fotometria de emissão, e utilizando-se, no extrato analítico, 500 ppm de Cs.

existir entre essas relações Rb/K, havendo apenas a indicação de que a máxima relação Rb/K no fertilizante deve ser da ordem de 0,02 mmol Rb/mol K. A análise do fertilizante potássico empregado no presente estudo revelou uma Sf (relação Rb/K do fertilizante) = 0,23 mmol Rb/mol K, isto é, cerca de 12 vezes superior ao máximo valor da Sf estabelecido por aqueles autores. Na Tabela 4 são apresentadas as razões entre as relações Rb/K tanto do solo (Ss) como da planta (Su) não fertilizados e as relações Rb/K do fertilizante aqui empregadas, em confronto com aquelas de *HAFEZ e STOUT (1973)*.

**Tabela 4.** Razões entre as "atividades específicas" de solo (Ss) e plantas (Su) não fertilizadas e a "atividade específica" do fertilizante (Sf) do presente trabalho confrontadas com aquelas apresentadas por *HAFEZ e STOUT (1973)*.

Solo	Ss*	Ss/Sf**	Su***	Su/Sf**
1	4,41	220,50	0,63	31,50
2	0,46	23,00	0,17	8,50
3	2,37	118,50	0,17	8,50
4	7,04	352,00	1,00	50,00
<i>HAFEZ e STOUT (1973)</i>				
LVA	6,50	28,26	1,32	5,74
LR	7,09	30,83	2,57	11,17

\* Obtidas pela extração de Rb e K dos solos com HNO<sub>3</sub> 1N.

\*\* Para os solos de 1 a 4, Sf = 0,02 mmol Rb/mol K.

\*\*\* Para os solos de 1 a 4, a planta utilizada foi o algodão.

Como se observa na Tabela 4, é bastante ampla a variabilidade das razões  $S_s/S_f$  e  $S_u/S_f$  deduzida a partir de *HAFEZ e STOUT (1973)*. Por outro lado, as mesmas razões, aqui obtidas, embora sensivelmente menores, estão dentro da faixa das encontradas por aqueles autores. É, contudo, razoável se prever que não devam se aproximar bastante ou mesmo serem menores que 1.

A outra condição para que haja eficiência no estudo da disponibilidade do K pela "marcação-reversa" é que as plantas fertilizadas absorvam Rb e K da mesma maneira que as plantas não fertilizadas. Isto é, o grau de discriminação entre Rb e K deve ser o mesmo para todas as plantas (*HAFEZ e STOUT, 1973*). Como, também, aqueles autores não especificam a forma de se avaliar essa semelhança de comportamento, assumiu-se, aqui, que para tal similaridade ocorrer deverá haver uma estreita correlação entre as variações das relações Rb/K dos solos sob as diferentes níveis de fertilização e as variações das relações Rb/K das plantas neles cultivados. Para tanto, partiu-se das relações Rb/K determinadas nos solos sem fertilização (nível zero de K) por cada um dos quatro extratores de K utilizados. Conhecendo-se a quantidade e a relação Rb/K do fertilizante potássico aplicado, calculou-se as relações Rb/K nos quatro níveis de fertilização. Essas relações, assim obtidas, foram então correlacionadas, dentro de cada nível, com as respectivas relações Rb/K nas plantas. Os resultados são apresentados na Tabela 5.

Evidencia-se da Tabela 5 que as relações Rb/K, em ambos os solos, obtidos com os quatro extratores estão estreitamente associados com aqueles das plantas. Por outro lado, fica ressaltado que, quando se exclui

a forma total, os maiores coeficientes de correlação são apresentados pelas relações Rb/K, em ambos os solos, determinados pelo método de *HUNTER e PRATT (1957)*. Isto seria indicativo de que as formas de Rb e K extraídas por aquele método, refletem melhor, em confronto com os métodos de  $H_2SO_4$  0,05 N e do  $HNO_3$  1 N, as quantidades daqueles cátions absorvidos pela cana-de-açúcar. Os dados fornecidos por *BRAGA (1972)* indicam que, entre diversos extratores de K utilizados em solos de Minas Gerais, o método de *HUNTER e PRATT (1957)* foi o que apresentou o maior coeficiente de correlação com a percentagem de K na planta.

**Tabela 5.** Confronto das relações Rb/K nas plantas (folhas) e solos (obtidas por quatro diferentes extrações de K).

Níveis de K	Relação Rb/K (mmol/mol)									
	Solo LVA					Solo LR				
	na planta		no solo <sup>1/</sup>			na planta		no solo <sup>1/</sup>		
	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)
0	1,32	3,47	3,04	6,50	9,13	2,57	2,58	3,60	7,09	7,51
1	1,15	2,59	2,45	4,05	8,86	2,37	2,24	3,21	5,98	7,38
2	1,07	2,08	2,07	2,98	8,60	2,21	1,99	2,89	5,17	7,26
3	0,96	1,75	1,79	2,38	8,37	1,87	1,79	2,64	4,56	7,15
4	0,89	1,53	1,59	1,99	8,14	1,68	1,64	2,43	4,10	7,04

**Correlações** Solo LVA: (b) x (a) = 0,9902\*\*; (c) x (a) = 0,9959\*\*\*; (d)x(a) = 0,9751\*\*; (e)x(a) = 0,9913\*\*\*

Solo LR : (b)x(a) = 0,9716\*\*; (c)x(a)=0,9771\*\*; (d)x(a) = 0,9679\*\*; (e)x(a)=0,9896\*\*.

\*\* e \*\*\* = significativos aos níveis de 1 e 0,1% de probabilidade, respectivamente.

<sup>1/</sup> (b) =  $H_2SO_4$  0,05N; (c) = *HUNTER e PRATT*; (d) =  $HNO_3$  1N; (e) = Total.

Pode-se inferir, também a partir das correlações apresentadas na Tabela 5 e em função da maneira como foram calculadas as relações Rb/K do solo, que no tocante ao problema de fixação de K (e Rb) no solo duas situações podem ter ocorrido:

1. Não houve fixação desses cátions, e

2. Rb e K foram igualmente fixados, isto é, não houve fixação diferencial entre os dois cátions como fazem referência os trabalhos de *FRIED et alii* (1959) e de *DEIST e TALIBUDEEN* (1967a). Ora, sendo os solos utilizados neste trabalho predominantemente cauliniticos e com base nos resultados de *RICHARDS e McLEAN* (1963), pelos quais é inexistente ou desprezível a fixação de K pela caulinita, a situação descrita em (1) leva mais probabilidade de ocorrência. Reforçam a escolha da situação (1), os trabalhos de *CATANI* (1954) e *DEFELIPO* (1974), desenvolvidos sobre solos de iguais características aos aqui utilizados e que demonstram a ausência de fixação de K em solos do Estado de São Paulo.

*HAFEZ e STOUT* (1973) discutem a sensibilidade da "marcação-reversa" com base na variação das relações Rb/K nas plantas com e sem fertilização. Isto é, em função do abaixamento daquelas relações nas plantas devido ao efeito da adubação. Esse abaixamento estaria diretamente envolvido com o emprego de fertilizante potássico de baixíssima relação Rb/K conforme o prescrito por aqueles autores (Sf máxima de 0,02 mmol Rb/mol K).

No presente trabalho, apesar de se ter utilizado um adubo potássico de elevada relação Rb/K comparativamente à recomendada por *HAFEZ e STOUT* (1973), obteve-se um abaixamento linear das relações Rb/K nas plantas

em função dos níveis de K aplicados aos solos (Figura 5). Por outro lado, a análise estatística (Tabela 6) dos dados obtidos sobre aquelas relações nas plantas, revelou que entre os valores médios, para cada nível de fertilização potássica, existe uma diferença significativa ao nível de 5% pelo teste de Tukey.

Tabela 6. Médias\* das relações Rb/K nas plantas (folhas) em relação aos níveis de K e calagem adotadas para ambos os solos.

