

PROPRIEDADES ELETROQUÍMICAS E RETENÇÃO ANIÔNICA
DE UM LATOSSOLO VERMELHO-ESCURO
SOB DIVERSAS PRÁTICAS DE MANEJO

JOSÉ FLÁVIO DYNIA
Engenheiro Agrônomo

Orientador: Prof. Dr. OTÁVIO ANTÔNIO DE CAMARGO

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

P I R A C I C A B A

Estado de São Paulo - Brasil

Fevereiro - 1993

Ficha catalográfica preparada pela Seção de Livros da
Divisão de Biblioteca e Documentação - PCLQ/USP

D585p Dynia, José Flávio
Propriedades eletroquímicas e retenção aniônica
de um latossolo vermelho-escuro sob diversas práticas
de manejo. Piracicaba, 1993.
122p. ilus.

Tese - ESALQ
Bibliografia.

1. Latossolo vermelho-escuro - Brasil (Central) 2.
Solo - Propriedade eletroquímica - Alteração 3. Solo-
Retenção aniônica 4. Uso do solo - Efeito I. Escola
Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Piracicaba

CDD 631.41

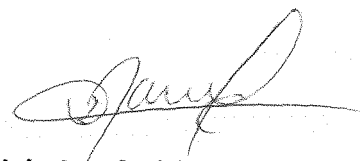
PROPRIEDADES ELETROQUÍMICAS E RETENÇÃO ANIÔNICA
DE UM LATOSSOLO VERMELHO-ESCURO
SOB DIVERSAS PRÁTICAS DE MANEJO

JOSÉ FLÁVIO DYNIA

Aprovado em : 31.03.93

Comissão julgadora:

Dr. Otávio Antônio de Camargo	IAC-ESALQ/USP
Dr. Toshiaki Kinjo	ESALQ/USP
Dr. Jorge de Castro Kiehl	ESALQ/USP
Dr. José Xavier de Almeida Neto	UFG
Dr. Morel Pereira Barbosa Filho	EMBRAPA/CNPAF



Dr. Otávio Antônio de Camargo
Orientador

DEDICATÓRIA

A meus pais, Onofre e Eliza (*in memoriam*)

À Olívia, minha segunda mãe

À Suzana, minha esposa,

Dedico

À Flavinha, minha luz,

Ofereço

AGRADECIMENTOS

Ao Dr. Otávio Antônio de Camargo, que foi muito além da orientação, tornando-se um grande amigo.

A todos os funcionários da Seção de Pedologia do Instituto Agrônomo de Campinas, que me ajudaram. Em especial aos Drs. Wanderlei Tremocoldi e José Maria Ayres da Silva Valadares, respectivamente chefe da Seção e responsável pelo Laboratório de Química do Solo, que muito facilitaram minha atividade nos laboratórios.

Aos colegas Carlos Tadeu dos Santos Dias, João Roberto Ferreira Menk, José Carlos Casagrande, Júlio Cardoso, Luiz Fernando Stone, Orlando Peixoto de Moraes e Amaury Almeida Machado, pela orientação na parte de estatística e computação.

Ao amigo, Dr. José Francisco Valente Moraes, por ceder as amostras de solo do experimento sob sua coordenação.

À EMBRAPA, pela oportunidade oferecida, e ao CNPq, pela bolsa de estudos.

Aos membros da banca examinadora, por se disporem a dedicar parte de seu tempo à leitura e discussão deste trabalho.

SUMÁRIO

	Página
LISTA DE FIGURAS	viii
LISTA DE TABELAS	x
RESUMO	xii
SUMMARY	xiv
1. INTRODUÇÃO	01
2. REVISÃO DE LITERATURA	03
2.1. Propriedades eletroquímicas dos solos de carga variável	03
2.1.1. Efeito da calagem sobre as propriedades eletroquímicas dos solos de carga variável	06
2.1.2. Efeito da adubação fosfatada sobre as propriedades eletroquímicas dos solos de carga variável	07
2.1.3. Efeito da matéria orgânica sobre as propriedades eletroquímicas dos solos de carga variável	09
2.2. Adsorção de fósforo em solos de carga variável	11
2.2.1. Efeito da calagem sobre a adsorção de fósforo	12
2.2.2. Efeito da adubação fosfatada sobre a adsorção de fósforo	15
2.2.3. Efeito da matéria orgânica sobre a adsorção de fósforo	16

2.3. Adsorção de sulfato em solos de carga variável	19
2.3.1. Efeito da calagem sobre a adsorção de sulfato	21
2.3.2. Efeito da adubação fosfatada sobre a adsorção de sulfato	23
2.3.3. Efeito da matéria orgânica sobre a adsorção de sulfato	24
2.4. Adsorção de nitrato	26
2.4.1. Efeito da calagem sobre a adsorção de nitrato	27
2.4.2. Efeito da adubação fosfatada sobre a adsorção de nitrato	28
2.4.3. Efeito da matéria orgânica sobre a adsorção de nitrato	29
3. MATERIAL E MÉTODOS	32
3.1. Solo, tratamentos e amostragem	32
3.2. Análises química e física	35
a) Granulometria	37
b) Óxidos livres de ferro e alumínio	37
c) Óxidos amorfos de ferro e alumínio	38
d) pH em água e em KCl 1 M	38
e) Alumínio trocável	38
f) Cátions trocáveis	39
g) Carbono orgânico	39
h) Fósforo extraível	39
i) Sulfato	40
j) Nitrato	40
3.3. Características eletroquímicas	40
a) Ponto de carga zero (PCZ) e carga elétrica líquida	41
b) Capacidade de troca de cátions e ânions a pH do solo	42
c) Capacidade de troca de cátions a pH 7,0 ...	43

	vii
3.4. Adsorção aniônica	43
a) Adsorção de fósforo	43
b) Adsorção de sulfato	45
c) Adsorção de nitrato	46
3.5. Comparação entre os tratamentos	46
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	48
4.1. Efeito dos tratamentos sobre as propriedades eletroquímicas do solo	48
4.1.1. Ponto de carga zero (PCZ) e carga elé- trica líquida	48
4.1.2. Capacidade de troca de cátions (CTC) e de ânions (CTA)	60
4.2. Efeito dos tratamentos sobre a capacidade de adsorção de fósforo, sulfato e nitrato	65
4.2.1. Adsorção de fósforo	65
4.2.2. Adsorção de sulfato	73
4.2.3. Adsorção de nitrato	84
5. CONCLUSÕES	89
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	90
APÊNDICE	111

LISTA DE FIGURAS

	Página
1. Curvas de titulação potenciométrica das amostras do latossolo vermelho-escuro na camada de 0-20 cm. (T = testemunha; P = fósforo; PAV = fósforo + adubo verde; PCa = fósforo + calcário; PCaAv = fósforo mais calcário + adubo verde)	49
2. Curvas de titulação potenciométrica das amostras do latossolo vermelho-escuro na camada de 20-40 cm. (T = testemunha; P = fósforo; PAV = fósforo + adubo verde; PCa = fósforo + calcário; PCaAv = fósforo mais calcário + adubo verde)	50
3. Curvas de titulação potenciométrica das amostras do latossolo vermelho-escuro na camada de 40-60 cm. (T = testemunha; P = fósforo; PAV = fósforo + adubo verde; PCa = fósforo + calcário; PCaAv = fósforo mais calcário + adubo verde)	51
4. Isotermas de adsorção de fósforo do latossolo vermelho-escuro nos diversos tratamentos, obtidas através da equação de Freundlich. (T = testemunha; P = fósforo; PAV = fósforo + adubo verde; PCa = fósforo + calcário; PCaAv = fósforo mais calcário + adubo verde). O ponto marcado com círculo não foi incluído no cálculo da regressão.	66

5. Isotermas de adsorção de sulfato do latossolo vermelho-escuro nos diversos tratamentos na camada de 0-20 cm, obtidas através da equação de Freundlich. (T = testemunha; P = fósforo; PAv = fósforo + adubo verde; PCa = fósforo + calcário; PCaAv = fósforo + calcário + adubo verde). Os pontos marcados com círculos não foram incluídos no cálculo das regressões 75
6. Isotermas de adsorção de sulfato do latossolo vermelho-escuro nos diversos tratamentos na camada de 20-40 cm, obtidas através da equação de Freundlich. (T = testemunha; P = fósforo; PAv = fósforo + adubo verde; PCa = fósforo + calcário; PCaAv = fósforo + calcário + adubo verde). 76
7. Isotermas de adsorção de sulfato do latossolo vermelho-escuro nos diversos tratamentos na camada de 40-60 cm, obtidas através da equação de Freundlich. (T = testemunha; P = fósforo; PAv = fósforo + adubo verde; PCa = fósforo + calcário; PCaAv = fósforo + calcário + adubo verde). Os pontos marcados com círculos não foram incluídos no cálculo das regressões 77

LISTA DE TABELAS

	Página
1. Composição dos tratamentos de campo aplicados ao latossolo vermelho-escuro utilizado no trabalho.	33
2. Granulometria e teores de óxidos de ferro e alumínio do latossolo vermelho-escuro utilizado no trabalho	35
3. Atributos químicos do latossolo vermelho-escuro nos diversos tratamentos	36
4. Força iônica (I) da solução do latossolo vermelho-escuro nos diferentes tratamentos e camadas - média de duas repetições	55
5. Carga elétrica líquida do latossolo vermelho-escuro (meq/100g) nos diversos tratamentos, a três valores de pH. Os valores foram estimados com base na curva de titulação em KCl 0,001 M	56
6. Valores de Δ pH do latossolo vermelho-escuro nos diversos tratamentos e camadas	57

7. Valores de CTC ao pH natural (CTC nat), CTC ao pH 7,0 (CTC 7) e CTA ao pH natural (CTC nat) de um latossolo vermelho-escuro submetido a tratamento com fósforo, calcário e adubo verde	61
8. Parâmetros das equações de regressão ajustadas às isotermas de adsorção de fósforo das amostras do latossolo vermelho-escuro, segundo o modelo de Freundlich	67
9. Variação do potencial elétrico (ψ_0) dos colóides do latossolo vermelho-escuro nos diversos tratamentos	71
10. Parâmetros das equações de regressão ajustadas às isotermas de adsorção de sulfato das amostras do latossolo vermelho-escuro, segundo o modelo de Freundlich	78
11. Capacidade de adsorção de nitrato do latossolo vermelho-escuro em função dos tratamentos - médias de duas repetições	85

PROPRIEDADES ELETROQUÍMICAS E RETENÇÃO DE ANIÔNICA DE UM
LATOSSOLO VERMELHO-ESCURO SOB DIVERSAS PRÁTICAS DE MANEJO

Autor: JOSÉ FLÁVIO DYNIA

Orientador: PROF. DR. OTÁVIO ANTÔNIO DE CAMARGO

RESUMO

Os solos tropicais muito intemperizados caracterizam-se por apresentarem carga elétrica predominantemente variável. Diversas práticas de manejo comumente utilizadas na exploração agrícola desses solos (por exemplo, a calagem, a adubação fosfatada e a adição de matéria orgânica), causam alterações na sua carga elétrica, e conseqüentemente afetam a disponibilidade dos nutrientes para as plantas, de vez que tais cargas são responsáveis pela adsorção/dessorção de cátions e ânions no sistema. As informações disponíveis sobre o assunto vêm principalmente de trabalhos de laboratório e casa de vegetação, em geral de curta duração. Verifica-se uma escassez de dados de pesquisa que permitam avaliar os efeitos cumulativos e de longo prazo dessas práticas, sobre a dinâmica e a disponibilidade dos nutrientes para as plantas, em condições de campo.

No presente trabalho, estudaram-se as alterações de algumas características eletroquímicas e da capacidade de retenção de ânions de um solo de carga variável (latossolo vermelho-escuro), causadas por tratamentos com adubo fosfatado, adubo fosfatado + adubo verde, adubo fosfatado + calcário, e adubo fosfatado + calcário + adubo verde. Os tratamentos foram aplicados parceladamente ao longo de seis anos, no solo submetido a dezessete cultivos sucessivos com arroz, feijão, trigo ou milho. Constatou-se que a adubação fosfatada (334 ppm de P) e a adubação fosfatada + calagem (5,5 t/ha) realizadas nesse período aumentaram a carga líquida e a CTC ao pH natural, e diminuíram a capacidade de adsorção de fosfato, sulfato e nitrato do solo, mas não afetaram o ponto de carga zero (PCZ), a CTC ao pH 7,0 e a capacidade de troca de ânions (CTA) a pH natural. Os tratamentos que associaram a adubação fosfatada e a calagem tiveram efeitos mais acentuados do que a adubação fosfatada, isoladamente. A influência desses tratamentos foi verificada três anos após o término de sua aplicação, revelando importante efeito residual deles sobre as características do solo.

A adubação verde (16 t/ha de matéria seca de guandu), associada à incorporação dos resíduos das culturas e na presença de adubação fosfatada ou adubação fosfatada + calagem, não influenciou as propriedades eletroquímicas e a capacidade de retenção de ânions do solo.

ELETROCHEMICAL PROPERTIES AND ANIONIC RETENTION OF A
DARK-RED LATOSOL UNDER SEVERAL MANAGEMENT CONDITIONS

Author: JOSÉ FLÁVIO DYNIA

Adviser: PROF. DR. OTÁVIO ANTÔNIO DE CAMARGO

SUMMARY

Highly weathered tropical soils are characterized by having a predominantly variable charge. Many management practices commonly used in the exploitation of these soils (e.g., liming, phosphate application and manuring) are known to modify their electrical charge and the sorption/dessorption of cations and anions, as this process is partially governed by the charges existing in the soil system. Available information on this subject comes mainly from short-term laboratory and greenhouse experiments. There is a scarcity of data regarding to the cumulative and long-term effects of those practices used at farm-scale levels, on the dynamics and availability of nutrients to the plants, under field conditions.

In the present work, changes in some eletrochemical properties and in the anion sorption capacity of a variable charge soil (dark-red latosol) were studied, as

influenced by treatments with phosphate, phosphate + green manure (*Cajanus cajan*), phosphate + lime, and phosphate + lime + green manure, applied during a six years period. In this period rice, bean, wheat or corn, were grown in seventeen successive crops. Phosphate (total 334 ppm P) and phosphate + lime (total 5,5 t/ha) were shown to increase net electric charge and CEC at soil natural pH, to decrease the phosphate, sulfate and nitrate adsorption capacity, and not to affect zero point of charge (ZPC), CEC at pH 7.0, or anion exchange capacity (AEC) of the soil at its natural pH. The effects of phosphate + lime were more pronounced than that of phosphate alone. Green manure (total 16 t/ha, dry matter), in association with culture residues and phosphate or phosphate + lime, did not influence electrochemical properties or the anion sorption capacity of the soil.

1. INTRODUÇÃO

A fração argila dos solos tropicais altamente intemperizados é constituída predominantemente de caulinita e óxidos de ferro e alumínio, minerais que lhes conferem característica de apresentarem carga elétrica variável. Alterações no pH, na adsorção específica de ânions, na proporção e quantidade de cátions trocáveis e na matéria orgânica modificam a distribuição das cargas elétricas, e, por consequência, as propriedades eletroquímicas desses solos.

Em sua maioria, os trabalhos relacionados aos efeitos da variação do pH, da adsorção específica de ânions e da matéria orgânica sobre as propriedades eletroquímicas dos solos tropicais foram realizados em laboratório ou casa de vegetação, em experimentos de curta duração. Os resultados indicam que tratamentos com calcário, fósforo e matéria orgânica alteram as propriedades eletroquímicas e o equilíbrio de nutrientes nesses solos. Partindo da hipótese de que esses tratamentos causam as mesmas alterações quando aplicados a campo, procurou-se avaliar seus efeitos, sob condições de lavoura, nas propriedades eletroquímicas e na

capacidade de retenção aniônica de um solo de carga variável da região do Brasil Central.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. Propriedades eletroquímicas dos solos de carga variável

A maior parte das reações que controlam a disponibilidade dos nutrientes para as plantas depende de fenômenos físico-químicos que ocorrem na interface sólido-solução do solo. A fração coloidal constitui a parte ativa do solo, sendo a principal responsável pelos processos de troca iônica que ocorrem entre a fase sólida e a solução. A adsorção e a dessorção de íons pela fase sólida dependem, entre outras coisas, das cargas elétricas existentes na fração coloidal do solo.

As cargas elétricas no material mineral originam-se das substituições isomórficas entre íons de mesmo número de coordenação e de valências diferentes, no interior dos cristais, ou da adsorção de íons determinantes de potencial elétrico, caso específico do H^+ e do OH^- em solo. No caso de substituições isomórficas, a carga elétrica é permanente, e seu sinal é geralmente negativo. No segundo caso, a carga é variável, e pode ser negativa, positiva ou nula, dependendo da carga e da concentração dos íons

determinantes de potencial (UEHARA & GILLMAN, 1980).

Solos tropicais altamente intemperizados, como os da ordem Oxisol, apresentam carga elétrica variável devido à predominância, na sua fração coloidal, de óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio (RAIJ & PEECH, 1972; GILLMAN & BELL, 1976; MORAIS et al., 1976). Esses minerais têm caráter anfótero e sua carga elétrica de superfície é controlada, predominantemente, pela adsorção ou dessorção de H^+ e OH^- , principais íons determinantes de potencial no solo (RAIJ & PEECH, 1972). Uma característica peculiar desses solos é a coexistência de cargas elétricas positivas e negativas na superfície dos minerais, em condições naturais. Como a distribuição relativa dessas cargas de sinais contrários varia com o pH e com a concentração iônica da solução do solo (RAIJ & PEECH, 1972), alterações desses fatores resultam em mudanças na capacidade de retenção de cátions (CTC) e ânions (CTA) pelo solo.

Um importante parâmetro usado para descrever o comportamento eletroquímico dos solos de carga variável é o seu ponto de carga zero (PCZ). O PCZ é definido (RAIJ & PEECH, 1972) como o pH da solução em equilíbrio com o solo, no qual a soma algébrica das cargas elétricas na superfície dos colóides é nula. Quando o pH do solo está acima do PCZ, as cargas negativas predominam sobre as positivas, resultando uma carga líquida negativa para o sistema. Ao contrário, em valores de pH abaixo do PCZ, predominam as cargas positivas,

e a carga líquida é positiva.

Assim, a posição do pH do solo em relação ao PCZ fornece indicações sobre a distribuição relativa de suas cargas elétricas. Essa informação pode também ser obtida através do ΔpH , parâmetro que é definido como a diferença entre o pH do solo em KCl N e o pH em água, ou seja, $\Delta\text{pH} = \text{pH}(\text{KCl N}) - \text{pH}(\text{água})$ (MEKARU & UEHARA, 1972). Um ΔpH positivo indica que o pH do solo está abaixo do PCZ, e o solo apresenta carga líquida positiva ($\text{CTA} > \text{CTC}$). Se o ΔpH é negativo, o pH está acima do PCZ, e o solo apresenta carga líquida negativa ($\text{CTC} > \text{CTA}$) (RAIJ & PEECH, 1972). Em geral o ΔpH na camada arável dos solos é negativo. No entanto, isso não implica em total ausência de cargas positivas nessa camada. Um pequeno número de sítios com carga positiva pode ocorrer na superfície das partículas, possivelmente em áreas isoladas das cargas negativas e fisicamente distantes destas o suficiente para evitar sua neutralização (SANCHEZ, 1976).

Embora seja uma propriedade relativamente estável dos solos de carga variável, o PCZ é afetado pela adsorção específica de ânions (UEHARA & KENG, 1975) e pelo teor de matéria orgânica do solo (RAIJ & PEECH, 1972; MORAIS et al., 1976).

2.1.1. Efeito da calagem sobre as propriedades eletroquímicas dos solos de carga variável

O potencial produtivo dos solos tropicais de carga variável é limitado, entre outros fatores, por sua elevada acidez, a qual se reflete, geralmente, na presença de alumínio trocável em níveis tóxicos às plantas. A calagem é a prática mais recomendada para eliminar tal limitação.

Em seu estudo sobre as propriedades eletroquímicas de alguns oxissolos e alfissolos do estado de São Paulo, RAIJ & PEECH (1972) demonstraram a dependência da distribuição das cargas elétricas na superfície dos colóides desses solos de carga variável em relação ao pH. Os autores observaram que à medida que o pH do solo aumentava, as cargas negativas aumentavam, e as cargas positivas diminuíam. Como consequência, aumentava a carga líquida negativa. O mesmo tipo de comportamento foi observado por MORAIS et al. (1976) em oxissolos, alfissolos e ultissolos da Amazônia e do estado da Bahia. Outros autores, trabalhando com diferentes solos ácidos de carga variável também constataram aumentos de carga líquida negativa do solo, com o aumento do pH causado pela calagem (SMYTH & SANCHES, 1983; HAYNES, 1983; BOLAN et al., 1988; NAIDU et al., 1990).

Os resultados de alguns dos trabalhos acima citados (RAIJ & PEECH, 1972; MORAIS et al., 1976; NAIDU et al., 1990) indicam que o aumento das cargas negativas e a redução das cargas positivas devido à elevação do pH não é

proporcional. Além disso, embora as cargas positivas diminuam com o aumento do pH, as mesmas não são totalmente neutralizados, e parte delas pode persistir mesmo a valores elevados de pH (MORAIS et al., 1976; NAIDU et al., 1990).

Assim, como se espera em solos de carga variável, o aumento do pH devido à calagem, além de neutralizar o alumínio trocável, aumenta a carga negativa desses solos, e portanto causa aumentos na sua CTC. Contrariamente, diminui as cargas positivas, e reduz sua capacidade de troca de ânions (CTA).

2.1.2. Efeito da adubação fosfatada sobre as propriedades eletroquímicas dos solos de carga variável

A aplicação de fertilizantes fosfatados é prática obrigatória nos solos tropicais de carga variável, devido sua generalizada deficiência em fósforo. A par de sua função como nutriente, o fosfato aplicado apresenta também o efeito de aumentar a CTC desses solos (MEKARU & UEHARA, 1972; WANN & UEHARA, 1978; GILLMAN & FOX, 1980). Tal efeito origina-se da adsorção específica do fosfato aos minerais do solo. Nesse tipo de adsorção, o ânion desloca hidroxilas e/ou moléculas de água que se encontram coordenadas com ferro ou alumínio da superfície dos sesquióxidos, aumentando a carga negativa dessas superfícies. A baixos valores de pH do

solo, o aumento da CTC produzido pela adsorção do fosfato parece ocorrer, principalmente, pelo deslocamento de moléculas de água. À medida que o pH se eleva aproximando-se da neutralidade, o aumento da CTC possivelmente ocorre em função do deslocamento de grupos hidroxila por íons fosfato de maior valência, como o HPO_4^{2-} (SAWHNEY, 1974).

Embora incrementos consideráveis da CTC possam ser obtidos com a aplicação de fosfato aos solos, as doses necessárias para tal são geralmente antieconômicas, como demonstram os resultados de alguns trabalhos (MEKARU & UEHARA, 1972; SCHALSCHA et al., 1974b; GILLMAN & FOX, 1980; SMYTH & SANCHEZ, 1980). Um exemplo ilustrativo é fornecido pelos resultados de SMYTH & SANCHEZ (1980) para um latossolo vermelho-escuro de cerrado. Na ausência de calagem, 540 ppm de fósforo foram necessários para elevar em cerca de 10% as cargas negativas do solo (de 1,61 para 1,78 meq/100g). Com a calagem, o aumento foi de cerca de 34% (de 2,14 para 2,86 meq/100g), para a mesma dose de fósforo. O maior aumento de cargas no solo com calagem corrobora a observação (SAWHNEY, 1974) de que menores quantidades de fósforo são necessárias para causar igual aumento da CTC em solo com pH alto do que no mesmo solo com pH baixo.