Solo	Relações Rb/K (mmol/mol)									
	Níveis de K					Níveis de calagem				
	0	1	2	3	4	0	1	2	3	4
LVA	1,32	1,15	1,07	0,96	0,89	1,06	1,11	1,07	1,08	1,06
LR	2,57	2,37	2,21	1,87	1,68	2,14	2,20	2,22	2,15	2,05

\* Diferença mínima significativa (Tukey a 5%)

entre médias para K      solo LVA=0,06  
solo LR=0,14

entre médias para calagem      solo LVA=0,06  
solo LR=0,14

## 5.2. A disponibilidade do potássio

### 5.2.1. Valor "b" versus níveis de fertilização potássica e extratores de K utilizados

O valor "b" obtido para cada solo em função dos níveis de K e dos extratores adotados é mostrado na Tabela 7. Em ambos os solos é evi-

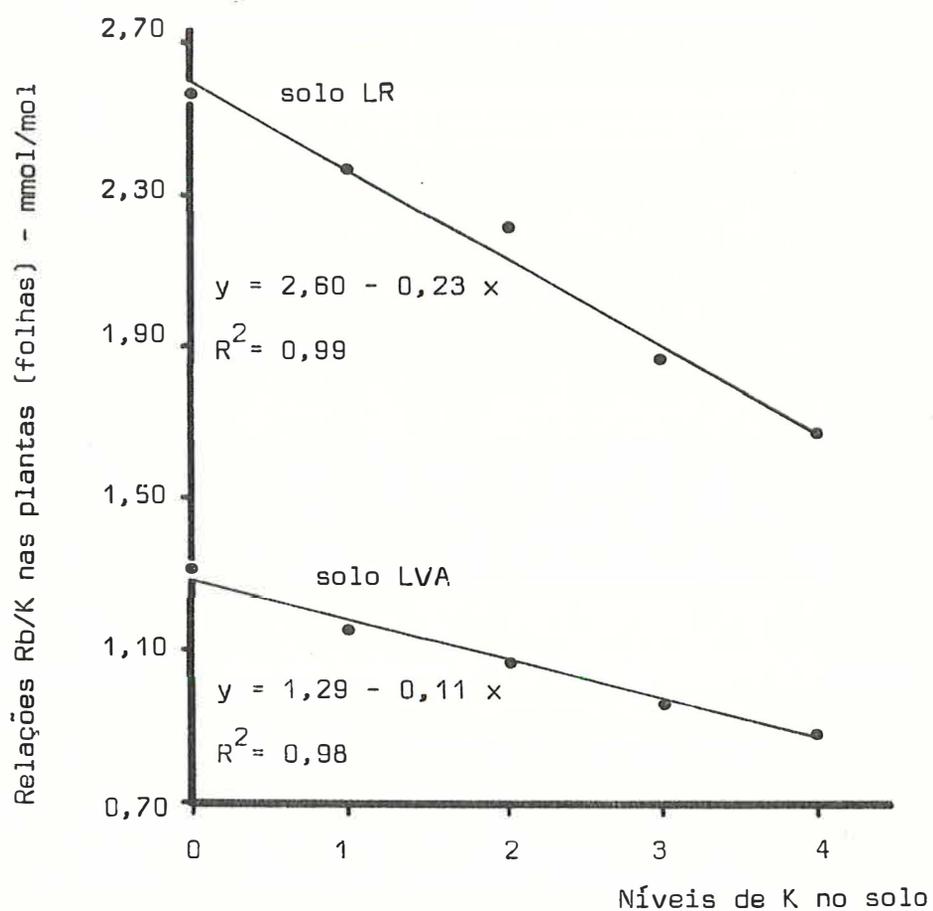


Figura 5. Variações das relações Rb/K nas plantas (folhas) em função dos níveis de K aplicados aos solos.

dente que a grandeza do valor "b" independe do extrator de K utilizado. Observando-se a Equação 3, verifica-se que para um mesmo nível de K,  $\underline{d}$  e  $S_t$  são constantes, enquanto  $S_u$  é constante para qualquer nível, todos, por sua vez, não dependentes do extrator. Deste modo, para o cálculo do valor "b", a influência do extrator adotado se manifestará através do termo  $S_f/n$ , desde que  $S_f$  é constante e  $n$  é função do próprio extrator. Ordenando-se os valores de  $n$  apresentados na Tabela 8 em ordem crescente, os valores absolutos de  $S_f/n$  serão 0,10; 0,09; 0,05 e 0,03 para o solo LVA e 0,23; 0,16; 0,08 e 0,08 para o solo LR. Entretanto, apesar desta variabilidade, quando colocados na Equação 3, esses números, para um mesmo nível de L, acarretarão apenas uma variação máxima da ordem de 7% no cálculo do valor "b". Ressalte-se que autores como *FRIED e BROESHART (1967)* ao avaliarem efeitos de níveis de nutrientes e de outros fatores sobre a magnitude do valor "A", consideraram valores que se diferenciam em até 15% como constantes. Uma constância no cálculo do valor "b" também foi observada por *HAFEZ e STOUT (1973)*, ao fazerem variar, arbitrariamente,  $n$  de 1 a 5, quando o adubo potássico apresentava numa baixíssima "atividade específica" ( $S_f = 0,001$  mmol Rb / mol K). Por outro lado, aqueles autores notaram que quando a planta não fertilizada apresentava uma elevada "atividade específica" ( $S_u = 1,00$  mmol Rb / mol K, por exemplo), o valor "b" não dependia nem da  $S_f$  nem do valor de  $n$  assumido.

Também na Tabela 7, observa-se que o valor "b" obtido para o solo LVA é constante em relação aos níveis de K utilizados. A constância deste valor é consistente com as características de independência dos valores "A" e "L" em relação aos níveis de fertilizantes adotados, descritas por

*RENNIE (1973)*. Contudo, para o solo LR esta constancia é interrompida, um drástico abaixamento do valor "b" sendo observado nos níveis 3 e 4 em relação aos níveis 1 e 2 de K. *HAFEZ e STOUT (1973)* obtiveram uma variabilidade semelhante à encontrada para o solo LR, explicando que tal comportamento poderia ser atribuído à fixação do K em formas não trocáveis. Entretanto, no solo LR, onde a caulinita predomina na fração argila, a fixação do K seria nula ou insignificante, de acordo com os dados de *RICHARDS e McLEAN (1963)*. O abaixamento do valor "b" neste solo poderia ser explicado admitindo-se que a aplicação do K nos níveis 3 e 4 tenha provocado um desequilíbrio catiônico que acarretou a diminuição na disponibilidade do K nativo do solo. Este argumento encontra apoio nas observações de autores como *SANIK et alii (1952)*, *FUZATTO e FERRAZ (1967)*, *TISDALE e NELSON (1971)* e *SOARES (1975)*, entre outros, os quais tem demonstrado ou enfatizado que a disponibilidade do K no solo está estreitamente associada às relações entre as concentrações deste cátion e dos demais cátions dos solos (Ca e Mg, principalmente). Uma outra explicação para o abaixamento do valor "b" no solo LR poderia ser dado em função da ação competitiva do Ca e Mg pelas cargas dos colóides do solo acarretando um aumento da concentração do K na solução do solo e implicando na perda desse cátion por lixiviação (*BITTENCOURT e SAKAI, 1975*; *BITTENCOURT et alii, 1978*). Este último argumento é fortalecido pela presença de raízes mortas, com sintomas de toxidez salina, no fundo dos vasos que receberam os níveis mais altos de K.

Ressalta-se, entretanto, que qualquer que seja a hipótese válida para explicar o abaixamento do valor "b" do solo LR nos níveis 3 e 4 de K aplicados, aqueles valores, assim obtidos, realmente retratam a disponibilidade deste elemento. Isto é o que se pode concluir ao se observar a

estreita correlação entre valor "b" e produção de colmo para o solo LR apresentada na Figura 6.

Tabela 7. Valor "b" (e.mg/100 g solo), em função dos níveis de K e dos extratores utilizados na determinação das "atividades específicas" dos solos não fertilizados com KCl.

Extratores ou Forma de K	valor "b" (e.mg/100 g solo)							
	níveis de K solo LVA				níveis de K solo LR			
	1	2	3	4	1	2	3	4
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,05 N	0,45	0,51	0,47	0,48	0,73	0,74	0,46	0,44
<i>HUNTER e PRATT</i>	0,44	0,50	0,47	0,48	0,75	0,77	0,47	0,46
HNO <sub>3</sub> 1N	0,46	0,53	0,49	0,50	0,78	0,80	0,49	0,49
Total	0,47	0,54	0,50	0,51	0,78	0,80	0,49	0,49

Tabela 8. Fator de discriminação entre Rb e K em função das "atividades específicas" dos solos (Ss\*) e plantas (Su\*) não fertilizadas com KCl.

Extratores ou Forma de K	Solo LVA (Su = 1,32)		Solo LR (Su = 2,57)	
	Ss	n = Ss/Su	Ss	n = Ss/Su
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,05 N	3,47	2,63	2,58	1,00
<i>HUNTER e PRATT</i>	3,04	2,30	3,60	1,40
HNO <sub>3</sub> 1 N	6,50	4,92	7,09	2,76
Total	9,13	6,92	7,51	2,92

\* Ss e Su = mmol Rb/mol K.

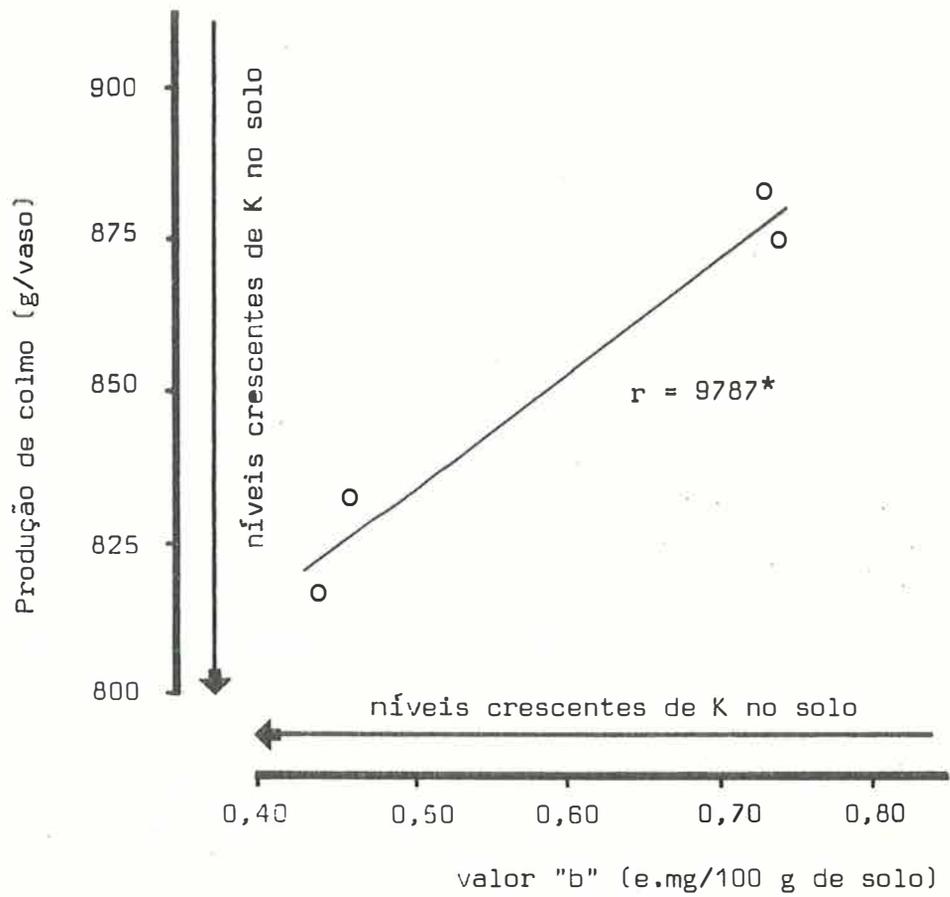


Figura 6. Relacionamento entre produção de colmo e valor "b" no solo LR, ambos em função dos níveis de K acrescentados ao solo.

Comparando-se as Tabelas 3 e 7 verifica-se que o K disponível (valor "b") em ambos os solos é sensivelmente maior que as quantidades determinadas através dos extratores químicos utilizados. Tendo obtido resultado semelhante *HAFEZ e STOUT (1973)* admitiram que isso poderia indicar uma superestimação da disponibilidade deste elemento. Por outro lado, *BITTENCOURT e SAKAI (1975)* estabelecem que em alguns solos, como o LR, a quantidade de K extraída pelo  $H_2SO_4$  0,05 N subestima a quantidade realmente disponível às plantas.

Deve ser considerado, também, que o teor de K quantificado através de um extrator químico é um índice estático. Isto é, reflete, em um dado momento, o teor deste elemento numa de suas diversas formas (trocável, não trocável, estrutural, etc.) dentro do dinamismo que caracteriza o comportamento do K no solo. A esta observação deve-se acrescentar o fato de que a disponibilidade de K no solo também envolve a habilidade do vegetal em obtê-lo a partir daquelas formas, conforme salienta *REITEMEIR (1951)*. Esta associação de fatores tem levado a resultados, como os de *OLIVEIRA et alii (1971)*, que demonstram terem as plantas absorvidas até 5 vezes mais K do que a quantidade extraída pelo  $HNO_3$  1N, antes do plantio.

Por outro lado, utilizando-se os dados de *CATANI et alii (1959)*, verifica-se que quando aqueles autores fizeram adubação NPK, na qual a adubação potássica equivaleria apenas a um aumento de 20% no teor de K trocável, a cana adubada absorveu, aos 6 meses de idade, 3 vezes mais K que a cana não adubada. Em outras palavras, o aumento em 1/5 do teor trocável de K, por si só não seria suficiente para explicar o triplo do K disponível encontrado pela cana adubada em relação a não adubada.

### 5.2.2. % K ppf (percentagem de K na planta proveniente do fertilizante) versus níveis de K

Os resultados obtidos para % de K ppf em função dos níveis de K, para ambos os solos, são apresentados na Figura 7. Observa-se que no solo LVA a % K ppf é praticamente linear do nível 0 ao nível 4 de K. Com relação ao solo LR, dois comportamentos bem distintos são observados. Há uma linearidade do nível 0 ao nível 2 seguida por uma abrupta elevação do nível 2 ao nível 3.

A análise conjunta dos dados obtidos para o valor "b" do solo LR (Tabela 7) com aqueles para a % K ppf no mesmo solo (Figura 7), revela uma perfeita concordância. Isto é, o K disponível (nativo) tendo se tornado indisponível quer pelo desequilíbrio catiônico quer pela ação conjunta do Ca e Mg associada à lixiviação, acarretaria uma maior absorção do K proveniente do fertilizante pelas plantas sem ser respeitada a proporcionalidade entre os níveis de K fornecidos ao solo.

### 5.2.3. Valor "b" versus níveis de calagem

A relação entre a disponibilidade de K (valor "b") e os níveis de calagem adotados para ambos os solos é visto na Figura 8. Para o solo LR, uma drástica queda é observada do nível 2 ao nível 4, correspondendo a um decréscimo na disponibilidade de K da ordem de 19% em relação ao nível 0 de calagem. Com relação ao solo LVA, há uma queda menos marcante, porém praticamente linear do nível 0 ao nível 4, equivalente a um decréscimo na disponibilidade de K da ordem de 10% em relação ao nível 0 de calagem.

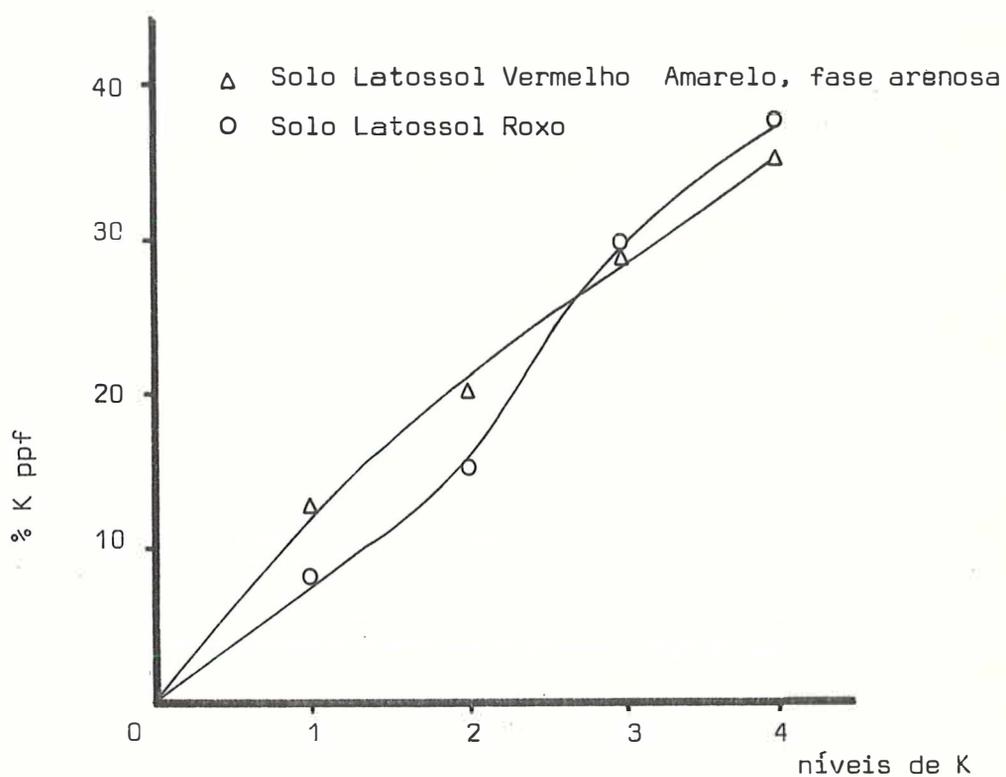


Figura 7. % K ppf (percentagem de K na planta proveniente do fertilizante) em função dos níveis de K aplicados aos solos.