Paralelamente ao aumento da CTC, a adsorção de fosfato provoca decréscimo da CTA, pela redução do número de cargas positivas do solo. Como no caso da CTC, somente doses elevadas de fosfato parecem capazes de promover redução

considerável na quantidade de cargas positivas. Cita-se, novamente, o trabalho de SMYTH & SANCHEZ (1980) como exemplo. A aplicação de 540 ppm de fósforo reduziu a CTA do solo de 0,33 meq/100g para 0,06 meq/100g, mas 380 ppm de fósforo causaram apenas uma pequena redução da mesma, de 0,33 para 0,24 meq/100g.

2.1.3. Efeito da matéria orgânica sobre as propriedades eletroquímicas dos solos de carga variável

A matéria orgânica é o principal componente responsável pelo desenvolvimento de cargas negativas nos solos tropicais de carga variável, sendo consenso geral que sua manutenção é de vital importância para a CTC desses solos.

Além de contribuir para o aumento da CTC, a matéria orgânica tem influência também sobre o PCZ de tais solos. Em geral, a presença da matéria orgânica tende a deslocar o PCZ para valores mais baixos de pH (RAIJ & PEECH, 1972). Possivelmente, ânions orgânicos resultantes da decomposição da matéria orgânica são adsorvidos especificamente à superfície dos sesquióxidos presentes nesses solos. A carga líquida resultante da adsorção aumenta a CTC do solo (ou reduz a CTA) sem alterar seu pH. Como resultado, a relação carga-pH modifica-se e o PCZ torna-se

mais baixo (SANCHEZ, 1976; TATE & THENG, 1980).

Evidências indiretas desse efeito da matéria orgânica são apresentados em alguns trabalhos (RAIJ & PEECH, 1972; MORAIS et al., 1976), nos quais se verifica que o PCZ de camadas superficiais dos solos (mais ricas em matéria orgânica) é sempre menor do que nas camadas inferiores. Por exemplo, a diferença entre teores de matéria orgânica nos horizontes A (2,5% de carbono orgânico) e B (0,7% de carbono orgânico) de um oxissolo testado por RAIJ & PEECH (1972) resultou numa diferença de PCZ de 3,9 para 6,2 verificados, respectivamente, nos horizontes A e B. Essa diferença nos teores de matéria orgânica entre os dois horizontes foi responsável também pela ocorrência de carga líquida negativa no horizonte A, e de carga líquida positiva no horizonte B. Uma evidência mais direta e consistente da relação entre o PCZ e a matéria orgânica foi demonstrada recentemente por SIQUEIRA et al. (1990). Utilizando amostras de latossolos de diferentes regiões do país, os autores verificaram a existência de correlações negativas significativas entre o PCZ e o teor de matéria orgânica em diversas camadas nos perfis dos solos. No mesmo trabalho, verificou-se que matéria orgânica (sob a forma de resíduos culturais e adubos verdes) incorporada anualmente a um dos solos, num período de seis anos, tendeu a reduzir seu PCZ.

2.2. Adsorção de fósforo em solos de carga variável

A deficiência de fósforo é um dos principais problemas de fertilidade dos solos tropicais de carga variável. Esses solos têm, em geral, alta capacidade de adsorção de fósforo. A adubação fosfatada, nesses casos, torna-se indispensável para suplantar a capacidade de adsorção e elevar o teor de fósforo na solução a níveis suficientes para manter o desenvolvimento normal das plantas.

Nesses solos, óxidos-hidróxidos de ferro e alumínio são os principais componentes da fração coloidal responsáveis pela fixação do fósforo (PARFITT, 1978). O processo envolve um curto período de adsorção do fosfato à superfície dos minerais, seguido de um período de reações lentas em que o íon é gradualmente removido da solução do solo (MUNNS & FOX, 1976) até se atingir o equilíbrio entre a fase sólida e a solução. Embora em condições especiais possam ocorrer outras formas de fixação, existe atualmente consenso quase generalizado de que o fosfato é adsorvido especificamente à superfície dos minerais do solo, através de reações de troca de ligantes (PARFITT, 1978; MOTT, 1981; GOLDBERG & SPOSITO, 1985). Nesse tipo de reação o ânion fosfato entra em coordenação com os íons ferro e/ou alumínio da superfície dos minerais, formando ligações covalentes muito estáveis. No caso dos óxidos de ferro, pares FeOH e/ou FeOH_2^+ da superfície reagem com o fosfato da solução formando

um complexo do tipo $\text{FeOP}(\text{O}_2)\text{OFe}$ (PARFITT et al., 1975; PARFITT, 1977). Reação semelhante ocorre com os minerais com octaedro de alumínio na sua estrutura (gibbsite e caulinita). Nestes, o fosfato se liga a grupos $\text{Al}(\text{OH})\text{H}_2\text{O}$ da superfície da gibbsite e das arestas quebradas de caulinita (MULJADI et al., 1966; PARFITT, 1977; PARFITT et al., 1977), resultando na formação de complexo do tipo $\text{AlOP}(\text{O}_2)\text{OAl}$ (PARFITT, 1977), semelhante na estrutura àquele formado na reação com os óxidos de ferro.

A alta capacidade de fixação de fósforo dos solos ácidos ricos em óxidos-hidróxidos de ferro e de alumínio resulta em baixa solubilidade do elemento. No entanto, algumas práticas de manejo comumente utilizadas na exploração desses solos alteram a distribuição relativa das cargas elétricas, ou geram efeitos de competição iônica que podem afetar a adsorção do fósforo, com reflexos na sua disponibilidade para as plantas. Alguns desses aspectos são discutidos a seguir.

2.2.1. Efeito da calagem sobre a adsorção de fósforo

A par de seu efeito corretivo da acidez, a calagem afeta a solubilidade do fósforo nos solos ácidos tropicais. SANCHEZ & UEHARA (1980) consideram que um dos principais efeitos esperados da calagem é o aumento da disponibilidade de fósforo para as plantas. No entanto, como

indicam os resultados contraditórios da literatura, os efeitos da calagem podem ser muito variáveis. Entre outros exemplos, citam-se os trabalhos de AMARASIRI & OLSEN (1973), NAIDU et al. (1990b) e REEVE & SUMNER (1970) que mostraram aumento, diminuição e ausência de efeito da calagem sobre a adsorção de fósforo em solos ácidos.

A carga elétrica na superfície dos minerais anfóteros dos solos é dependente do pH, e se torna progressivamente mais negativa à medida que aumenta o pH da solução (RAIJ & PEECH, 1972). O conseqüente aumento da repulsão eletrostática de ânions deve contribuir para a redução da adsorção do fosfato (SMYTH & SANCHEZ, 1980), ou para reduzir a força de adsorção do mesmo aos colóides do solo (BOWDEN et al., 1980). Outra hipótese não excludente da anterior, sustentada por alguns pesquisadores (MULJADI et al., 1966; PARFITT, 1977) é a de que o aumento do pH do solo provocado pela calagem resulta em aumento da competição entre os íons hidroxila e fosfato pelos mesmos sítios de adsorção específica na superfície dos minerais. À luz dessas hipóteses, deve-se esperar que a calagem reduza a adsorção de fósforo nos solos ácidos com carga variável.

Os resultados contraditórios encontrados na literatura parecem estar relacionados com as diferentes condições experimentais sob as quais a adsorção é avaliada. Variações no processo de incubação dos solos com o calcário e o fosfato são a principal causa para as divergências

observadas. Entre outros aspectos experimentais, a secagem do solo após a incubação com calcário e antes da aplicação do fosfato modifica de maneira significativa os resultados (HAYNES, 1982).

Nos casos em que a adsorção de fosfato é aumentada pela calagem, a precipitação do alumínio trocável, sob a forma de $Al(OH)_3$, resulta na formação de novas superfícies altamente reativas na adsorção de fosfato (HAYNES, 1982). Quando o solo é submetido à secagem após a calagem e com o passar do tempo, os polímeros de hidróxi-alumínio amorfos resultantes da neutralização do alumínio trocável tendem a se cristalizar. No estado amorfo, os polímeros apresentam capacidade de adsorção de fosfato quatro a cinco vezes maior do que quantidade equivalente de $Al(OH)_3$ na forma de gibsitita (KWONG & HUANG, 1978). Essa parece ser a razão porque os solos ácidos em geral adsorvem mais fosfato logo após a calagem, quando não sofrem secamento.

Mesmo na ausência de secamento, o aumento do tempo de contato entre o calcário e o solo propiciaria a cristalização dos polímeros de hidróxi-alumínio formados (HAYNES, 1982), reduzindo a capacidade de adsorção de fósforo. Portanto, solos que tenham recebido calagem provavelmente terão sua capacidade de retenção de fosfato diminuída com o passar do tempo (VOLKWEISS, 1973), embora a curto prazo possa ocorrer redução na disponibilidade de

fósforo.

2.2.2. Efeito da adubação fosfatada sobre a adsorção de fósforo

YOUNGE & PLUCKNETT (1966) desenvolveram o conceito segundo o qual adubações fosfatadas tenderiam a reduzir a alta capacidade de fixação de fósforo de solos ácidos tropicais. Efetivamente, trabalho de BARROW (1974) com diversos solos da Austrália (os quais tinham sido incubados com fosfato por doze meses em laboratório, ou haviam recebido adubações fosfatadas no campo três anos antes), demonstrou que a adição prévia de fosfato reduziu a capacidade de adsorção deste ânion pelos solos. As curvas de adsorção foram deslocadas e suas declividades diminuíram, indicando redução no poder tampão de fósforo. Segundo aquele autor, parte do fosfato adicionado havia se convertido em formas que bloquearam os sítios de adsorção, tornando-os inativos para novas reações e reduzindo, assim, o poder tampão de fósforo do solo. As doses do elemento utilizadas nesse trabalho foram altas (500 - 1500 μg P/g nos solos incubados em laboratório e 100 - 200 kg P/ha nos solos no campo). Considerando-se as quantidades de fósforo utilizadas nas propriedades agrícolas (geralmente bem menores que as usadas no experimento), os efeitos das adubações fosfatadas devem ser pequenos, podendo-se supor em tais condições que o

poder tampão de fósforo dos solos permaneça praticamente constante por vários anos (BARROW, 1974). No entanto, a falta de informações concretas sobre os efeitos a longo prazo de aplicações sequenciais de pequenas quantidades de fosfato levanta a necessidade de investigações sobre o tema.

Além de bloquear os sítios de adsorção específica na superfície dos colóides, a aplicação de fósforo torna o ΔpH mais negativo, diminui o PCZ e aumenta a carga líquida negativa dos solos de carga variável (WANN & UEHARA, 1978; GILLMAN & FOX, 1980; SMYTH & SANCHEZ, 1980; HAYNES, 1983). A repulsão eletrostática de ânions resultante dessas alterações possivelmente também contribui para a redução da adsorção de novas doses de fósforo posteriormente aplicadas ao solo. Indicações nesse sentido são encontradas nos trabalhos de SMYTH & SANCHEZ (1980) e HAYNES (1983), e corroboram a observação (MULJADI et al., 1966), de que a adsorção de fósforo diminui com o aumento da carga negativa dos solos.

2.2.3. Efeito da matéria orgânica sobre a adsorção de fósforo

A camada arável dos solos tropicais adsorve, em geral, menos fosfato do que as camadas subsuperficiais, mesmo sendo o perfil homogêneo quanto à textura e à mineralogia. A diferença é atribuída ao maior teor de

matéria orgânica da camada arável, o que contribuiria para reduzir a adsorção (FOX & KAMPRATH, 1970; MOSHI et al., 1974). Correlações negativas significativas entre os teores de matéria orgânica dos solos e sua capacidade de retenção de fósforo são registradas na literatura (FASSBENDER, 1969; LEAL & VELLOSO, 1973; OWUSU-BENNOAH & ACQUAYE, 1989), embora não reflitam, necessariamente, uma relação direta de causa e efeito (SANCHEZ & UEHARA, 1980). Não obstante esta ressalva, desde muito tempo admite-se que a matéria orgânica adicionada ao solo contribui para aumentar a disponibilidade de fósforo para as plantas (DALTON et al., 1952). Em alguns trabalhos dessa época, demonstrou-se que diversos ânions orgânicos, comuns nos solos, reduzem a fixação do fósforo (SWENSON et al., 1949; STRUTHERS & SIELING, 1950; DALTON et al., 1952). Considerava-se que sob certas condições, diversos ânions orgânicos (tais como citrato, oxalato, tartarato, malato, malonato, galacturonato e outros), formavam complexos estáveis com ferro e alumínio do solo, evitando em parte a fixação do fósforo adicionado, ou mesmo tornando disponível o fósforo já fixado pelo solo. Essas idéias permanecem válidas ainda hoje embora algumas pesquisas da época (RENNIE & MCKERCHER, 1958) e outras mais recentes (HARTER, 1969) indiquem que a presença de matéria orgânica aumenta a retenção do fósforo, ou ainda (APPELT et al., 1975), que não a afeta.

A possibilidade de compostos orgânicos

competirem, efetivamente, com o fosfato pelos sítios de adsorção do material do solo, reduzindo a fixação, é reforçada por resultados de diversos trabalhos recentes (DEB & DATTA, 1967; NAGARAJAH et al., 1970; LOPEZ-HERNANDEZ et al., 1979; KAFKAFI et al., 1988; EASTERWOOD & SARTAIN, 1990). Segundo DEB & DATTA (1967), a efetividade dos ânions orgânicos na redução da fixação do fósforo depende, entre outros fatores, de sua natureza físico-química e das condições do meio, especialmente do pH do solo. Possivelmente esta seja a razão da discrepância de resultados entre os trabalhos que indicam efeitos negativos, em relação àqueles que apontam efeitos positivos da matéria orgânica sobre a disponibilidade do fósforo nos solos.

Apesar de alguns resultados conflitantes, significativa parte da literatura sobre o assunto indica que produtos da decomposição de adubos verdes ou resíduos de culturas podem aumentar a disponibilidade de fósforo para as plantas em solos com alta capacidade de fixação. Por exemplo, SHARPLEY & SMITH (1989) constataram redução do teor de P ocluso e aumento da disponibilidade de fósforo em vários solos tratados com resíduos culturais de natureza diversa. O aumento da disponibilidade de fósforo foi atribuído a um possível bloqueio e redução do potencial de carga dos sítios de adsorção de fósforo pelos produtos de decomposição dos resíduos culturais. Resultados semelhantes foram obtidos por LE MARE et al. (1987), trabalhando com um latossolo de

cerrado. Eles constataram que embora não tenham afetado a capacidade de adsorção de fósforo do solo, tratamentos com resíduos culturais e adubos verdes (incorporados anualmente ao solo ao longo de um período de sete anos, em condições de campo) aumentaram a proporção de fosfato isotopicamente trocável e a concentração de fosfato em solução mantida por determinada quantidade de fosfato adsorvido.

2.3. Adsorção de sulfato em solos de carga variável

O ânion sulfato é a principal forma mineral do enxofre no solo, em condições aeróbicas, e também a forma preferencialmente absorvida pelas plantas (HARWARD & REISENAUER, 1966). A disponibilidade e a movimentação do sulfato no solo dependem, entre outros fatores, das reações de adsorção que ocorrem entre o sulfato presente na solução do solo e os minerais da fração argila. A capacidade de adsorção varia de solo para solo em função de suas características físico-químicas particulares. Solos muito intemperizados, ricos em sesquióxidos, adsorvem quantidades expressivas de sulfato (HARWARD & REISENAUER, 1966; PARTIFF, 1978). No caso de solos tropicais a capacidade de adsorção de sulfato assume grande importância, tanto sob o aspecto do armazenamento do ânion no perfil (como um meio de reduzir perdas por lixiviação na época chuvosa), como por seus efeitos sobre a disponibilidade de enxofre para as plantas

(COUTO et al., 1979).

O mecanismo de ligação do sulfato aos colóides do solo é ainda um tema controverso. Evidência disso são os vários modelos que têm sido propostos para explicar as reações desse ânion com os minerais do solo. Os resultados da literatura parecem indicar a existência de mais de um mecanismo de adsorção. Embora se admita a ocorrência de adsorção eletrostática (MOTT, 1981; MARSH et al., 1987; CAMARGO & RAIJ, 1989), a maior parte dos trabalhos nesta área indica que o sulfato sofre também adsorção específica, através de reações de troca de ligantes entre o SO_4^{2-} da solução e as superfícies adsorptivas (GEBHARDT & COLEMAN, 1974; PARFITT & RUSSEL, 1977; PARFITT & SMART, 1978; RAJAN, 1978, 1979; ZHANG et al., 1987; MARCANO-MARTINEZ & McBRIDE, 1989; TURNER & KRAMER, 1991). O mecanismo envolve a reação do ânion com os íons ferro e/ou alumínio expostos na superfície das partículas do solo (HARWARD & REISENAUER, 1966), os quais estão coordenados com grupos aquo (OH_2) ou hidroxilos (OH^-).

A liberação de OH^- para a solução (com conseqüente aumento do pH) durante o processo de adsorção do sulfato e o aumento de carga negativa das superfícies (HUE et al., 1985; ZHANG et al., 1987), são postulados como fortes evidências da adsorção específica do sulfato. No entanto, sabe-se que o sulfato é adsorvido menos fortemente que o fosfato (PARFITT & RUSSEL, 1977) e que o processo de adsorção

é dependente do pH do meio (BARROW, 1970; COUTO et al., 1979; BOLAN et al., 1986; NODVIN et al., 1986). Além disso, o sulfato parece não competir efetivamente com o fosfato pelos sítios de adsorção (RYDEN et al., 1987). CURTIN & SYERS (1990) sugerem que o sulfato sofre uma "adsorção específica de baixa afinidade", termo cunhado por UEHARA & GILLMAN (1981) para definir a situação na qual, apesar da forte energia de ligação, o ânion não se torna quimicamente coordenado com os átomos dos metais (Fe e Al) da superfície dos minerais. Em apoio a esta hipótese, alguns pesquisadores (BOLAN & BARROW, 1984; BARROW, 1985) consideram que a adsorção do sulfato se dá em um plano mais afastado da superfície adsorvente do que o plano de adsorção do fosfato.

Como se observa, a dinâmica do sulfato no solo depende das características da carga elétrica existente na superfície dos minerais que compõem sua fração coloidal. Nos solos de carga variável, tais características são alteradas, entre outros fatores, pela calagem, adubação fosfatada e adição de matéria orgânica.

2.3.1. Efeito da calagem sobre a adsorção de sulfato

A adsorção de sulfato é altamente dependente do pH do solo. Diversos trabalhos têm demonstrado que a adsorção diminui com o aumento do pH da solução (BARROW, 1970; COUTO et al., 1979; BOLAN et al., 1986; NODVIN et al.,

1986; MARSH et al., 1987; GUADALIX & PARDO, 1990). Assim, como consequência da calagem, o teor de sulfato na solução do solo se eleva (HARWARD & REISENAUER, 1966; BOLAN et al., 1988), aumentando sua disponibilidade para as plantas. No entanto, na ausência de absorção pelas raízes das plantas, o sulfato liberado para a solução do solo pode ser lixiviado. Alguns trabalhos realizados em laboratório com colunas de solos demonstram claramente que a calagem favorece a lixiviação do sulfato (CHAD et al., 1962; BOLAN et al., 1988).

Em vista das considerações acima deve-se esperar que a calagem, ao lado dos benefícios bem conhecidos, apresente a desvantagem de facilitar a lixiviação do sulfato no perfil do solo. Dependendo da duração e intensidade das chuvas numa dada região, a lixiviação pode ser intensa. No entanto, o sulfato lixiviado da camada arável pode ser retido, pelo menos em parte, nas camadas inferiores do solo. Condições de acidez favoráveis ao desenvolvimento de cargas positivas (CAMARGO & RAIJ, 1989), e/ou maior capacidade de adsorção de sulfato das camadas subjacentes à camada arável, podem contribuir para manter parte do sulfato lixiviado ainda ao alcance das raízes de plantas com sistema radicular profundo. Havendo uma camada com tais características, a taxa de lixiviação do ânion pode ser reduzida, particularmente se sua concentração na solução do solo é baixa (BLACK & WARING, 1979). Esta parece ser uma condição

comum nos solos tropicais de carga variável, como demonstram resultados de JOHNSON et al. (1979) e MORAES (1991).

2.3.2. Efeito da adubação fosfatada sobre a adsorção de sulfato

Entre os ânions presentes nos solos, o fosfato é, possivelmente, aquele que apresenta maior efeito de competição com o sulfato em termos de adsorção (CHAO, 1964), o que explica a utilização de soluções fosfatadas na extração do sulfato "disponível" em solos. Essa característica do fosfato tem sido comprovada na literatura específica que, invariavelmente, registra seu efeito depressivo sobre a adsorção de sulfato (CHAO et al., 1962; BORNEMISZA & LLANOS, 1967; HAYNES, 1983; BOLAN et al., 1988; PARDO & GUADALIX, 1990), facilitando sua lixiviação no solo (CHAO et al., 1962; BOLAN et al., 1988). O efeito do fosfato aplicado ao solo sobre a redução da adsorção de sulfato pode ser atribuído à sua maior força de competição pelos sítios de adsorção, ou ao aumento da carga negativa das superfícies adsorptivas (BOLAN et al., 1988). Como a energia de ligação do fosfato com os átomos de ferro e de alumínio dos minerais é maior que a do sulfato, ocorre o deslocamento deste último para a solução do solo quando se adiciona fosfato (PARDO & GUADALIX, 1990).

As considerações feitas anteriormente com relação à calagem aplicam-se também no caso da adubação fosfatada. Embora essas duas práticas de manejo aumentem,

momentaneamente, a disponibilidade de sulfato no solo, tal vantagem pode ser suplantada pelo inconveniente do aumento da sua lixiviação no perfil do solo.

2.3.3. Efeito da matéria orgânica sobre a adsorção de sulfato

A camada superficial dos solos adsorve, em geral, pouco sulfato em relação às camadas subsuperficiais (HESSE, 1957; WILLIAMS & STEINBERGS, 1964; JOHNSON & HENDERSON, 1979; JOHNSON & TODD, 1983). Isto se deve, provavelmente, ao maior teor de matéria orgânica na superfície, como parecem indicar os resultados experimentais relatados na literatura. Por exemplo, COUTO et al. (1979) verificaram que a capacidade de adsorção de sulfato dos horizontes Ap de alguns solos do Estado de São Paulo era consideravelmente menor que a capacidade de adsorção dos respectivos horizontes B2. Como os dois horizontes tinham praticamente a mesma composição mineralógica, os autores atribuíram a diferença de adsorção à matéria orgânica, cujos teores eram mais altos nos horizontes Ap. A mesma relação foi observada por JOHNSON & TODD (1983) em outros solos. Comparando as quantidades de sulfato adsorvidas e diversas características dos solos, em diferentes profundidades nos perfis, esses pesquisadores concluíram que a capacidade de adsorção do sulfato relacionava-se negativamente com o teor

de carbono orgânico nos diferentes horizontes.

A matéria orgânica está comumente associada ao recobrimento dos óxidos-hidróxidos de ferro e alumínio do solo. Admite-se que as camadas de matéria orgânica que se depositam sobre esses minerais podem bloquear sítios de adsorção na superfície, reduzindo sua capacidade de adsorver ânions como o sulfato (COUTO et al., 1979; JOHNSON et al., 1979). Por outro lado, um grande número de ânions orgânicos comuns nos solos (oxalato, tartarato e malato, entre outros) apresentam a propriedade de reduzirem a capacidade de adsorção de sulfato pelos solos. A redução da adsorção se dá em grau variável, dependendo do tipo e da concentração relativa de cada ânion e das características do solo. Os efeitos de tais ânions podem ser explicados com base na competição com o sulfato pelos sítios de adsorção e/ou pela sua habilidade em formarem complexos estáveis com ferro e alumínio do solo (CHAO, 1964).