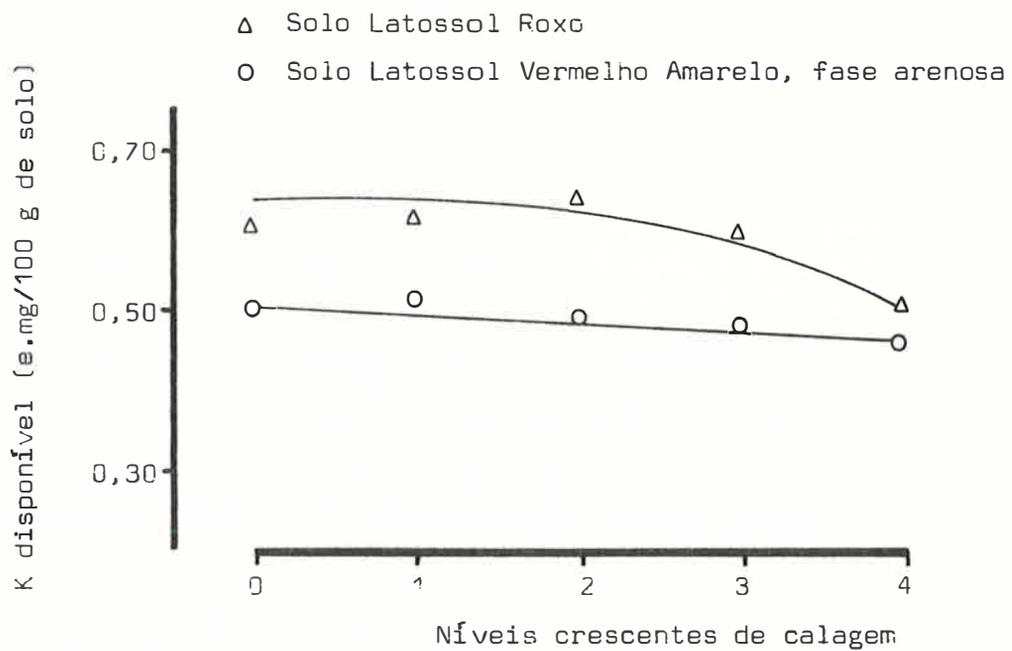


Figura 8. Variação no teor de K disponível à cana-de-açúcar em função de níveis crescentes de calagem.

Fica evidenciado, portanto, a ação dos íons  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  sobre a disponibilidade de K, como previamente discutido. Considerando-se como o fazem *SCHEFFER e SCHACHISCHABEL (1966)*, *TABATABAI e HANWAY (1969)* e *MACLEAN (1974)*, que o K trocável é um índice de suprimento de K ao vegetal, esses resultados estão em concordância com os de *ORLANDO FILHO et alii (1977)*. Aqueles autores observaram que para as condições de solo do Estado de São Paulo, solos que receberam calagem apresentavam um teor menor de K trocável que aqueles que não sofreram tal tratamento.

### 5.3. A disponibilidade do Ca

#### 5.3.1. O valor "L" em função dos níveis de calagem

Os dados obtidos sobre a disponibilidade de Ca (valor "L") em função dos níveis de calagem, para ambos os solos, são apresentados na Tabela 9. Como se observa, os valores "L" assim obtidos, para os quatro níveis de calagem utilizados, se apresentam relativamente constantes, sendo, portanto, consistentes com os princípios de independência do valor "L", em relação aos níveis de fertilizante adotados (*RENNIE, 1973*). Ressalta-se entretanto, que esses valores, para os solos LVA e LR, são 3,5 e 2,25 vezes, respectivamente, superiores aos teores de Ca trocável (Tabela 1) determinados através de extração com KCl 1 N. Autores como *NEWBOULD (1963)* e *DENNIS e BINH (1974)* determinaram valores "L" para o Ca que também se apresentavam superiores aos teores determinados pelo acetato de amônio pH 7,0. Entre os fatores responsáveis por essa diferença, segundo aqueles autores estariam:

- O nível de fertilização dado ao solo, o que implicaria num

maior desenvolvimento do vegetal acarretando como consequência um maior crescimento do sistema radicular num cultivo em vasos e portanto uma maior exploração por volume de solo.

- A época de amostragem da planta, o que estaria intimamente associado a idade do vegetal e na maior ou menor absorção do elemento, trazendo como consequência variações na atividade específica do Ca na planta ( $^{45}\text{Ca}/\text{Ca}$  estável). Uma outra consequência da época de amostragem estaria ligada ao fato de que certas formas de Ca do solo, não trocáveis antes do estabelecimento do cultivo, passariam à forma trocável durante o desenvolvimento da cultura, aumentando conseqüentemente o teor disponível desse elemento às plantas. Esse "reforço" à disponibilidade, tanto seria oriundo de formas lentamente solúveis como pela ação de substâncias produzidas por microrganismos da rizosfera que acelerariam à liberação do Ca de outras formas diferentes da trocável.

**Tabela 9.** Valor "L" (e.mg/100 g solo) em função dos níveis de calagem e das atividades específicas médias\* das plantas (Cp).

Níveis de calagem	Solo LVA		Solo LR	
	$\bar{C}_p$ (cpm/mg Ca)	valor "L"	$\bar{C}_p$ (cpm/mg Ca)	valor "L"
1	17022	0,44	13030	1,46
2	29188	0,42	21751	1,53
3	35312	0,46	29789	1,45
4	41054	0,46	34401	1,53

\* O cálculo das atividades específicas médias ( $\bar{C}_p$ ) abrange, para cada nível de calagem, os 5 níveis de K

\*\* Atividade específica (Co) do  $^{45}\text{CaCO}_3$  na mesma época e determinada pela mesma metodologia utilizada na radioanálise das plantas era = 82,218 cpm/mgCa

Para os dados obtidos no presente trabalho, as justificativas apresentadas por *NEWBOULD (1963)* e *DENNIS e BINH (1974)* parecem razoáveis. Os resultados de *CATANI et alii (1959)*, por sua vez, demonstram que a disponibilidade de Ca (avaliando-se através das quantidades absorvidas) para as canas adubadas (com NPK) foi o triplo da disponibilidade determinada para as canas não adubadas.

### 5.3.2. O valor "L" versus níveis de K

Os dados referentes à disponibilidade de Ca em função dos níveis de K estão representados através da Figura 9. Para o solo LR, um aumento significativo no valor "L" é observado do nível 0 ao nível 2, estabilizando-se até o nível 3 e decrescendo outra vez até o nível 4, sem atingir, contudo, o valor "L" do nível 0 de K. Por outro lado, para o solo LVA, nota-se que este aumento na disponibilidade de Ca é menos acentuado, sendo porém, constante do nível 1 ao nível 4 de K.

Com base nos trabalhos de *HUTCHEON (1966)*, *DEIST e TALIBUDEEN (1967b e 1967c)* e *BITTENCOURT et alii (1978)* que demonstram a predominância do  $\text{Ca}^{2+}$  sobre o  $\text{K}^+$  na competição pelas cargas negativas do complexo de troca do solo, os dados da Figura 9 estariam refletindo esse predomínio caracterizado através de uma maior disponibilidade do Ca. Entretanto, pelo que se extrai de *LUNDERGARD (1966)* e *MALAVOLTA (1976)* e apreciando-se os dados a nível de absorção iônica, a explicação poderá ser dada em termos de ativação e competição entre Ca e K pelos mesmos sítios do carregador. Segundo *LUNDERGARD (1966)* essa competição é deduzida a partir da constância do produto  $[\text{Ca}] \times [\text{K}]$  na planta. Isto é, o aumento da concentração de um

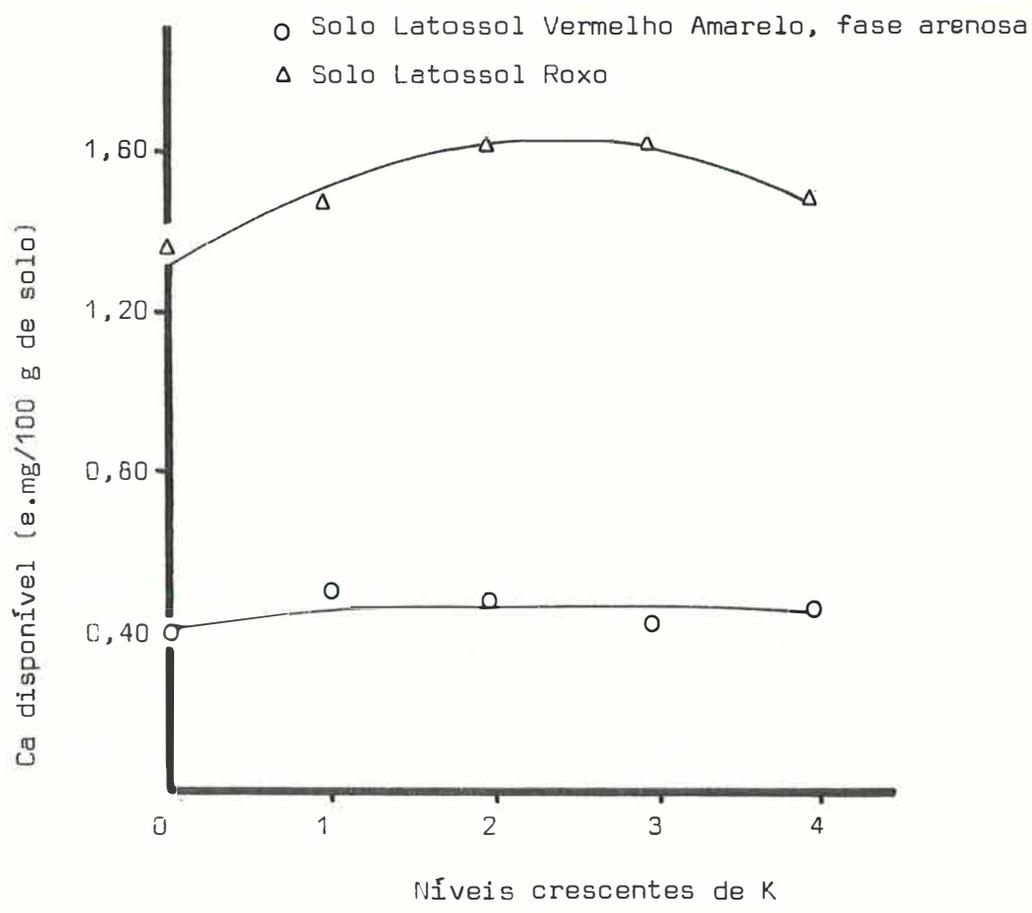


Figura 9. Variação no teor de Ca disponível à cana-de-açúcar em função de níveis crescentes de K.

dos íons acarreta a diminuição da concentração do outro na planta. O enfoque por esse ângulo, por si só, justificaria os dados apresentados na Figura 8, sobre a disponibilidade de K em função da calagem e os aqui discutidos sobre a disponibilidade de Ca em função da adubação potássica. Em outras palavras a ação da calagem deprimindo a disponibilidade de K versus a ação da adubação potássica aumentando a disponibilidade de Ca. Na Tabela 10, apresenta-se os dados sobre os valores "L" e "b" em função dos níveis de K e calagem, respectivamente, como também de seus produtos ("L" x "b"). Como se observa, apesar de uma certa variabilidade, o produto "L" x "b" tende a um valor em torno de 0,2 e 0,9 para os solos LVA e LR, respectivamente.

Por outro lado, *HUMBERT (1955)* informa que em parcelas onde não se aplicou K, a cana-de-açúcar apresentou deficiência deste nutriente e "consumo de luxo" de Ca e Mg. Nas parcelas com adubação potássica, a situação se inverteu e a medida que os níveis de K aplicados cresciam, o teor foliar daquele nutriente aumentou enquanto os teores de Ca e Mg decresceram. Estas informações, apesar de, no sentido restrito dos dados, serem conflitantes com as discutidas aqui, são confirmadores de que, também na cana-de-açúcar, as disponibilidades de Ca e K estão inversamente relacionadas.

Tabela 10. Relações entre os valores\* L e "b" em função dos níveis de K e calagem, respectivamente, aplicados aos solos.

Níveis de K ou calagem	Solo LVA			Solo LR		
	valor L	valor "b"	(Lx"b")	valor L	valor "b"	(Lx"b")
0	0,40	0,50	0,20	1,39	0,60	0,83
1	0,52	0,53	0,28	1,42	0,63	0,89
2	0,47	0,49	0,23	1,62	0,65	1,05
3	0,40	0,44	0,18	1,63	0,59	0,95
4	0,45	0,42	0,19	1,47	0,51	0,80

\* valores L e "b" em e.mg/100 g de solo.

## 6. CONCLUSÕES

Pelos resultados apresentados e discutidos neste trabalho, é permitido concluir:

### 1. *Em relação a "marcação-reversa"*

- As inovações introduzidas na determinação do Rb quer em extratos de planta como em extratos de solo viabilizaram a aplicação desta técnica, tornando seu emprego mais prático do ponto de vista analítico.

- Seu emprego nos solos estudados para a cultura da cana-de-açúcar, revelou atender aos padrões de sensibilidade exigidos pelo modelo proposto para esta técnica, apesar de se ter utilizado um adubo potássico mais rico em Rb (alta relação Rb/K) do que o sugerido no trabalho original.

- O correlacionamento das relações Rb/K nos solo e na planta demonstrou a não existência de fixação destes elementos nos solos estudados, indicando também que o extrator de *HUNTER e PRATT (1957)* refletiu melhor as quantidades destes cátions absorvidos pela cana-de-açúcar.

## 2. Em relação à disponibilidade de K

- A grandeza do valor "b" em ambos os solos foi independente do extrator de K empregado na determinação das relações Rb/K nos solos.

- Para o solo LVA, o valor "b" determinado seguiu as características de invariabilidade em relação aos níveis de fertilização adotados, implícitas nos estudos de disponibilidade de nutriente quando se emprega o princípio da diluição isotópica. Para o solo LR, estas características, entretanto, foram seguidas de forma isolada, para os dois primeiros e dois últimos níveis de fertilização potássica, respectivamente.

- A magnitude do teor de K disponível (valor "b"), em ambos os solos empregados, revelou-se superior a dos teores determinados pelos extractores  $H_2SO_4$  0,05 N, de HUNTER e PRATT (1957) e  $HNO_3$  1 N usualmente empregados como indicadores de disponibilidade deste elemento no solo às plantas. Esta superioridade, contudo, não pôde ser caracterizada como uma superestimação de disponibilidade.

- O uso da calagem levou a um decréscimo na disponibilidade do K (valor "b") em ambos os solos empregados, decréscimo que foi diretamente dependente do nível de calagem e do tipo de solo.

## 3. Em relação a disponibilidade de Ca

- Para ambos os solos empregados, o valor "L" determinado seguiu as características de invariabilidade em relação aos níveis de fertilização adotados, implícitas nos estudos de disponibilidade de nutrientes quando se emprega o princípio de diluição isotópica.

- A magnitude do teor de Ca disponível (valor "L"), em ambos os solos, revelou-se superior aos teores determinados pelo KCl 1 N (forma trocável), usualmente empregados como indicadores de disponibilidade deste elemento no solo às plantas. Esta superioridade, contudo, não pôde ser caracterizada como superestimação de disponibilidade.

- A disponibilidade de Ca (valor "L"), em ambos os solos, foi aumentada como função do incremento dos níveis de fertilização potássica. Este aumento de disponibilidade, por sua vez, foi dependente do nível de K e do tipo de solo.

## 7. SUMMARY

This work describes a study on potassium and calcium availability in two soils occurring in the State of São Paulo, namely Red-Yellow Latosol, sandy phase (RYL) and Roxo Latosol (RL), by means of a greenhouse experiment using sugar-cane (*Saccharum* spp, NA 56 79 variety) as the test plant. The interaction between K and Ca and its effect on their availability to the test plant was also studied. Available K ("b" value) was determined by the reverse-labelling technique using Rb as a reference whereas available Ca ("L" value) was evaluated using  $^{45}\text{Ca}$ .

The sugar-cane seedlings (plants) were cultivated for 6 months in pots containing 20 kg of soil. A completely randomized block design for a  $5^2$  factorial model with 3 replications was used for the experiment in which each soil was treated with 5 levels of liming and 5 of K. Calcium and magnesium carbonate (p.a.) and KCl (commercial fertilizer) were used for this purpose, except for one of the replications in which  $^{45}\text{Ca}$  labeled  $\text{CaCO}_3$  was utilized.

Liming for RYL soil consisted of 0; 1; 2; 3; and 4 times that of its exchangeable Ca + Mg; for the RL soil the multiplying factor for each treatment was 0; 0.5; 1.0; 1.5 and 2.0, respectively. The levels of K were identical for both soils, i.e., 0; 25; 50; 75 and 100 ppm.

The results obtained showed that reverse-labelling had the adequate sensitivity for the purpose of this study, even though a potassium fertilizer slightly enriched with Rb was used. The absence of Rb and K fixation in the soils studied was shown by comparing plant and soil Rb/K ratios.

Value "b" and "L" for both soils were found to be generally in agreement with the rates of Ca and K applied, as shown by the isotopic dilution method of determining nutrient availability. Levels of Ca and K (values "b" and "L") were higher than those estimated by means of conventional chemical methods.

Interpretation of the interaction between Ca and K indicated that whereas liming caused a decrease in K availability ("b" value) fertilization with potassium favored Ca availability ("L" value).

## 8. LITERATURA CITADA

*ALVAREZ V., V.H.; M.M. ESTEVÃO; J.M. BRAGA e O.C.B. PINTO, 1976.* Equilíbrio de formas disponíveis de fósforo e enxôfre em dois latossolo de Minas Gerais. II. Formas isotopicamente trocáveis de fósforo e enxôfre. *Experientiae* 22: 293-328.

*AMER, F., 1962.* Determination of P.32 exchangeable phosphorus in soils. *In: IAEA/FAO Simp. Radioisotopes in Soil-Plant Nutrition Studies, Viena.* p. 43-58.