Considerando-se que os ânions orgânicos são resultantes da decomposição microbiana da matéria orgânica nativa ou adicionada, deve-se esperar que a incorporação de material vegetal ao solo modifique sua capacidade de adsorção de sulfato.

2.4. Adsorção de nitrato

O ânion nitrato é a principal forma mineral de nitrogênio nos solos aeróbicos, e também a forma preferencialmente absorvida pelas plantas. Devido ao fato de ser repellido pelas cargas negativas predominantes nos colóides dos solos e em função de sua alta solubilidade em água, quase todo o nitrato encontra-se na solução do solo e, portanto, sujeito à lixiviação. Nas regiões temperadas, onde os solos apresentam carga negativa constante, o nitrato movimenta-se livremente no perfil, causando perdas consideráveis de nitrogênio. Por outro lado, nos solos tropicais de carga variável, cargas positivas e negativas coexistem na superfície dos colóides. A ocorrência de cargas positivas possibilita a adsorção eletrostática de ânions como o cloreto e o nitrato. Nesse tipo de adsorção não específica os ânions são retidos na camada difusa, atuando como contra-íons que neutralizam as cargas positivas existentes nas partículas minerais.

A adsorção de nitrato em solos de carga variável tem sido constatada por diversos pesquisadores (SINGH & KANEHIRO, 1969; KINJO & PRATT, 1971a; BLACK & WARING, 1976; TONER et al., 1989; WONG et al., 1990). Como consequência dessa adsorção, a lixiviação do nitrato no perfil do solo pode ser retardada (RAIJ & CAMARGO, 1974; WONG et al., 1987, 1990) e quantidades consideráveis do ânion

podem permanecer sob a forma trocável, resultando em melhor aproveitamento do nitrogênio pelas plantas. No entanto, as cargas positivas desses solos são variáveis. Dependem, entre outros fatores, do pH, da concentração e valência dos contra-íons existentes na solução do solo (RAIJ & PEECH, 1972). Assim, práticas de manejo que reduzam o número de cargas positivas dos solos reduzirão sua capacidade de adsorção de nitrato, favorecendo a lixiviação do ânion.

2.4.1. Efeito da calagem sobre a adsorção de nitrato

Nos solos de carga variável, o aumento do pH resultante da calagem tem como consequência um aumento das cargas negativas e, simultaneamente, uma redução das cargas positivas (SMYTH & SANCHEZ, 1980; NAIDU et al., 1990a). A redução do número de sítios com carga positiva resulta em diminuição da capacidade do solo para reter ânions que são adsorvidos eletrostaticamente, como o nitrato, e, portanto, concorre para aumentar sua lixiviação no perfil do solo. Todavia, os efeitos da calagem limitam-se à camada arável do solo onde o calcário é incorporado. Por conseguinte, o nitrato lixiviado dessa camada pode ainda ser adsorvido nas camadas subjacentes. Sabe-se que as camadas subsuperficiais dos solos de carga variável podem apresentar considerável capacidade de adsorção de nitrato (KINJO & PRATT, 1971a; BLACK & WARING, 1976). Em geral, a capacidade de adsorção

nessas camadas é maior do que na camada arável, devido ao maior número de cargas positivas e também ao menor teor de matéria orgânica dessas camadas (SCHALSCHA et al., 1974a; BLACK & WARING, 1976).

2.4.2. Efeito da adubação fosfatada sobre a adsorção de nitrato

Além de suprirem a deficiência de fósforo, as adubações fosfatadas aumentam a CTC dos solos de carga variável, principalmente quando o fosfato é aplicado em altas doses (SAWHNEY, 1974; GILLMAN & FOX, 1980; SMYTH & SANCHEZ, 1980). O aumento da CTC se dá porque o ânion fosfato, adsorvido especificamente aos minerais de carga variável, baixa o valor do PCZ e aumenta a quantidade de cargas negativas (WANN & UEHARA, 1978; LAVERDIERE, 1982).

Simultaneamente ao aumento das cargas negativas, a adubação fosfatada reduz as cargas positivas do solo (SMYTH & SANCHEZ, 1980; NAIDU et al., 1990a). Assim, o efeito corretivo do fosfato, aumentando a CTC, favorece a retenção de cátions, mas ao mesmo tempo desfavorece a retenção de ânions que são adsorvidos eletrostaticamente aos sítios de carga positiva. Exemplo desse efeito pode ser visto no trabalho de KINJO & PRATT (1971b). Trabalhando em laboratório com amostras de subsolo de dois andossolos e um oxissolo (esse do Brasil) que apresentavam alta capacidade

de retenção de nitrato, os autores verificaram que a quantidade de nitrato adsorvido decrescia linearmente à medida que aumentava a adsorção de fosfato pelos solos. As isotermas de adsorção na presença de diferentes concentrações de fosfato em solução aproximavam-se de zero quando o fosfato na solução de equilíbrio atingia cerca de 0,001 N em H_2PO_4^- (aproximadamente, 30 $\mu\text{g/ml}$ de P), passando a ocorrer adsorção negativa (dessorção) acima desse valor. A adsorção negativa é explicada pela exclusão do nitrato da camada difusa, em função da neutralização das cargas positivas pelo fosfato. A neutralização dessas cargas aumenta a repulsão eletrostática de ânions como o nitrato, que têm baixa afinidade de adsorção em comparação com o fosfato.

A alta afinidade das superfícies adsortivas pelos íons fosfato permite que eles desloquem íons nitrato já adsorvidos ao solo e neutralizem as cargas positivas, reduzindo ou eliminando a adsorção de nitrato. Desse modo, a retenção de nitrato diminui na camada arável de solos com carga variável adubados com fosfato (KINJO & PRATT, 1971b). Camadas subjacentes à camada arável seriam responsáveis pela retenção do nitrato no perfil do solo (KINJO & PRATT, 1971c).

2.4.3. Efeito da matéria orgânica sobre a adsorção de nitrato

A avaliação dos efeitos diretos da matéria orgânica sobre a adsorção de nitrato pelo solo é dificultada

pela estreita relação que existe entre a mineralização da matéria orgânica e a produção desse ânion. No entanto, deve-se esperar que, por efeito de competição pelos sítios de carga positiva, ânions orgânicos resultantes da decomposição da matéria orgânica nativa ou adicionada ao solo reduzam a adsorção de nitrato. Tal efeito já foi constatado em relação à adsorção de fosfato (NAGARAJAH et al., 1970; LOPEZ-HERNANDEZ et al., 1979) e sulfato (CHAO, 1964), ânions que, ao contrário do nitrato, são adsorvidos especificamente e têm, portanto, maior poder de competição pelos sítios de adsorção.

A redução do teor de matéria orgânica no perfil do solo com o aumento da profundidade (causando redução na superfície disponível para o desenvolvimento de cargas negativas) é um aspecto importante na adsorção de nitrato (BLACK & WARING, 1976). Estudando a relação entre os teores de matéria orgânica e a adsorção em diversas amostras de solos da Austrália, esses autores verificaram que em níveis de carbono orgânico acima de 0,3% a adsorção de nitrato decrescia rapidamente com o aumento no teor do elemento, até ao ponto de ocorrer a exclusão do ânion em uma amostra de solo da camada de 0 - 20 cm, que apresentava 3% de carbono orgânico. Os autores constataram a ocorrência de adsorção positiva e crescente já a partir de 20 cm de profundidade. Embora pequena, a adsorção medida na faixa de 20 a 60 cm de profundidade (0,04 a 0,17 meq NO_3^- /100g de

solo) indica que parte do nitrato lixiviado da camada arável pode ser retida em camadas próximas à superfície, permanecendo potencialmente disponível para plantas com sistema radicular profundo.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. Solo, tratamentos e amostragem

O solo utilizado no trabalho foi um latossolo vermelho-escuro (oxissolo), da Fazenda Capivara, localizada no município de Goianira, GO (16° de latitude sul; 49° de longitude oeste), e pertencente ao Centro Nacional de Pesquisa de Arroz e Feijão (EMBRAPA/CNPAF).

As amostras do solo foram coletadas em abril de 1991, em parcelas de um experimento de fertilidade realizado entre novembro de 1982 e julho de 1989. Entre julho de 1989 e a data de coleta das amostras, a área permaneceu em pousio. No período novembro/82 - julho/89 foram realizados dezessete cultivos alternados com arroz, feijão, milho e trigo. O preparo do solo em cada cultivo constou de uma aração, e uma ou duas gradagens. Antes do preparo do solo, os restos da cultura anterior foram ceifados e incorporados em cada parcela, mediante a passagem de uma grade com os discos abertos. A adubação e a semeadura foram feitas em linha. Foi feita irrigação por aspersão, quando necessária. Todos os tratamentos tiveram quatro repetições, distribuídas em blocos ao acaso, e as parcelas experimentais

tinham área de 100 m² (10 m x 10 m). Dentre diversos tratamentos que compunham o experimento, cinco foram selecionados para o presente trabalho (tabela 1).

Tabela 1 - Composição dos tratamentos de campo aplicados ao latossolos vermelho-escuro utilizado no trabalho.

Tratamentos ¹	Adubação	Adubação	
	fosfatada(P) (kg P ₂ O ₅ /ha)	verde (Av) (t/ha)	Calcário(Ca) (t/ha)
T	-----	-----	-----
P	1530	-----	-----
PAv	1530	16	-----
PCa	1530	-----	5,5
PCaAv	1530	16	5,5

1. T = testemunha; P = fósforo; PAv = fósforo + adubo verde; PCa = fósforo + calcário; PCaAv = fósforo + calcário + adubo verde.

A adubação fosfatada (P), comum aos tratamentos P, PAv, PCa e PCaAv, refere-se à aplicação de adubo da fórmula 5-30-15 na dose de 300kg/ha por cultivo, o que corresponde a um total de 1530kg de P₂O₅ por hectare (ou 334 ppm de P, considerando-se a camada de incorporação do adubo de 0 - 20 cm). O adubo usado (5 - 30 - 15) é composto

de fosfato de amônio (MAP) e/ou superfosfato triplo, uréia e cloreto de potássio.

A adubação verde (Av) refere-se à incorporação ao solo, da parte aérea de guandu (*Cajanus cajan*), cortado na época da floração. A adubação verde foi realizada no primeiro, no décimo e no décimo-sexto cultivos (novembro/82, novembro/85 e novembro/88, respectivamente). Nas parcelas dos demais tratamentos, nesses cultivos, plantou-se arroz (primeiro e décimo cultivos) e milho (décimo-sexto cultivo). O total de matéria seca da parte aérea do guandu incorporada ao solo correspondeu a 16 t/ha assim distribuídas: 4 t/ha no primeiro cultivo, 6 t/ha no décimo e 6 t/ha no décimo sexto cultivo.

A calagem (Ca) foi feita utilizando-se calcário dolomítico. Aplicaram-se 2,5 t/ha em 1982, antes do primeiro cultivo, e 3 t/ha em 1985, entre o nono e o décimo cultivos. Metade de cada dose foi aplicada antes da aração e metade antes da gradagem. As doses indicadas correspondem a calcário com PRNT igual a 100%.

As amostras de solo utilizadas no presente trabalho foram retiradas das camadas de 0 - 20, 20 - 40 e 40 - 60 cm, nas quatro parcelas (repetições) dos tratamentos referidos na Tabela 1. As amostras de cada tratamento foram compostas de oito sub-amostras (duas por repetição), coletadas em pequenas trincheiras abertas a cinco metros dos cantos das parcelas, no sentido diagonal das mesmas. As oito

sub-amostras foram secas ao ar, passadas em peneira com malha de 2 mm, misturadas em partes iguais e homogeneizadas.

3.2. Análises química e física

As amostras de solo foram analisadas segundo procedimentos descritos em CAMARGO et al. (1986), exceto para extração do sulfato e determinação do nitrato. Na amostra da testemunha (T), determinou-se a granulometria e os teores de óxidos de ferro e alumínio, livres e amorfos (tabela 2). As demais análises (tabela 3) foram feitas nas amostras de todos os tratamentos.

Tabela 2 - Granulometria e teores de óxidos de ferro e alumínio do latossolo vermelho-escuro utilizado no trabalho.

Camada (cm)	Granulometria ¹				Óxidos			
					CDB		Oxalato	
	AG	AF	Si	Arg	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃
	-----				----- % -----			
0 - 20	21	20	16	43	9,8	2,0	0,2	0,4
20 - 40	20	20	14	46	10,1	2,0	0,2	0,4
40 - 60	20	17	10	53	10,4	1,9	0,2	0,4

¹

AG = areia grossa; AF = areia fina; Si = silte; Arg = argila.

Tabela 3 - Atributos químicos do latossolo vermelho-escuro nos diversos tratamentos.

Tratamentos ¹	pH(1:2,5)		Trocáveis					M.O.	P	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻
	água	KCl N	Ca	Mg	K	Na	Al				
	----- meq/100g -----							%	µg/g	µg/g	meq/100g
0 - 20 cm											
T	5,3	4,5	0,6	0,4	0,14	0,05	0,2	2,5	8	8	0,02
P	5,4	4,6	1,0	0,4	0,29	0,05	0,1	2,6	26	10	0,02
PAv	5,6	4,5	0,8	0,3	0,32	0,05	0,5	2,6	28	10	0,03
PCa	5,8	5,0	1,5	0,5	0,31	0,06	0,4	2,5	25	6	0,03
PCaAv	5,9	5,0	1,6	0,6	0,32	0,05	0,1	2,5	26	7	0,03
20 - 40 cm											
T	5,2	4,5	0,4	0,2	0,05	0,04	0,1	1,9	6	20	0,02
P	5,3	4,5	0,6	0,2	0,07	0,05	0,2	2,0	8	24	0,03
PAv	5,1	4,6	0,6	0,2	0,10	0,05	0,4	2,0	11	24	0,04
PCa	5,5	4,9	1,1	0,3	0,13	0,06	0,4	1,9	7	17	0,03
PCaAv	5,7	5,0	1,3	0,4	0,12	0,04	0,1	1,9	11	11	0,03
40 - 60 cm											
T	5,3	5,0	0,2	0,2	0,04	0,04	0,0	1,3	6	10	0,03
P	5,4	5,1	0,5	0,2	0,07	0,04	0,4	1,3	4	26	0,03
PAv	5,5	5,0	0,7	0,2	0,08	0,04	0,1	1,4	4	30	0,04
PCa	5,4	5,0	0,6	0,2	0,04	0,04	0,4	1,4	6	44	0,03
PCaAv	5,6	5,3	0,6	0,3	0,06	0,04	0,1	1,4	6	35	0,04

1. T = testemunha; P = fósforo; PAv = fósforo + adubo verde; PCa = fósforo + calcário; PCaAv = fósforo + calcário + adubo verde.

a. Granulometria

A análise granulométrica das amostras foi feita após dispersão com solução de hidróxido de sódio a 0,4% + hexametáfosfato de sódio a 1%. Argila e silte foram determinados pelo método da pipeta (KILMER & ALEXANDER, 1949). Os teores de areia grossa e areia fina foram determinados, respectivamente, pela pesagem do material disperso retido em peneira com malha de 0,2 mm, e por diferença entre 100% e a soma dos teores de areia grossa, silte e argila.

b. Óxidos livres de ferro e alumínio

Os óxidos livres foram solubilizados por tratamento do solo com citrato-ditionito-bicarbonato de sódio (CDB), após eliminação da matéria orgânica com H_2O_2 (JACKSON, 1969). Ferro e alumínio nos extratos foram determinados por colorimetria, usando-se os métodos da ortofenantrolina e do aluminon, respectivamente. A determinação do alumínio foi feita após a eliminação do citrato presente nos extratos, mediante oxidação com ácidos nítrico e sulfúrico, seguida de queima em mufla, a $450^{\circ}C$, por três horas.

c. Óxidos amorfos de ferro e alumínio

Utilizou-se o método de agitação do solo com solução de ácido oxálico + oxalato de amônio, no escuro (McKEAGUE & DAY, 1966). Ferro e alumínio nos extratos foram determinados pelos métodos referidos anteriormente (b).

d. pH em água e em KCl 1 M

O pH foi medido em potenciômetro, após agitação das suspensões (relação solo: água ou solução de KCl 1M 1:2,5) por quinze minutos e repouso por trinta minutos. Durante as medidas o eletrodo de referência ficava imerso no sobrenadante e o eletrodo de vidro tocava o sedimento (PEECH, 1965).

e. Alumínio trocável

O alumínio foi extraído por agitação de uma amostra de 5 g de solo com 100 ml de solução de KCl 1N durante dez minutos e repouso da suspensão por dezesseis horas. Após filtração, o extrato foi titulado com solução de NaOH 0,1 N, usando-se fenolftaleína como indicador.

f. Cátions trocáveis

Os cátions trocáveis foram extraídos com acetato de amônio 1N pH 7,0 usando-se a relação solo: extrator de 1:10. Os tempos de agitação e repouso foram os mesmos do item (e). Cálcio e magnésio nos extratos foram determinados por espectrofotometria de absorção atômica, e potássio e sódio por fotometria de chama.

g. Carbono orgânico

Utilizou-se o método de WALKLEY & BLACK (1934) modificado, que consiste na oxidação do carbono orgânico do solo com solução de dicromato de potássio em presença de ácido sulfúrico, e titulação do excesso de dicromato com solução de sulfato ferroso amoniacal.

h. Fósforo extraível

O fósforo foi extraído com resina trocadora de íons (RAIJ & QUAGGIO, 1983) e determinado pelo método de MURPHY & RILEY (1962).

i. Sulfato

O sulfato foi extraído com solução de $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ contendo 500 ppm de P (FOX et al., 1964) e determinado por turbidimetria (BARDSLEY & LANCASTER, 1965).

j. Nitrato

Utilizou-se como extrator uma solução de Na_2SO_4 1N (ONKEN & SUNDERMAN, 1977). O nitrato foi determinado por colorimetria, usando-se o método da brucina (BAKER, 1969).

3.3. Características eletroquímicas

Algumas características eletroquímicas dos solos de carga variável que podem ser afetadas pela calagem e por adubações, foram estudadas. Determinaram-se: ponto de carga zero (PCZ), carga elétrica líquida, capacidade de troca de cátions (CTC) e capacidade de troca de ânions (CTA) ao pH do solo e capacidade de troca de cátions ao pH 7,0 (CTC pH 7,0).

a. Ponto de carga zero (PCZ) e carga elétrica líquida

O PCZ e a carga elétrica líquida foram determinados nas amostras de solo saturadas com H^+ . A saturação foi feita mediante percolação das amostras com HCl 0,1 N (500 ml para 200 g de solo), seguida de lavagem com água deionizada até eliminação do excesso de cloreto.

Utilizou-se o método das curvas de titulação potenciométrica. Esse método, descrito em detalhes por CAMARGO et al. (1986), segue em essência os procedimentos estabelecidos por RAIJ & PEECH (1972), para o estudo das propriedades eletroquímicas dos solos de carga variável. A carga elétrica líquida a pH diferente do PCZ é estimada por interpolação na(s) curva(s) de titulação, conforme a concentração de eletrólitos desejada. A concentração escolhida deve ser a que mais se aproxima da força iônica da solução do solo, para que a carga líquida estimada reflita as condições naturais do solo.

A força iônica da solução do solo foi determinada de forma indireta, segundo método descrito por GILLMAN & BELL (1978). As amostras foram equilibradas por vinte e quatro horas com água deionizada, usando-se relação solo:água de 1:5. Após o equilíbrio, as suspensões foram filtradas, determinando-se a condutividade elétrica dos extratos. A força iônica da solução de cada amostra de solo

foi calculada através da fórmula:

$$I = 0,0446 C - 0,000173 \text{ (GILLMAN \& BELL, 1978),}$$

onde I representa a força iônica da solução do solo com umidade correspondente a 0,1 bar e C a condutividade do extrato 1:5 (m S/cm).

b. Capacidade de troca de cátions e de ânions
ao pH do solo

As capacidades de troca de cátions (CTC) e ânions (CTA) ao pH natural foram determinadas segundo método de GILLMAN (1979). Efetuou-se a saturação do complexo de troca do solo com íons Ba^{2+} e Cl^{-} , por equilíbrio do solo com uma solução de $BaCl_2$ $2 \times 10^{-3} M$, não tamponada. Após o equilíbrio e a centrifugação da suspensão, os íons Ba^{2+} e Cl^{-} adsorvidos pela amostra de solo foram deslocados, respectivamente, por Mg^{+2} e SO_4^{2-} de uma solução de $MgSO_4$ $5 \times 10^{-3} M$. O Ba^{2+} adsorvido (correspondente à CTC ao pH do solo) foi determinado de forma indireta, através da determinação do Mg^{2+} remanescente na solução de equilíbrio. O Mg^{2+} foi determinado por espectrofotometria de absorção atômica. O Cl^{-} adsorvido (correspondente à CTA ao pH do solo) foi determinado por titulação potenciométrica, em clorômetro. Detalhes do método constam em CAMARGO et al.

(1986).

c. Capacidade de troca de cátions ao pH 7,0

A capacidade de troca de cátions a pH 7,0 (CTC pH 7,0) foi determinada mediante saturação do complexo de troca do solo com cálcio, ao pH 7,0 e determinação da quantidade adsorvida, da seguinte maneira (CAMARGO et al., 1986): uma amostra de solo de 1,00 g sofreu percolação lenta com 50 ml de solução de acetato de cálcio 1N pH 7,0 e posteriormente foi lavada com água deionizada e após com álcool. O cálcio adsorvido (considerado equivalente à CTC ao pH 7,0), foi deslocado por percolação com solução de acetato de sódio 1N pH 7,0 e determinado por espectrofotometria de absorção atômica.

3.4. Adsorção aniônica

a. Adsorção de fósforo

A capacidade de adsorção de fósforo das amostras de solo foi avaliada pelo método das isotermas de adsorção. Os testes foram feitos nas camadas de 0-20 e 20-40 cm, admitindo-se que os efeitos dos tratamentos ficariam restritos a essas duas camadas. Amostras de solo de 2,5 g, em duplicata, foram agitadas por quarenta e oito horas com 25 ml de sete soluções de KH_2PO_4 , cujas concentrações variaram

entre $6,7 \times 10^{-4} \text{M}$ e $2,46 \times 10^{-3} \text{M}$. As soluções foram preparadas em $\text{KCl } 2 \times 10^{-2} \text{M}$, de modo a manterem força iônica aproximadamente uniforme. Para cada amostra adicionou-se uma gota de tolueno, para eliminar a atividade de microorganismos. Após a agitação as suspensões foram filtradas, e determinou-se o fósforo remanescente em solução, pelo método de MURPHY & RILEY (1962). O fósforo adsorvido pelo solo foi estimado pela diferença entre as concentrações inicial e final na solução de equilíbrio. As isotermas, construídas com sete pares de pontos experimentais por tratamento (Apêndice 2) foram ajustadas à equação de Freundlich. Essa equação tem a forma:

$$Y = AC^{1/n}$$

onde Y representa a quantidade de fósforo adsorvido ($\mu\text{g/g}$) e C a concentração de fósforo na solução em equilíbrio com o solo ($\mu\text{g/ml}$). A e n são parâmetros que, embora não tenham significado físico-químico, apresentam estreita correlação com a capacidade máxima de adsorção de fósforo e com a constante de afinidade fósforo-solo, respectivamente (MEAD, 1981). As equações das isotermas foram definidas por análise de regressão não linear, usando-se o método do quadrado mínimo residual.

b. Adsorção de sulfato

A capacidade de adsorção de sulfato do solo foi avaliada também pelo método das isothermas de adsorção, nas amostras das camadas de 0-20, 20-40 e 40-60 cm, nos cinco tratamentos estudados. Para tanto, amostras de 2,5 g, em duplicata, foram agitadas por vinte e quatro horas com 25 ml de cada uma de nove soluções de K_2SO_4 com concentrações variando entre $1,04 \times 10^{-3}M$ e $13,75 \times 10^{-3}M$. As soluções foram preparadas em KCl $2 \times 10^{-2}M$, visando uniformizar a força iônica delas. Após a agitação as suspensões foram filtradas, e os teores de sulfato remanescente nas soluções foram determinados por turbidimetria (BARDSLEY & LANCASTER, 1965). As quantidades de sulfato adsorvidas pelo solo foram estimadas pela diferença entre as concentrações inicial e final nas soluções de equilíbrio.

As isothermas, construídas com nove pares de pontos experimentais para cada tratamento (Apêndice 3) foram ajustados à equação de Freundlich ($Y = AC^{1/n}$). Os termos da equação têm os mesmos significados já descritos na parte referente à adsorção de fósforo, e são igualmente aplicáveis ao caso do sulfato. A equação foi escolhida com base no trabalho de SINGH (1984), que constatou sua superioridade em relação a outras equações na descrição da adsorção de sulfato em solos ácidos. As equações das isothermas foram definidas por análise de regressão não

linear, usando-se o método do quadrado mínimo residual.

c. Adsorção de nitrato

A capacidade de adsorção de nitrato do solo foi avaliada pelo método descrito por BLACK & WARING (1976). Amostras de 13,0 g de solo, em duplicata, foram agitadas durante duas horas com 20 ml de solução de KNO_3 5×10^{-3} M. Após a agitação, as suspensões foram filtradas, e procedeu-se à determinação do nitrato remanescente em solução, usando-se o método colorimétrico da brucina (BAKER, 1969). O nitrato retido, considerado equivalente à capacidade de retenção de nitrato do solo, foi estimado pela diferença entre o nitrato adicionado mais o nitrato do solo, e o nitrato remanescente em solução. O nitrato do solo foi extraído com solução de Na_2SO_4 1N (ONKEN & SUNDERMAN, 1977) e determinado pelo método da brucina (BAKER, 1969).

3.5. Comparação entre os tratamentos

Os resultados experimentais relativos ao PCZ, à carga líquida negativa, às capacidades de troca de cátions (CTC) e de ânions (CTA), e à adsorção de nitrato, foram comparados descritivamente, segundo a tendência dos dados.

Os valores dos parâmetros A e n das equações das isotermas de adsorção de fosfato e sulfato, nos diversos

tratamentos, foram comparados com base nos intervalos de confiança a 95% (IC 95%) determinados para os mesmos. Quando os IC 95% calculados para valores distintos de um mesmo parâmetro apresentaram sobreposição, considerou-se que tais valores não diferiram significativamente entre si. Na ausência de sobreposição dos IC 95%, os valores dos parâmetros foram considerados estatisticamente diferentes ($p < 0,05$).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Efeito dos tratamentos sobre as propriedades eletroquímicas do solo

4.1.1. Ponto de carga zero (PCZ) e carga elétrica líquida

As figuras 1 a 3 mostram as curvas de titulação potenciométrica e os valores do PCZ das amostras de solo, o qual corresponde ao ponto de cruzamento das três curvas. Os dados experimentais relativos a cada curva encontram-se no Apêndice 1.

Os valores de PCZ obtidos são comparáveis àqueles determinados para oxissolos de outras regiões do país (RAIJ & PEECH, 1972; MORAIS et al., 1976). Nota-se que o PCZ aumentou em profundidade, passando de valores entre 3,5 e 3,7 na camada de 0 - 20 cm, para 3,7 a 3,8 e 4,3 a 4,6 nas camadas de 20 - 40 cm e 40 - 60 cm, respectivamente. O mesmo comportamento foi observado por aqueles autores.

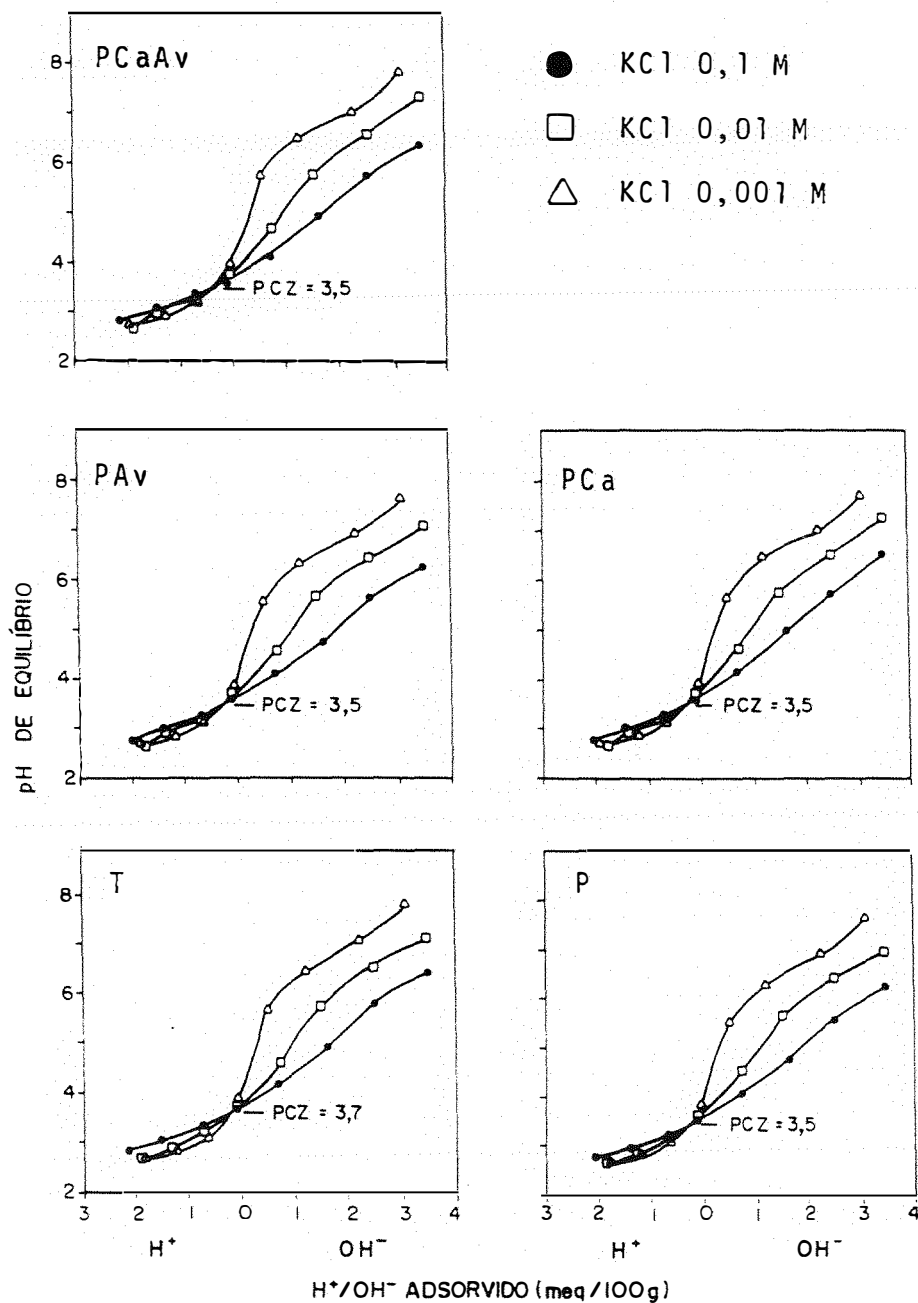


Figura 1 - Curvas de titulação potenciométrica das amostras do latossolo vermelho-escuro na camada de 0 - 20 cm. (T = testemunha; P = fósforo; PAv = fósforo + adubo verde; PCa = fósforo + calcário; PCaAv = fósforo + calcário + adubo verde).

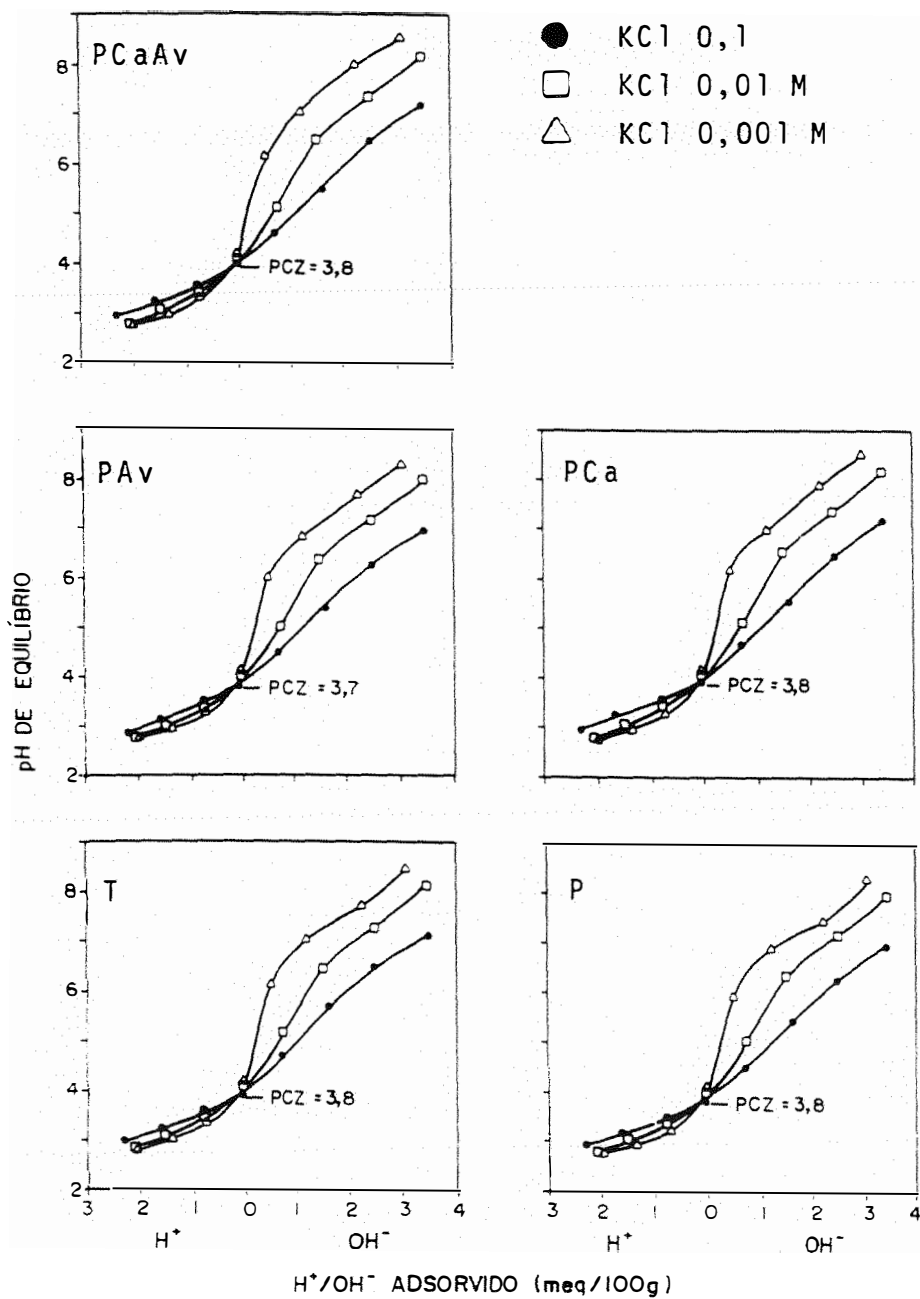


Figura 2 - Curvas de titulação potenciométrica das amostras do latossolo vermelho-escuro na camada de 20 - 40 cm. (T = testemunha; P = fósforo; PAv = fósforo + adubo verde; PCa = fósforo + calcário; PCaAv = fósforo + calcário + adubo verde).

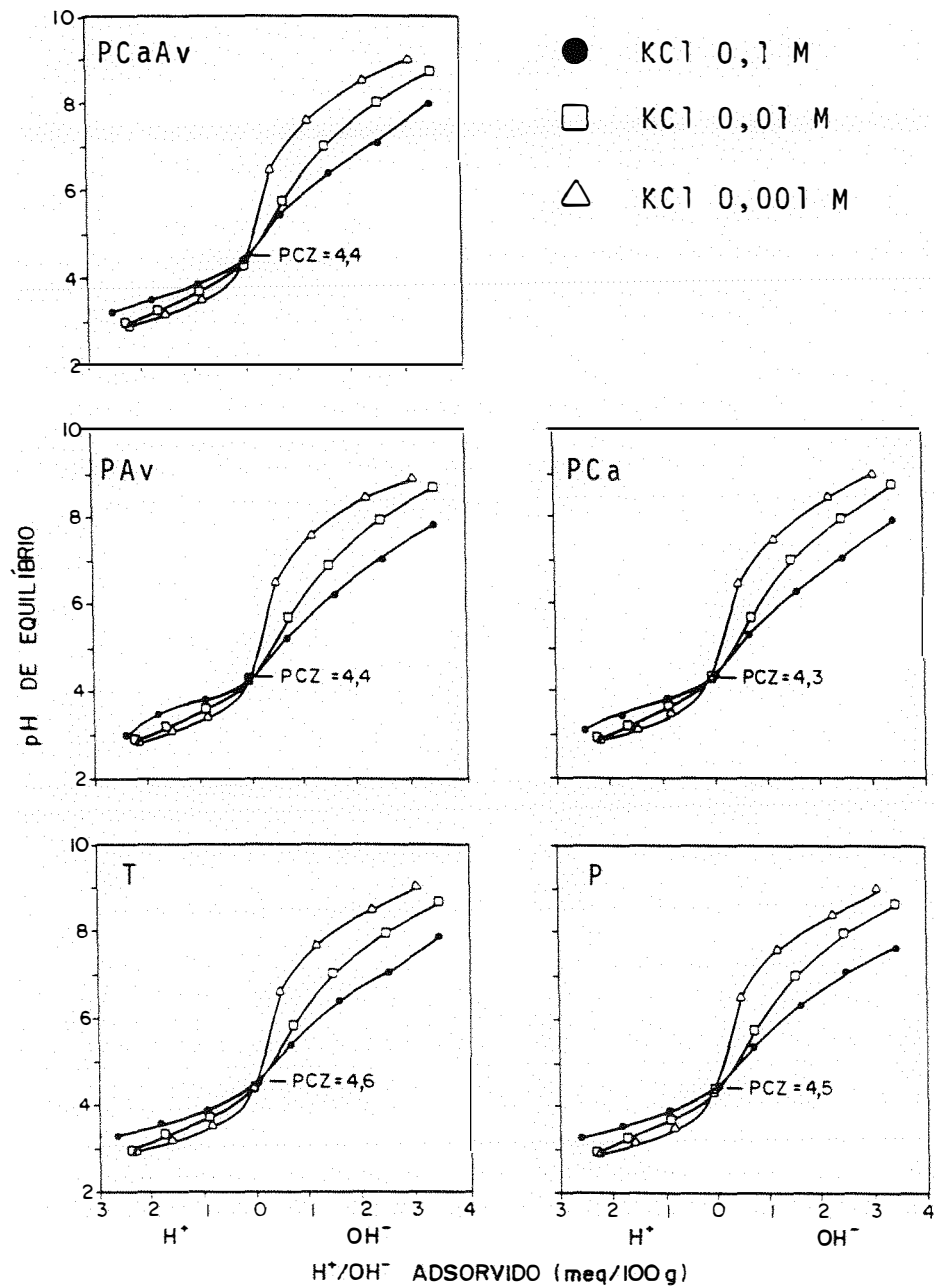


Figura 3 - Curvas de titulação potenciométrica das amostras do latossolo vermelho-escuro na camada de 40 - 60 cm. (T = testemunha; P = fósforo; PAv = fósforo + adubo verde; PCa = fósforo + calcário; PCaAv = fósforo + calcário + adubo verde).

O aumento do PCZ é explicado pela diferença nos teores de matéria orgânica entre as três camadas que apresentaram teores médios de cima para baixo de 2,5, 1,9 e 1,1%, (tabela 3), pois sabe-se que existe uma correlação negativa entre esse parâmetro e o conteúdo de matéria orgânica nas diversas camadas do perfil dos solos, conforme observado por SIQUEIRA et al. (1990).

Em cada camada de solo, os valores do PCZ apresentaram variações pequenas. As diferenças máximas entre tratamentos foram de 0,2, 0,1 e 0,3 unidades de pH, nas camadas de 0 - 20, 20 - 40 e 40 - 60 cm, respectivamente. O exame das curvas de titulação, que foram praticamente idênticas em cada camada de solo, mostra alguma indefinição na exata posição do PCZ (de alguns décimos de pH) em virtude do não cruzamento delas no mesmo ponto. O fato é comum nesse tipo de determinação e, segundo RAIJ (1973), não parece ser decorrente de erro experimental. Frente à incerteza na determinação do valor do parâmetro, admite-se que as diferenças entre os tratamentos estão dentro da margem de erro do método gráfico utilizado e, portanto, são casuais. Este fato indica que a calagem, a adubação fosfatada e a adubação verde, nos níveis utilizados, não afetaram de modo significativo o PCZ do latossolo vermelho-escuro estudado. À primeira vista, tal observação parece ser conflitante com resultados de outros trabalhos, em que se constatou redução do PCZ como consequência da aplicação de fosfato a solos de

carga variável (WANN & UEHARA, 1978; LAVERDIERE, 1982). Nesses trabalhos, todavia, os efeitos do fosfato foram avaliados mediante sua incubação com o solo sob condições de laboratório ou de casa de vegetação, em períodos de tempo relativamente curtos. Ademais, as doses de fosfato foram aplicadas de uma só vez.

No presente trabalho, o fosfato foi aplicado parceladamente, em doses baixas, e ao longo de seis anos, perfazendo um total de 334 ppm de P (aproximadamente 20 ppm de P por cultivo, em dezessete cultivos). Por outro lado, as amostras de solo para a determinação do PCZ foram coletadas dois anos após o término dos cultivos. Portanto, os resultados refletem o efeito residual e cumulativo de longo prazo dos tratamentos, em condições de campo. Deve-se ressaltar também que nos trabalhos citados, efeitos consideráveis sobre a redução do PCZ foram registrados somente com doses relativamente altas de fosfato (entre 250 e 1500 ppm de P). Dose menor, como por exemplo 100 ppm de P, usada por WANN & UEHARA (1978), praticamente não alterou o PCZ do oxissolo por eles estudado. Assim, os resultados aqui relatados são coerentes com os da literatura, quando demonstram que aplicações seqüenciais de pequenas doses de fosfato, em condições de campo, praticamente não modificam o PCZ do solo.

Não se constatou diferença entre o PCZ das amostras de solo dos tratamentos com ausência e presença da

adubação verde. Embora haja evidência de que a matéria orgânica contribua para baixar o PCZ, não existem indicações seguras de que isso possa ocorrer mediante práticas de manejo que favoreçam o aumento do teor de matéria orgânica dos solos (SANCHEZ, 1976). Em trabalho recente, com uma série de latossolos coletados em diversas regiões do país, SIQUEIRA et al. (1990) verificaram que a incorporação de resíduos culturais ou de adubo verde, por seis anos consecutivos, tendeu a abaixar o PCZ de um latossolo vermelho-escuro de cerrado, coletado em Planaltina (DF). No entanto, os autores não observaram correlação entre o PCZ e o teor de carbono orgânico das amostras do solo. As pequenas diferenças de PCZ constatadas por SIQUEIRA et al. (1990), entre tratamentos com presença e ausência de adubação verde, e os resultados do presente estudo, indicam que com a incorporação de resíduos de culturas e/ou de adubo verde, o PCZ do solo se mantém praticamente inalterado ao longo de vários anos.

Utilizando-se as curvas de titulação mostradas nas figuras 1 a 3, determinou-se a carga elétrica líquida da amostra de solo de cada tratamento, nas três camadas. Utilizou-se a curva de titulação correspondente à concentração salina de 0,001 M em KCl, pois essa concentração foi a que mais se aproximou das forças iônicas das soluções das amostras, as quais variaram entre um mínimo de $2,11 \times 10^{-4}$ M na testemunha na camada de 40 - 60 cm, e um máximo de $10,49 \times 10^{-4}$ M, no tratamento PCaAv, na camada de 0 - 20 cm

(tabela 4).

Tabela 4 - Força iônica (I) da solução do latossolo vermelho-escuro nos diferentes tratamentos e camadas - médias de duas repetições.

Camadas	Tratamentos ¹				
	T	P	PAv	PCa	PCaAv
(cm)	$I \times 10^{-4}$ (M)				
0 - 20	5,54	8,80	8,93	9,20	10,49
20 - 40	4,42	7,46	7,28	7,19	5,45
40 - 60	2,11	4,47	5,90	7,32	7,28

¹ T = testemunha; P = fósforo; PAv = fósforo + adubo verde; PCa = fósforo + calcário; PCaAv = fósforo + calcário + adubo verde.

Considerando a projeção do ponto correspondente ao PCZ na abcissa, como o divisor entre as cargas negativas (lado direito; DH^- adsorvido) e as positivas (lado esquerdo; H^+ adsorvido) (CAMARGO et al., 1986), determinou-se a carga líquida ao pH natural do solo e a pH 4,5 e 6,5. Os resultados constam da tabela 5.

Tabela 5 - Carga elétrica líquida do latossolo vermelho-escuro (meq/100g) nos diversos tratamentos, a três valores de pH. Os valores foram estimados com base na curva de titulação em KCl 0,001M.

pH	Tratamentos ¹				
	T	P	PAv	PCa	PCaAv
0 - 20 cm					
4,5	-0,2	-0,3	-0,4	-0,4	-0,4
natural	-0,4	-0,7	-0,8	-0,9	-0,9
	(5,3) ²	(5,4)	(5,6)	(5,8)	(5,9)
6,5	-1,4	-1,8	-1,7	-1,6	-1,5
20 - 40 cm					
4,5	-0,4	-0,4	-0,4	-0,3	-0,3
natural	-0,7	-0,6	-0,6	-0,5	-0,6
	(5,2)	(5,3)	(5,1)	(5,5)	(5,7)
6,5	-1,2	-1,1	-1,2	-1,0	-1,0
40 - 60 cm					
4,5	+0,1	0,0	0,0	-0,1	0,0
natural	-0,2	-0,2	-0,2	-0,2	-0,3
	(5,3)	(5,4)	(5,5)	(5,4)	(5,6)
6,5	-0,3	-0,5	-0,5	-0,5	-0,5

¹ T = testemunha; P = fósforo; PAv = fósforo + adubo verde; PCa = fósforo + calcário; PCaAv = fósforo + calcário + adubo verde.

² Os números entre parênteses representam o pH natural do solo em cada tratamento e camada.

Como se nota na tabela 5, a carga líquida das amostras das três camadas estudadas e nos três valores de pH estabelecidos foi predominantemente negativa. Apenas na camada de 40 - 60 cm ao pH 4,5 a carga líquida oscilou em torno de 0,0 meq/100g de solo, indicando que nesse pH e nessa profundidade, as cargas positivas e negativas teriam, aproximadamente, a mesma magnitude. Ao pH natural, nessa camada, o solo apresenta ainda pequena carga líquida negativa, entre -0,2 e -0,3 meq/100g. Observa-se tendência de diminuição da carga líquida negativa do solo com a profundidade, independentemente do pH. Os resultados confirmam a tendência indicada pelos valores de ΔpH negativos determinados para as amostras (tabela 6), os quais decresceram com a profundidade.

Tabela 6 - Valores de ΔpH do latossolo vermelho-escuro nos diversos tratamentos e camadas.