*ANDERSON, C.A. e F.G. MARTIN, 1972.* Effects of soil pH and calcium on the growth and mineral uptake of young citrus trees. *Proc. Fla. St. Hort. Soc.* 82:7-12.

*ANDRADE, S.S., 1971.* Gênese e classificação de solos de três catenas no Município de Piracicaba e Rio Claro. Piracicaba, ESALQ/USP, 74 p. (Tese de Mestrado).

- ANDREW, C.S. e F. ROBINS, 1969. The effect of potassium on the growth and chemical composition of some tropical and temperate pasture legumes: II. Potassium, calcium, magnesium, sodium, nitrogen, phosphorus and chloride. Aust. J. Agric. Res. 20: 1009-1021.
- ARNOLD, P.W., 1960. Potassium supplying power of some British soils. Nature 187: 436-437.
- AYRES, A.S., 1943. Soils of high-rainfall areas in the Hawaiian Islands. Hawaii Agriculture Experiment Station. Bulletin n° 1, 41 p.
- BADRAWY, R. e W. BUSSLER, 1968. Supply and absorption of cation in long term experiment with oats. Potash Rev. 9/35, pp. 9.
- BARSHAD, I., 1960a. Significance of presence of exchangeable magnesium ions in acidified clays. Science 131: 988-990.
- BARSHAD, I., 1960b. The effect of the total chemical composition and crystal structure of soil minerals on the nature of the exchangeable cations in acidified clays and in naturally occurring acid soil. 7th Intern. Congress of Soil Science. 2: 435-443.
- BARROWS, H.L. e M. DROSDOFF, 1958. Effects of nitrogen, potassium, calcium and magnesium on mineral composition of Lakeland Fine Sand in relation to mineral content of Tung Leaves. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 22: 426-431.
- BAWEJA, A.S. e E.D. McLEAN, 1975. Bonding of calcium and potassium by vermiculite and kaolinite clays as effected by H-clay addition. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 39: 48-50.

- BECKETT, P.H.T., 1964.* Studies on soil potassium; Confirmation of the ratio law measurements of potassium potencial. *J. Soil Sci.* 15: 1-8.
- BECKETT, P.H.T., 1965.* The cation exchange equilibria of calcium and magnesium. *Soil Sci.* 100: 118-122.
- BECKETT, P.H.T., 1972.* Critical cation activity rations. *Advanceds in Agronomy.* 24: 379-412.
- BECKETT, P.H.T. e R.E. WHITE, 1964.* Studies on the phosphate potentials of soil. Part III. The pool of labile inorganic phosphate. *Plant and Soil,* 21: 253-282.
- BITTENCOURT, V.C., 1975.* Propriedades do material coloidal do solo. Disciplina de Química do Solo. Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas. (ESALQ/USP). Piracicaba-SP. 13 p. (mimeografado).
- BITTENCOURT, V.C. e M. SAKAI, 1975.* Lixiviação do K nativo de solos tropicais. BC-027. Centro de Energia Nuclear na Agricultura (USP/CNEN). Piracicaba-SP. 21 p.
- BITTENCOURT, V.C.; C.A. VASCONCELLOS; D.A. CORDEIRO; J. BRAUNER e J.G. BAUM*G*ARTHER, 1978.* Equilíbrio de troca entre Ca/K e Ca/Mg na fração argila da Terra Roxa Estruturada. *R. bras. Ci. Solo* (Aprovado para publicação).
- BLACK, C.A., 1968.* Soil-plant relationships. John Willey and Sons. 2a. ed. Londres. 792 p.

- BORISOVA, N.I.; V.N. RODIONOV; V.I. SAKHAROVA e L.V. VASINEVA, 197 . Use of the uptake of potassium by plants from fertilizer and soil. *Soviet Soil Sci.* : 398-403.
- BOWER, C.A. W.H. PIERRE, 1944. Potassium response of various crops on a high lime relation to their contents of potassium, calcium, magnesium and sodium. *J. Am. Soc. Agron.* 36: 608-614.
- BRAGA, J.M., 1972. Formas de Potássio e Estabelecimento de Nível Crítico para Alguns Solos do Estado de Minas Gerais. Piracicaba, ESALQ/USP, 143 p. (Tese de Doutorado).
- BROADBENT, F.E., 1953. The soil organic fraction. *Advances in Agronomy* 5: 153-183.
- BROWER, C.A. e E. TRUOG, 1940. Base exchange capacity determination as influenced by nature of cation employed and formation of basic exchange salts. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 5: 86-89.
- BURR, G.O. e T. TANIMOTO, 1955. Potassium. *The Hawaiian Planter's Record*. LV: 11-16.
- CAROLUS, R.T., 1938. Effect of certain ions used singly and in combination on the growth and K, Ca and Mg absorption of the bean plant. *Pl. Physiol.* 13: 349-363.
- CATANI, R.A., 1954. A determinação do Potássio pelos Métodos do Cobaltohexanitrito e de Fotometria de Chama e sua Aplicação no Estudo do Potássio nos Solos do Estado de São Paulo. Piracicaba, ESALQ/USP, 145 p. (Tese para Catedrático).

- CATANI, R.A.; H.C. ARRUDA; D. PELEGRINO; H. BERGAMIN F<sup>o</sup>, 1959. A absorção de nitrogênio, fósforo, potássio, cálcio, magnésio, enxôfre e silício pe la cana-de-açúcar, Co 419, e o seu crescimento em função da idade. *Anais da Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz"*, XVI: 167-190.
- CATANI, R.A. e A.O. JACINTHO, 1974. Análise química para avaliar fertilidade do solo. Boletim Técnico Científico n<sup>o</sup> 37. ESALQ. Piracicaba, 57 p.
- CHANEL, A., 1969. A study of some aspects of potassium uptake by leaves using the radioisotope <sup>42</sup>K. *Soil Fertil.* 32: 2165.
- CLEMENTS, H.F. e A. GHOTB, 1968. The numbering og leaves and internodes for sugarcane nutrition studies. *Proceeding I.S.S.C.T.* 13: 569-584.
- CLINE, F.J. e F.P. HUNGATE, 1960. Accumulation of K, Cs, and Rb in bean plants grown solutions. *Plant Physiol.* 35: 826-829.
- COLEMAN, R.G., 1962. The effect of nutrient deficiencies on nitrogen metabolism. In: Symposium "A Review of Nitrogen in the Tropics". Commonwealth Agric. Bureau. Bulletin 46. Londres. pp. 98-117.
- COLLANDER, R., 1941. Selective absorption of cations by higher plants. *Pl. Physiol.* 16: 671-720.
- DEFELIPO, B.V., 1974. Teores de Potássio em Solos de Piracicaba e Estabelecimento de seu Nível Crítico. Piracicaba, ESALQ/USP, 124 p. (Tese de Doutorado).

- DE HAAN, F.; G. BOLT e B. PIETERS, 1964. Application of radioactive K isotopes to the determination of K adsorption and release characteristics of potassium - containing materials. *Internat. J. Appl. Radiation Isotopes*, 15:
- DE HAAN, F.; G. BOLT e B. PIETERS, 1965. Diffusion of potassium-40 into an illite during prolonged shaking. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 29:
- DEIST, J. e O. TALIBUDEEN, 1967a. Rubidium 86 as tracer for exchangeable potassium in soils. *Soil Sci.* 104: 119-122.
- DEIST, J. e O. TALIBUDEEN, 1967b. Ion exchange in soils with the cations pairs K-Na, K-Rb and K-Ca. *J. Soil Sci.* 18: 125-137.
- DEIST, J. e O. TALIBUDEEN, 1967c. Thermodynamics of K-Ca ion exchange in soils. *J. Soil Sci.* 18: 138-148.
- DeKOCK, P.C., 1964. The physiological significance of the potassium-calcium relationship in plant growth. *Outlook on Agriculture*, IV: 93-98.
- DENNIS, E.A. e T. BINH, 1974. A propos de la détermination du calcium isotopiquement diluable. Valeur L. *L'Agronomie Tropicale*, 12: 1263-1265.
- EPSTEIN, E., 1975. Nutrição mineral das plantas - Princípios e perspectivas. Trad. e notas de E. Malavolta. Ed. Livros Técnicos e Científicos S/A. São Paulo, 341 p.
- EPSTEIN, E. e C.E. HAGEN, 1952. A kinetic study of the absorption of alkali cations by barley roots. *Plant Physiol.* 27: 457-474.