Camadas	Tratamentos ¹				
	T	P	PAv	PCa	PCaAv
0 - 20 cm	-0,8	-0,9	-1,1	-0,8	-0,9
20 - 40 cm	-0,7	-0,8	-0,5	-0,6	-0,7
40 - 60 cm	-0,3	-0,3	-0,5	-0,5	-0,3

¹ T = testemunha; P = fósforo; PAv = fósforo + adubo verde; PCa = fósforo + calcário; PCaAv = fósforo + calcário + adubo verde.

O sinal do ΔpH corresponde ao sinal da carga elétrica dos colóides do solo. Se é negativo, o sistema apresenta balanço negativo de cargas e a carga líquida é negativa e vice-versa (SANCHEZ, 1976). A diminuição da carga líquida negativa do solo está relacionada, principalmente, com o menor teor de matéria orgânica das camadas subsuperficiais (20 - 40 e 40 - 60 cm) em comparação com a camada de 0 - 20 cm (tabela 3). Essa relação entre o conteúdo de matéria orgânica e a carga líquida negativa do solo está claramente demonstrada em diversos trabalhos (RAIJ & PEECH, 1972; MORAIS et al., 1976; SIQUEIRA et al., 1990) e demonstra a importância daquele no componente no desenvolvimento das cargas negativas nos solos tropicais de carga variável.

A carga líquida negativa estimada aumentou com a elevação do pH do solo de seu valor natural para 6,5 e, inversamente, diminuiu com a redução para 4,5 (tabela 5). Essa variação demonstra a dependência da CTC do solo em relação ao pH.

Ainda na tabela 5, comparando-se a testemunha (T) com os demais tratamentos ao pH natural, observa-se que na camada de 0 - 20 cm a adubação fosfatada (tratamentos P e PAv) e a adubação fosfatada + calagem (tratamentos PCa e PCaAv) causaram aumentos entre 0,3 e 0,5 meq/100g na carga líquida negativa do solo. Embora pequenos em termos absolutos, estes números representam aumentos de cerca de

100% em relação à testemunha, cuja carga líquida negativa era de 0,4 meq/100g de solo. Resultados semelhantes foram obtidos por SMYTH & SANCHEZ (1980) com solo semelhante, em trabalho de casa de vegetação e laboratório. Os autores verificaram que a associação da adubação fosfatada e da calagem causou aumentos da carga líquida negativa superiores aos obtidos com cada tratamento, isoladamente. A mesma tendência foi observada neste trabalho. A média dos tratamentos que associaram adubação fosfatada e calagem (PCa e PCaAv) foi de 0,9 meq/100g de solo, contra 0,75 meq/100g nos tratamentos apenas com adubação fosfatada. Deve-se ressaltar que SMYTH & SANCHEZ (1980) utilizaram doses altas de fósforo (entre 350 e 540 ppm), aplicadas ao solo de uma só vez, e o período de incubação do solo com o fosfato foi de seis meses. No presente trabalho o P, num total de 334 ppm, foi aplicado no campo em doses de aproximadamente 20 ppm a cada cultivo (considerando-se a incorporação a 20 cm de profundidade), ao longo de seis anos. Os resultados indicam que existiu um efeito residual dos tratamentos com adubação fosfatada e com adubação fosfatada + calagem sobre a carga líquida negativa do solo.

A comparação da carga líquida negativa entre os tratamentos P e PAv (0,7 e 0,8 meq/100g, respectivamente), e PCa e PCaAv (0,9 meq/100g, em ambos) indica que a adubação verde não afetou esse parâmetro, ou seu efeito foi mascarado pelos tratamentos com fosfato e fosfato + calcário. Por

outro lado, como os restos de cada cultivo foram sempre incorporados ao solo em todos os tratamentos, inclusive naqueles em que foi aplicada a adubação verde, pode-se supor que os efeitos desses resíduos foram equivalentes aos da adubação verde, ou mascararam os efeitos dela.

4.1.2. Capacidade de troca de cátions (CTC) e de ânions (CTA)

A CTC e a CTA ao pH natural do solo e a CTC ao pH 7,0 das amostras para os diversos tratamentos são mostradas na tabela 7.

Na camada de 0 - 20 cm a CTC do solo ao pH natural aumentou nos tratamentos com calagem e adubação fosfatada, passando de 4,5 meq/100g na testemunha (T), para 5,6 e 5,5 meq/100g nos tratamentos PCa e PCaAv, respectivamente. A predominância de cargas dependentes de pH nesse solo, como nos oxissolos em geral, permite que sua CTC seja aumentada pela calagem da maneira aqui verificada (SANCHEZ, 1976). O aumento observado, de cerca de 1 meq/100g de solo deu-se com um aumento de aproximadamente 0,5 unidade de pH (tabela 3).

A adubação fosfatada, isoladamente, mostrou pequena tendência de aumentar a CTC a pH natural, como pode-se ver pela comparação da testemunha (CTC = 4,5 meq/100g) com os tratamentos P e PAv (CTC 4,8 e 4,6 meq/100g,

Tabela 7 - Valores de CTC ao pH natural (CTC nat), CTC ao pH 7,0 (CTC 7) e CTA nat ao pH natural (CTA nat) de um latossolo vermelho-escuro submetido a tratamentos com fósforo, calcário e adubo verde.

Tratamentos ¹	CTC nat.	CTC 7	CTA nat.
	----- meq/100g -----		
	Camada 0 - 20 cm		
T	4,5	7,8	0,16
P	4,8	8,2	0,14
PAv	4,6	8,3	0,16
PCa	5,6	7,8	0,15
PCaAv	5,5	8,0	0,20
	Camada 20 - 40 cm		
T	4,4	6,6	0,30
P	4,4	6,7	0,24
PAv	4,5	6,6	0,26
PCa	4,6	6,4	0,22
PCaAv	4,7	6,5	0,22
	Camada 40 - 60 cm		
T	4,4	4,6	0,24
P	4,3	4,8	0,28
PAv	4,4	4,7	0,24
PCa	4,3	4,8	0,27
PCaAv	4,4	4,6	0,27

¹ T = testemunha; P = fósforo; PAv = fósforo + adubo verde; PCa = fósforo + calcário; PCaAv = fósforo + calcário + adubo verde.

respectivamente). Tal resultado era esperado, em razão da quantidade total de P aplicada ao solo ter sido relativamente pequena (334 ppm). Embora se saiba que a adsorção específica do fosfato aplicado a solos oxidicos aumenta sua carga negativa (CTC), somente doses altas, e geralmente antieconômicas, de P provocam alterações significativas na quantidade dessas cargas, como se constata em resultados relatados na literatura (MEKARU & UEHARA, 1972; GILLMAN & FOX, 1980; SMYTH & SANCHEZ, 1980; NAIDU et al., 1990a).

Na camada de 20 - 40 cm ainda parece ter havido pequeno efeito da calagem sobre a CTC (tabela 7), pois os valores desta nos tratamentos PCa (4,6 meq/100g) e PCaAv (4,7 meq/100g) foram ligeiramente superiores aos dos outros tratamentos (4,4 e 4,5 meq/100g). Possivelmente, o calcário foi incorporado em profundidade pouco maior do que 20 cm, devido às arações profundas feitas antes de cada cultivo. Com isso, parte da camada de 20 - 40 cm também sofreu correção, como parece indicar o pH nos tratamentos PCa e PCaAv, ligeiramente mais alto do que nos outros tratamentos (tabela 3). Na camada de 40 - 60 cm a CTC a pH natural praticamente não variou, ficando entre 4,3 e 4,4 meq/100g de solo. Este é um fato que merece destaque pois o manejo, como feito, não influencia a CTC dessa camada, e se se quiser que isto aconteça, outras alternativas devem ser utilizadas.

A CTC ao pH 7,0 não parece ter sido afetada pelos tratamentos. Na camada de 0 - 20 cm, a maior

diferença, registrada entre a testemunha (CTC = 7,8 meq/100g) e o tratamento PAV (CTC = 8,3 meq/100g) foi de 0,5 meq/100g. Essa diferença pode ser atribuída ao erro experimental, considerando-se, por exemplo que o tratamento PCa (7,8 meq/100g) não diferiu da testemunha. Nas demais camadas praticamente não houve diferença entre os tratamentos. Sabe-se que a aplicação de fosfato aumenta a CTC do solo a pH 7,0, pois a adsorção específica deste ânion desloca o PCZ para valores mais baixos de pH, o que resulta em aumento correspondente na carga líquida negativa dos colóides do solo, e conseqüentemente em aumento da CTC (MEKARU & UEHARA, 1972; WANN & UEHARA, 1978; GILLMAN & FOX, 1980; LAVERDIERE, 1982). Além disso, o efeito do fosfato sobre a CTC é acentuado pela calagem (SMYTH & SANCHEZ, 1980). A ausência de efeito da adubação fosfatada, no presente caso, provavelmente se deve à baixa dose utilizada e ao parcelamento da aplicação do P (334 ppm, divididos em dezessete doses iguais, aplicadas ao longo de seis anos). Como já foi comentado em capítulos anteriores, somente doses altas de fósforo, aplicadas de uma só vez, parecem ser capazes de alterar significativamente o PCZ, e, por conseqüência, a CTC de solos de carga variável. Nas demais camadas, os valores da CTC podem ser considerados praticamente iguais, pois as diferenças entre os tratamentos foram ainda menores do que na camada de 0 - 20 cm (tabela 6). Por outro lado, a CTC ao pH 7,0 diminuiu com a profundidade,

passando de 7,8 meq/100g na testemunha, na camada de 0 - 20 cm, para 6,6 e 4,6 meq/100g nas camadas de 20 - 40 e 40 - 60 cm, respectivamente, no mesmo tratamento. Essa diminuição deve ser atribuída à redução do teor de matéria orgânica do solo com a profundidade (tabela 3).

A capacidade de troca de ânions (CTA) ao pH natural do solo variou entre 0,14 meq/100g, no tratamento P na camada de 0 - 20 cm, e 0,30 meq/100g, na testemunha (T), na camada de 20 - 40 cm (tabela 7). Tais valores são comparáveis aos obtidos por SMYTH & SANCHEZ (1980) para um solo semelhante, coletado na região de Brasília (DF). Os baixos valores de CTA dificultam a comparação entre os tratamentos. Embora grandes em termos relativos, as diferenças são pequenas em termos absolutos, e, possivelmente, não refletem diferenças reais entre tratamentos. As dificuldades inerentes ao método de determinação da CTA, provavelmente induzem a considerável margem de erro para valores baixos desse parâmetro. Assim, considera-se que os tratamentos praticamente não afetaram a CTA, que ficou entre 0,14 e 0,20, entre 0,22 e entre 0,30 e 0,24 e 0,28 meq/100g de solo nas camadas de 0 - 20, 20 - 40 e 40 - 60 cm, respectivamente.

4.2. Efeito dos tratamentos sobre a capacidade de adsorção de fosfato, sulfato e nitrato

4.2.1. Adsorção de fósforo

As isoterms de adsorção de fósforo obtidas através da equação de Freundlich são mostradas na figura 4. Os valores dos parâmetros das equações de cada curva estão na tabela 8.

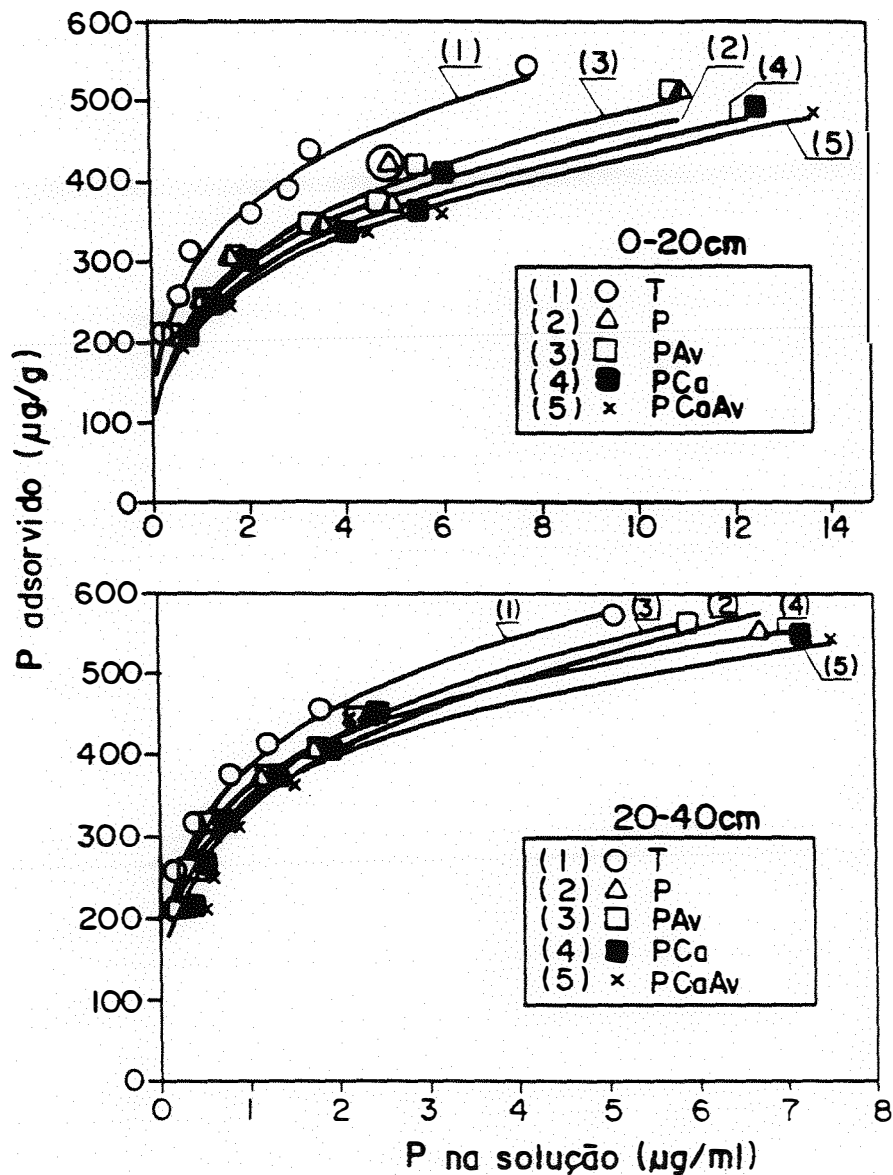


Figura 4 - Isothermas de adsorção de fósforo do latossolo vermelho-escuro nos diversos tratamentos, obtidas através da equação de Freundlich. (T = testemunha; P = fósforo; PAv = fósforo + adubo verde; PCa = fósforo + calcário; PCaAv = fósforo + calcário + adubo verde). O ponto marcado com círculo não foi incluído no cálculo da regressão.

Tabela 8 - Parâmetros das equações de regressão ajustadas às isotermas de adsorção de fósforo das amostras do latossolo vermelho-escuro, segundo o modelo de Freundlich.

Tratamentos ¹	Teste da regressão ²		Parâmetros das equações			
	Teste F	r	A		n	
			IC(95%) ³	teste t ²	IC(95%) ³	teste t ²
0 - 20 cm						
T	**	0,98 ^{***}	283-319 (301) ⁴	**	2,97-4,27 (3,62)	**
P	**	0,98 ^{***}	218-267 (242)	**	2,61-4,42 (3,51)	**
PAv	**	0,99 ^{***}	232-258 (245)	**	2,91-3,77 (3,34)	**
PCa	**	0,99 ^{***}	212-243 (227)	**	2,85-3,87 (3,36)	**
PCaAv	**	0,98 ^{***}	202-238 (220)	**	2,80-4,00 (3,40)	**
20 - 40 cm						
T	**	0,99 ^{***}	377-396 (386)	**	3,67-4,27 (3,97)	**
P	**	0,97 ^{***}	310-363 (336)	**	2,64-4,50 (3,57)	**
PAv	**	0,99 ^{***}	335-364 (349)	**	3,12-4,10 (3,60)	**
PCa	**	0,99 ^{***}	350-371 (360)	**	4,10-4,92 (4,51)	**
PCaAv	**	0,99 ^{***}	331-354 (342)	**	3,98-4,92 (4,45)	**

¹ T = testemunha; P = fósforo; PAv = fósforo + adubo verde; PCa = fósforo + calcário; PCaAv = fósforo + calcário + adubo verde.

² ** = significativo ao nível de 1% de probabilidade.

³ IC = intervalo de confiança.

⁴

Os números entre parênteses correspondem aos valores médios estimados dos parâmetros.

A equação descreveu adequadamente o comportamento dos dados experimentais, como se constata pela alta significância ($p < 0,01$) do teste F para as regressões e pelos valores dos coeficientes de correlação obtidos.

Os gráficos da figura 4 e os dados da tabela 8 mostram que a adsorção do fósforo aumentou com a profundidade. No caso da figura, isso pode ser constatado pela comparação visual das curvas do tratamento testemunha (T) nas duas camadas de solo. Pela tabela 8, por sua vez, nota-se que o valor de A na camada de 0 - 20 cm (301) foi inferior ao valor do mesmo parâmetro na camada de 20 - 40 cm (386). Por outro lado, o valor de n na camada de 20 - 40 cm (3,97), embora ligeiramente maior, não diferiu significativamente ($p < 0,05$) do valor na camada de 0 - 20 cm (3,62). Isso indica que, embora a capacidade de retenção de fósforo do solo tenha aumentado em profundidade, a energia de ligação entre o fósforo e as partículas do solo permaneceu praticamente constante, nas camadas de 0 - 20 e 20 - 40 cm. A diferença entre as duas camadas quanto à adsorção é atribuída principalmente à diminuição da matéria orgânica em profundidade (tabela 3), pois sabe-se que maior teor de matéria orgânica contribui para reduzir a capacidade de adsorção de fósforo (FOX & KAMPRATH, 1970; MOSHI et al., 1974; FASSBENDER, 1969; LEAL & VELLOSO, 1973; OWUSU-BENNOAH & ACEUAYE, 1989). A possibilidade de ânions orgânicos competirem com o fosfato pelos sítios de adsorção já foi

demonstrada em diversos trabalhos (NAGARAJAH et al., 1970; LOPEZ-HERNANDEZ et al., 1979; KAFKAFI et al., 1988; EASTERWOOD & SARTAIN, 1990).

A comparação das curvas de adsorção da figura 4 mostra que os tratamentos reduziram a capacidade de adsorção de fósforo do solo. Os efeitos foram mais acentuados na camada de 0 - 20 cm, onde os tratamentos foram realizados. O pequeno efeito dos tratamentos, ainda observado na camada de 20 - 40 cm, provavelmente, deve-se ao fato de terem sido incorporados, em profundidade ligeiramente superior a 20 cm, como se comentou anteriormente. Apesar da separação das curvas de adsorção, principalmente na camada de 0 - 20 cm, tanto nesta quanto na de 20 - 40 cm, os tratamentos P, PAv, PCa e PCaAv não diferiram entre si ($p < 0,05$) quanto à adsorção máxima de fósforo, representada pelo parâmetro A da equação de Freundlich, ou quanto à energia de ligação entre o fósforo e as partículas do solo, representada pelo parâmetro n da mesma equação. Os valores desses parâmetros para os citados tratamentos (tabela 8) são estatisticamente iguais, uma vez que os intervalos de confiança (IC 95%) calculados para os mesmos apresentam sobreposição. A aplicação de fosfato e de fosfato + calcário reduziu a capacidade máxima de adsorção de fósforo do solo, mas não modificou significativamente a energia de ligação entre o fósforo e o solo. Na tabela 8, vê-se que os valores de A nos tratamentos P, PAv, PCa e PCaAv nas camadas de 0 -

20 cm (220 a 245) e 20 - 40 cm (336 a 360) foram menores ($p < 0,05$) do que os da testemunha nas mesmas camadas (301 e 386, respectivamente), e que os valores de n foram semelhantes. Os resultados obtidos mostram que os efeitos da adubação fosfatada (334 ppm de P, distribuídos em partes iguais em dezessete cultivos, ao longo de seis anos) foram equivalentes aos da associação adubação fosfatada + calagem (2,5 e 3,0 t/ha de calcário aplicadas no primeiro, e entre o nono e o décimo cultivos, respectivamente).

O fato da adubação fosfatada e da calagem reduzirem a capacidade de adsorção de fósforo já havia sido observado por SMYTH & SANCHEZ (1980) em experimento de casa de vegetação, com solo semelhante. Resultados parecidos, também referentes aos efeitos de curto prazo desses tratamentos, foram obtidos por outros autores (HAYNES, 1983; NAIDU et al., 1990b), com outros solos. A redução da adsorção de fósforo é atribuída ao aumento da repulsão eletrostática do ânion devido ao aumento da eletronegatividade dos colóides do solo, causado tanto pela calagem (BOWDEN et al., 1980; SMYTH & SANCHEZ, 1980; HAYNES, 1983) quanto pela adubação fosfatada (MULJADI et al., 1966; SMYTH & SANCHEZ, 1980; HAYNES, 1983). Com base no PCZ e no pH natural das amostras, fez-se uma estimativa do potencial elétrico da superfície dos colóides do solo, usando-se a equação de Nernst, adaptada por RAIJ & PEECH (1972): ψ_0 (mV) = 59 (PCZ - pH). Os resultados (tabela 9) indicam que os

tratamentos com fosfato e calcário aumentaram o potencial elétrico negativo do solo (o que é coerente com o aumento da carga líquida negativa das amostras, como apresentado na tabela 5), o que deve ter afetado negativamente a adsorção do fósforo. Além do aumento da repulsão eletrostática deve-se considerar ainda que a redução da adsorção de fósforo pode ter sido causada pelo bloqueio de parte dos sítios de adsorção por íons fosfato (BARROW, 1974).

Tabela 9 - Variação do potencial elétrico (ψ_0) estimado dos colóides do latossolo vermelho-escuro, nos diversos tratamentos.

Camada	Tratamentos ¹				
	T	P	PAv	PCa	PCaAv
	ψ_0 (mV)				
0 - 20 cm	-94	-112	-124	-136	-136
20 - 40 cm	-83	-88	-83	-100	-112
40 - 60 cm	-41	-47	-65	-65	-71

¹ T = testemunha; P = fósforo; PAv = fósforo + adubo verde; PCa = fósforo + calcário; PCaAv = fósforo + calcário + adubo verde.

Trabalhando com solos da Austrália, incubados com fosfato em laboratório ou adubados a campo com fosfato, três anos antes dos testes de adsorção (BARROW, 1974), verificou que a adição prévia de fosfato modificou a posição e reduziu a declividade das curvas de adsorção de fósforo dos solos testados. Os resultados indicaram que parte do fosfato adicionado havia se convertido a formas que bloqueavam sítios de adsorção, impedindo sua reação com íons fosfato adicionados posteriormente, e, desse modo, diminuindo o poder tampão de fósforo dos solos. Para as baixas doses de fósforo geralmente aplicadas a cada cultivo nas propriedades agrícolas, o efeito da adubação fosfatada sobre o poder tampão de fósforo (PTP) do solo deve ser pequeno. Segundo BARROW (1974) sob tais condições pode-se esperar que o PTP do solo permaneça constante por vários anos. Os resultados do presente trabalho confirmam tal observação, pois o PTP do solo estudado, estimado pela diferença na quantidade de P adsorvido pelo solo entre as concentrações de 0,25 e 0,35 ppm de P na solução, calculado conforme OZANNE & SHAW (1968), praticamente não se alterou com a adubação fosfatada, que foi aplicada em pequenas doses ao longo dos dezessete cultivos. Isto pode ser constatado comparando-se o valor do PTP calculado para os diversos tratamentos na camada de 0 - 20 cm (PTP = 20, 16, 17, 16 e 16 nos tratamentos T, P, PAV, PCa e PCaAv, respectivamente).

A capacidade de adsorção de fósforo do solo

não foi afetada pela adubação verde, pois, como se viu, os tratamentos P e PAv e PCa e PCaAv não diferiram entre si. A incorporação dos resíduos das culturas nas parcelas de todos os tratamentos, inclusive naqueles que receberam adubação verde, e os efeitos dos tratamentos com fosfato e fosfato + calcário podem ter mascarado os efeitos da incorporação do guandu (16 t/ha). No entanto, parece mais provável que a adubação verde não tenha, efetivamente, alterado os parâmetros de adsorção de fósforo, como indicam resultados obtidos por LE MARE et al. (1987) com solo semelhante. Trabalhando em laboratório com amostras de um latossolo vermelho-escuro da região de Brasília, o qual havia recebido, ao longo de oito anos, adubação verde com cerca de 16 t/ha de matéria seca de crotalária (*Crotalaria juncea*) + mucuna (*Stylozobium atterinum*), esses autores constataram que o tratamento não havia afetado a capacidade de adsorção de fósforo do solo. Note-se que a quantidade de matéria seca incorporada ao solo foi igual à usada no presente trabalho (tabela 1).

4.2.2. Adsorção de sulfato

A capacidade de adsorção de sulfato das amostras de solo foi avaliada através do método das isotermas de adsorção, de maneira análoga à do fósforo. Em vista da maior mobilidade do sulfato, avaliou-se sua adsorção nas três camadas de solo estudadas (0 - 20, 20 - 40 e 40 - 60 cm). As

curvas obtidas através da equação de Freundlich são mostradas nas figuras 5 a 7.

As isotermas de adsorção do sulfato foram adequadamente descritas pela equação de Freundlich, como se pode ver pela alta significância do teste F para as regressões, e pelos elevados e significativos coeficientes de correlação obtidos (tabela 10).

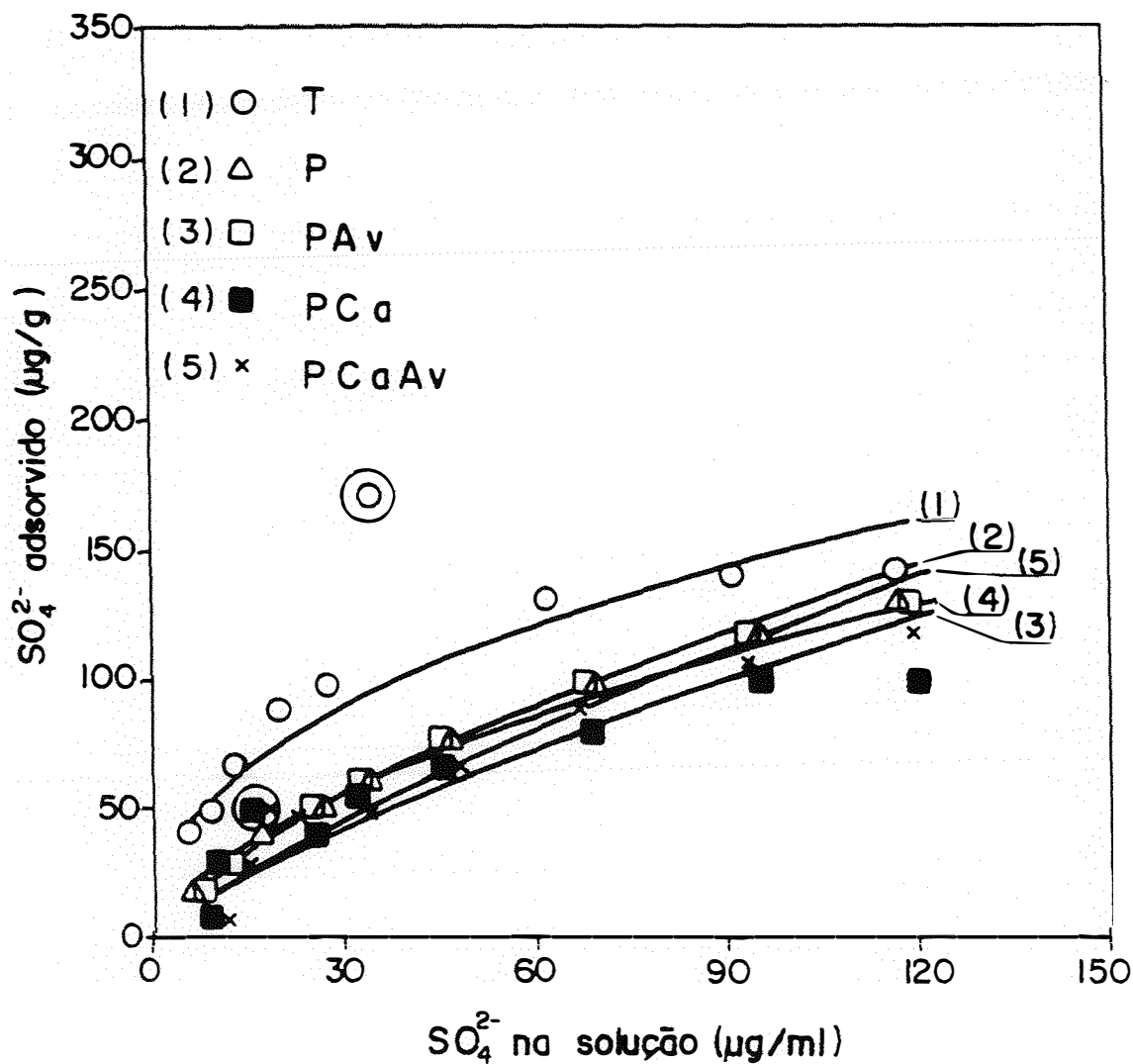


Figura 5 - Isotermas de adsorção de sulfato do latossolo vermelho-escuro nos diversos tratamentos na camada de 0 - 20 cm, obtidas através da equação de Freundlich. T = testemunha; P = fósforo; PAv = fósforo + adubo verde; PCa = fósforo + calcário; PCaAv = fósforo + calcário + adubo verde. Os pontos marcados com círculo não foram incluídos no cálculo das regressões.

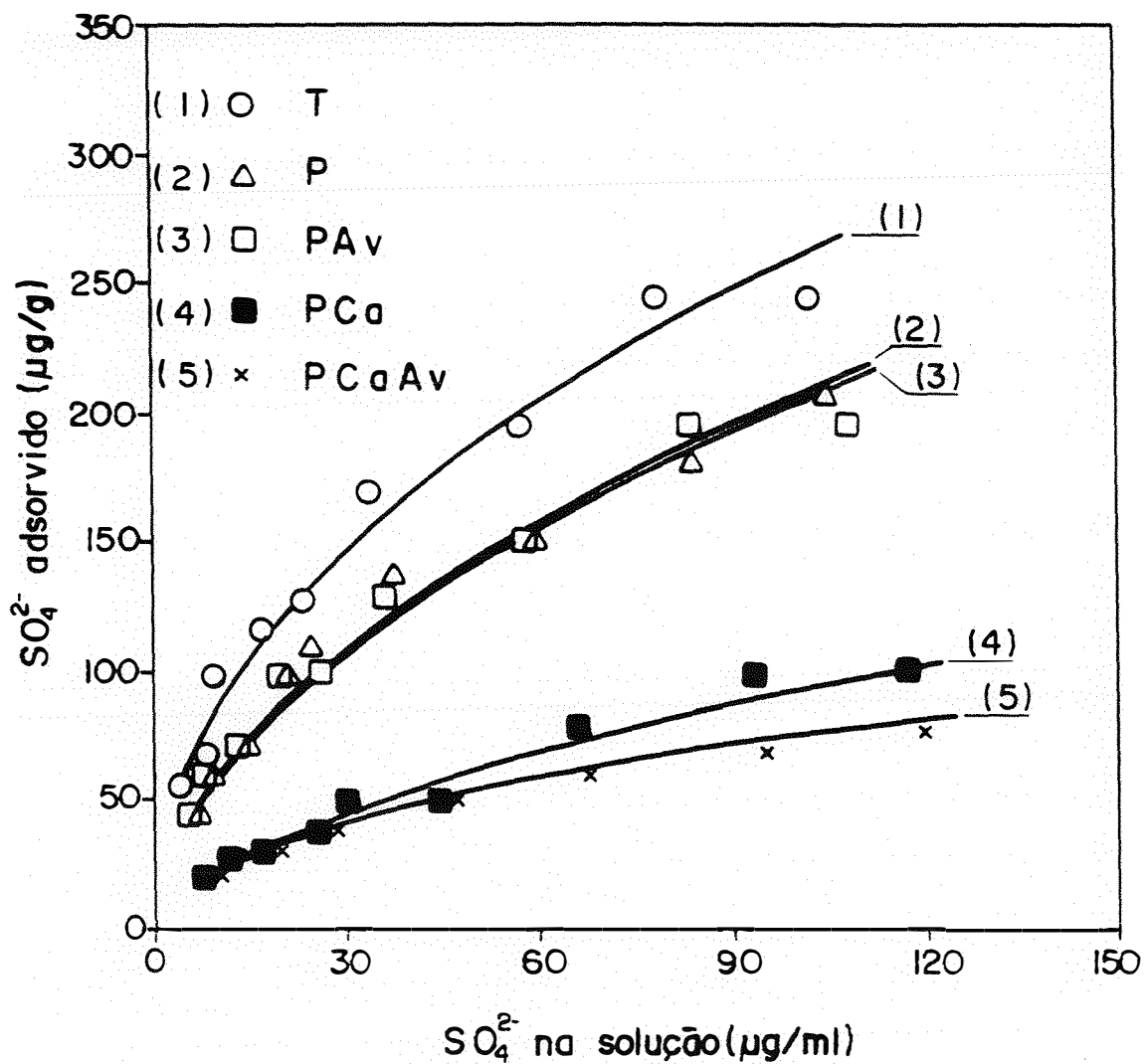


Figura 6 - Isotermas de adsorção de sulfato do latossolo vermelho-escuro nos diversos tratamentos na camada de 20 - 40 cm, obtidas através da equação de Freundlich. T = testemunha; P = fósforo; PAv = fósforo + adubo verde; PCa = fósforo + calcário; PCaAv = fósforo + calcário + adubo verde.

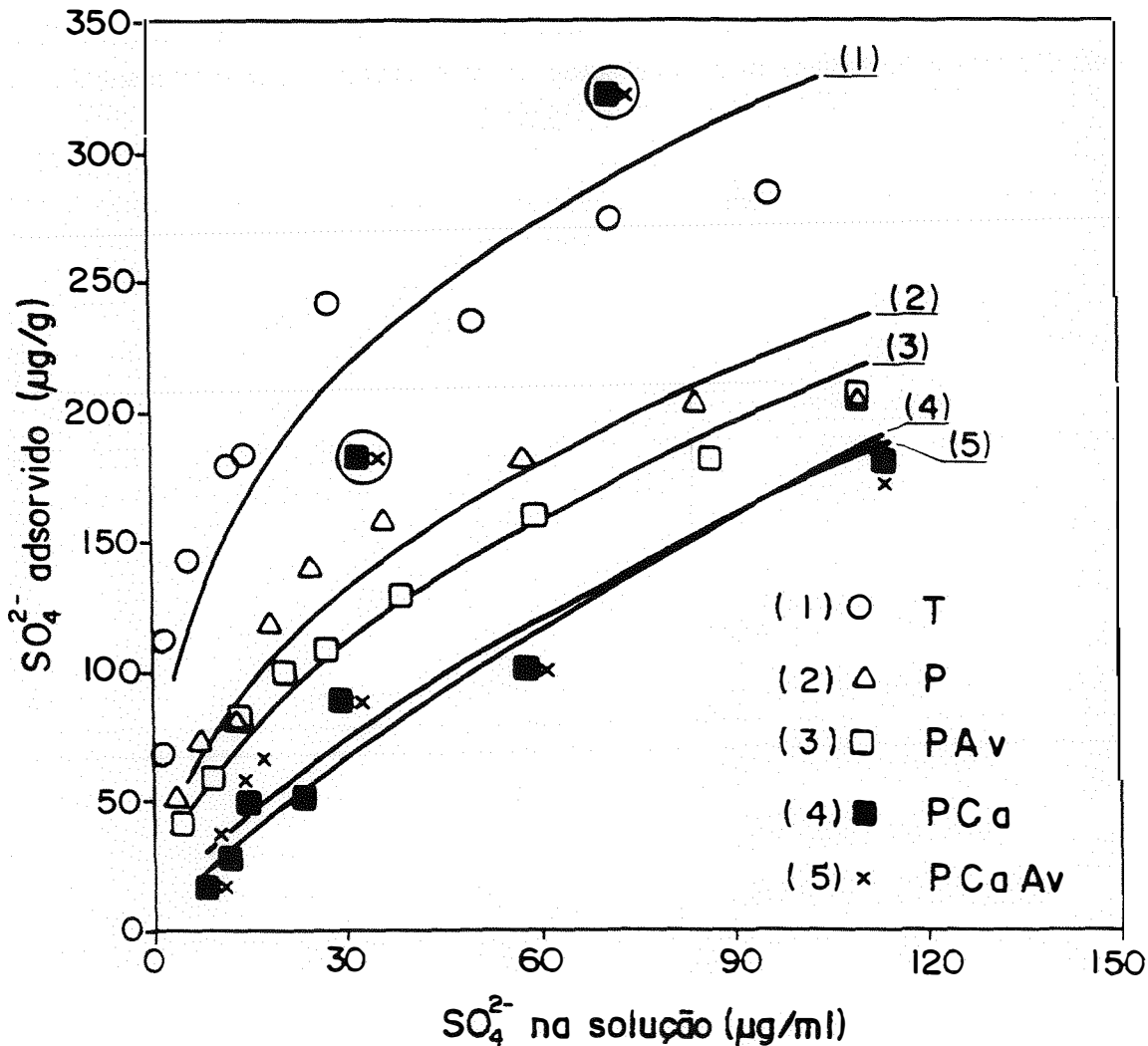


Figura 7 - Isothermas de adsorção de sulfato do latossolo vermelho-escuro nos diversos tratamentos na camada de 40 - 60 cm; obtidas através da equação de Freundlich. T = testemunha; P = fósforo; PAv = fósforo + adubo verde; PCa = fósforo + calcário; PCaAv = fósforo + calcário + adubo verde. Os pontos marcados com círculo não foram incluídos no cálculo das regressões.

Tabela 10 - Parâmetros das equações de regressão ajustadas às isotermas de adsorção de sulfato das amostras do latossolo vermelho-escuro, segundo o modelo de Freundlich.

Tratamentos ¹	Teste da regressão ²		Parâmetros das equações			
	Teste F	r	A		n	
			IC(95%) ³	teste t ²	IC(95%) ³	teste t ²
0 - 20 cm						
T	**	0,96**	14,2-30,8 (21,0) ⁴	**	1,85-3,15 (2,32)	**
P	**	0,99**	4,2-6,7 (5,3)	**	1,32-1,60 (1,45)	**
PAv	**	0,95**	5,2-9,5 (7,0)	**	1,30-2,23 (1,64)	**
PCa	**	0,93**	1,0-9,6 (3,1)	*	0,93-2,14 (1,30)	**
PCaAv	**	0,94**	0,1-7,7 (2,7)	NS	0,90-1,84 (1,20)	**
20 - 40 cm						
T	**	0,99**	25,0-36,5 (30,2)	**	1,91-2,25 (2,12)	**
P	**	0,98**	13,4-23,5 (17,8)	**	1,63-2,21 (1,88)	**
PAv	**	0,98**	13,3-22,3 (17,2)	**	1,63-2,16 (1,85)	**
PCa	**	0,98**	4,1- 8,3 (5,9)	**	1,43-2,00 (1,67)	**
PCaAv	**	0,97**	5,9-11,5 (8,2)	**	1,75-2,58 (2,08)	**

Tabela 10 - Parâmetros das equações de regressão ajustadas às isotermas de adsorção de sulfato das amostras do latossolo vermelho-escuro, segundo o modelo de Freundlich (continuação).

Tratamentos ¹	Teste da regressão ²		Parâmetros das equações			
	Teste F	r	A		n	
			IC(95%) ³	teste t ²	IC(95%) ³	teste t ²
40 - 60 cm						
T	**	0,93 ^{***}	46,1-96,2 (65,7)	**	2,21-4,54 (2,86)	**
P	**	0,96 ^{***}	19,1-39,4 (27,5)	**	1,78-2,86 (2,17)	**
PAv	**	0,98 ^{***}	14,4-25,7 (19,3)	**	1,68-2,33 (1,96)	**
PCa	**	0,96 ^{***}	2,0-10,2 (4,6)	**	0,97-1,84 (1,26)	**
PCaAv	**	0,93 ^{***}	2,7-18,9 (7,2)	**	1,03-2,53 (1,47)	**

¹ T = testemunha; P = fósforo; PAv = fósforo + adubo verde; PCa = fósforo + calcário; PCaAv = fósforo + calcário + adubo verde.

² **, *, NS = significativo a 1%, a 5%, e não significativo a 5% de probabilidade, respectivamente.

³ IC = intervalo de confiança.

⁴ Os números entre parênteses correspondem aos valores médios estimados dos parâmetros.

A posição das curvas dos tratamentos em relação à da testemunha (figuras 5 a 7) indica que eles reduziram a adsorção de sulfato pelo solo nas três camadas estudadas. Na camada de 0 - 20 cm as curvas estão próximas

umas das outras. Já nas camadas de 20 - 40 e 40 - 60 cm, é clara a separação entre as curvas desses tratamentos. Em ambas as camadas as curvas dos tratamentos PCa e PCaAv estão mais deslocadas para baixo do que as curvas dos tratamentos P e PAv, evidenciando que a associação da calagem com a adubação fosfatada foi mais efetiva na redução da adsorção do sulfato do que a adubação fosfatada, isoladamente. Essa diferença entre os tratamentos é refletida pela diferença entre os valores dos parâmetros das equações de regressão mostrados na tabela 10, os quais representam as curvas de adsorção das figuras 5 a 7.

A calagem diminui a adsorção do sulfato devido ao aumento da carga negativa das partículas do solo causado pela elevação do pH (MARSH et al., 1987; BOLAN et al., 1988), o que aumenta a repulsão do ânion. A aplicação de fosfato também reduz a adsorção do sulfato, por efeito de competição pelos sítios de adsorção ou pelo aumento da carga negativa dos colóides (BOLAN et al., 1988). Por outro lado, a combinação desses tratamentos resulta em aumento de carga negativa superior à soma de seus efeitos individuais (SMYTH & SANCHEZ, 1980). Esse efeito foi observado no presente trabalho, pois a CTC a pH natural do solo (tabela 7), que reflete a quantidade de cargas negativas, e também o potencial elétrico negativo dos colóides (tabela 9) foram maiores nos tratamentos PCa e PCaAv.

Continuando as observações feitas a partir da

comparação das curvas, constata-se que a adubação fosfatada e a calagem reduziram significativamente a adsorção máxima de sulfato (parâmetro A) pelo solo, em todas as camadas. Na camada de 0 - 20 cm os valores de A nos tratamentos P (5,3), PAv (7,0), PCa (3,1) e PCaAv (2,7), embora significativamente menores ($p < 0,05$) que o da testemunha (21,0), foram estatisticamente iguais entre si. Já nas camadas subsuperficiais, os tratamentos com adubação fosfatada + calagem causaram redução significativamente maior no valor de A do que os tratamentos apenas com adubação fosfatada (valores de A na camada de 20 - 40 cm: T = 30,2, P = 17,8, PAv = 17,2, PCa = 5,9 e PCaAv = 8,2; valores de A na camada de 40 - 60 cm: T = 65,7, P = 27,5, PAv = 19,3, PCa = 4,5 e PCaAv = 7,2).

O aumento do pH induzido pela calagem, e também a adubação fosfatada, favorecem a dessorção e a lixiviação do sulfato no solo (BOLAN et al., 1988). Por outro lado, a calagem favorece a mineralização da matéria orgânica, o que resulta na produção de ânions orgânicos que podem competir com o sulfato pelos sítios de adsorção (CHAO, 1964). Assim, devido ao efeito combinado do aumento da mineralização da matéria orgânica e da dessorção de sulfato da camada de 0 - 20 cm, ânions orgânicos e/ou sulfato podem ter lixiviado desta para as camadas subjacentes, ocupando sítios de adsorção, e assim reduzido a capacidade de adsorção do sulfato nessas camadas. Uma indicação nesse sentido

parece ser o maior teor de sulfato extraível nas amostras dos tratamentos PCa e PCaAv em relação a P e PAv, na camada de 40 - 60 cm (tabela 3).

A energia de ligação do sulfato ao solo, praticamente não foi afetada pelos tratamentos (tabela 10). Ao nível de significância de 5%, apenas os tratamentos P e PCaAv, na camada de 0 - 20 cm e PCa, na camada de 40 - 60 cm apresentaram valores de n inferiores ao da testemunha.

O fato da capacidade de adsorção de sulfato na camada de 0 - 20 cm, ter sido igual para os tratamentos com adubação fosfatada e com adubação fosfatada + calagem não era esperado, pois os efeitos da calagem sobre as características do solo que afetam a adsorção foram mais acentuados nessa camada. Pode-se citar como exemplo o pH mais elevado (tabela 3), a carga líquida negativa ligeiramente maior (tabela 5) e também o maior potencial elétrico negativo (tabela 9) nos tratamentos com calcário. Tais condições são antagônicas à adsorção, pois implicam em aumento da repulsão eletrostática do ânion pelas partículas do solo (COUTO et al., 1979; MARSH et al., 1987; BOLAN et al., 1988). No entanto, não se pode descartar a hipótese da matéria orgânica ter mascarado os efeitos dos tratamentos.

Os efeitos da calagem sobre a adsorção de sulfato nas camadas de 20 - 40 e 40 - 60 cm podem ser atribuídos, em parte, ao pH do solo ligeiramente maior nos tratamentos que incluíram calcário (tabela 3). No entanto,

as pequenas diferenças de pH, por si só, parecem insuficientes para explicar as diferenças de adsorção observadas. Admite-se como hipótese, que a redução da capacidade de adsorção tenha ocorrido pela ocupação de parte dos sítios de adsorção com sulfato lixiviado da camada arável do solo.

Sabe-se que o aumento do pH do solo pela calagem favorece a dessorção e a lixiviação do sulfato (CHAO et al., 1962; BOLAN et al., 1988; CAMARGO & RAIJ, 1989), que encontrando condições favoráveis em camadas mais profundas, pode ser novamente adsorvido. Isto parece ter ocorrido na camada de 40 - 60 cm, onde houve aumento nos teores de sulfato extraível, principalmente nas amostras dos tratamentos que incluíram calagem (tabela 3). Nota-se nessa tabela que os teores de sulfato foram em geral maiores nas camadas de 20 - 40 e 40 - 60 cm, demonstrando a mobilidade do ânion no perfil do solo. Por outro lado, independentemente dos tratamentos, o sulfato sofreu lixiviação da camada de 0 - 20 cm e parte acumulou-se nas camadas inferiores do solo. A adsorção do sulfato lixiviado da superfície, nessas camadas subjacentes que apresentam maior capacidade de adsorção, contribui para manter pelo menos uma fração do mesmo ainda potencialmente disponível, principalmente para culturas com sistema radicular profundo.

Diversos pesquisadores constataram redução da adsorção de sulfato em diferentes tipos de solos incubados

com calcário e/ou fosfato, em condições de laboratório (CHAO et al., 1962; BORNEMISZA & LLANOS, 1967; MARSH et al., 1987; BOLAN et al., 1988). Naturalmente as condições experimentais desses trabalhos, em que os tratamentos foram aplicados em doses únicas, e geralmente altas, e os períodos de incubação foram curtos, não permitiram avaliar a existência de efeitos cumulativos e de longo prazo dos tratamentos.