- EVANS, H.J. e G.J. SORGER, 1966. Role of mineral elements with emphasis on the univalent cations. *Annu. Rev. Plant Physiol.* 17: 47-76.
- FARINA, M.P.W. e F.H. GRAVEN, 1972. Effects of rainfall and differential application of N, P, K and Ca on the downward movement of K in an avalon medium sandu loam-cropped with maize (*Zea mays* L.). *Agrochemophysica.* 4: 93-98.
- FASSBENDER, H.W., 1972. Equilibrios catiônicos y disponibilidad de potasio en suelos de América Central. *Turrialba*, 22: 388-397.
- FRIED, M. e L.A. DEAN, 1952. A concept concerning the measurement of available soil nutrient. *Soil Sci.* 73: 263-271.
- FRIED, M.; G. HAWKES e W.Z. MACKIE, 1959. Rubidium-potassium relations in the soil-plant system. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 23: 360-362.
- FRIED, M., 1964. "E", "L" and "A" values. In: *Trans. 8th Int. Congr. Soil Sci.* v. 4, p. 29-39.
- FRIED, M. e H. BROESHART, 1969. *The soil-plant system.* Academic Press. New York.
- FUZZATO, M.G. e C.A.M. FERRAZ, 1967. Correlação entre o efeito da adubação potássica no algodoeiro e análise química do solo. *Bragantia* 26:345-352.
- GLORIA, N.A.; R.A. CATANI e T. MATSUO, 1965. Determinação do cálcio e magnésio em plantas pelo método do EDTA. *Anais da Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz"* XXII: 153-172.

- GUTIERREZ, H.C., 1968. Contribuição ao significado fisiológico da relação Ca/K em gergelim (*Sesamun indicum* L.). Dissertação de Mestrado. Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz". Piracicaba, SP. 46 p.
- HAFEZ, A. e D.W. RAINS, 1972. Use of rubidium as a chemical tracer for potassium in long-term experiments in cotton and barley. *Agronomy Journal*, 64:413-417.
- HAFEZ, A.A.R. e P.R. STOUT, 1973. Use of indigenous soil-rubidium absorbed by cotton plants in determining labile soil-potassium pool size. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 37:572-579.
- HAGIN, J. e J. HILLINGER, 1964. Methods for determination of available phosphorus for peanuts. In: Trans. 8th. Int. Cong. Soil Sci. v. 4, p. 5-14.
- HANSEN, E.M., 1972. Studies on the chemical composition of isolated soil solution and the cation absorption by plants. *Pl. Soil.* 37: 589-607.
- HOSSNER, L.R. e E.C. DOLL, 1970. Magnesium fertilization of potatoes as related to liming and potassium. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 34:772-773.
- HUMBERT, R.P., 1955. Nutrient balance in sugar cane nutrition. *The Hawaiian Planter's Record* LV:47-54.
- HUNTER, H.A. e P.F. PRATT, 1957. Extraction of potassium from soils by sulfuric acid. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 21:595-598.
- HUTCHEON, A.T., 1966. Thermodynamics of cation exchange on clay: Ca-K Montmorillonite. *J. Soil Sci.* 17:339-355.

IAEA - International Atomic Energy Agency, Vienna, 1976. *Tracer Manual on Crops and Soils*. 277 p. (Technical Reports Series n° 171).

ISAAC, R.A. e J.D. KERBER, 1971. Atomic absorption and flame photometry: Techniques and uses in soil, plant and water analysis. In: *Instrumental Methods for Analysis of Soils and Plant Tissue*. Editado por Soil Science Society of America. p. 17-37.

JOHANSEN, C.; D.G. EDWARDS e J.F. LONERAGAN, 1968a. Interaction between potassium and calcium in their absorption by intact barley plants: I - Effects of potassium on calcium absorption. *Pl. Physiol.* 43: 1717-1721.

JOHANSEN, C.; D.G. EDWARDS e J.F. LONERAGAN, 1968b. Effects of calcium and potassium concentration on potassium absorption. *Pl. Physiol.* 43: 1722-1726.

KAHN, J.S. e J.B. HANSON, 1957. The effect of calcium on potassium accumulation in corn and soybean roots. *Plant Physiol.* 32:312-316.

KAMPRATH, E.J. e C.D. FOY, 1973. Lime-fertilizer-plant interactions in acid soils. In: *Fertilizer Technology and Use*. Soil Science Society of America. p. 105-151. Madison (USA).

KANEHIRO, Y. e A.T. CHANG, 1956. Cation exchange properties of the Hawaiian Great Soils Groups. Hawaii Agriculture Experiment Station. Technical Bulletin. n° 31. 27 p.

KARIM, M., S. RAHMAN e M. RAHMAN, 1971. <sup>86</sup>Rb as a tracer for potassium: I. Uptake of Rb and K by rice plants in nutrient solution. *Plant Soil*, 35: 179-182.

- KHAN, J.S. e J.B. HANSON, 1957. The effect of calcium on potassium accumulation in corn and soybeans roots. *Pl. Physiol.* 32: 312-316.
- KILMER, V.J. e L.T. ALEXANDER, 1949. Method of making mechanical analysis of soils. *Soil Sci.* 68:15-26.
- LANGHLIN, W.M., 1969. Nitrogen, phosphorus and potassium influence on yield and chemical composition of bluejoint forage. *Agron. J.* 61: 961-964.
- LAROCHE, F.A., 1966. A calagem em solos tropicais de clima úmido. *Fitotecnia Latino Americana.* 3:83-97.
- LARSEN, S., 1952. The use of P-32 in studies on the uptake of phosphorus by plants. *Plant Soil* 4:1-10.
- LAUCHLI, A. e E. EPSTEIN, 1970. Transport of K and Rb in plant roots. The significance of Ca. *Plant Physiol.* 45:639-641.
- LUNDEGARDH, H., 1966. *Plant physiology.* Traduzido por F.M. Irvine. Editado por Oliver e Boyd. Edimburgh e Londres. 549 p.
- MAAS, E.V. e J.E. LEGGETT, 1968. Uptake of  $^{86}\text{Rb}$  and K by excised maize roots. *Plant Physiol.* 43:2054-2056.
- MacLEAN, A.J., 1960. Water soluble K, per cent K-saturation and  $\text{pK}-1/2\text{p}(\text{Ca} + \text{Mg})$  as indices of management effects on K status of soil. In: *Trans. 7th. International Congress of Soil Science.* Madison, V.4, p. 86-91.

- MacROBBIE, E.A. e J. DAINTY, 1958. Ion transport in *Nitellopis obtusa*. *J. Gen. Physiol.* 42:335-353.
- MALAVOLTA, E., 1976. Manual de química agrícola - Nutrição de plantas e fertilidade do solo. Editora Agronômica Ceres. São Paulo. 528 p.
- MARKLAND, F.E., 1969. Influence of nitrogen and potassium on growth, chemical composition and anatomical structure of *Agnostic palustris* Huds. *Diss. Abstr.* 29: 4459.
- MARSCHNER, H. e C.J. SCHIMANSKY, 1971. Suitability of using Rb-86 as a tracer for K in studying uptake by larley plants. *Z. Pflanzener. Bodenk.* 128: 129-143.
- MARSCHNER, H. e H. OSSEMBERG, 1971. Significance of the accompanying anion on the interactions between K and Ca in the high concentration range. *Fert. Abstr.* 4: 360.
- MARTIN, J.P.; R.B. HARDING e S. MURPHY, 1953. Effects of various soil exchangeable cations rations on growth and chemical composition of citrus plants. *Soil Sci.* 76: 285-295.
- McAULIFFE, C.D., N.S. HART, L.A. DEAN e S.B. HENDRICKS, 1948. Exchange reations between phosphates and soils: Hydroxylic surface of soil minerals. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 12:119-123.
- McCOLLUM, W.E., 1958. Influence of potassium on pyruvic kinase from plant tissue. *Soil Sci.* 86: 324-331.

- MEHLICH, A. e N.T. COLEMAN, 1952. Type of soil colloid and the mineral nutrition of plants. *Advances in Agronomy* 4: 67-99.
- MELLO, F.A.F.; H.P. HAAG; M.O.C. BRASIL SOBÓ e H.W.S. MONTEIRO, 1966. A relação K/Mg em plantas jovens de laranjeira. *Anais da ESALQ*, 23: 95.-107.
- MENGEL, K., 1963. Investigations concerning the K/Ca potencial Z. *Pflanze nernähr Düng. Bodenk.* 103: 99-111.
- MENGEL, K. e T. AKSAY, 1954. The potassium concentrations of the soil solution and its effect on the yield of Spring wheat. *Soil Sci.* 77: 419-426.
- MENZEL, R.G. e W.R. HEALD, 1955. Distribution of K, Rb, Cs, and Sr within plants grown in nutrient solutions. *Soil Sci.* 80: 287-293.
- MITCHELL, B.D.; V.C. FARMER e W.J. McHARDY, 1964. Amorphous inorganic materials in soils. *Advance in Agronomy* 16: 327-383.
- NEPTUNE, A.M.L., 1967. Uso de isótopos na fertilidade do solo. In: MALAVOLTA, E.. *Manual de Química Agrícola*. S. Paulo, Editora Agronômica Ceres, p. 530-559.
- NEWBOULD, P., 1963. Relationship between isotopically exchangeable calcium and absorption by plants. *J. Sci. Food Agric.* 14: 311-319.
- OLIVEIRA, V.; A.E. LUDWICK e M.T. BEATTY, 1971. Potassium removed from some southern Brazilian soils by exhaustive cropping and chemical extractions methods. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 35: 763-767.