Os resultados do presente trabalho confirmam as constatações desses pesquisadores. Por outro lado demonstram, adicionalmente, que também sob condições de campo a calagem e a adubação fosfatada (aplicadas em níveis comumente utilizados nas propriedades agrícolas) reduzem a capacidade de adsorção de sulfato do solo. Os tratamentos apresentaram um considerável efeito de longo prazo sobre a adsorção do sulfato, pois o calcário (5,5 t/ha) e o fosfato (334 ppm de P) foram aplicados parceladamente ao solo ao longo de seis anos (entre 1982 e 1989) e as amostras para os testes de adsorção foram coletadas dois anos após (em 1991).

4.2.3. Adsorção de nitrato

As amostras de solo de todos os tratamentos e camadas estudados apresentaram baixa capacidade de adsorção de nitrato. Uma indicação dessa característica são as baixas capacidades de troca de ânions (CTA), que ficaram entre 0,15 e 0,30 meq/100g de solo (tabela 7). Em virtude disso, não

foi possível estabelecer isotermas de adsorção para o nitrato, optando-se pelo método simplificado de BLACK & WARING (1976) já descrito em Material e Métodos. De acordo com o método, a quantidade de nitrato adsorvido pelas amostras de solo foi considerada como sua capacidade de adsorção de nitrato (tabela 11).

Tabela 11 - Capacidade de adsorção de nitrato do latossolo vermelho-escuro nos tratamentos estudados - médias de duas repetições.

Tratamentos ¹	Camada (cm)		
	0 - 20	20 - 40	40 - 60
	----- NO ₃ ⁻ adsorvido (meq/100g) -----		
T	-0,01	0,08	0,18
P	-0,01	0,06	0,13
PAv	-0,01	0,07	0,10
PCa	-0,02	0,02	0,06
PCaAv	-0,02	0,01	0,04

¹ T = testemunha; P = fósforo; PAv = fósforo + adubo verde; PCa = fósforo + calcário; PCaAv = fósforo + calcário + adubo verde.

Os dados da tabela 11 mostram que a adsorção de nitrato na camada de 0 - 20 cm foi negativa em todos os tratamentos, ficando entre -0,01 e -0,02 meq/100g de solo. Nessa camada, à semelhança das demais, detectou-se a existência de cargas elétricas positivas (avaliadas pela CTA - tabela 7) que permitiriam a adsorção do nitrato. No entanto, essas cargas poderiam já estar ocupadas com fosfato, sulfato, cloreto, e mesmo, nitrato. BLACK & WARING (1976) também constataram a ocorrência de adsorção negativa aproximadamente da mesma magnitude (-0,05 e -0,03 meq/100g de solo) nas camadas de 0 - 10 e 10 - 20 cm de um solo (krasnozem) de características semelhantes ao usado neste trabalho. Os autores atribuíram o fato à alta carga líquida negativa do solo nessas camadas, refletida pelo alto valor de ΔpH negativo das mesmas (-1,2).

No presente trabalho, a carga líquida negativa, o ΔpH e o potencial elétrico negativos foram mais elevados nas amostras da camada de 0 - 20 cm, em relação às demais (tabelas 5, 6 e 9, respectivamente). Isso pode explicar, em parte, a ocorrência de exclusão do nitrato naquela camada e adsorção nas camadas de 20 - 40 e 40 - 60 cm.

Abaixo da camada de 0 - 20 cm, a adsorção foi positiva e crescente com a profundidade, registrando-se valores entre 0,01 e 0,08 meq/100g na camada de 20 - 40 cm, e entre 0,04 e 0,18 meq/100g, na camada de 40 - 60 cm. Estes

resultados corroboram os obtidos por outros pesquisadores (SCHALSCHA et al., 1974a; BLACK & WARING, 1976; CAHN et al., 1992), que relataram aumento da capacidade de adsorção de nitrato com o aumento da profundidade, no perfil de solos com carga variável.

Os tratamentos com adubação fosfatada e com adubação fosfatada + calagem reduziram a capacidade de adsorção de nitrato do solo (tabela 11). Constituem exceção apenas os tratamentos P e PAv na camada de 0 - 20 cm, que não se diferenciaram da testemunha (T). Os tratamentos que incluíram a calagem, além da adubação fosfatada, foram mais eficientes em reduzir a capacidade de adsorção de nitrato. Isto pode ser constatado comparando-se os valores dos tratamentos P e PAv com os dos tratamentos PCa e PCaAv em todas as camadas. Na camada de 20 - 40 cm, por exemplo, onde as diferenças foram maiores, a capacidade de adsorção de nitrato baixou de 0,06 e 0,07 meq/100g (nos tratamentos P e PAv), para 0,02 e 0,01 meq/100g, nos tratamentos PCa e PCaAv, respectivamente. Os dados indicam pronunciado efeito da calagem sobre a adsorção, confirmando resultados de outros autores que registraram efeitos depressivos do aumento do pH sobre a adsorção do nitrato (KINJO & PRATT, 1971a; BLACK & WARING, 1976; TONER et al., 1989).

Em virtude do calcário e do fosfato apresentarem baixa mobilidade no solo, seus efeitos sobre a adsorção do nitrato nas camadas de 20 - 40 cm e 40 - 60 cm

devem ter sido indiretos. Uma possível causa para a redução da adsorção seria o bloqueio de sítios de carga positiva por ânions orgânicos lixiviados da camada arável. Outra hipótese seria a de que ânions inorgânicos como o cloreto (aplicado em grandes quantidades nas adubações, sob a forma de cloreto de potássio) e/ou sulfato, seriam lixiviados da camada arável, mais eletronegativa, indo competir com o nitrato pelos sítios de adsorção nas camadas de 20 - 40 e 40 - 60 cm. Estudos de equilíbrio de troca aniônica em solos com cargas positivas realizadas por KINJO & PRATT (1971b) e TONER et al. (1989) mostraram que o cloreto e o sulfato apresentam preferência sobre o nitrato em termos de adsorção, o que vem reforçar esta última hipótese.

De modo geral, os resultados aqui relatados deixam claro que a calagem e a adubação fosfatada reduzem a capacidade de adsorção de nitrato em solos de carga variável, inclusive nas camadas abaixo de 20 cm. Os dados obtidos confirmam as indicações da literatura, e demonstram o efeito residual dessas práticas de manejo sob condições de campo, um aspecto ainda pouco investigado nos estudos de adsorção de nitrato nos solos tropicais.

5. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos no presente trabalho permitem as seguintes conclusões:

- Tratamentos com fósforo (334 ppm) e fósforo (334 ppm) + calcário (5,5 t/ha), aplicados parceladamente ao longo de seis anos, num latossolo vermelho-escuro submetido a dezessete cultivos com arroz, feijão, trigo ou milho, aumentaram a carga líquida negativa e a CTC ao pH natural do solo, e reduziram sua capacidade de adsorção de fosfato, sulfato e nitrato. Os efeitos do tratamento com fósforo (334 ppm) + calcário (5,5 t/ha) sobre estas características foram mais acentuados do que as do tratamento com fósforo (334 ppm).

- Os tratamentos não influenciaram o ponto de carga zero (PCZ), a capacidade de troca de ânions (CTA) ao pH natural do solo, e a CTC ao pH 7,0.

- A adubação verde (16 t/ha, matéria seca), associada à incorporação dos resíduos das culturas e na presença de fósforo (334 ppm) ou fósforo (334 ppm) + calcário (5,5 t/ha), não afetou as propriedades eletroquímicas ou a capacidade de retenção aniônica do solo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AMARASIRI, S.L. & OLSEN, S.R. Liming as related to solubility of P and plant growth in an acid tropical soil. Soil Science Society of America Proceedings, Madison, 37(5):716-21, 1973.
- APPELT, H.; COLEMAN, N.T.; PRATT, P.F. Interactions between organic compounds, minerals, and ions in volcanic - ash derived soils. II. Effects of organic compounds on the adsorption of phosphate. Soil Science Society of America Proceedings, Madison, 39(4):628-30, 1975.
- BAKER, A.S. Colorimetric determination of nitrate in soil and plant extracts with brucine. Journal of Agricultural and Food Chemistry, Easton, 17(4):802, 1969.
- BARDSLEY, C.E. & LANCASTER, J.D. Sulfur. In: BLACK, C.A., ed. Methods of soil analysis. Madison, American Society of Agronomy, 1965. pt 2; Chemical and Microbiological Properties, p. 1112 - 6. (Agronomy, 9).

BARROW, N.J. Comparison of the adsorption of molybdate, sulfate and phosphate by soils. *Soil Science*, Baltimore, 109(5):282-8, 1970.

BARROW, N.J. Effect of previous additions of phosphate on phosphate sorption by soils. *Soil Science*, Baltimore, 118(2):82-9, 1974.

BARROW, N.J. Reactions of anions and cations with variable charge soils. *Advances in Agronomy*, New York, 38:183-230, 1985.

BLACK, A.S. & WARING, S.A. Nitrate leaching and adsorption in a krasnozen from Redland Bay, Qld. II. Soil factors influencing adsorption. *Australian Journal of Soil Research*, Melbourne, 14(2):181-8, 1976.

BLACK, A.S. & WARING, S.A. Adsorption of nitrate, chloride and sulfate by some highly weathered soils from south-east Queensland. *Australian Journal of Soil Research*, Melbourne, 17(2):271-82, 1979.

BOLAN, N.S. & BARROW, N.J. Modelling the effect of adsorption of phosphate and other anions on the surface charge of variable charge oxides. *Journal of Soil Science*, Oxford, 35(2):273-81, 1984.

BOLAN, N.S.; SYERS, J.K.; TILLMAN, R.W. Ionic strength effects on surface charge and adsorption of phosphate and sulfate by soils. *Journal of Soil Science, Oxford*, 37(3):379-88, 1986.

BOLAN, N.S.; SYERS, J.K.; TILLMAN, R.W.; SCOTTER, D.R. Effect of liming and phosphate additions on sulfate leaching in soils. *Journal of Soil Science, Oxford*, 39(4):493-504, 1988.

BORNEMISZA, E. & LLANDS, R. Sulfate movement, adsorption and desorption in three Costa Rican soils. *Soil Science Society of America Proceedings, Madison*, 31(3):356-60, 1967.

BOWDEN, J.W.; NAGARAJAH, S.; BARROW, N.J.; QUIRK, J.P. Describing the adsorption of phosphate, citrate and selenite on a variable - charge mineral surface. *Australian Journal of Soil Research, Melbourne*, 18(1):49-60, 1980.

CAHN, M.D.; BOULDIN, D.R.; CRAVO, M.S. Nitrate sorption in the profile of an acid soil. *Plant and Soil, Dordrecht*, 143(2):179-83, 1992.

- CAMARGO, O.A.; MONIZ, A.C.; JORGE, J.A.; VALADARES, J.M.A.S.
Métodos de análise química, mineralógica e física de solos do Instituto Agronômico de Campinas. Campinas, Instituto Agronômico, 1986. (IAC. Boletim Técnico, 106).
- CAMARGO, O.A. & RAIJ, B. van Movimento de gesso em amostras de latossolos com diferentes propriedades eletroquímicas. Revista brasileira de Ciência do Solo, Campinas, 13(3):275-80, 1989.
- CHAO, T.T. Anionic effects on sulfate adsorption by soils. Soil Science Society of America Proceedings, Madison, 28(4):581-3, 1964.
- CHAO, T.T.; HARWARD, M.E.; FANG, S.C. Movement of S^{35} tagged sulfate through soil columns. Soil Science Society of America Proceedings, Madison, 26(1):27-32, 1962.
- COUTO, W.; LATHWELL, D.J.; BOULDIN, D.R. Sulfate sorption by two Oxisols and one Alfisol of the tropics. Soil Science, Baltimore, 127(2):108-16, 1979.
- CURTIN, D. & SYERS, J.K. Mechanism of sulphate adsorption by two tropical soils. Journal of Soil Science, Oxford, 41(2):295-304, 1990.

- DALTON, J.D.; RUSSEL, G.C.; SIELING, D.H. Effect of organic matter on phosphate availability. *Soil Science*, Baltimore, 73(3):173-8, 1952.
- DEB, D.L. & DATTA, N.P. Effect of associating anions on phosphorus retention in soil: II. Under variable anion concentration. *Plant and Soil*, Dordrecht, 25(3):432-44, 1967.
- EASTERWOOD, G.W. & SARTAIN, J.B. Clover residue effectiveness in reducing ortophosphate sorption on ferric hydroxide coated soil. *Soil Science Society of America Proceedings*, Madison, 54(5):1345-50, 1990.
- FASSBENDER, H.W. Estudio de fosforo en suelos de America Central. IV. Capacidad de fijación de fosforo y su relación con las características edaficas. *Turrialba*, San Jose, 19(4):497-505, 1969.
- FOX, R.L. & KAMPRATH, E.J. Phosphate sorption isotherms for evaluating the phosphate requirement of soils. *Soil Science Society of America Journal*, Madison, 34(6):902-7, 1970.
- FOX, R.L.; OLSON, R.A. & RHOADES, H.F. Evaluating the S status of soils by plant and soil tests. *Soil Science Society of America Proceedings*, Madison, 28(2):243-6,

1964.

GEBHARDT, H. & COLEMAN, N.T. Anion adsorption by allophanic tropical soils: II. Sulfate adsorption. Soil Science Society of America Proceedings, Madison, 38(2):259-62, 1974.

GILLMAN, G.P. A proposed method for the measurement of exchange properties of high - weathered soils. Australian Journal of Soil Research, Melbourne, 17(1):129-41, 1979.

GILLMAN, G.P. & BELL, L.C. Surface charge characteristics of six weathered soils from tropical North Queensland. Australian Journal of Soil Research, Melbourne, 14(3):351-60, 1976.

GILLMAN, G.P. & BELL, L.C. Soil solution studies on weathered soil from tropical North Queensland. Australian Journal of Soil Research, Melbourne, 16(1):67-77, 1978.

GILLMAN, G.P. & FOX, R.L. Increases in cation exchange capacity of variable charge soils following superphosphate applications. Soil Science Society of America Journal, Madison, 44(5):934-8, 1980.

- GOLDBERG, S. & SPOSITO, G. On the mechanism of specific phosphate adsorption by hydroxylated mineral surfaces: a review. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, New York, 16(8):801-21, 1985.
- GUADALIX, M.E. & PARDO, M.T. Sulphate sorption by variable charge soils. *Journal of Soil Science*, Oxford, 42(4):607-14, 1990.
- HARTER, R.D. Phosphorus adsorption sites in soils. *Soil Science Society of America Proceedings*, Madison, 33(4):630-2, 1969.
- HARWARD, M.E. & REISENAUER, H.M. Reactions and movement of inorganic soil sulfur. *Soil Science*, Baltimore, 101(4):326-35, 1966.
- HAYNES, R.J. Effects of liming on phosphate availability in acid soils: a critical review. *Plant and Soil*, Dordrecht, 68(3):289-308, 1982.
- HAYNES, R.J. Effect of lime and phosphate applications on the adsorption of phosphate, sulfate and molybdate by a spodosol. *Soil Science*, Baltimore, 135(4):221-7, 1983.

HESSE, P.R. Sulfur and nitrogen changes in forest soils of East Africa. *Plant and Soil*, Dordrecht, 19(1):86-96, 1957.

HINGSTON, F.J.; POSNER, A.M.; QUIRK, J.P. Anion adsorption by goethite and gibbsite. I. The role of the proton in determining adsorption envelopes. *Journal of Soil Science*, Oxford, 23(2):177-92, 1972.

HINGSTON, F.J.; ATKINSON, R.J.; POSNER, A.M.; QUIRK, J.P. Specific adsorption of anions. *Nature*, London, 215:1459-61, sept. 1967.

HUE, N.V.; ADAMS, F.; EVANS, C.E. Sulfate retention by an acid Be horizon of an ultisol. *Soil Science Society of America Journal*, Madison, 49(5):1196-200, 1985.

JACKSON, M.L. *Soil chemical analysis. Advanced course.* Madison, University of Wisconsin, 1969. 895p.

JOHNSON, D.W. & HENDERSON, G.S. Sulfate adsorption and sulfur fractions in a highly weathered soil under a mixed deciduous forest. *Soil Science*, Baltimore, 128(1):34-40, 1979.

- JOHNSON, D.W. & TODD, D.E. Relationships among iron, aluminum, carbon and sulfate in a variety of forest soils. *Soil Science Society of America Journal*, Madison, 47(4):792-800, 1983.
- JOHNSON, D.W.; COLE, D.W.; GESSEL, S.P. Acid precipitation and soil sulfate adsorption properties in a tropical and in a temperate soil. *Biotropica*, Washington, 11(1):38-42, 1979.
- KAFKAFI, U.; BAR-YOSEF, B.; ROSENBERG, R.; SPOSITO, G. Phosphorus adsorption by kaolinite and montmorillonite: II. Organic anion competition. *Soil Science Society of America Journal*, Madison, 52(6):1585-9, 1988.
- KILMER, V.J. & ALEXANDER, L.T. Methods of making mechanical analysis of soils. *Soil Science*, Baltimore, 68(1):15-24, 1949.
- KINJO, T. & PRATT, P.F. Nitrate adsorption: I. In some acid soils of Mexico and South America. *Soil Science Society of America Proceedings*, Madison, 35(5):722-5, 1971a.
- KINJO, T. & PRATT, P.F. Nitrate adsorption: II. In competition with chloride, sulfate and phosphate. *Soil Science Society of America Proceedings*, Madison, 35(5):725-8, 1971b.

- KINJO, T. & PRATT, P.F. Nitrate adsorption: III. Desorption, movement and distribution in Andepts. Soil Science Society of America Proceedings, Madison, 35(5):728-32, 1971c.
- KWONG, K.F. Ng KEE, & HUANG, P.M. Sorption of phosphate by hydrolytic reaction products of aluminium. Nature, London, 271(5643):336-8, 1978.
- LAVERDIERE, M.R. Effects of phosphate additions on the charge properties of a podzolic B horizon. Canadian Journal of Soil Science, Ottawa, 62(3):519-25, 1982.
- LEAL, J.R. & VELLOSO, A.C.X. Adsorção de fosfato em latossolos sob vegetação de Cerrado. Pesquisa Agropecuária Brasileira, Brasília, 8(7):81-8, 1973.
- LE MARE, P.H.; PEREIRA, J.; GOEDERT, W. Effects of green manure on isotopically exchangeable phosphate in a dark-red latosol in Brazil. Journal of Soil Science, Oxford, 38(2):199-209, 1987.
- LOPEZ-HERNANDEZ, D.; FLORES, D.; SIEGERT, G.; RODRIGUEZ, J.V. The effect of some organic anions on phosphate removal from acid and calcareous soils. Soil Science, Baltimore, 128(6):321-6, 1979.

- MARCANO-MARTINEZ, E. & McBRIDE, M.B. Calcium and sulfate retention by two Oxisols of the Brazilian Cerrado. *Soil Science Society of America Journal*, Madison, 53(1):63-9, 1989.
- MARSH, K.B.; TILLMAN, R.W.; SYERS, J.K. Charge relationships of sulfate sorption by soils. *Soil Science Society of America Journal*, Madison, 51(2):318-23, 1987.
- McKEAGUE, J.A. & DAY, J.H. Dithionite and oxalate extractable Fe and Al as aids in differentiating various classes of soils. *Canadian Journal of Soil Science*, Ottawa, 46(1):13-22, 1966.
- MEAD, J.A. A comparison of the Langmuir, Freundlich and Temkin equations to describe phosphate adsorption properties of soils. *Australian Journal of Soil Research*, Melbourne, 19(4):333-42, 1981.
- MEKARU, T. & UEHARA, G. Anion adsorption in ferruginous tropical soils. *Soil Science Society of America Proceedings*, Madison, 36(2):296-300, 1972.
- MORAES, J.F.V. Movimento de nutrientes em Latossolo Vermelho-escuro. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, Brasília, 26(1):85-97, 1991.

- MORAIS, F.I.; PAGE, A.L.; LUND, L.J. The effect of pH, salt concentration and nature of eletrolytes on the charge characteristics of Brazilian tropical soils. *Soil Science Society of America Journal*, Madison, 40(4):521-7, 1976.
- MOSHI, A.O.; WILD, A.; GREENLAND, D.J. Effect of organic matter on the charge and phosphate adsorption characteristics of Kikuyu Red Clay Loam from Kenya. *Geoderma*, Amsterdam, 11(2):275-85, 1974.
- MOTT, C.J.B. Anion and ligand exchange. In: GREENLAND, D.J. & HAYES, M.B.H., ed. *Chemistry of soil processes*. New York, John Wiley, 1981. p.171-219.
- MULJADI, D.; POSNER, A.M.; QUIRK, J.P. The mechanism of phosphate adsorption by kaolinite, gibbsite and pseudoboehmite. I. The isotherms and the effect of pH on adsorption. *Journal of Soil Science*, Oxford, 17(2):212-29, 1966.
- MUNNS, D.N. & FOX, R.L. The slow reaction which continues after phosphate sorption: kinetics and equilibrium in some tropical soils. *Soil Science Society of America Journal*, Madison, 40(1):46-51, 1976.

MURPHY, J. & RILEY, J.P. A modified single solution method for determination of phosphate in natural waters. *Analytica Chimica Acta*, Amsterdam, 27(1):31-6, 1962.

NAGARAJAH, S.; POSNER, A.M.; QUIRK, J.P. Competitive adsorption of phosphate with polygalacturonate and other organic anions on kaolinite and oxide surfaces. *Nature*, London, 228(5266):83-5, 1970.

NAIDU, R.; SYERS, J.K.; TILLMAN, R.W.; KIRKMAN, J.H. Effect of liming and added phosphate on charge characteristics of acid soils. *Journal of Soil Science*, Oxford, 41(1):157-64, 1990a.

NAIDU, R.; SYERS, J.K.; TILLMAN, R.W.; KIRKMAN, J.H. Effect of liming on phosphate sorption by acid soils. *Journal of Soil Science*, Oxford, 41(1):165-75, 1990b.

NODVIN, S.C.; DRISCOLL, C.T.; LIKENS, G.E. The effect of pH on sulfate adsorption by a forest soil. *Soil Science*, Baltimore, 142(2):69-75, 1986.

ONKEN, A.B. & SUNDERMAN, H.D. Colorimetric determination of exchangeable ammonium, urea, nitrate and nitrite in a single soil extract. *Agronomy Journal*, Madison, 69(1):45-53, 1977.

- OWUSU-BENNOAH, E. & ACQUAYE, D.K. Phosphate sorption characteristics of selected major Ghanaian soils. *Soil Science*, Baltimore, 148(2):114-23, 1989.
- OZANNE, P.G. & SHAW, T.C. Advantages of the recently developed phosphate adsorption test over the older extractant methods for soil phosphate. *INTERNATIONAL CONGRESS OF SOIL SCIENCE*, 9th, Adelaide, 1968. *Transactions*, 1968. part 2. p.273-80.
- PARDO, M.T. & GUADALIX, M.E. Phosphate sorption in allophanic soils and release of sulphate, silicate and hydroxyl. *Journal of Soil Science*, Oxford, 41(4):607-12, 1990.
- PARFITT, R.L. Phosphate adsorption on an oxisol. *Soil Science Society of America Journal*, Madison, 41(6):1064-7, 1977.
- PARFITT, R.L. Anion adsorption by soils and soil materials. *Advances in Agronomy*, New York, 30:1-50, 1978.
- PARFITT, R.L. & RUSSEL, J.D. Adsorption on hydrous oxides: IV. Mechanism of adsorption of various ions on goethite. *Journal of Soil Science*, Oxford, 28(2):297-305, 1977.