- OLSEN, S.R., 1952. Measurement of surface phosphate on hydroxylapatite and phosphate rock with radiophosphorus. *J. Phys. Chem.* 56: 630-632.
- OMAR, M.A. e T. KOBBA, 1966. Some observations on the interrelationships of potassium and magnesium. *Soil Sci.* 101\_437-440.
- ORLANDO FQ, J.; E. ZAMBELLO Jr. e N.A. da GLORIA, 1977. Influência sazonal nos resultados das análises químicas de solo. *R. bras. Ci. Solo* 1: 62-64.
- PANDEI, M., 1972. Uptake and accumulation of K, Ca and Mg by plants at increasing concentration of one of the cations in the medium. *Soil Fertil.* 35:1425.
- PETERSON, F.F.; J. RHOADES; M. ARCA e N.T. COLEMAN, 1965. Selective absorption of magnesium ions by vermiculite. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 29: 327-328.
- PIMENTEL GOMES, F., 1973. *Curso de Estatística Experimental*. 5a. ed. Piracicaba, Universidade de São Paulo, Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", 430 p.
- PRATT, P.F., 1965. Potassium. In: *Methods of Soil Analysis*. Agron. Monogr. n° 9, Part 2. Editado por American Society of Agronomy. p. 1019-1030.
- RAINS, D.W., 1968. Kinetics and energetics of light enhanced potassium absorption by corn leaf tissue. *Plant Physiol.* 43:394-400.

- REEVE, N.G. e M.E. SIMNER, 1969. Determination of exchangeable calcium in soils by isotopic dilution. *Agrochemophysica* 1:13-18.
- REITEMEIER, R.F., 1951. Soil potassium. In: NORMAN, A.C. *Advances in Agronomy*. New York, Acad. Press. v. 2, p. 113-159.
- RENNIE, D.A., 1973. Techniques on the use of radio and stable isotopes in soil science and crop production research, Part III: Soil and fertilizer nutrient assessment. Isotopic Manual Revision. IAEA, Viena, 105 p.
- RENNIE, D.A. e R.B. McKERCHER, 1959. Adsorption of phosphorus by four Saskatchewan soils. *Can. J. Soil Sci.* 39: 64-75.
- RETIEF, W.L.; J. DEIST e F.J. HAASBRDEK, 1972. Radiometric assay of calcium-45 in plant material by liquid scintillation corenting. *Agrochemophysica* 4: 11-14.
- RICHARDS, G.E. e E.D. McLEAN, 1963. Potassium fixation and release by clay minerals and soil clays on wetting and drying. *Soil Sci.* 95:308-314.
- RUSSELL, R.S.; J.B. RICKSON e S.N. ADAMS, 1954. Isotopic equilibria between phosphates in soil and their significance in the assessment of fertility by tracer methods. *J. Soil Sci.* 5:85-105.
- RUSSEL, R.S.; E.W. RUSSELL e P.G. MARAIS, 1957. Factors affecting the ability of plants to absorb phosphate from soils. *I.J. Soil Scie.* 8: 248-267.

SALMON, R.C., 1964. Cation exchange reactions. *J. Soil Sci.* 15: 273-283.

SANIK, J. Jr.; A.T. PERKINS e W.G. SCHRENK, 1952. The effect of calcium-magnesium ration on the solubility and availability of plant nutrients. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 16: 263-267.

SANUI, H. e N. PACE, 1968. Chemical and ionization interferences in the atomic spectrophotometric measurement of sodium, potassium, rubidium and cesium. *Ann. Biochem.* 25: 330-346.

SARRUGE, J.R. e H.P. HAAG, 1974. *Análises Químicas em Plantas*. Piracicaba, ESALQ, 56 p.

SCHEFFER, F. e P. SCHACHTSCHABEL, 1966. Los elementos nutritivos para las plantas en el suelo: el potássio. *Revista de la Potassa.* 4:1-7.

SEATZ, L.F., 1954. Phosphate activity measurements in soils. *Soil Sci.* 77: 43-52.

SMITH, P.F.; W. REUTHER; A.W. SPECHT e G. HORNCIAR, 1954. Effect of differential N, K and Mg supply to young Valencia orange trees in sand culture on mineral composition specially of leaves and fibrous roots. *Pl. Physiol.* 29: 349-355.

SMITH, R.C. e E. EPSTEIN, 1964. Ion absorption by short tissue: Kinetics of potassium and rubidium absorption by corn leaf tissue. *Plant Physiol.* 39:992-996.

- SOARES, E., 1975. Influência da relação entre teores trocáveis de cálcio e magnésio do solo na absorção de potássio pelo centeio (*Secale cereale* L.). Piracicaba, ESALQ/USP, 73 p. (Dissertação de Mestrado).
- STEWART, F.C. e L. PRESTON, 1941. The effect of salt concentration upon the metabolism of potato disc and the contrasted effect of potassium and calcium salt with have a common ion. *Pl. Physiol.* 16: 85-115.
- STEWART, F.C.; F. CRANE; K. MILLAR; R.M. ZACHARIUS; R. RABSON e D. MARGOLIS, 1959. Nutritional and environmental effects on the nitrogen metabolism of plants. *In: Symposia of utilization of nitrogen and its compounds by plants.* Ed. H.K. Porter. Cambridge. p. 148-176.
- STEWART, F.E. e D.B. DURZAN, 1965. Metabolism of nitrogeneous compounds. *In: Plant Physiology.* Volume IV A. Ed. F.C. STEWARD. p. 376-686.
- TABATABAY, M.A. e J.J. HANWAY, 1969. Potassium suplying power of Iowa soils at their mineral levels of exchangeable potassium. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 33:105-109.
- TABAYOYONG, F.T. e M. ROBENIOL, 1965. Yield response of sugar cane to fertilizers. *Proceedings I.S.S.C.T.* 12:177-185.
- TALIBUDEEN, D., 1957. Isotopically exchangeable phosphorus in soils: Factors influencing the estimation of labile phosphorus. *J. Soil. Sci.* 8: 86-96.
- TINKER, P.B., 1964a. Studies in soil potassium: III. Cation activity ratios in acid Nigerian soils. *J. Soil Sci.* 15:24-34.

- TINKER, P.B., 1964b. Studies on soil potassium IV. Equilibrium cation activity ratios and responses to potassium fertilizer of Nigerian oil palms. *J. Soil Sci.* 15: 35-41.
- TISDALE, S.L. e W.L. NELSON, 1971. Soil fertility and fertilizers. Ed. Collier Mac Millan International Editions New York - Toronto. 694 p.
- VAN ITALLIE, B., 1938. Cation equilibria in plant in relation to the soil: I. *Soil Sci.* 46: 175-186.
- VAN ITALLIE, B., 1948. Cation equilibria in plant in relation to the soil: II. *Soil Sci.* 65:393-416.
- VAN RAIJ, B. e O.A. CAMARGO, 1973. Influência das bases trocáveis na lixiviação do potássio em colunas de solos. Trabalho apresentado no XIV Congresso Brasileiro de Ciência do Solo.
- VASCONCELLOS, C.A., 1976. Equilíbrio iônico e capacidade de troca de cátions, de alguns solos, em função do pH e dos teores de cálcio e magnésio. Piracicaba, ESALQ/USP, 112 p (Tese de Doutorado).
- VIETS, F.G., 1944. Calcium and other polyvalent cations as accelerators of ion accumulation by excised barley roots. *Pl. Physiol.* 19: 466-480.
- WAISEL, Y., 1962. The effect of Ca on the uptake of monovalent-ions by excised barley roots. *Physiol. Plantarum* 15: 709-724.
- WALKER, J.M. e S.A. BARBER, 1962. Absorption of potassium and rubidium from the soil by corn roots. *Plant Soil*, 17: 243-259.

- WEST, K.R. e M.G. PITMAN, 1967. Rubidium as a tracer for potassium in the marine algae *Ulva lactuca* and *Chaetomorpha darwinii*. *Nature* 214:1262-1263.
- WIKLANDER, L., 1964. Cation and anion exchange phenomena. *In*: BEAR, F.E. Chemistry of the soil. Reinholds Publishing Corporation. New York. p. 163-205.
- WOODRUFF, C.M., 1955. The energies of replacement of calcium by potassium in soils. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 19:167-171.
- YORK, E.T.; R. BRADFIELD e M. PEECH, 1953. Calcium interaction in soils and plant. II: Reciprocal relationships between calcium and potassium in plants. *Soil Sci.* 76: 481-491.
- YORK, E.T.; R. BRADFIELD e M. PEECH, 1954. Influence of lime and potassium on yield and cation composition of plants. *Soil Sci.* 77:53-63.