PARFITT, R.L. & SMART, R. St. C. The mechanism of sulfate adsorption on iron oxides. Soil Science Society of America Journal, Madison, 42(1):48-50, 1978.

PARFITT, R.L.; ATKINSON, R.J.; SMART, R. St. C. The mechanism of phosphate fixation on iron oxides. Soil Science Society of America Proceedings, Madison, 39(5):837-41, 1975.

PARFITT, R.L.; FRASER, A.R.; RUSSEL, J.D.; FARMER, V.C. Adsorption on hydrous oxides: II. Oxalate, benzoate and phosphate on gibbsite. Journal of Soil Science, Madison, 28(1):40-7, 1977.

PEECH, M. Hydrogen-ion activity. In: BLACK, C.A., ed. Methods of soil analysis. Madison, American Society of Agronomy, 1965. pt.2: Chemical and Microbiological Properties, p.914-26. (Agronomy, 9).

RAIJ, B. van. Determinação do ponto de carga zero em solos. Bragantia, Campinas, 32(18):337-47, 1973.

RAIJ, B. van & CAMARGO, O.A. Nitrate elution from soil columns of three Oxisols and one Alfisol. In: INTERNATIONAL CONGRESS OF SOIL SCIENCE, 10., Moscow, 1974. Transactions. Moscow, Nauka Publishing House, 1974. vol. II, p. 385-91.

- RAIJ, B. van & QUAGGIO, J.A. Métodos de análise de solo para fins de fertilidade. Campinas, Instituto Agronômico, 1983. 31p. (IAC. Boletim Técnico, 81).
- RAIJ, B. van & PEECH, M. Electrochemical properties of some Oxisols and Alfisols of the tropics. Soil Science Society of America Proceedings, Madison, 36(4):587-93, 1972.
- RAJAN, S.S.S. Sulfate adsorbed on hydrous alumina, ligands displaced, and changes in surface charge. Soil Science Society of America Journal, Madison, 42(1):39-44, 1978.
- RAJAN, S.S.S. Adsorption and desorption of sulfate and charge relationships in allophanic clays. Soil Science Society of America Journal, Madison, 43(1):65-9, 1979.
- REEVE, N.G. & SUMNER, M.E. Effects of aluminium toxicity and phosphorus fixation on crop growth on Oxisols in Natal. Soil Science Society of America Proceedings, Madison, 34(2):263-7, 1970.
- RENNIE, D.A. & MCKERCHER, R.B. Adsorption of phosphorus by four Saskatchewan soils. Canadian Journal of Soil Science, Ottawa, 39(1):64-75, 1958.

RYDEN, J.C.; SYERS, J.K.; TILLMAN, R.W. Inorganic anion sorption and interactions with phosphate sorption by hydrous ferric oxide gel. *Journal of Soil Science, Oxford*, 38(2):211-17, 1987.

SANCHEZ, P.A. *Properties and management of soils in the tropics*. New York, John Wiley, 1976. 618p.

SANCHEZ, P.A. & UEHARA, G. Management considerations for acid soils with high phosphorus fixing capacity. In: KHASAWNEH, F.E.; SAMPLE, E.C.; KAMPRATH, E.J., ed. *The role of phosphorus in agriculture*. Madison, SSSA/ASA/CSSA. 1980. p.471-514.

SAWHNEY, B.L. Charge characteristics of soils as affected by phosphate sorption. *Soil Science Society of America Proceedings, Madison*, 38(1):159-60, 1974.

SCHALSCHA, E.B.; PRATT, P.F.; DOMECCQ, T.C. Nitrate adsorption by some volcanic-ash soils of southern Chile. *Soil Science Society of America Proceedings, Madison*, 38(1):44-5, 1974a.

SCHALSCHA, E.B.; PRATT, P.F.; SOTO, D. Effect of phosphate adsorption on the cation-exchange capacity of volcanic ash soils. *Soil Science Society of America Proceedings, Madison*, 38(3):539-40, 1974b.

SHARPLEY, A.N. & SMITH, S.J. Mineralization and leaching of phosphorus from soil incubated with surface - applied and incorporated crop residue. *Journal of Environmental Quality*, Madison, 18(1):101-5, 1989.

SINGH, B.R. Sulfate sorption by acid forest soils: 1. Sulfate adsorption isotherms and comparison of different equations in describing sulfate adsorption. *Soil Science*, Baltimore, 138(3):189-97, 1984.

SINGH, B.R. & KANEHIRO, Y. Adsorption of nitrate in amorphous and kaolinitic Hawaiian soils. *Soil Science Society of America Proceedings*, Madison, 33(5):681-3, 1969.

SIQUEIRA, C.; LEAL, J.R.; VELLOSO, A.C.X.; SANTOS, G.A. Eletroquímica de solos tropicais de carga variável: II. Quantificação do efeito da matéria orgânica sobre o ponto de carga zero. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Campinas, 14(1):13-7, 1990.

SMYTH, T.J. & SANCHEZ, P.A. Effects of lime, silicate and phosphorus application to an Oxisol on phosphorus sorption and ion retention. *Soil Science Society of America Journal*, Madison, 44(3):500-5, 1980.

STRUTHERS, P.H. & SIELING, D.H. Effect of organic anions on phosphate precipitation by iron and aluminum as influenced by pH. *Soil Science*, Baltimore, 69:205-13, Jan./June, 1950.

SWENSON, R.M.; COLE, C.V.; SIELING, D.H. Fixation of phosphate by iron and aluminum and replacement by organic and inorganic ions. *Soil Science*, Baltimore, 67(1):3-22, 1949.

TATE, K.R. & THENG, B.K.G. Organic matter and its interactions with inorganic soil constituents. In: THENG, B.K.G., ed. *Soils with variable charge*. Palmerston North, New Zealand Society of Soil Science, 1980. p. 225-49.

TONER IV, C.V.; SPARKS, D.L.; CARSKI, T.H. Anion exchange chemistry of Middle Atlantic soils: charge properties and nitrate retention kinetics. *Soil Science Society of America Journal*, Madison, 53(4):1061-7, 1989.

TURNER, L.J. & KRAMER, J.R. Sulfate ion binding on goethite and hemathite. *Soil Science*, Baltimore, 152(3):226-30, 1991.

- UEHARA, G. & KENG, J. Management implications of soil mineralogy in Latin America. In: BORNEMIZA, E. & ALVARADO, A., ed. Soil management in tropical America. Raleigh, North Carolina State University, 1975. p.351-63.
- UEHARA, G. & GILLMAN, G.P. Charge characteristics of soils with variable and permanent charge minerals: I. Theory. Soil Science Society of America Journal, Madison, 44(2):250-5, 1980.
- UEHARA, G. & GILLMAN, G.P. The mineralogy, chemistry and physics of tropical soils with variable charge clays. Boulder, Westview Press, 1981. 170p.
- VOLKWEISS, S.J. Factors affecting phosphate sorption by soils and minerals. Madison, University of Wisconsin, 1973. PhD. Thesis. 138p.
- WALKLEY, A. & BLACK, I.A. An examination of the Degtajereff method for determination of soil organic matter and a proposed modification of the chromic acid titration. Soil Science, Baltimore, 37(1):29-38, 1934.
- WANN, S.S. & UEHARA, G. Surface charge manipulation in constant surface potential colloids. I. Relation to

- sorbed phosphorus. *Soil Science Society of America Journal*, Madison, 42(4):565-70, 1978.
- WILLIAMS, C.H. & STEINBERGS, A. The evaluation of plant-available sulfur in soils. 2. The availability of adsorbed and insoluble sulfates. *Plant and Soil*, Dordrecht, 21(1):50-62, 1964.
- WONG, M.T.F.; HUGHES, R.; ROWELL, D.L. Retarded leaching of nitrate in acid soils from the tropics: measurement of the effective anion exchange capacity. *Journal of Soil Science*, Oxford, 41(4):655-63, 1990.
- WONG, M.T.F.; WILD, A.; JUO, A.S.R. Retarded leaching of nitrate measured in monolith lysimeters in south east Nigeria. *Journal of Soil Science*, Oxford, 38(3):511-8, 1987.
- YOUNGE, O.R. & PLUCKNETT, D.L. Quenching the high phosphorus fixation of Hawaiian latosols. *Soil Science Society of America Proceedings*, Madison, 30(5):653-5, 1966.
- ZHANG, G.Y.; ZHANG, X.N.; YU, T.R. Adsorption of sulphate and fluoride by variable charge soils. *Journal of Soil Science*, Oxford, 39(1):29-38, 1987.

APÊNDICE

Apêndice 1 - Dados experimentais das curvas de titulação potenciométrica das amostras do latossolo vermelho-escuro em três concentrações de KCl ($C_1 = 0,1M$; $C_2 = 0,01M$; $C_3 = 0,001M$) - média de duas repetições.

pH de equilíbrio			H^+/OH^- adsorvidos (meq/100g)		
C_1	C_2	C_3	C_1	C_2	C_3
T 0 - 20 cm					
				H^+	
2,84	2,69	2,68	2,15	1,86	1,83
3,07	2,90	2,86	1,52	1,32	1,21
3,35	3,26	3,14	0,75	0,70	0,63
3,72	3,72	3,90	0,09	0,09	0,06
				OH^-	
4,23	4,68	5,68	0,69	0,74	0,50
4,98	5,78	6,44	1,62	1,51	1,20
5,85	6,60	7,10	2,50	2,50	2,23
6,51	7,21	7,86	3,46	3,46	3,08
P 0 - 20 cm					
				H^+	
2,79	2,67	2,67	2,07	1,81	1,81
2,96	2,85	2,83	1,40	1,24	1,16
3,24	3,18	3,12	0,69	0,64	0,62
3,58	3,66	3,86	0,13	0,11	0,06
				OH^-	
4,12	4,58	5,52	0,69	0,74	0,50
4,81	5,66	6,29	1,62	1,51	1,20
5,62	6,44	6,92	2,50	2,50	2,23
6,30	7,01	7,65	3,46	3,46	3,08

Apêndice 1 - Dados experimentais das curvas de titulação potenciométrica das amostras do latossolo vermelho-escuro em três concentrações de KCl ($C_1 = 0,1M$; $C_2 = 0,01M$; $C_3 = 0,001M$) - média de duas repetições.

pH de equilíbrio			H^+/OH^- adsorvidos (meq/100g)		
C_1	C_2	C_3	C_1	C_2	C_3
PAv 0 - 20 cm					
H^+					
2,77	2,66	2,67	2,03	1,78	1,81
3,00	2,93	2,84	1,44	1,36	1,18
3,24	3,22	3,14	0,69	0,67	0,64
3,60	3,67	3,86	0,12	0,10	0,06
OH^-					
4,10	4,58	5,55	0,69	0,74	0,50
4,76	5,66	6,30	1,62	1,51	1,20
5,60	6,42	6,90	2,50	2,50	2,23
6,25	7,06	7,59	3,46	3,46	3,08
PCa 0 - 20 cm					
H^+					
2,78	2,67	2,69	2,05	1,78	1,86
3,00	2,94	2,86	1,44	1,37	1,21
3,28	3,22	3,14	0,71	0,67	0,64
3,62	3,70	3,89	0,12	0,10	0,06
OH^-					
4,16	4,62	5,60	0,69	0,74	0,50
4,98	5,75	6,45	1,62	1,51	1,20
5,72	6,53	6,98	2,50	2,50	2,23
6,50	7,26	7,70	3,46	3,46	3,08

Apêndice 1 - Dados experimentais das curvas de titulação potenciométrica das amostras do latossolo vermelho-escuro em três concentrações de KCl ($C_1 = 0,1M$; $C_2 = 0,01M$; $C_3 = 0,001M$) - média de duas repetições.

pH de equilíbrio			H^+/OH^- adsorvidos (meq/100g)		
C_1	C_2	C_3	C_1	C_2	C_3
PCaAv 0 - 20 cm					
H^+					
2,85	2,70	2,74	2,17	1,88	1,97
3,04	3,01	2,92	1,49	1,46	1,30
3,33	3,30	3,22	0,74	0,72	0,70
3,66	3,76	3,98	0,11	0,08	0,05
OH^-					
4,16	4,69	5,71	0,69	0,74	0,50
4,94	5,79	6,47	1,62	1,51	1,20
5,74	6,60	7,02	2,50	2,50	2,23
6,41	7,33	7,83	3,46	3,46	3,08
T 20 - 40 cm					
H^+					
2,96	2,82	2,79	2,33	2,12	2,07
3,22	3,08	3,00	1,64	1,53	1,40
3,56	3,48	3,34	0,84	0,81	0,77
3,94	4,03	4,14	0,06	0,04	0,03
OH^-					
4,67	5,16	6,10	0,69	0,74	0,50
5,66	6,44	7,00	1,62	1,51	1,20
6,46	7,28	7,70	2,50	2,50	2,23
7,13	8,16	8,46	3,46	3,46	3,08

Apêndice 1 - Dados experimentais das curvas de titulação potenciométrica das amostras do latossolo vermelho-escuro em três concentrações de KCl ($C_1 = 0,1M$; $C_2 = 0,01M$; $C_3 = 0,001M$) - média de duas repetições.

pH de equilíbrio			H^+/OH^- adsorvidos (meq/100g)		
C_1	C_2	C_3	C_1	C_2	C_3
P 20 - 40 cm					
H^+					
2,92	2,78	2,74	2,28	2,05	1,97
3,15	3,02	2,94	1,59	1,47	1,33
3,44	3,37	3,24	0,79	0,76	0,71
3,86	3,92	4,06	0,07	0,06	0,04
OH^-					
4,50	5,02	5,92	0,69	0,74	0,50
5,44	6,34	6,88	1,62	1,51	1,20
6,26	7,15	7,44	2,50	2,50	2,23
6,99	7,98	8,28	3,46	3,46	3,08
PAv 20 - 40 cm					
H^+					
2,87	2,77	2,76	2,20	2,03	2,01
3,14	3,01	2,96	1,58	1,46	1,35
3,44	3,36	3,26	0,79	0,76	0,72
3,86	3,92	4,05	0,07	0,06	0,04
OH^-					
4,48	5,00	5,96	0,69	0,74	0,50
5,40	6,32	6,75	1,62	1,51	1,20
6,24	7,12	7,60	2,50	2,50	2,23
6,94	7,95	8,24	3,46	3,46	3,08

Apêndice 1 - Dados experimentais das curvas de titulação potenciométrica das amostras do latossolo vermelho-escuro em três concentrações de KCl ($C_1 = 0,1M$; $C_2 = 0,01M$; $C_3 = 0,001M$) - média de duas repetições.

pH de equilíbrio			H^+ / OH^- adsorvidos (meq/100g)		
C_1	C_2	C_3	C_1	C_2	C_3
PCa 20 - 40 cm					
				H^+	
2,95	2,79	2,75	2,32	2,07	1,99
3,24	3,03	2,96	1,66	1,48	1,35
3,54	3,43	3,28	0,83	0,79	0,74
3,96	3,97	4,08	0,05	0,05	0,04
				OH^-	
4,64	5,08	6,10	0,69	0,74	0,50
5,54	6,48	6,93	1,62	1,51	1,20
6,41	7,32	7,82	2,50	2,50	2,23
7,14	8,14	8,46	3,46	3,46	3,08
PCaAv 20 - 40 cm					
				H^+	
2,96	2,78	2,76	2,33	2,05	2,01
3,22	3,04	2,97	1,64	1,49	1,36
3,54	3,41	3,28	0,83	0,78	0,74
3,97	3,98	4,10	0,05	0,05	0,04
				OH^-	
4,62	5,08	6,09	0,69	0,74	0,50
5,48	6,44	7,01	1,62	1,51	1,20
6,42	7,32	7,94	2,50	2,50	2,23
7,18	8,11	8,46	3,46	3,46	3,08

Apêndice 1 - Dados experimentais das curvas de titulação potenciométrica das amostras do latossolo vermelho-escuro em três concentrações de KCl ($C_1 = 0,1M$; $C_2 = 0,01M$; $C_3 = 0,001M$) - média de duas repetições.

pH de equilíbrio			H^+/OH^- adsorvidos (meq/100g)		
C_1	C_2	C_3	C_1	C_2	C_3
T 40 - 60 cm					
				H^+	
3,30	3,00	2,94	2,63	2,38	2,30
3,58	3,35	3,19	1,81	1,72	1,58
3,91	3,74	3,52	0,91	0,88	0,85
4,48	4,40	4,45	0,02	0,02	0,01
				OH^-	
5,42	5,84	6,58	0,69	0,74	0,50
6,40	7,03	7,68	1,62	1,51	1,20
7,08	7,98	8,48	2,50	2,50	2,23
7,90	8,72	9,04	3,46	3,46	3,08
P 40 - 60 cm					
				H^+	
3,24	2,92	2,89	2,59	2,28	2,23
3,53	3,27	3,14	1,80	1,68	1,54
3,88	3,70	3,48	0,91	0,88	0,83
4,42	4,34	4,38	0,02	0,02	0,02
				OH^-	
5,40	5,76	6,47	0,69	0,74	0,50
6,32	6,98	7,56	1,62	1,51	1,20
7,10	7,98	8,37	2,50	2,50	2,23
7,70	8,68	8,98	3,46	3,46	3,08

Apêndice 1 - Dados experimentais das curvas de titulação potenciométrica das amostras do latossolo vermelho-escuro em três concentrações de KCl ($C_1 = 0,1M$; $C_2 = 0,01M$; $C_3 = 0,001M$) - média de duas repetições.

pH de equilíbrio			H^+/OH^- adsorvidos (meq/100g)		
C_1	C_2	C_3	C_1	C_2	C_3
PAv 40 - 60 cm					
H^+					
3,00	2,88	2,84	2,38	2,22	2,15
3,46	3,19	3,09	1,77	1,62	1,49
3,78	3,62	3,44	0,89	0,85	0,82
4,28	4,25	4,32	0,02	0,03	0,02
OH^-					
5,22	5,69	6,48	0,69	0,74	0,50
6,21	6,90	7,56	1,62	1,51	1,20
7,04	7,94	8,42	2,50	2,50	2,23
7,82	8,68	8,88	3,46	3,46	3,08
PCa 40 - 60 cm					
H^+					
3,11	2,88	2,84	2,49	2,22	2,15
3,46	3,19	3,08	1,77	1,62	1,48
3,79	3,64	3,45	0,89	0,86	0,82
4,32	4,26	4,32	0,02	0,02	0,02
OH^-					
5,32	5,68	6,42	0,69	0,74	0,50
6,27	6,98	7,44	1,62	1,51	1,20
7,03	7,92	8,39	2,50	2,50	2,23
7,90	8,71	8,94	3,46	3,46	3,08

Apêndice 1 - Dados experimentais das curvas de titulação potenciométrica das amostras do latossolo vermelho-escuro em três concentrações de KCl ($C_1 = 0,1M$; $C_2 = 0,01M$; $C_3 = 0,001M$) - média de duas repetições.

pH de equilíbrio			H^+/OH^- adsorvidos (meq/100g)		
C_1	C_2	C_3	C_1	C_2	C_3
PCaAv 40 - 60 cm					
H^+					
3,19	2,94	2,89	2,55	2,30	2,23
3,52	3,26	3,14	1,79	1,67	1,54
3,86	3,71	3,50	0,90	0,88	0,84
4,44	4,36	4,40	0,02	0,02	0,02
OH^-					
5,48	5,78	6,48	0,69	0,74	0,50
6,40	7,02	7,60	1,62	1,51	1,20
7,16	8,04	8,48	2,50	2,50	2,23
8,01	8,75	9,00	3,46	3,46	3,08

Apêndice 2 - Dados experimentais das isotermas de adsorção de fósforo das amostras do latossolo vermelho-escuro, nos diferentes tratamentos - médias de duas repetições.

Tratamentos									
T		P		PAv		PCa		PCaAv	
Psol ¹	Pads ²	Psol	Pads	Psol	Pads	Psol	Pads	Psol	Pads
----- ppm -----									
0 - 20 cm									
0,3	207	0,7	203	0,6	204	0,7	203	0,8	202
0,6	254	1,0	250	1,0	250	1,4	246	1,5	245
0,8	312	1,6	304	1,7	303	2,0	300	2,2	298
2,1	359	3,5	345	3,3	347	4,1	339	4,4	336
2,9	391	4,9	371	4,7	373	5,5	365	6,0	360
3,3	437	(4,9) ³	(421)	5,4	416	6,1	409	6,2	408
7,8	542	10,9	511	10,7	513	12,5	495	13,7	483
20 - 40 cm									
0,1	209	0,3	207	0,2	208	0,1	209	0,1	209
0,2	258	0,4	256	0,3	257	0,2	258	0,3	257
0,4	316	0,6	314	0,6	314	0,5	315	0,8	312
0,8	372	1,1	369	1,1	369	1,2	368	1,5	365
1,2	408	1,8	402	1,8	402	1,7	403	1,9	401
1,8	452	2,3	447	2,2	448	2,2	448	2,6	444
5,1	569	6,7	553	5,9	561	7,2	548	7,5	545

¹ Psol. = concentração de fósforo na solução de equilíbrio.

² Pads. = concentração de fósforo adsorvido ao solo.

³ () = Dados não utilizados no cálculo da curva de regressão, por serem muito discrepantes dos demais.

Apêndice 3 - Dados experimentais das isotermas de adsorção de sulfato das amostras do latossolo vermelho-escuro, nos diferentes tratamentos - médias de duas repetições.

Tratamentos									
T		P		PAv		PCa		PCaAv	
sol. ¹	ads. ²	sol.	ads.	sol.	ads.	sol.	ads.	sol.	ads.
----- SD ₄ ²⁻ (ppm) -----									
0 - 20 cm									
6	40	8	20	8	20	9	10	9	10
10	50	12	30	12	30	12	30	12	30
14	70	17	40	16	50	(16) ³	(50)	(16)	(50)
21	90	25	50	25	50	26	40	25	50
28	100	32	60	32	60	32	60	33	50
(36)	(170)	45	80	45	80	46	70	46	70
63	130	66	100	66	100	68	80	67	90
92	140	94	120	94	120	96	100	95	110
118	140	119	130	122	100	122	100	121	120
20 - 40 cm									
4	60	6	40	6	40	8	20	8	20
8	70	9	60	9	60	12	30	12	30
11	100	14	70	14	70	18	30	18	30
18	120	20	100	20	100	26	40	26	40
25	130	27	110	28	100	33	50	33	50
36	170	39	140	40	130	48	50	47	60
56	200	61	150	61	150	68	80	70	60
81	250	88	180	86	200	96	100	99	70
107	250	111	210	112	200	122	100	124	80

Apêndice 3 - Dados experimentais das isotermas de adsorção de sulfato das amostras do latossolo vermelho-escuro, nos diferentes tratamentos - médias de duas repetições.

T		P		PAv		PCa		PCaAv	
sol. ¹	ads. ²	sol.	ads.	sol.	ads.	sol.	ads.	sol.	ads.
----- SO ₄ ²⁻ (ppm) -----									
40 - 60 cm									
3	70	5	50	6	40	8	20	8	20
4	110	8	70	9	60	12	30	11	40
7	140	13	80	13	80	16	50	15	60
12	180	18	120	20	100	25	50	23	70
17	210	24	140	27	110	29	90	29	90
29	240	37	160	40	130	(35)	(180)	(35)	(180)
(53)	(230)	58	180	60	160	60	100	60	100
79	270	86	200	88	180	(74)	(320)	(74)	(320)
104	280	112	200	112	200	114	180	115	170

SO₄²⁻ = concentração de sulfato na solução de equilíbrio.

² SO₄²⁻ ads. = concentração de sulfato adsorvido ao solo.

³ () = Dados não utilizados no cálculo da curva de regressão, por serem muito discrepantes dos demais.